

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Karl Kalev Türk

**HAPNIKU ELEKTROKEEMILINE REDUTSEERUMINE
TSINKFALOTSÜANIINIGA MODIFITSEERITUD MITMESEINALISTEL
SÜSINIKNANOTORUDEL JA VULCAN XC-72R SÜSINIKPULBRIL**

Magistritöö (30 EAP)

Materjaliteadus

Juhendajad: Ivar Kruusenberg, PhD

dots. Kaido Tammeveski

Tartu 2017

INFOLEHT

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine tsinkftalotsüaniiniga modifitseeritud mitmeseinalistel süsinikkanotorudel ja Vulcan XC-72R süsinikpulbril

Magistritöös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist tsinkftalotsüaniiniga modifitseeritud mitmeseinalistel süsinikkanotorudel ja Vulcan XC-72R süsinikul. Katalüsaatorid valmistati pürolüüsidest materjale inertgaasi keskkonnas ning elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi pöörleva ketaselektroodi meetodil aluselises lahuses. Töös optimeeriti esmalt süsinikkanomaterjali ja tsinkftalotsüaniini suhet ning kõige aktiivsema suhtega materjaliga viidi läbi ka pürolüüsiteemperaatuuri optimeerimine. Valmistatud katalüsaatorite pinnamorfoloogiat ja elementkoostist uuriti vastavalt skaneeriva elektronmikroskoobi ja röntgenfotoelektron-spektroskoopia abil. Elektrokeemilistest mõõtmistest selgus, et valmistatud katalüsaatorid olid aktiivsed aluselises keskkonnas. Mõlema katalüsaatori jaoks arvutati üleminevate elektronide arv O_2 molekuli kohta ning väärtuseks saadi ~4, üle kogu uuritud potentsiaalivahemiku. Valmistatud katalüsaatoritel on potentsiaali nende kasutamiseks katoodimaterjalina kütuseelemendi tingimustes.

Märksõnad: süsinikkanotorud, hapniku redutseerumine, Zn-ftalotsüaniin.

Electrochemical oxygen reduction on zinc-phthalocyanine modified multi-walled carbon nanotubes and Vulcan XC-72R

In this work the electrochemical oxygen reduction reaction (ORR) was studied on Zn-phthalocyanine (ZnPc) modified multi-walled carbon nanotubes and Vulcan carbon XC-72R. Catalysts were prepared by pyrolysis in inert gas atmosphere and electrochemical measurements were carried out employing the rotating disk electrode method in alkaline solution. Firstly the carbon nanomaterial to ZnPc ratio was optimised followed by the optimization of the pyrolysis temperature. The surface morphology and composition was studied with scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, respectively. The rotating disk electrode data revealed that both catalysts were active in alkaline media. The number of transferred electrons per O_2 molecule was calculated and was close to 4 for both catalysts. The obtained results showed a great potential of these catalysts as cathode material for the ORR in fuel cell conditions.

Keywords: carbon nanotubes, oxygen reduction, Zn-phthalocyanine

CERCS kood/code: P401 elektrokeemia/ electrochemistry

SISUKORD

SISSEJUHATUS.....	4
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	5
1.1. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine	5
1.2. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine makrotsüklilistel ühenditel	6
1.3. Hapniku redutseerumine süsiniknanotorudel	8
1.4. Hapniku redutseerumine Vulcan XC-72R süsinikul	9
2. EKSPERIMENDI METOODIKA	10
2.1. Elektrokeemiliste mõõtmiste läbiviimine	10
2.2. Katalüsaatorite MWCNT/ZnPc ja Vulcan/ZnPc valmistamine.....	10
2.3. Klaassüsinikelektroodide modifitseerimine katalüsaatormaterjalidega	11
2.4. Katalüsaatormaterjalide pinna ja koostise uuringud.....	11
3. TULEMUSED JA ARUTELU.....	13
3.1. Katalüsaatorite pinna morfoloogia ja elementkoostise uuringud	13
3.2. Hapniku redutseerumine MWCNT/ZnPc ja Vulcan/ZnPc katalüsaatoritel	16
KOKKUVÕTE.....	27
SUMMARY	28
KASUTATUD KIRJANDUS	29
TÄNUAVALDUS.....	36

SISSEJUHATUS

Aina suurenev nõudlus taastuenergia järele ja fossiilsete kütuste ebastabiilne hind maailmaturul on põhiline ajend kütuseelementide kui alternatiivsete energiaallikate arendamiseks ja turule toomiseks. Kütuseelement on seade, mis muudab kütuse keemilise energia elektrienergiaks. Täpsemalt toimub kütuseelemendi anoodil vesiniku (üldisemalt kütuse) oksüdeerumine ja katoodil hapniku redutseerumine, mille tulemusel saab keemiliste reaktsioonide energia konverteerida otse kasutatavaks elektrienergiaks. Ühed sobivamad kütuseelemendi tüübid selleks on madalatemperatuurised kütuseelemendid nagu prootonvahetusmembraaniga ja anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendid, mille eelisteks on madal töötemperatuur ja kõrge efektiivsus. Kütuseelementide kommertsialiseerimist takistab peamiselt kütuseelemendi katoodimaterjali kõrge hind. Katoodimaterjalina kasutatakse enamjaolt plaatina või plaatina sulameid, mis on kantud suure eripinnaga süsinikmaterjalidele. Kuigi plaatinal põhinevad katalüsaatorid on näidanud häid tulemusi hapniku redutseerumisel, kaasneb sellega teisi probleeme, milleks on tundlikkus süsinikmonooksiidi suhtes ja ebastabiilsus. Lisaks on plaatina väga haruldane ja kallis väärismetall. Need on põhilised murekohad, mis takistavad kütuseelementide tehnoloogia laiatarbelist levikut. Just seetõttu on juba aastakümneid olnud väga suur huvi plaatinavabade katalüsaatorite uurimise vastu, leidmaks uusi ning alternatiivseid materjale hapniku elektrokeemiliseks redutseerumiseks.

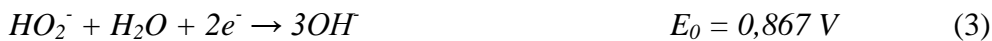
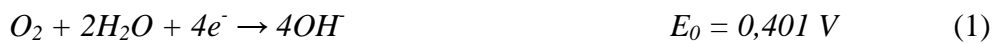
Selles magistritöös on lihtsal viisil valmistatud kaks tsink-ftalotsüaniinil põhinevat hapniku redutseerumise katalüsaatorit, mis esimesel juhul on seotud mitmeseinaliste süsiniknanotorudega ja teisel juhul kommertsiaalse Vulcan XC-72R süsinikuga. Antud töö raames viidi läbi valmistatud katalüsaatorite füüsikaline karakteriseerimine nii skaneeriva elektronmikroskoobi kui ka röntgenfotoelektron-spektroskoopia meetoditel. Töös leiti mõlema katalüsaatormaterjali jaoks kõige optimaalsem pürolüüsi temperatuur ja kõige aktiivsem süsinikmaterjali ja metallomakrotsükli ühendi massisuhe hapniku redutseerumise seisukohast. Põhjalik Zn-ftalotsüaniiniga modifitseeritud katalüsaatorite uurimine sai ette võetud seetõttu, et Zn-ftalotsüaniinil põhinevaid katalüsaatoreid hapniku redutseerumiseks on kirjanduses vähe kajastatud ja üldiselt peetakse neid pigem mitteaktiivseteks. Loodetavasti on sellest tööst abi mõistmaks paremini makrotsükli ühendi tsentraalse metalliooni olulisust aktiivse ja stabiilse mitteväärismetallkatalüsaatori valmistamisel hapniku redutseerumiseks.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

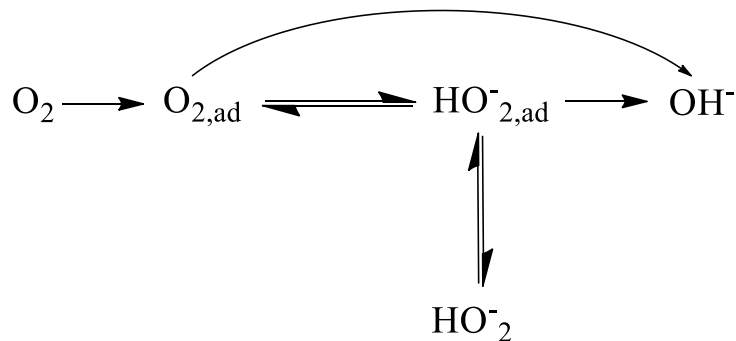
1.1. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapniku redutseerumisreaktsiooni limiteeritud kiirus on üks peamisi põhjusi, mis takistab kütuseelementide kommertsialiseerimist [1]. Seda põhjustab peamiselt reaktsiooni aeglane kineetika [1, 2]. Hapniku redutseerumise kiirendamiseks on vaja seda reaktsiooni katalüüsida, mistõttu on vajalik väga hea katalüsaatori kasutamine. Senini parimad katalüsaatorid on väärismetallidel põhinevad, peamiselt plaatina ja selle sulamid, mis on kantud suureeripinnalisele süsinikmaterjalile [2]. Hapniku redutseerumisreaktsioon võib vesilahuses kulgeda kahel reaktsiooniteel. Võimalik on otsene 4-elektroniline redutseerumine veeks või 2-elektroniline redutseerumine vesinikperoksiidiks (H_2O_2), mis siis omakorda võib edasi redutseeruda veeks [3]. Mittevesilahustes võib kulgeda ka üheelektroniline reaktsioon superoksiidiks (O_2^-) [3].

Aluselises keskkonnas toimuvad järgmised reaktsioonid (E_0 on antud standardvesinikelektroodi potentsiaali juures temperatuuril) [3]:



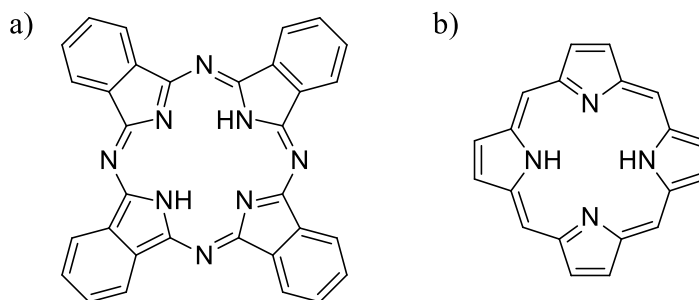
Katalüsaatori rakendamiseks kütuseelemendis on eelistatud 4-elektroniline redutseerumine, seevastu $2e^-$ redutseerumine vesinikperoksiidi tekkega võib vähendada kütuseelemendi efektiivsust ja lisaks seda kahjustada, kuna peroksiid võib lagundada katalüsaatori struktuuri. Seetõttu on $2e^-$ redutseerumine mittesoovitud reaktsioon [4]. Joonisel 1 on kujutatud hapniku redutseerumise üldskeem aluselises keskkonnas [5].



Joonis 1. Hapniku redutseerumise üldskeem, ad tähistab adsorbeerunud olekut.

1.2. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine makrotsüklilistel ühenditel

Üheks hapniku redutseerumise jaoks sobivaks mitteväärismetallkatalüsaatoriks peetakse metalloftalotsüaniinide (ingl k *metal phthalocyanine*, MPC) baasil põhinevaid katalüsaatoreid, mis on kütuseelementide seisukohast huvi pakkunud juba enam kui pool sajandit alates nende avastamisest Jasinski poolt 1964. a [6]. Makrotsüklilistest ühenditest on hapniku elektrokeemilise redutseerumise seisukohast kõige enam uuritud erinevaid metalloftalotsüaniine, metalloporfüriine ja nende derivaate. Peamiselt pakuvad huvi ühendid, kus tsentraalne metall on siirdemetall nagu näiteks raud või koobalt, kuid laialdaselt on uuritud ka mangaani, niklit, vaske ja titaani sisaldavaid ühendeid [4]. On leitud, et makrotsüklis sisalduva metalli aktiivsus kahaneb järjekorras $Fe > Co > Ni > Cu$ [7]. Ümbritsevate ligandide jaoks pole seos enam nii ühene, vaid see sõltub juba otseselt kasutatavast metallist. Raua puhul näeb see välja järgmine: $N_4 > N_2O_2 > N_2S_2 > O_4 \approx S_4$ [7]. Antud töös kasutatud tsingi puhul eelpool mainitud korrelatsiooni pole uuritud. Makrotsükkel nagu ftalotsüaniin või porfüriin kujutab endast ringset süsinikuskeletti, mis sisaldab nelja lämmastikuaatomit (N_4), mis omakorda koordineeruvad keskse metalliaatomiga. Joonisel 2 on toodud välja tüüpilisemate makrotsükliliste ühendite metallivaba ftalotsüaniini ja metallivaba porfüriini struktuur.



Joonis 2. Metallivaba a) ftalotsüaniin ja b) porfüriin kui klassikalised makrotsüklilised ühendid [8].

Metalloftalotsüaniine peetakse sobivateks kandidaatideks katalüüsimaaks hapniku elektrokeemilist redutseerumist nii aluselises kui ka happelises keskkonnas. Headele omadustele vaatamata ei ole MPC ühendid puhtal kujul kõige stabiilsemad kütuseelemendi tingimustes. Kirjandusest on teada, et osad MN_4 makrotsüklilised ühendid suudavad katalüüsida hapniku redutseerumist 4-elektronilise reaktsioonitee kaudu [9-11]. Nendeks ühenditeks on näiteks Fe- ja Mn-ftalotsüaniin, samas on täheldatud, et Ni-, Co- ja Cu-ftalotsüaniinid redutseerivad hapniku 2-elektronse protsessina [9, 11]. Kütuseelemendi töötamise ja rakendamise seisukohast on vaja saavutada 4-elektronse reaktsioonitee, milles

redutseeritakse O_2 otse veeks ilma vahepealse vesinikperoksiidi tekketa [4]. Kaheelektroonse protsessi tulemusel tekkiv H_2O_2 on kahjulik nii katalüsaatorile endale kui ka kütuseelemendi membraanile [4]. Lisaks sellele annab kütuseelement, kus toimub kaheelektroonne parasiitreaktsioon vähem energiat võrreldes kütuseelementiga, kus on domineeriv neljalelektroonne reaktsioonitee [3].

Kirjanduse põhjal on teada, et siirdemetalle sisaldavate makrotsüklilistel ühenditel põhinevad katalüsaatorid on üldiselt aktiivsemad aluselises keskkonnas [10, 12, 13]. Seega saab väita, et hapniku redutseerumise mehhanism sellistel ühenditel on pH-st sõltuv. Kuigi katalüsaatori aktiivsuse sõltuvus pH-st on selge, ei ole üheselt mõistetav, millised reaktsioonitsentrid selles rolli mängivad ja täpsustamist vajab nende täpne mehhanism. Üheks peamiseks hapniku redutseerumise aktiivsuse mõjutajaks ftalotsüaniinide juhul peetakse siirdemetalli iooni, mis asub makrotsükli keskel [9]. Seega vahetades ja varieerides tsentraalset metalliiooni ja modifitseerides metalli iooni ümbritsevaid ligande, on võimalik parandada ühendi elektrokatalüütilisi omadusi. Samas on välja käidud ka teooria, kus metalliiooni olemasolu on vajalik pürolüüsiks, mille käigus tekivad katalüütiliselt aktiivsed tsentrid hapniku redutseerumiseks. Seega ei ole täielikult selge, kas makromolekulis olev metall on oluline osa katalüsaatorist või on selle olemasolu vajalik ainult aktiivsete tsentrite tekkeks [14].

Lisaks on elektrokatalüütilist aktiivsust seostatud ka metalliiooni (M)(III)/(II) redokspotentsiaaliga [10]. On teooriaid, mis väidavad, et mida kõrgem on metalliiooni redokspotentsiaal, seda kõrgem on ka elektrokatalüütiline aktiivsus [10]. Selline väide enam tsingi puhul ei kehti, kuna antud metallil selline üleminek puudub.

Makrotsükliliste ühendite pürolüüsimisel intertgaasi keskkonnas 700-1000 °C juures on täheldatud, et see hävitab makrotsüklilise ühendi struktuuri, kuid seeläbi kasvab katalüsaatori aktiivsus ja stabiilsus [15]. Enamjaolt on uuringute põhjal teada, et optimaalne pürolüüsi temperatuur sõltub makrotsüklilise molekuli tüübist ja süsinikmaterjalist, kuhu makrotsükkel seostatakse. Hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaatorite seisukohast on optimaalne pürolüüsi temperatuur tavaliselt 800 või 900 °C [14, 16]. On ilmunud vaid üksikud artiklid, milles on kasutatud Zn-ftalotsüaniini hapniku redutseerumise katalüsaatorina [17-21].

1.3. Hapniku redutseerumine süsiniknanotorudel

Viimastel aastatel on ilmunud palju uuringuid, kus elektrokatalüütiliste omaduste väljaselgitamiseks on siirdemetalli sisaldavad makrotsüklilised ühendid seonduvad mitmesuguste süsiniknanomaterjalidega nagu näiteks süsiniknanotorud [22-25], süsiniknanotorude/grafeeni komposiitmaterjal [26], grafeen [27-29] või mesopoorne süsinik [30, 31]. On leitud, et süsiniknanotorude kasutamine suurendab katalüsaatori vastupidavust [32]. Eristatakse kolme tüüpi süsiniknanotorusid: üheseinalised, kaheseinalised ja mitmeseinalised süsiniknanotorud, millest viimaseid peetakse paremateks kui ühe- ja kaheseinalisi, seda peamiselt nende parema stabiilsuse ning juhtivuse tõttu. Süsiniknanotorude kasutamisel on väga tähtis nende eelnev töötlemine, kuna puhtad nanotorud on keemiliselt inertsed ja neid on raske funktsionaliseerida. Seetõttu on üks lihtsamaid meetodeid nanotorusid funktsionaliseerida nende töötlemisel hapetes, mille tulemusel tekivad nanotorudele pinnale polaarsed rühmad, mis aitavad kaasa ka nende dispergeerumisele [33, 34].

Mitmeseinalised süsiniknanotorud (ingl k *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNTs) on sobiv süsinikmaterjal katalüsaatorites kasutamiseks oma suure eripinna, hea elektrijuhtivuse ja massiülekanne soodustamise tõttu [33, 35]. Palacin jt on uurinud MN_4 makrotsükliliste ühendite katalüüsivaid omadusi erinevatel süsiniknanotorudel, sidudes materjalid omavahel π - π interaktsioonide kaudu [12]. Nende tulemustest selgus, et kõige aktiivsema katalüsaatori saab, kasutades eelnevalt oksüdeeritud mitmeseinalisi süsiniknanotorusid [12]. On ilmunud mitmeid artikleid hapniku elektrokeemilise redutseerumise katalüsaatoritest, kus nanotorudele on seotud erinevaid metalloftalotsüaniini, seda nii materjale pürolüüsides [25, 36], keemiliselt sünteesides [37] või π - π interaktsioonide [12] kaudu. Näiteks on Zhao jt [37] sidunud süsiniknanotorudele tahkefaasisünteesi kaudu Co-ftalotsüaniini ja sellele sarnased derivaadid. Nead järeldasid, et ftalotsüaniinist suuremad derivaadid, milles on rohkem lämmastikuaatomeid, suudavad paremini hapnikku redutseerida [37]. Sellist seost ei saa aga järeldada pürolüüsitud materjalide puhul, kuna kõrgtemperatuurilise töötamise käigus laguneb makrotsüklilise ühendi struktuur. Katalüsaatorite valmistamiseks on temperatuurisõltuvust uurinud ka Chetty jt [38], kasutades selleks süsiniknanotorusid ja Co-ftalotsüaniini ning testides materjalide elektrokatalüütilisi omadusi happelises keskkonnas. Kõige aktiivsema katalüsaatori said nad kuumtöötlemisel 550 °C juures, mille aktiivsust seostasid nad oksüdeeritud nanotorude pinnal olevate hapnikku sisaldavate funktsionaalsete rühmade vähenemisega kõrgematel temperatuuridel [38].

1.4. Hapniku redutseerumine Vulcan XC-72R süsinikul

Vulcan XC-72R on üks laialdasemalt elektrokeemia teaduses kasutatavaid süsinikmaterjale, mis on toodetud süsivesinike pürolüüsil näiteks naftast või maagaasist [39]. Lisaks on seda võimalik saada nafta erinevate fraktsioonide töötlemisel [39]. Vulcan XC-72R süsiniku eelisteks on küllaltki suur eripind ($\sim 250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), soodne hind ja hea elektrijuhtivus, mistõttu on seda kasutatud näiteks platinakatalüsaatori kandjana [40]. Süsinikmaterjali põhiliseks probleemiks katalüsaatorina on selle vähene stabiilsus. Nimelt on Vulcan XC-72R koostises tihti peale orgaanilisi lisandeid nagu näiteks orgaaniline väävel, mis vähendab stabiilsust [41, 42]. Lisaks sellele on osa mikropoore liiga sügavad, mistõttu võivad nanoosakesed kinni jääda, mis takistab reagentide ligipääsu katalüütiliselt aktiivsetele tsentritele [41]. Vulcan XC-72R süsinikku on peetud ka ebastabiilseks katalüsaatorikandjaks väga leeliselistes/happelistes keskkondades, mis kulmineerub katalüüsiva materjali struktuuri muutusega ja seeläbi aktiivsuse kahanemisega [41].

Kokoh jt [43] on uurinud O_2 elektrokeemilist reduseerumist pürolüüsimata Fe-, Ni-, Co- ja Mn-ftalotsüaniiniga modifitseeritud Vulcan XC-72R katalüsaatoritel aluselises keskkonnas. Nad said kõige aktiivsemaks katalüsaatoriks raudftalotsüaniinil põhineva materjali, mis suutis O_2 redutseerida $4e^-$ reaktsioonitee kaudu. Sarnaselt Kokohi uurimisrühmale on ka Légeri tööühm [44] avaldanud artikli, milles nad on testinud Fe-ftalotsüaniiniga modifitseeritud Vulcan süsinikku happelises keskkonnas. Ka nemad saavutasid valmistatud katalüsaatoril 4-elektronilise O_2 redutseerumise, kuid stabiilsustestis vähenes katalüsaatori aktiivsus drastiliselt kõigest mõnekümne tsükliga. Kõrgema aktiivsuse ja stabiilsusega katalüsaatori on valmistanud Yu jt [45], kes pürolüüsisid $600 \text{ }^\circ\text{C}$ juures Vulcan süsinikule kantud Co-ftalotsüaniini. Nad järeldasid, et valmistatud materjal on suur edasimineku makrotsükliliste ühendite kasutamisel katalüsaatorina, võrreldes pürolüüsimata ühenditega nii aktiivsuses kui ka stabiilsuses.

Lisaks on ilmunud lühiartikkel Qiao jt [19] poolt, milles on kasutatud erinevaid metalloftalotsüaniine, sealhulgas ka Zn-ftalotsüaniini, mis on seotud Vulcan süsinikuga ja pürolüüsitud kahel erineval temperatuuril. Nende tulemuste põhjal on valmistatud katalüsaator küll aktiivsem kui pürolüüsimata materjal, kuid siiski küllaltki madala elektrokeemilise aktiivsusega. Nad järeldasid oma tulemustest, et metalloftalotsüaniini keskne siirdemetall on pigem oluline aktiivsete MN_x/C tsentrite loomiseks kui lihtsalt katalüüsivate N/C rühmade tekitamiseks hapniku elektrokeemiliseks redutseerumiseks [19].

2. EKSPERIMENDI METOODIKA

2.1. Elektrokeemiliste mõõtmiste läbiviimine

Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit. Pöörleva ketta seade EDI101 oli ühendatud kiirust reguleeriva seadmega CTV101 (Radiometer), mis võimaldab kontrollida elektroodi pöörlemiskiirust. Polarisatsioonikõverate mõõtmisel kasutati järgmisi elektroodi pöörlemiskiirusi: 360; 610; 960; 1900; 3100 ja 4600 p min⁻¹. Hapniku elektrokeemilise redutseerumise mõõtmised viidi läbi potentsiodünaamilisel meetodil, kasutades potentsiaali laotuskiirust (v) 10 mV s⁻¹. Elektrokeemilised katsed teostati viiekaelalises klaasist mõõterakus ruumalaga 100 cm³.

Töölahuseks elektrokeemilistel mõõtmisel oli 0,1 M KOH, mis valmistati KOH (puriss. p.a, Sigma-Aldrich) tablettidest. Lahuse valmistamisel kasutati Milli-Q vett (Millipore, Inc.). Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmiseks küllastati lahus hapnikuga (99,999%, AGA) 20 min. Lahuste hapnikuvabaks saamiseks puhuti need läbi lämmastikuga (99,999%, AGA) 20 min. Elektrokeemiliste mõõtmiste ajal pärast küllastumist jätkus gaasivool üle lahuse.

Võrdluselektroodiks kasutati küllastatud kalomelelektroodi (ingl k *saturated calomel electrode*, SCE) ning edaspidi on töös potentsiaalid antud selle suhtes. Abielektroodiks oli plaatinatraat, mis oli töölahusest eraldatud klaasfiltriga. Elektroodide polariseerimiseks kasutati Autolab PGSTAT320N (Metrohm Autolab B.V.) potentsiostaati ning selle töö juhtimiseks *General Purpose Electrochemical System* (GPES) tarkvara.

2.2. Katalüsaatorite MWCNT/ZnPc ja Vulcan/ZnPc valmistamine

Töös kasutati mitmeseinalisi süsiniknanotorusid (NanoLab, Inc., Brighton, MA, USA), mis enne töödeldi kontsentreeritud lämmastik- ja väävelhappe segus, esmalt 55 °C juures 2 h ning seejärel 80 °C juures 3 h [46]. Pärast seda pesti süsiniknanotorud Milli-Q veega ja kuivatati vaakumis ~15 h. Teine töös kasutatud süsinikmaterjal oli Vulcan XC-72R (Cabot Corp., Boston, MA, USA), mida kasutati ilma täiendava töötluseta.

MWCNT/ZnPc ja Vulcan/ZnPc katalüsaatorite valmistamiseks kaaluti kindlas koguses süsiniknanomaterjali ning dispergeeriti ultrahelivannis. Seejärel lisati kindlas koguses Zn-ftalotsüaniin (Sigma-Aldrich) ning töödeldi ultrahelivannis edasi materjalide täieliku

segunemiseni, süsiniknanotorudega 1 h ja Vulcan XC-72R (edaspidi on tähistatud lihtsalt Vulcan) süsiniku puhul 2 h. Süsinikmaterjali ja Zn-ftalotsüaniini massisuhe oli vastavalt 25-75, 50-50 või 75-25 massiprotsenti. Pärast seda homogeenne materjal kuivatati vaakumis 40 °C juures ja asetati ettevaatlikult kvartsist laevukesse. Seejärel viidi läbi pürolüüs lämmastiku voolus kas 400, 600, 800 või 1000 °C juures 2 h.

2.3. Klaassüsinikelektroodide modifitseerimine katalüsaatormaterjalidega

Enne klaassüsinikelektroodide (GC-20SS, Tokai Carbon) modifitseerimist puhastati elektroodid esmalt eelmisest katsest jäänud süsinikmaterjalist. Sellele järgnes elektroodi tööpinna lihvimine peeneteralisel abrasiivpaberil (P1200, Buehler) ning seejärel poleerimine alumiiniumoksiidi pulbriga (Buehler), mille osakeste läbimõõt oli 1 ja 0,3 µm. Poleerimisest jäänud jääkide eemaldamiseks ja puhastamiseks töödeldi elektroode ultrahelivannis (Branson 1510) esmalt isopropanoolis 5 min ja pärast seda Milli-Q vees 5 min.

Uuritavast katalüsaatorist (MWCNT/ZnPc või Vulcan/ZnPc) valmistati suspensioon isopropanoolis kontsentratsiooniga 4 mg ml⁻¹. Suspensioon sisaldas ka 0,25% ionomeeri AS-04 (Tokuyama Corp.) koguses mille eesmärk on suspendeerumise hõlbustamine. Elektroodidele kanti pipeteerimise teel 4 x 5 µl (kokku 20 µl) suspensiooni, mille tulemusel oli elektroodi pinnal katalüsaatormaterjali kogus 0,4 mg cm⁻². Võrdlemise eesmärgil sai töös kasutatud ka kommertsiaalset 46,1% Pt/C katalüsaatorit (Tanaka Kikinzoku), mille korral katalüsaatormaterjali kogus elektroodil oli 0,1 mg cm⁻².

2.4. Katalüsaatormaterjalide pinna ja koostise uuringud

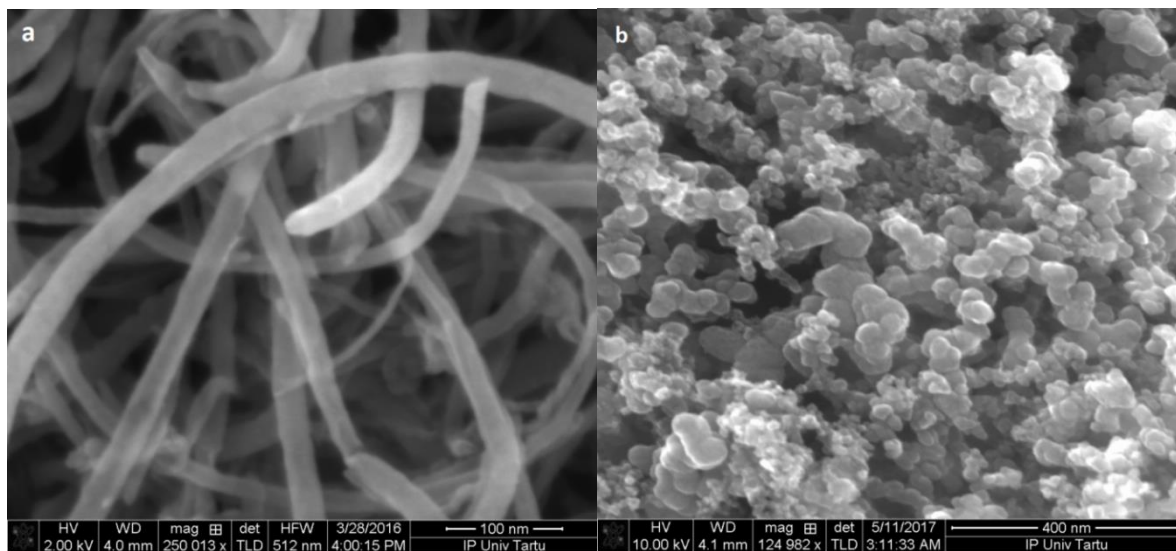
Katalüsaatorite MWCNT/ZnPc ja Vulcan/ZnPc pinna morfoloogiat uuriti kõrglahutus skanneeriva elektronmikroskoobiga (HR-SEM, ingl k *high resolution scanning electron microscopy*, Helios 600, FEI) ja elementkoostist röntgenfotoelektrospektroskoopia meetodil (XPS, ingl k *X-ray photoelectron spectroscopy*). XPS mõõtmised viidi läbi SCIENTA SES-100 spektromeetriga kasutades röntgenkiirteallikana Mg K_α (pealelangeva kiire energia 1253,6 eV), langemisnurk 90° ja energiaallikas 300 W. Analüüsi ajal oli rõhk kambris alla 10⁻⁹ torri. XPS spektrite kogumisel kasutati järgmiseid parameetreid: ülevaatespekter 1050 kuni 0 eV, Zn2p spekter 1030-1015 ja N1s spekter 410-390 eV. XPS analüüsi jaoks valmistati katalüsaatormaterjalist suspensioon kontsentratsiooniga 4 mg ml⁻¹. Seejärel kaeti klaassüsinikplaat (1,1 x 1,1 cm) pipeteerimise teel suspensiooniga ning kuivatati ahjus

solvendi eemaldamiseks. SEM mõõtmiseks kaeti sama suspensiooniga eelnevalt poleeritud ja puhastatud klaassüsinikmaterjalist ketas.

3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1. Katalüsaatorite pinna morfoloogia ja elementkoostise uuringud

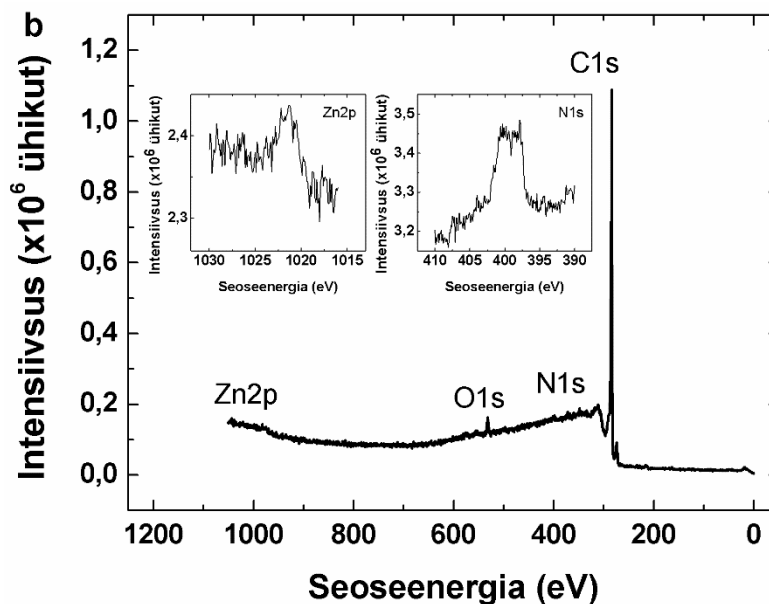
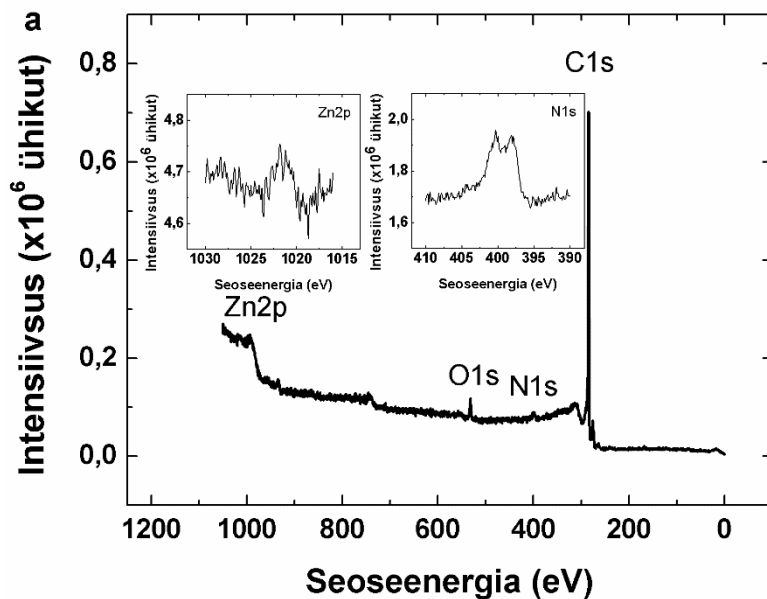
Kõige aktiivsemate katalüsaatorite MWCNT/ZnPc ja Vulcan/ZnPc pinna morfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi abil. Joonisel 3a ja 3b on vastavalt näha SEMi ülesvõtted 800 °C juures pürolüüsitud MWCNT/ZnPc ja Vulcan/ZnPc katalüsaatoritest, millel mõlemal on süsinikmaterjali ja ftalotsüaniini massisuhe 75-25. Katalüsaatori MWCNT/ZnPc mikrofotol joonisel 3a võib näha süsiniknanotorusid, mis ei ole pürolüüsi käigus aglomereerunud. Samuti on näha, et tsinkftalotsüaniini pürolüüsil ei ole sellest moodustunud suuremaid laguprodukte. Üldiselt võib näha, et katalüsaator MWCNT/ZnPc koosneb küllaltki hästi disperseerunud süsiniknanotorudest ja on vaid mõningad jäägid ftalotsüaniinist. Joonisel 3b on ülesvõte Vulcan/ZnPc katalüsaatorist ning sellel on näha erinevaid süsinikust moodustunud sfäärilisi klastreid, mis on väga iseloomulik Vulcan XC-72R süsiniku baasil valmistatud katalüsaatoritele [39]. Kuna pinnapildidel ei ole näha erinevust süsinikmaterjalide struktuuri muutuseses, võib eeldada, et Zn-ftalotsüaniini lagunemisel tekkinud produktid on ühtlaselt disperseerunud süsinikmaterjalile.



Joonis 3. Kõrglahutusega skaneeriva elektronmikroskoobi ülesvõtted a) MWCNT/ZnPc (75-25, 800 °C) ja b) Vulcan/ZnPc (75-25, 800 °C) katalüsaatoritest.

Katalüsaatorite elementkoostist uuriti röntgenfotoelektronspektroskoopiliselt. Joonisel 4a ja 4b on esitatud katalüsaatorite MWCNT/ZnPc (75-25) ja Vulcan/ZnPc (75-25) XPS spektrid ning seismistel joonistel on toodud kõrglahutusspektrid N1s ja Zn2p piirkonnas.

Ülevaatespektrist on võimalik eristada nelja piiki, mis vastavad süsinikule, lämmastikule, hapnikule ja tsingile. Kõrglahutusspekter N1s piirkonnas koosneb omakorda neljast erinevast lämmastikuvormist: püridiinne-N (398 eV), pürroolne-N (400 eV), kvaternaarne-N (401 eV) ja püridiin-N-oksiid (403 eV). Varasemate uuringute põhjal on teada, et püridiinset ja kvaternaarset lämmastikku peetakse aktiivseteks tsentriteks hapniku redutseerumisel aluselises keskkonnas [47, 48]. Täpsemalt on lämmastiku erinevaid vorme hapniku elektrokeemiliseks redutseerumiseks süsiniknanomaterjalidel uurinud Atanassovi rühm [49, 50]. Antud töös valmistatud katalüsaatorites on lämmastikuprotsendid 2,8% ja 1,5 at.% vastavalt MWCNT/ZnPc ja Vulcan/ZnPc katalüsaatormaterjalile. Tabelis 1 on toodud katalüsaatormaterjalide erinevate lämmastikuvormide protsendilised sisaldused, millest on näha, et püridiinse ja kvaternaarse lämmastiku osakaal kogu lämmastikust umbes pool, mis võib seletada katalüsaatorite aktiivsust. Kuna ainus lämmastiku allikas katalüsaatormaterjalis on Zn-ftalotsüaniin, siis peetakse just seda erinevate lämmastikurühmade allikaks, mis tekivad kõrgtemperatuurilise pürolüüsi käigus. Hapniku piik katalüsaatormaterjali spektris on põhjustatud erinevatest süsinik-hapnik rühmadest nanotorudel. Kõrglahutusspektrilt (jooniselt 4a) piirkonnas Zn2p on võimalik eristada ZnO või puhast Zn metalli (~1022 eV). Tsingi sisaldus oli 0,7% ja 0,3% vastavalt MWCNT/ZnPc ja Vulcan/ZnPc katalüsaatorites. Puhta tsingi leidumise tõenäosus süsinikmaterjali pinnal on suhteliselt väike. Tõenäoliselt võivad puhta tsingi osakesed olla nanotorude vahel või olla seotud grafiitse süsinikuga, mis omakorda on seotud lämmastikurühmadega. Ülejäänud tsink on ilmselt oksüdeerunud vormis. Varasemate uuringute põhjal on teada, et aktiivsete katalüsaatorite valmistamiseks on vajalik pürolüüsida siirdemetalli sisaldavaid MN₄ ühendeid kõrgel temperatuuril, aga välja selgitamata on see juhul, kui makrotsüklilise ühendi koostises oleval siirdemetallil puudub M(III)/M(II) redoksüleminek [14].



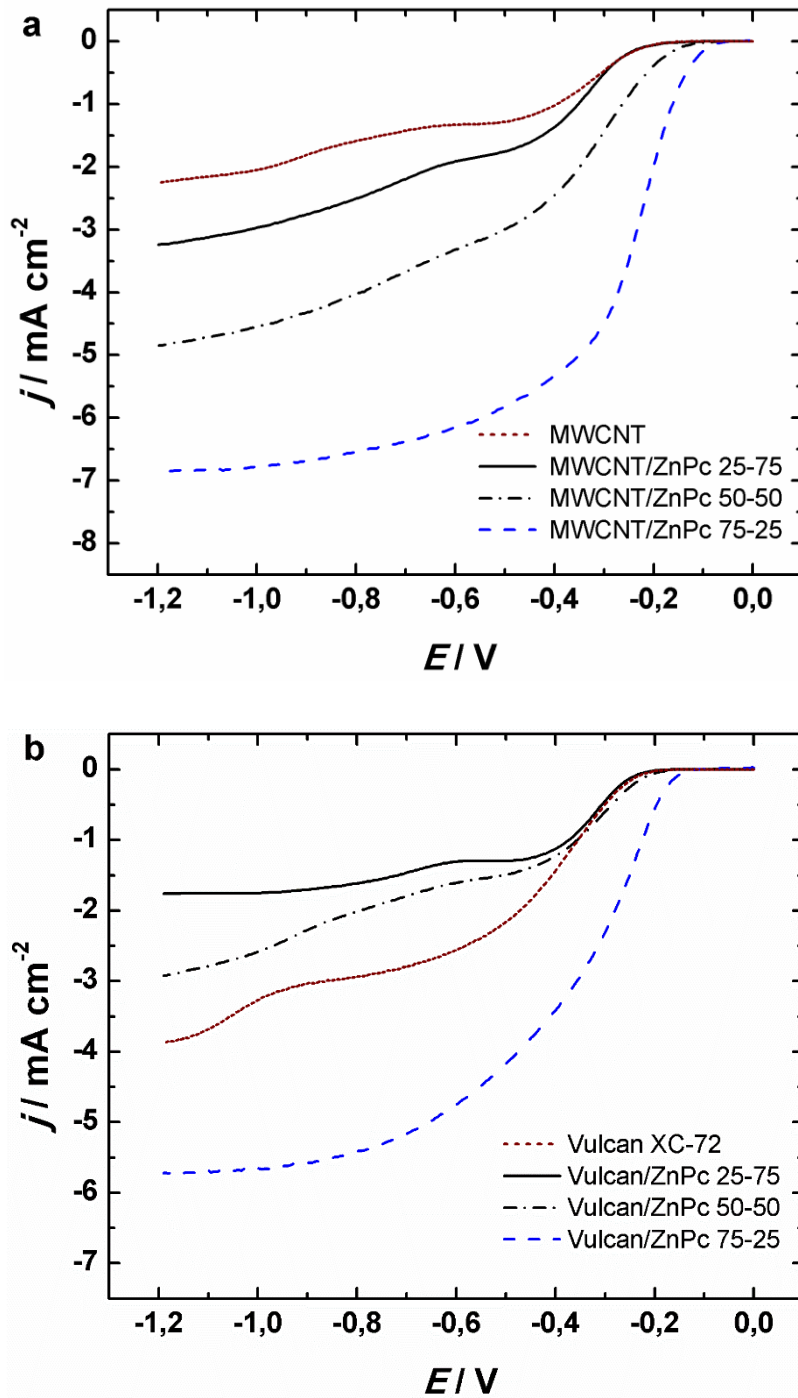
Joonis 4. XPS ülevaatespektroid a) MWCNT/ZnPc ja b) Vulcan/ZnPc katalüsaatoritest. Seesmistel joonistel on toodud kõrglahutusspektroid Zn2p ja N1s piirkonnas.

Tabel 1. Lämmastiku erinevate vormide suhteline sisaldus tsinkftalartosüaniiniga modifitseeritud katalüsaatorites.

Katalüsaator	Püridiinne-N	Püroolne-N	Kvaternaarne-N	Püridiinne-N-oksiid
MWCNT/ZnPc (75-25, 800 °C)	40	31	14	15
Vulcan/ZnPc (75-25, 800 °C)	30	24	23	23

3.2. Hapniku redutseerumine MWCNT/ZnPc ja Vulcan/ZnPc katalüsaatoritel

Pöörleva ketaselektroodi meetodil viidi läbi katsed selgitamaks katalüsaatorite MWCNT/ZnPc ja Vulcan/ZnPc võimet katalüüsida hapniku redutseerumist aluselises keskkonnas. Joonisel 5a ja 5b on näha uuritud katalüsaatorite polarisatsioonikõverad modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel. Esimese etapina kõige aktiivsema katalüsaatori leidmises sai suund võetud süsinikmaterjali ja metalloftalotsüaniini suhte optimeerimisele, milleks uuriti materjale massisuhetega 75-25, 50-50 ja 25-75. Lisaks sai võrdlemise eesmärgil testitud ka puhtaid süsinikmaterjale. Kirjanduse põhjal on teada, et üldiselt peetakse metalloftalotsüaniinide korral kõige optimaalsemaks pürolüüsi temperatuuriks 800-900 °C, seega saigi valitud pürolüüsi temperatuuriks 800 °C. Kõik joonisel 5 toodud katalüsaatorid on eelnevalt pürolüüsitud 2 h 800 °C juures lämmastikuvoos ja hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad on saadud elektroodi pöörlemisel 1900 p min⁻¹. Joonisel 5a on näha, et kõige aktiivsem MWCNT/ZnPc katalüsaator on massisuhetega 75% MWCNT ja 25% Zn-ftalotsüaniini. O₂ redutseerumise lainealguspotsiaal selle materjali jaoks on -0,07 V, mis on peaaegu 100 mV positiivsem kui aktiivsusest teisel katalüsaatoril, massisuhetega 50% MWCNT ja 50% ZnPc. Kõik töös leitud lainealguspotsiaalid on määratud voolutihedusel $j = 25 \mu\text{A cm}^{-2}$. Samuti on võimalik kõige aktiivsema materjali jaoks määrata poollainepotsiaal $E_{1/2}$, mis antud juhul on -0,25 V. Üldine katalüsaatorite aktiivsus kasvab järjekorras: modifitseerimata MWCNT, MWCNT/ZnPc 25-75, MWCNT/ZnPc 50-50 ja MWCNT/ZnPc 75-25. Kuna kõige aktiivsem katalüsaator on valmistatud kõige väiksema koguse Zn-ftalotsüaniini lisamisega ja puhtad süsiniknanotorud on tunduvalt väheaktiivsemad, võib öelda, et on vaja väikest kogust tsinkftalotsüaniini, et valmistada aktiivne katalüsaator. Üldises plaanis on näha, et kõigil juhtudel suurenes ZnPc-ga modifitseerimisel süsiniknanotorude elektrokatalüütiline aktiivsus hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel.



Joonis 5. a) MWCNT/ZnPc ja b) Vulcan/ZnPc hapniku redutseerumispolarisatsioonikõverad erinevate süsinikmaterjali ja Zn-ftalotsüaniini suhetega 800 °C juures pürolüüsitud katalüsaatoritel O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses. Mõlemale joonisele on võrdlemise eesmärgil lisatud puhta süsinikmaterjali polarisatsioonikõver. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Sarnaselt MWCNT/ZnPc katalüsaatorile sai uuritud ka Vulcan XC-72R ja ZnPc erinevaid massisuhteid hapniku redutseerumisel pürolüüsides katalüsaatormaterjale 800 °C juures ja testides neid aluselises keskkonnas. Joonisel 5b on näha pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud polarisatsioonikõverad, mis on mõõdetud elektroodi pöörlemisel 1900 p min⁻¹. Analoogselt MWCNT/ZnPc katalüsaatorile on ka Vulcan/ZnPc katalüsaatori korral kõige aktiivsem materjal massisuhtega 75% süsinikmaterjali ja 25% ZnPc. Lainealguspotsiaal antud materjalil on -0,16 V, mis on 90 mV võrra negatiivsem, kui see oli süsiniknanotorudel põhineval katalüsaatoril. Antud materjali $E_{1/2}$ väärtus on -0,34 V, mis on samuti madalam kui oli MWCNT põhineval katalüsaatoril. Vulcan/ZnPc teiste massisuhete (25-75 ja 50-50) jaoks on näha inhibeerivat efekti, kuna puhas Vulcan süsinik on suurema katalüütilise aktiivsusega kui ZnPc-ga modifitseeritud materjalid.

Järgmise etapis sai võetud kõige aktiivsem süsinikmaterjali ja metalloftalotsüaniini massisuhe (75-25) ning uuritud hapniku redutseerumist valmistades katalüsaatorid teistel pürolüüsitemperatuuridel, milleks sai valitud 400, 600, 800 ja 1000 °C. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad mõõdeti samamoodi 0,1 M KOH lahuses. Joonisel 6a ja 6b on näha vastavalt MWCNT/ZnPc ja Vulcan/ZnPc katalüsaatoritega saadud pöörleva ketaselektroodi tulemused erinevatel pürolüüsitemperatuuridel pöörlemiskiirusel 1900 p min⁻¹.

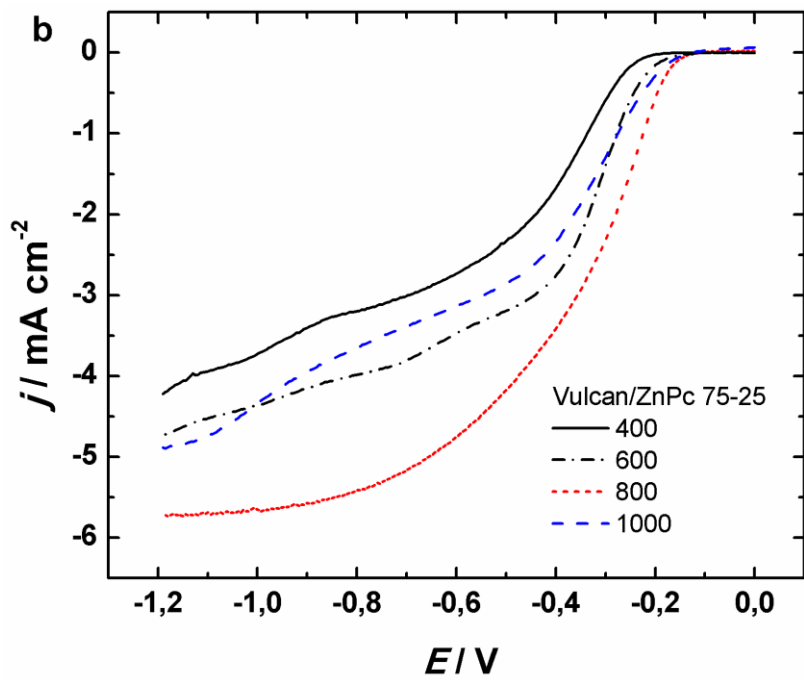
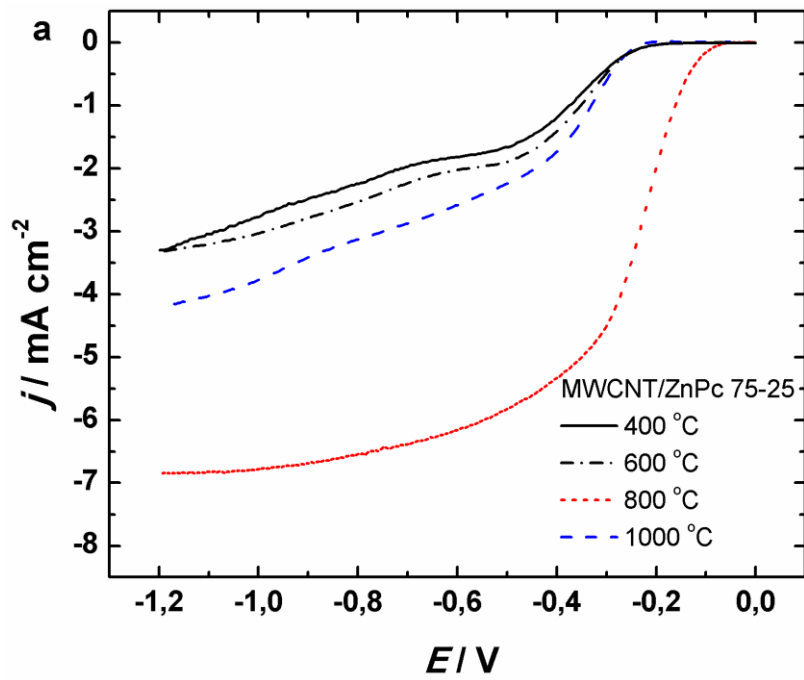
Pöörleva ketaselektroodi andmete põhjal võib järeldada, et kõige optimaalsem pürolüüsi temperatuur mõlema katalüsaatori jaoks on 800 °C, kuna sel temperatuuril valmistatud materjalid on teistest märgatavalt aktiivsemad. Hapniku redutseerumise lainealguspotsiaal MWCNT/ZnPc (75-25, 800 °C) katalüsaatori jaoks on 120 mV positiivsem kui teistel temperatuuridel pürolüüsitud materjalidel. Lisaks sellele on ka voolutihedus märkimisväärselt suurem. Kõige aktiivsema valmistatud katalüsaatoriga on sarnaseid tulemusi varemgi saadud teistel metalloftalotsüaniinidega modifitseeritud süsiniknanotorudel [24, 46, 51]. Sellist katalüütilist aktiivsust pürolüüsitud katalüsaatoritel on selgitanud Yeager jt tööühm, kes on väitnud, et pürolüüsi käigus tekkinud M-N_x rühmad võivad olla aktiivsed tsentrid hapniku redutseerumisel võrreldes seda pürolüüsimata M-N₄ rühmadega [52].

Zagal ja Mukerjee on seevastu väitnud, et pürolüüsitud MN₄ tüüpi ühendite katalüütilist aktiivsust võib seostada suurenenud elektrontiheduse muutumisega MN₄ ühendi ümbruses. Seetõttu muutub ka pürolüüsitud makrotsükliste ühendite M(III)/(II) redokspotsiaal positiivsemate väärtuste suunas võrreldes pürolüüsimata MN₄ ühenditega. Ehk ka kõrge

metalli redokspotentsiaal võib olla üks komponent katalüütiliselt aktiivse katalüsaatori valmistamisel [10, 11, 53-58]. Käesolevas töös kasutatud Zn-ftalotsüaniinil puudub selline redoksüleminek ja seetõttu ei saa seda teooriat seostada antud töös valmistatu katalüsaatorite aktiivsusega. Küll aga on tsink tuntud kui metall, millel on võime koordineeruda elektronpaaridega ja võime moodustada koordineerivaid komplekse. On väga tõenäoline, et just selline interaktsioon toimub katalüsaatormaterjali pinnal ka tsingi ja lämmastikurühmade vahel, mistõttu tekivad katalüütiliselt aktiivsed rühmad hapniku redutseerumiseks.

Üheks katalüsaatorite aktiivsuse põhjustajaks on kindlasti ka lämmastikurühmad süsinikmaterjali pinnal [59]. Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel on tuvastatud nelja tüüpi lämmastikku: kvaternaarne-N, püridiinne-N, pürroolne-N ja püridiin-N-oksiid. Nendest kahte, püridiinset ja kvaternaarset lämmastikku peetakse aktiivseteks rühmadeks O₂ elektrokeemilisel redutseerumisel aluselises keskkonnas, samas kui pürroolset N ja püridiin-N-oksiidi peetakse mitteaktiivseteks rühmadeks [60-62]. Küll aga pole senini õnnestunud valmistada katalüsaatorit, milles oleks ainult ühte tüüpi lämmastikurühmad ning seetõttu ei saa midagi kindlalt väita nende panuse kohta hapniku redutseerumisel.

Vulcan/ZnPc katalüsaatorite puhul on elektrokatalüütiline aktiivsus 600 ja 1000 °C juures pürolüüsitud materjalidel üpris sarnane, seda nii lainelguspotsiaali kui ka voolutiheduse osas. Kõige väheaktiivsemaks osutus 400 °C juures pürolüüsitud materjal, näidates 50 mV negatiivsemat lainelguspotsiaali kui aktiivsuse järgmine. 400, 600 ja 1000 °C juures valmistatud katalüsaatorite vähest aktiivsust näitab ka polarisatsioonikõverate difusioonilimeeritud vooluplatoo mittetäielik väljakujunemine. Kõige aktiivsemaks osutus 800 °C juures valmistatud katalüsaator, mille lainelguspotsiaal oli -0,16 V ning poollainepotsiaal -0,34 V. Katalüütiliselt kõige aktiivsemate materjalide tulemused on sarnased Huang jt uurimisrühmas saadud tulemustega, kus testiti Fe-ftalotsüaniini poorsel süsinikul aluselises keskkonnas [63]. On teada, et pürolüüsides lämmastikku sisaldavat süsinikmaterjali 800 °C juures suureneb kvaternaarse lämmastiku hulk ning ühtlasi põhjustab see ka grafiitse süsiniku teket, mis suurendab süsinikmaterjali juhtivust [64]. See on üks komponentidest, millest võib tuleneda valmistatud katalüsaatorite kõrgem aktiivsus.

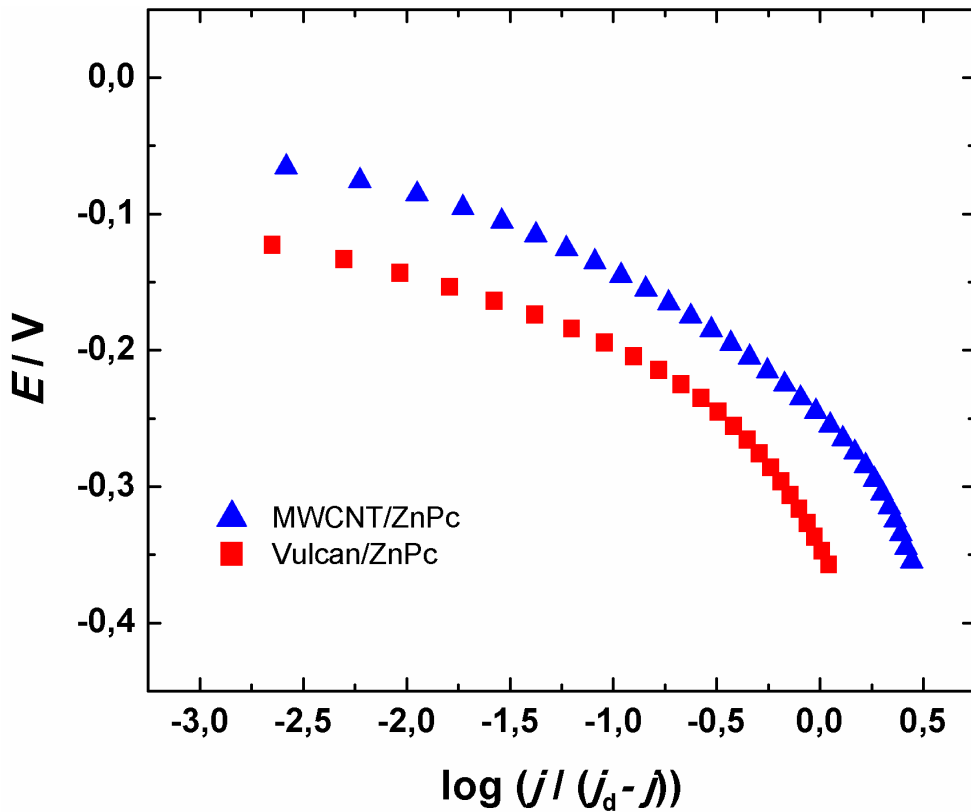


Joonis 6. a) MWCNT/ZnPc ja b) Vulcan/ZnPc hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad katalüsaatorite masssuhtel 75-25. Katalüsaatorid on põlülüsitud 400, 600, 800 ja 1000 °C juures ning polarisatsioonikõverad registreeritud O_2 - küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

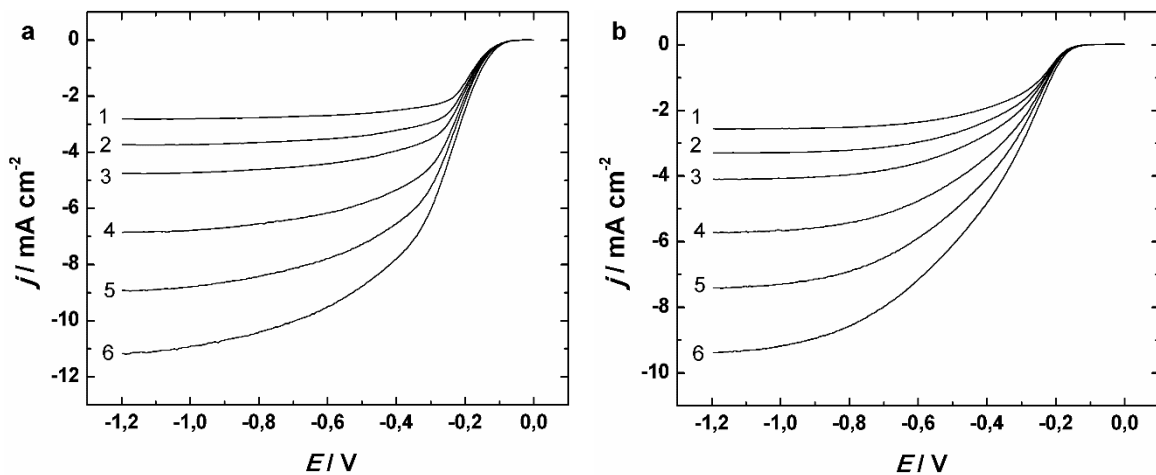
Magistritöö raames sai konstrueeritud ka Tafeli sõltuvused, et täpsemalt aru saada katalüsaatoritel toimuvast O₂ redutseerumise mehhanismist ja võrrelda neid kirjanduses leiduvate väärtustega. Joonisel 7 on toodud kõige aktiivsemate katalüsaatorite Tafeli sõltuvused ehk MWCNT/ZnPc (75-25, 800 °C) ja MWCNT/Vulcan (75-25, 800 °C) materjalidele.

Süsinikmaterjalide puhul on O₂ redutseerumise kineetika keeruline ja võib oleneda mitmest staadiumist. Esimeseks etapiks peetakse hapniku adsorptsiooni süsinikmaterjali pinnale ja elektroni ülekannet, mistõttu moodustub superoksiidne (O₂⁻) vorm [3]. Edasi võib toimuda kas superoksiidse vormi edasine redutseerumine või selle disproportsioneerumine [3]. Redoksomadustega metalliiooni sisaldavad katalüsaatorid, nagu näiteks Fe-ftalotsüaniin ja Co-ftalotsüaniin näitavad Tafeli tõusu vahemikus -30...-40 mV [11]. See on üldjuhul tingitud katalüüsist tuleneva kiire redokspotentsiaali üleminekust M⁺ⁿ/M⁺⁽ⁿ⁻¹⁾ olekusse, kus ühendi metallitsenter on seda ajaliselt määrav tegur. Redokspotentsiaaliga katalüsaatorite lainelguspotentsiaal on väga lähedase väärtusega nende M(III)/M(II) redoksüleminekule, mis on ise pH-st sõltuv [11]. See omakorda näitab, et M(II) katalüütiliselt aktiivsete tsentrite arv katalüsaatori pinnal on madalatel hapniku redutseerumise ülepingetel sõltuv potentsiaalst [11, 57]. Sellele vaatamata ei ole antud töös valmistatud katalüsaatoritel taolisi redoksüleminekuid, mida saaks seostada katalüütilise aktiivsusega.

Varasemalt on redoksaktiivsetel katalüsaatoritel, mis põhinevad Fe- ja Co-ftalotsüaniinil määratud Tafeli tõusu väärtuseks -40 mV. Antud töös on Tafeli tõus madalamatel voolutihedustel MWCNT/ZnPc korral -52 mV ja Vulcan/ZnPc katalüsaatoril -36 mV ning kõrgematel voolutihedustel vastavalt -130 mV ja -148 mV. Väga sarnase Tafeli tõusu väärtuse on saanud ka Specchia jt, kes said Zn-N-C katalüsaatoril madalamatel voolutihedustel tulemuseks -53 mV [21].



Joonis 7. Hapniku redutseerumise Tafeli sõltuvuse graafikud kõige aktiivsemate MWCNT/ZnPc ja Vulcan/ZnPc katalüsaatoritega 0,1 M KOH lahuses.



Joonis 8. Pöörleva ketaselektroodi meetodil registreeritud polarisatsioonikõverad a) MWCNT/ZnPc (75-25, 800 °C) ja b) Vulcan/ZnPc (75-25, 800 °C) katalüsaatoritega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel O₂- küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100$ ja $(6) 4600 \text{ p min}^{-1}$.

Joonisel 8a ja 8b on toodud kõige aktiivsemate MWCNT/ZnPc ja Vulcan/ZnPc katalüsaatorite hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel.

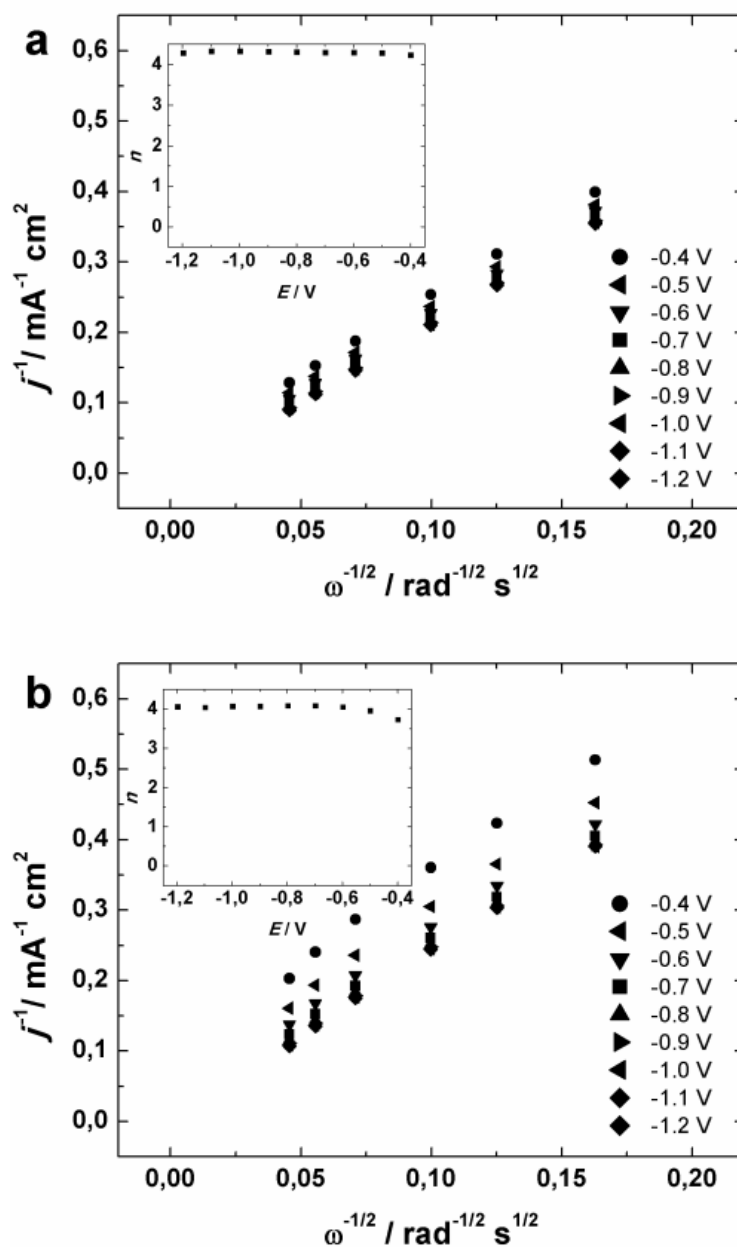
Mõlema valmistatud katalüsaatori puhul on näha, et erinevatel pöörlemiskiirustel püsib sama lainealguspotsentsiaal, mis näitab katalüsaatori stabiilsust lühiajalise eksperimendi ajal. Samuti annab see kinnitust, et hapniku redutseerumise ajal ei toimu katalüsaatoritega mingeid struktuurseid muutusi. Katalüsaatori MWCNT/ZnPc korral on lainealguspotsentsiaal -0,07 V ja Vulcan/ZnPc korral -0,16 V. Kirjanduses üldlevinud aktiivsete metalloftalotsüaniinide baasil valmistatud katalüsaatorite, mille tsentraalne metalliioon on näiteks raud, koobalt või mangaan, on katalüütilist aktiivsust seostatud ka nende metallide osaliselt täidetud d-orbitaaliga [11, 53, 65]. Selles töös kasutatud tsingil aga on d-orbitaal elektronidega täidetud ja seega sellist tüüpi katalüsaatorite aktiivsust võib seletada pürolüüsil tekkinud erinevate lämmastikrühmadega, mis käituvad kui aktiivsed tsentrid hapniku redutseerumisel [23].

Üleminevate elektronide arv (n) ühe O₂ molekuli kohta arvutati Koutecky-Levichi (K-L) valemi abil eksperimentaalsetest pöörleva ketaselektroodi andmetest [66]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{nFkc_{O_2}^b} + \frac{1}{0.62nFD_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}c_{O_2}^b\omega^{1/2}} \quad (4)$$

kus j on eksperimentaalselt mõõdetud voolutihedus, j_k kineetiline voolutihedus, j_d difusioonivoolutihedus, k hapniku redutseerumise kiiruskonstant, n üleminevate elektronide arv ühe hapniku molekuli kohta, F on Faraday konstant (96485 C mol⁻¹), D_{O_2} hapniku difusioonikoefitsient (1,9×10⁻⁵ cm² s⁻¹) [67], ν lahuse kinemaatiline viskoossus (0,01 cm² s⁻¹) [68], $c_{O_2}^b$ hapniku kontsentratsioon lahuses (1,2×10⁻⁶ mol cm⁻³) [67] ja ω elektroodi pöörlemiskiirus (rad s⁻¹).

Joonis 9a ja 9b kujutab Koutecky-Levichi sõltuvusi potentsiaalivahemikus -0,4-1,2 V kõige aktiivsematel MWCNT/ZnPc ja Vulcan/ZnPc katalüsaatoritel. Joonistelt on näha, et K-L sirged on paralleelsed ning sirgete ekstrapoleerimisel saadakse telglõigud nulli lähedal, mis viitab hapniku redutseerumisele, mis on limiteeritud massiülekande poolt kõrgematel ülepingetel. Jooniste 9a ja 9b seesmistel joonistel on toodud vastavate materjalide üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalidest. Selgub, et MWCNT/ZnPc katalüsaatoril toimub kogu uuritavas potentsiaalivahemikus 4e⁻ O₂ redutseerumine veeks. Seevastu Vulcan/ZnPc katalüsaatoril on määratud -0,5 V juures üleminevate elektronide arvuks 3,7, kuid negatiivsematel potentsiaalidel vastab protsess 4-elektronsele O₂ redutseerumisele.

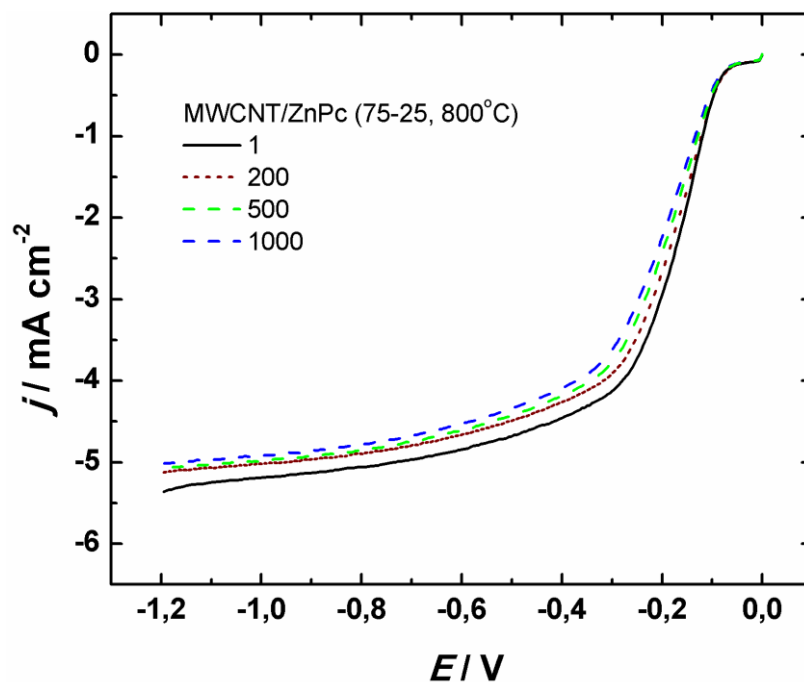


Joonis 9. K-L sõltuvus O_2 redutseerumisel erinevatel potentsiaalidel a) MWCNT/ZnPc (75-25, 800 °C) ja b) Vulcan/ZnPc (75-25, 800 °C) katalüsaatoritel 0,1 M KOH lahuses. Sisejoonistel on toodud vastavate katalüsaatorite üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalist.

Mõlemad Zn-ftalotsüaniinil põhinevad katalüsaatorid saavutavad neljaelektroonse O_2 redutseerumise veeks, mis on samaväärne tulemus teiste metalloftalotsüaniinide baasil valmistatud katalüsaatoritega [12, 21, 69]. Kuid artikleid, milles on uuritud O_2 redutseerumist ZnPc-ga põhinevatel katalüsaatoritel on ilmunud vähe, on Osmieri jt [21] töörühm uurinud Zn-ftalotsüaniini katalüütilist aktiivsust valmistades katalüsaatori mesopoorse SBA-15. Nende saadud tulemused on võrreldavad Vulcan/ZnPc katalüsaatoriga, kuid MWCNT/ZnPc materjaliga on käesolevas töös saadud tulemused paremad. Nimelt on nad leidnud ZnPc

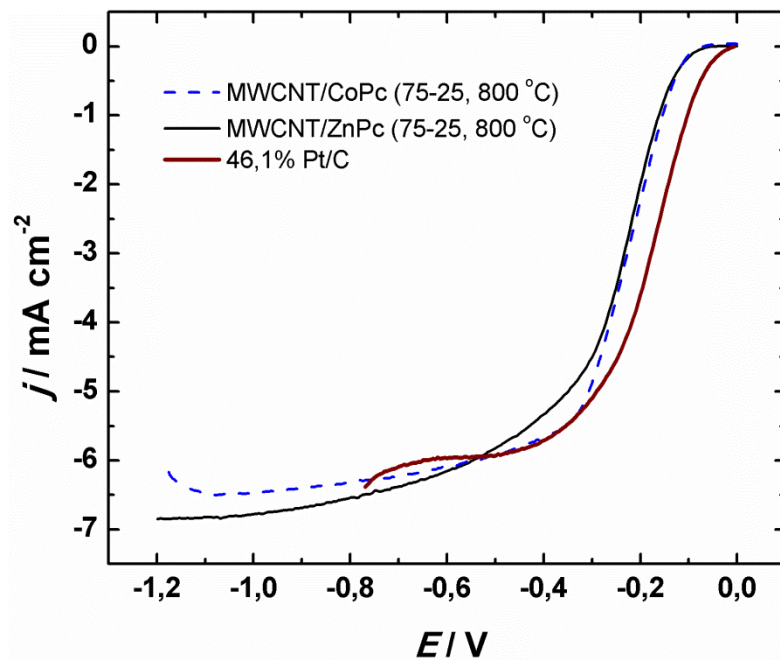
põhineval katalüsaatoril lainealguspotsentiaali väärtusega -0,14 V, kuid käesolevas töös on MWCNT/ZnPc katalüsaatoril saadud -0,07 V. Lisaks tuleb arvesse võtta, et katalüsaatori kogus elektroodil on käesolevas töös väiksem (0,4 vs 0,637 mg cm⁻²) seega võib öelda, et valmistatud on aktiivsem materjal.

Kõige aktiivsema valmistatud katalüsaatoriga (MWCNT/ZnPc) viidi läbi ka stabiilsustest, mis on esitatud joonisel 10. Katalüsaatoriga viidi läbi tsüklilise voltamperomeetria eksperiment, kus elektroodiga tehti tuhat potentsiaalitsüklit potentsiaalivahemikus 0...-1,2 V ning iga 100 tsükli järel registreeriti pöörleva ketaselektroodi meetodil polarisatsioonikõver pöörlemiskiirusel 960 p min⁻¹. Stabiilsustestist selgus, et mõõdetud katalüsaator oli väga stabiilne ning esines vaid väike $E_{1/2}$ väärtuse kahanemine võrreldes esimesena mõõdetud polarisatsioonikõveraga. Nimelt vähenes MWCNT/ZnPc materjali poollainepotsentiaal 20 mV oma esialgsest väärtusest pärast 1000 tsüklit.



Joonis 10. Stabiilsustest katalüsaatormaterjaliga MWCNT/ZnPc modifitseeritud klaassüsinikelektroodil 0,1 M KOH lahuses 1000 potentsiaalitsüklil vältel. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 960 \text{ p min}^{-1}$.

Demonstreerimaks valmistatud MWCNT/ZnPc katalüsaatori samaväärset aktiivsust traditsiooniliste metalloftalotsüaniinide baasil põhinevate katalüsaatormaterjalidega, sai mõõdetud ka MWCNT/CoPc (75-25, 800 °C) katalüsaatori hapniku redutseerumise polarisatsioonikõver samades tingimustes, mis on näidatud joonisel 11. Sellest on näha, et valmistatud MWCNT/ZnPc katalüsaator on elektrokatalüütiliselt aktiivsusest samaväärne Co-ftalotsüaniinil põhineva katalüsaatoriga aluselises keskkonnas. Joonisele on võrdleval eesmärgil lisatud ka 46,1% Pt/C kõver (katalüsaatormaterjali kogus elektroodil $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$), näitamaks magistritöös valmistatud katalüsaatori aktiivsust võrreldes kommertsiaalse materjaliga. Võrdlusest selgub, et kuigi käesolevas töös sai valmistatud aktiivne katalüsaatormaterjal, jääb see siiski pisut alla kommertsiaalsele Pt/C katalüsaatorile.



Joonis 11. Pöörleva ketaselektroodi meetodil mõõdetud polarisatsioonikõverad kõige aktiivsemate MWCNT/ZnPc ja MWCNT/CoPc katalüsaatorite korral O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses. Võrdlemise eesmärgil on graafikule lisatud ka kommertsiaalne Pt/C polarisatsioonikõver. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

KOKKUVÕTE

Magistritöös uuriti hapniku elektokatalüütilist redutseerumist kahel erineval mitteväärismetallkatalüsaatoril pöörleva ketaselektroodi meetodil aluselises keskkonnas. Katalüsaatorid valmistati pürolüüsides mitmeseinalisi süsiniknanotorusid (MWCNT) või Vulcan XC-72R süsinikku tsinkftalotsüaniini (ZnPc) juuresolekul. Esmalt optimeeriti süsinikmaterjali ja metallomakrotsükli ühendi omavahelist massisuhet pürolüüsides katalüsaatorid 800 °C juures massisuhetel 75-25, 50-50 ja 25-75. Seejärel optimeeriti pürolüüsiteperatuuri kõige aktiivsema massisuhetega materjali jaoks. Kõige aktiivsemateks osutusid 800 °C juures pürolüüsitud katalüsaatorid, mille valmistamisel kasutati süsinikmaterjali 75% ja tsink-ftalotsüaniini 25%.

Kõige aktiivsemate katalüsaatorite pinna morfoloogiat ja elementkoostist uuriti vastavalt skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM) ja röntgenfotoelektron-spektroskoopia meetodil (XPS). SEMi mikrofotod näitasid hästi dispergeerunud katalüsaatormaterjale, mis ei olnud pürolüüsi käigus aglomereerunud. XPS tulemustest selgus, et valmistatud katalüsaatorid sisaldasid nelja tüüpi lämmastikuvorme, millest püridiinset ja kvaternaarseid lämmastikke võib pidada katalüütilise aktiivsuse peamiseks põhjustajaks.

Pöörleva ketaselektroodi meetodil läbi viidud mõõtmistel selgus, et mõlemad katalüsaatorid olid elektrokatalüütiliselt aktiivsed aluselises keskkonnas. Üleminevate elektronide arv O₂ molekuli kohta leiti Koutecky-Levichi võrrandi abil ning oli kõige aktiivsematel katalüsaatoritel ~4 kogu uuritud potentsiaalvahemikus, mis näitab, et O₂ redutseerub veeks. Katalüütiliselt aktiivsema katalüsaatori vastupidavuse hindamiseks viidi läbi ka stabiilsustest 1000 potentsiaalitsükli vältel. Testist selgus, et poollainepotentsiaal vähenes väga vähesel määral võrreldes algse väärtusega.

Saadud tulemused näitavad valmistatud MWCNT/ZnPc ja Vulcan/ZnPc katalüsaatorite kõrget potentsiaali testimaks neid tulevikus katoodekatalüsaatorina kütuseelemendi tingimustes.

Electrochemical oxygen reduction on zinc-phthalocyanine modified multiwalled carbon nanotubes and Vulcan carbon XC-72R

Karl Kalev Türk

SUMMARY

In this work the oxygen reduction reaction was studied on two different non-precious metal catalysts in alkaline media using the rotating disk electrode (RDE) method. Catalysts were prepared by pyrolysis either with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) or Vulcan carbon XC-72R modified with zinc-phthalocyanine (ZnPc). Firstly the ratio of carbon nanomaterial to macrocyclic compound was optimized by heat-treating the catalysts at 800 °C. After that the pyrolysis temperature was also optimized with the most catalytically active catalyst ratio. The most active made catalysts turned out to be with ratio of 75% of carbon material to 25% of Zn-phthalocyanine by heat treating them at 800 °C.

The surface morphology and composition was studied with scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), respectively. SEM images revealed that the catalysts were dispersed and agglomeration was avoided. XPS results showed four types on nitrogen in both catalysts, from which, pyridinic-N and quaternary-N could be responsible for high electrocatalytic activity.

The RDE data revealed that both catalysts studied were electrocatalytically active in alkaline solution. The numbers of transferred electrons per O₂ molecule were calculated from Koutecky-Levich equation for the most active catalysts and it showed ~4-electron reduction to water. The stability of MWCNT/ZnPc catalyst was also tested in alkaline media during 1000 potential cycles. Results of stability testing revealed that for the MWCNT/ZnPc catalyst the O₂ reduction $E_{1/2}$ value decreased slightly compared to the initial value.

These results indicated a great potential of MWCNT/ZnPc and Vulcan/ZnPc materials as cathode catalyst for oxygen reduction reaction in fuel cell conditions.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] A. A. Gewirth, M. S. Thorum, Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: materials and challenges, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 3557-3566.
- [2] Y.-J. Wang, B. Fang, H. Li, X. T. Bi, H. Wang, Progress in modified carbon support materials for Pt and Pt-alloy cathode catalysts in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Prog. Mater. Sci.* 82 (2016) 445-498.
- [3] W. Xing, G. Yin, J. Zhang, *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 133-170.
- [4] Y. Y. Liu, X. P. Yue, K. X. Li, J. L. Qiao, D. P. Wilkinson, J. J. Zhang, PEM fuel cell electrocatalysts based on transition metal macrocyclic compounds, *Coord. Chem. Rev.* 315 (2016) 153-177.
- [5] A. M. Gomez-Marin, R. Rizo, J. M. Feliu, Oxygen reduction reaction at Pt single crystals: a critical overview, *Catal. Sci. Tech.* 4 (2014) 1685-1698.
- [6] R. J. Jasinski, New fuel cell cathode catalyst, *Nature* 201 (1964) 1212-1213.
- [7] S. M. Zhang, H. Y. Zhang, X. Hua, S. L. Chen, Tailoring molecular architectures of Fe phthalocyanine on nanocarbon supports for high oxygen reduction performance, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 10013-10019.
- [8] M. A. Dahlen, The phthalocyanines a new class of synthetic pigments and dyes, *Ind. Eng. Chem.* 31 (1939) 839-847.
- [9] K. Vignarooban, J. Lin, A. Arvay, S. Kolli, I. Kruusenberg, K. Tammeveski, L. Munukutla, A. M. Kannan, Nano-electrocatalyst materials for low temperature fuel cells: A review, *Chin. J. Catal.* 36 (2015) 458-472.
- [10] J. H. Zagal, F. J. Recio, C. A. Gutierrez, C. Zuniga, M. A. Paez, C. A. Caro, Towards a unified way of comparing the electrocatalytic activity MN₄ macrocyclic metal catalysts for O₂ reduction on the basis of the reversible potential of the reaction, *Electrochem. Commun.* 41 (2014) 24-26.
- [11] J. H. Zagal, M. T. M. Koper, Reactivity descriptors for the activity of molecular MN₄ catalysts for the oxygen reduction reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 14510-14521.

- [12] A. Morozan, S. Campidelli, A. Filoramo, B. Jusselme, S. Palacin, Catalytic activity of cobalt and iron phthalocyanines or porphyrins supported on different carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction, *Carbon* 49 (2011) 4839-4847.
- [13] G. V. Zhutaeva, V. A. Bogdanovskaya, E. S. Davydova, L. P. Kazanskii, M. R. Tarasevich, Kinetics and mechanism of oxygen electroreduction on Vulcan XC72R carbon black modified by pyrolysis products of cobalt 5,10,15,20-tetrakis(4-methoxyphenyl)porphyrine in a broad pH interval, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 1319-1334.
- [14] C. Dominguez, F. J. Perez-Alonso, M. A. Salam, J. L. G. de la Fuente, S. A. Al-Thabaiti, S. N. Basahel, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, S. Rojas, Effect of transition metal (M: Fe, Co or Mn) for the oxygen reduction reaction with non-precious metal catalysts in acid medium, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 5309-5318.
- [15] S. Maldonado, K. J. Stevenson, Direct preparation of carbon nanofiber electrodes via pyrolysis of iron(II) phthalocyanine: Electrocatalytic aspects for oxygen reduction, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11375-11383.
- [16] Q. G. He, X. F. Yang, X. M. Ren, B. E. Koel, N. Ramaswamy, S. Mukerjee, R. Kostecki, A novel CuFe-based catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media, *J. Power Sources* 196 (2011) 7404-7410.
- [17] Z. J. Liu, Q. Q. Jiang, R. L. Zhang, R. M. Gao, J. S. Zhao, Graphene/phthalocyanine composites and binuclear metal phthalocyanines with excellent electrocatalytic performance to Li/SOCl₂ battery, *Electrochim. Acta* 187 (2016) 81-91.
- [18] E. Ermis, Y. Cimen, F. Dumludag, A. R. Ozkaya, B. Salih, O. Bekaroglu, Electrochemical and electrical properties of novel mono and ball-type phthalocyanines, *Polyhedron* 49 (2013) 129-137.
- [19] T. Zhu, X. Qing, P. Xu, Y. Song, J. Qiao, H₂/O₂ alkaline membrane fuel cell performances using carbon-supported metal phthalocyanine (MPc/C, M = Co, Cu, Zn, Ni) as cathode catalysts, *ECS Trans* 66 (2015) 105-110.
- [20] Ü.E. Özen, E. Doğan, M. Özer, Ö. Bekaroğlu, A.R. Özkaya, Communication—High-Performance and Non-Precious Bifunctional Oxygen Electrocatalysis with Binuclear Ball-

Type Phthalocyanine Based Complexes for Zinc-Air Batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016) A2001-A2003.

[21] L. Osmieri, A. Videla, M. Armandi, S. Specchia, Influence of different transition metals on the properties of Me-N-C (Me = Fe, Co, Cu, Zn) catalysts synthesized using SBA-15 as tubular nano-silica reactor for oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* 41(2016) 22570-22588.

[22] R. Cao, R. Thapa, H. Kim, X. Xu, M. G. Kim, Q. Li, N. Park, M. L. Liu, J. Cho, Promotion of oxygen reduction by a bio-inspired tethered iron phthalocyanine carbon nanotube-based catalyst, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2076.

[23] R. Zhang, Y. Peng, Z. Li, K. Li, J. Ma, Y. Liao, L. Zheng, X. Zuo, D. Xia, oxygen electroreduction on heat-treated multi-walled carbon nanotubes supported iron polyphthalocyanine in acid media, *Electrochim. Acta* 147 (2014) 343-351.

[24] K. Elouarzaki, R. Haddad, M. Holzinger, A. Le Goff, J. They, S. Cosnier, MWCNT-supported phthalocyanine cobalt as air-breathing cathodic catalyst in glucose/O₂ fuel cells, *J. Power Sources* 255 (2014) 24-28.

[25] K. Kaare, I. Kruusenberg, M. Merisalu, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on multi-walled carbon nanotube supported copper and manganese phthalocyanines in alkaline media, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 921-929.

[26] K. K. Türk, I. Kruusenberg, J. Mondal, P. Rauwel, J. Kozlova, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen electroreduction on MN₄-macrocycle modified graphene/multi-walled carbon nanotube composites, *J. Electroanal. Chem.* 756 (2015) 69-76.

[27] E. Yoo, H. S. Zhou, Fe phthalocyanine supported by graphene nanosheet as catalyst in Li-air battery with the hybrid electrolyte, *J. Power Sources* 244 (2013) 429-434.

[28] L. L. Cui, G. J. Lv, X. Q. He, Enhanced oxygen reduction performance by novel pyridine substituent groups of iron (II) phthalocyanine with graphene composite, *J. Power Sources* 282 (2015) 9-18.

[29] H. J. Choi, N. A. Kumar, J. B. Baek, Graphene supported non-precious metal-macrocycle catalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells, *Nanoscale* 7 (2015) 6991-6998.

- [30] J. K. Dombrovskis, H. Y. Jeong, K. Fossum, O. Terasaki, A. E. C. Palmqvist, transition metal ion-chelating ordered mesoporous carbons as noble metal-free fuel cell catalysts, *Chem. Mater.* 25 (2013) 856-861.
- [31] J. Y. Cheon, C. Ahn, D. J. You, C. Pak, S. H. Hur, J. Kim, S. H. Joo, Ordered mesoporous carbon-carbon nanotube nanocomposites as highly conductive and durable cathode catalyst supports for polymer electrolyte fuel cells, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 1270-1283.
- [32] J. Deng, P. J. Ren, D. H. Deng, L. Yu, F. Yang, X. H. Bao, Highly active and durable non-precious-metal catalysts encapsulated in carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1919-1923.
- [33] E. Antolini, Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B* 88 (2009) 1-24.
- [34] S. Sharma, B. G. Pollet, Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts- A review, *J. Power Sources* 208 (2012) 96-119.
- [35] Y. Y. Shao, G. P. Yin, Z. B. Wang, Y. Z. Gao, Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges, *J. Power Sources* 167 (2007) 235-242.
- [36] I. Kruusenberg, L. Matisen, K. Tammeveski, Oxygen electroreduction on multi-walled carbon nanotube supported metal phthalocyanines and porphyrins in alkaline media, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13 (2013) 621-627.
- [37] Z. Xu, H. Li, G. Cao, Q. Zhang, K. Li, X. Zhao, Electrochemical performance of carbon nanotube-supported cobalt phthalocyanine and its nitrogen-rich derivatives for oxygen reduction, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 335 (2011) 89-96.
- [38] L. N. Ramavathu, K. K. Maniam, K. Gopalram, R. Chetty, Effect of pyrolysis temperature on cobalt phthalocyanine supported on carbon nanotubes for oxygen reduction reaction, *J. Appl. Electrochem.* 42 (2012) 945-951.
- [39] Y. Ma, H. Wang, S. Ji, J. Goh, H. Feng, R. Wang, Highly active Vulcan carbon composite for oxygen reduction reaction in alkaline medium, *Electrochim. Acta* 133 (2014) 391-398.

- [40] K. M. El Khatib, R. M. Abdel Hameed, Development of Cu₂O/Carbon Vulcan XC-72 as non-enzymatic sensor for glucose determination, *Biosens. and Bioelectron.* 26 (2011) 3542-3548.
- [41] P. Trogadas, T. F. Fuller, P. Strasser, Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion, *Carbon* 75 (2014) 5-42.
- [42] S. Shahgaldi, J. Hamelin, Improved carbon nanostructures as a novel catalyst support in the cathode side of PEMFC: a critical review, *Carbon* 94 (2015) 705-728.
- [43] S. Hebié, M. Bayo-Bangoura, K. Bayo, K. Servat, C. Morais, T. W. Napporn, K. B. Kokoh, Electrocatalytic activity of carbon-supported metallophthalocyanine catalysts toward oxygen reduction reaction in alkaline solution, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 931-942.
- [44] S. Baranton, C. Coutanceau, C. Roux, F. Hahn, J.M. Léger, Oxygen reduction reaction in acid medium at iron phthalocyanine dispersed on high surface area carbon substrate: tolerance to methanol, stability and kinetics, *J. Electroanal. Chem.* 577 (2005) 223-234.
- [45] Y. Ji, Z. Li, S. Wang, G. Xu, X. Yu, Thermal treatment of Co(II) tetracarboxyphenyl porphyrin supported on carbon as an electrocatalyst for oxygen reduction, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 8117-8121.
- [46] I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Kozlova, L. Matisen, V. Sammelselg, J. Solla-Gullon, J. M. Feliu, Effect of purification of carbon nanotubes on their electrocatalytic properties for oxygen reduction in acid solution, *Carbon* 49 (2011) 4031-4039.
- [47] M. Xu, C. Li, H. Q. Ren, L. L. Ding, K. Xu, J. J. Geng, Carbon-supported Co-phthalocyanine modified with pyridine, 2-acid pyridine and 2-methyl pyridine as novel cathode catalysts for alkaline PEM fuel cells, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 390 (2014) 69-75.
- [48] R. Zhang, Y. X. Peng, Z. P. Li, K. Li, J. Ma, Y. Liao, L. R. Zheng, X. Zuo, D. G. Xia, Oxygen electroreduction on heat-treated multi-walled carbon nanotubes supported iron polyphthalocyanine in acid media, *Electrochim. Acta* 147 (2014) 343-351.
- [49] I. Matanovic, K. Artyushkova, M. B. Strand, M. J. Dzara, S. Pylypenko, P. Atanassov, Core level shifts of hydrogenated pyridinic and pyrrolic nitrogen in the nitrogen-containing graphene-based electrocatalysts: in-plane vs edge defects, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 29225-29232.

- [50] S. Kabir, K. Artyushkova, A. Serov, B. Kiefer, P. Atanassov, Binding energy shifts for nitrogen-containing graphene-based electrocatalysts – experiments and DFT calculations, *Surf. Inter. Anal.* 48 (2016) 293-300.
- [51] I. Kruusenberg, J. Mondal, L. Matisen, V. Sammelseg, K. Tammeveski, Oxygen reduction on graphene-supported MN₄ macrocycles in alkaline media, *Electrochem. Commun.* 33 (2013) 18-22.
- [52] D. Scherson, A. A. Tanaka, S. L. Gupta, D. Tryk, C. Fierro, R. Holze, E. B. Yeager, R. P. Lattimer, Transition-metal macrocycles supported on high area carbon - pyrolysis mass-spectrometry studies, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1247-1258.
- [53] J. Masa, K. Ozoemena, W. Schuhmann, J. H. Zagal, Oxygen reduction reaction using N₄-metallomacrocyclic catalysts: fundamentals on rational catalyst design, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 16 (2012) 761-784.
- [54] J. H. Zagal, G. I. Cárdenas-Jirón, Reactivity of immobilized cobalt phthalocyanines for the electroreduction of molecular oxygen in terms of molecular hardness, *J. Electroanal. Chem.* 489 (2000) 96-100.
- [55] J. H. Zagal, I. Ponce, D. Baez, R. Venegas, J. Pavez, M. Paez, M. Gulppi, A possible interpretation for the high catalytic activity of heat-treated non-precious metal N_x/C Catalysts for O₂ reduction in terms of their formal potentials, *Electrochem. Solid-State Lett.* 15 (2012) B90-B92.
- [56] G. I. Cárdenas-Jirón, J. H. Zagal, Donor–acceptor intermolecular hardness on charge transfer reactions of substituted cobalt phthalocyanines, *J. Electroanal. Chem.* 497 (2001) 55-60.
- [57] 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) 12496-12505.
- [58] U. Tylus, Q. Y. Jia, K. Strickland, N. Ramaswamy, A. Serov, P. Atanassov, S. Mukerjee, Elucidating oxygen reduction active sites in pyrolyzed metal-nitrogen coordinated non-precious-metal electrocatalyst systems, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 8999-9008.

- [59] E. A. González, M. Gulppi, M. A. Páez, J. H. Zagal, O₂ reduction on electrodes modified with nitrogen doped carbon nanotubes synthesized with different metal catalysts, *Diamond Relat. Mater.* 64 (2016) 119-129.
- [60] K. P. Gong, F. Du, Z. H. Xia, M. Durstock, L. M. Dai, Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction, *Science* 323 (2009) 760-764.
- [61] C. Domínguez, F. J. Pérez-Alonso, M. Abdel Salam, S. A. Al-Thabaiti, A. Y. Obaid, A. A. Alshehri, J. L. Gómez de la Fuente, J. L. G. Fierro, S. Rojas, On the relationship between N content, textural properties and catalytic performance for the oxygen reduction reaction of N/CNT, *Appl. Catal. B* 162 (2015) 420-429.
- [62] Y. Cheng, H. Zhang, C. V. Varanasi, J. Liu, Highly efficient oxygen reduction electrocatalysts based on winged carbon nanotubes, *Sci. Rep.* 3 (2013) 3195.
- [63] Y. Jiang, Y. Xie, X. Jin, Q. Hu, L. Chen, L. Xu, J. Huang, Highly efficient iron phthalocyanine based porous carbon electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *RSC Adv.* 6 (2016) 78737-78742.
- [64] C. Li, Z. Han, Y. Yu, Y. Zhang, B. Dong, A. Kong, Y. Shan, Efficient oxygen electroreduction over ordered mesoporous Co-N-doped carbon derived from cobalt porphyrin, *RSC Adv.* 6 (2016) 15167-15174.
- [65] J. H. Zagal, F. Bedioui, *Electrochemistry of N₄ Macrocyclic metal complexes*, Vol. 1: Energy, Second Edition, 2016.
- [66] A. J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [67] R. E. Davis, G. L. Horvath, C. W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 287-297.
- [68] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd Edition, CRC Press, Boca Raton, 2001.
- [69] I. Kruusenberg, L. Matisen, Q. Shah, A.M. Kannan, K. Tammeveski, Non-platinum cathode catalysts for alkaline membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 4406-4412.

TÄNUAVALDUS

Olen tänulik oma juhendajatele Kaido Tammeveskile ja Ivar Kruusenbergile. Avaldan tänu ka Leonard Matisenile, Urmas Joostile, Rando Saarele ja Maido Merisalule pinna koostise ja morfoloogia uuringute teostamise eest.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, **Karl Kalev Türk**,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
**„Hapniku elektrokeemiline redutseerumine tsinkftalotsüaniiniga modifitseeritud
mitmeseinalistel süsiniknanotorudel ja Vulcan XC-72R süsinikpulbril“**

mille juhendajad on **Ivar Kruusenberg** ja **Kaido Tammeveski**,

- 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 30.05.2017