

Tartu Ülikool

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Füüsika Instituut

Patrick Teppor

**M-N/C tüüpi katalüsaatori sünteesitingimuste mõju hapniku
redutseerumisreaktsioonile**

Magistritöö (30 EAP)

Materjaliteaduse eriala

Juhendaja: Rutha Jäger, PhD

Tartu 2019

M-N/C tüüpi katalüsaatori sünteesitingimuste mõju hapniku redutseerumisreaktsioonile

Käesolevas töös sünteesiti seitse M-N/C tüüpi katalüsaatorit ja uuriti sünteesitingimuse mõju hapniku redutseerumisreaktsiooni (ORR) karakteristikutele. Katalüsaatorite füüsikalisi omadusi mõjutas kõige enam lähteainete kokkusegamine lahuse asemel planetaarses kuulveskis ning süsinikalusmaterjali vahetus. Happelises keskkonnas ei sõltunud katalüsaatormaterjalide ORR-i aktiivsus oluliselt kasutatud sünteesitingimustest. Märgatavalt vähendas ORR-i aktiivsust ja stabiilsust süsinikalusmaterjali vahetus. Kütuseelemendi katses saavutati planetaarses kuulveskis valmistatud katalüsaatoriga võimsustihedus 135 mW cm^{-2} , mis on võrreldav kirjanduses leitud andmetega M-N/C tüüpi katalüsaatorite jaoks. Töö tulemustest järeldub, et kõige otstarbekam on katalüsaatori lähteainete kokkusegamisel kasutada planetaarses kuulveskis jahvatamist.

Märksõnad: M-N/C katalüsaatorid, sünteesitingimused, ORR, PEMFC.

CERCS klassifikatsioon: P401, elektrokeemia.

The influence of various synthesis conditions on the electrochemical performance of a M-N/C type catalyst

In the present work, different synthesis conditions were used to prepare seven M-N/C type oxygen reduction reaction (ORR) catalyst materials. Among the studied synthesis conditions, only mixing the catalyst precursors together in a planetary ball mill instead of in a solution and changing the carbon support material had a significant effect on the physical properties. Varying most of the synthesis conditions had a marginal effect on the ORR activity and stability of the catalysts in acid media. Only the catalyst synthesized with a different carbon support material was noticeably less active and less stable. In a fuel cell test, a power density of 135 mW cm^{-2} was achieved with the catalyst prepared via dry ball milling being in good agreement with data from the literature for M-N/C type catalyst materials. Consequently, mixing the catalyst precursors together without any additional chemicals in a planetary ball mill instead of in a solution proved to be the most reasonable choice.

Keywords: M-N/C catalysts, synthesis conditions, ORR, PEMFC.

CERCS classification: P401, electrochemistry.

Sisukord

Sissejuhatus	4
Kirjanduse ülevaade	5
Polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelement	5
Hapniku redutseerumine happelises keskkonnas	6
Pöörleva ketaselektroodi meetod	7
Tsükliline voltamperomeetria	8
Mitteväärismetallidel põhinevad katalüsaatorid	8
Eksperimentaalne osa	11
M-N/C tüüpi katalüsaatormaterjalide süntees	11
Elektrokeemilised mõõtmised	13
Kolmeelektroodne mõõteseade	13
Kütuseelemendi testraku katse	13
Füüsikalised analüüsimeetodid	14
Tulemused ja arutelu	16
Katalüsaatormaterjalide füüsikaline karakteriseerimine	16
Elektrokeemilised mõõtmised	21
Hapniku redutseerumine katalüsaatormaterjalidel	21
Katalüsaatorite ajaline stabiilsus	25
Kütuseelemendi testraku katsete tulemused	26
Kokkuvõte	30
Summary	31
Tänuavaldused	32
Kasutatud kirjandus	33

Sissejuhatus

Globaalne kliima soojenemine ja tihedasti asustatud piirkondade saastamine on kriitilise tähtsusega probleemid, mille leevendamiseks on välja pakutud arvukalt erinevaid lahendusi [1,2]. Nende hulgas on uudsete tehnoloogiate arendamine ja kasutusele võtmine, et vähendada inimkonna tegevuse tagajärjel atmosfääri paisatavate kasvuhoonegaaside hulka. Transpordisektoris soovitakse saastavaid sisepõlemismootoreid asendada saastevabade energiaallikatega [3]. Üks paljulubav kandidaat on polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelement (PEMFC), mis suudab võrreldes sisepõlemismootoriga kütust energiaks muundada palju efektiivsemalt ning täielikult saastevabalt, kuid on oluliselt kallim [4].

PEMFC-de üks kulukamaid elemente on katood, kus toimub hapniku katalüütiline lagundamine ehk hapniku redutseerumisreaktsioon (ORR) [5]. Hetkel kasutatakse kommertsiaalsetes rakendustes katoodimaterjalina katalüsaatoreid, mis sisaldavad haruldast väärismetalli – platinat [6]. PEMFC-de hinna vähendamiseks on välja pakutud katalüsaatorid, mis koosnevad mitteväärismetallist, lämmastikust ja süsinikust (nn M-N/C tüüpi katalüsaatorid) [4].

Viimastel aastatel on M-N/C tüüpi katalüsaatoritega saavutatud piisavalt kõrge ORR-i aktiivsus, nii et on alustatud juba nende kommertsialiseerimisega [7–9]. Suuremate katalüsaatori tootmiskahtude juures võib iga üksiku sünteesiparameetri või -tingimuse optimeerimine oluliselt vähendada katalüsaatori valmistamise kulusid. Hetkel sünteesitakse M-N/C tüüpi materjale laboratoorselt väga erinevate meetoditega [10–17] ja on saadud mitmeid kõrge ORR-i aktiivsusega katalüsaatoreid [18–20]. Samas on igal sünteesimeetodil arvukalt parameetreid ja tingimusi, kuid nende varieerimist ja olulisust on tunduvalt vähem uuritud. See omakorda raskendab katalüsaatorite suuremahulise tootmise optimeerimist, sest vastavad teadmised on puudulikud.

Senini on konkreetse sünteesimeetodi korral põhjalikult uuritud vaid mõne üksiku sünteesitingimuse mõju katalüsaatori elektrokeemilisele aktiivsusele [4,21–23]. Käesoleva töö eesmärgiks on uurida süstemaatiliselt, kuidas mõjutab üks või teine sünteesitingimus katalüsaatori füüsikalisi ja elektrokeemilisi omadusi. Selleks sünteesiti seitse M-N/C tüüpi katalüsaatorit varieerides sünteesitingimusi ning uuriti saadud materjalide omadusi erinevate füüsikaliste karakteriseerimismeetoditega. Seejärel analüüsiti katalüsaatorite ORR-i aktiivsust ja stabiilsust kolmeelektroodses süsteemis. Lisaks uuriti parimate materjalide käitumist ka PEMFC ühikrakus.

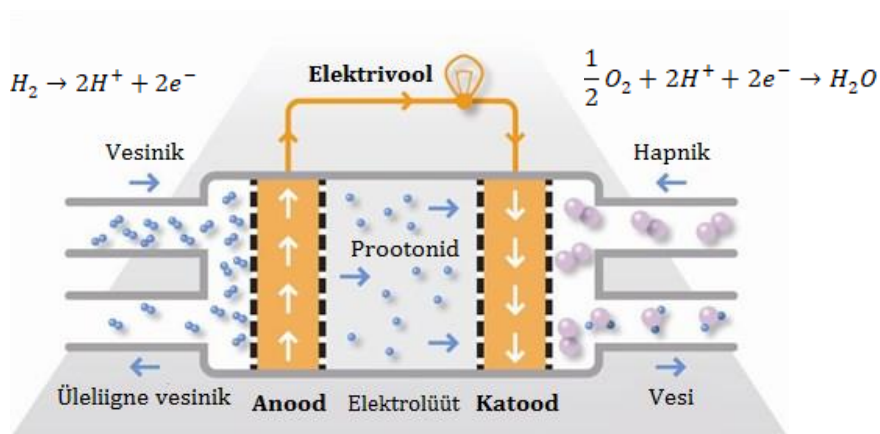
Kirjanduse ülevaade

Polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelement

Polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelement (ingl k *polymer electrolyte membrane fuel cell* – PEMFC) on elektrokeemiline energia muundamise seade. PEMFC üldine tööpõhimõte seisneb hapniku ja vesiniku katalüütilises lagundamises, milles keemiline energia muundatakse otse kasulikuks elektrienergiaks. PEMFC-l on olulised eelised traditsioonilise sisepõlemismootori ees. Näiteks on PEMFC praktiline energiaefektiivsus ligikaudu 50%, kuid sisepõlemismootoril ainult 30% [24,25]. Kuna PEMFC-s on kütuseks vesinik, siis PEMFC töö käigus eraldub ainult puhas vesi. Energiaefektiivsus ja saasteainete puudumine on kriitiliselt tähtsad globaalse kliima soojenemisega võitlevas ühiskonnas, kus inimkond peab üha rohkem tähelepanu pöörama ressursside võimalikult efektiivsele kasutamisele ja kahjulike kasvuhoonegaaside atmosfääri paiskamise vähendamisele [2]. Lisaks töötab kütuseelement täiesti müra- ja vibratsioonivabalt, mis teeb PEMFC komponentide disaini lihtsamaks [25]. Kõik toodud eelised teevad PEMFC paljulubavaks alternatiivseks energiamuunduriks sisepõlemismootori ees. [24,25]

Näiteks on viimasel aastakümnel toodetud mitmeid kütuseelementautosid (näiteks Toyota Mirai, Honda Clarity ja Hyundai Nexa), mida on võimalik osta ka tavatarbijail [26]. Lisaks sõiduautodele kasutatakse PEMFC tehnoloogiat ka bussides, veoautodes ning tõstukites [27–29]. PEMFC-del on kõrge energiatihedus, mis tagab pikema sõiduulatuse võrreldes elektrisõidukitega [30].

PEMFC kõige tähtsamateks komponentideks on kaks elektroodi ning nendevaheline elektrolüüt (Joonis 1), mida nimetatakse membraan-elektroodisüsteemiks (ingl k *membrane electrode assembly* – MEA). Töö käigus suunatakse kütusena kasutatav vesinik anoodile, kus toimub selle katalüütiline lagundamine elektronideks ja prootoniteks. Elektronid liiguvad edasi läbi välise vooluahela katoodile. Prootonid liiguvad katoodile läbi tahke prootonjuhtiva polümeerelektrolüütmembraani. Katoodil redutseeritakse elektronide ja prootonite abil sinna suunatud hapnik puhtaks veeks. [25]

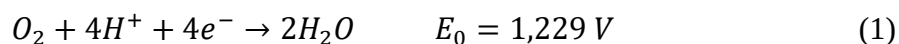


Joonis 1. PEMFC ülesehitus ja tööpõhimõte [31].

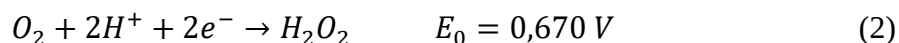
Võrreldes anoodil toimuva vesiniku oksüdeerumisega on katoodil toimuv hapniku redutseerumine palju kõrgema ülepingega ning kineetiliselt takistatud reaktsioon [32]. Kõige efektiivsemalt ja aktiivsemalt redutseerivad hapnikku platinat sisaldavad katalüsaatormaterjalid [33–35]. Platinat on aga Maal üks haruldasemaid elemente ning selle kõrgest hinnast tulenevalt on ka PEMFC süsteemid võrdlemisi kallid [36]. Ameerika Ühendriikide Energeetikaministeerium on prognoosinud, et suurte tootmismahdade juures on katalüsaatori osakaal kogu kütuseelemendi maksumusest koguni 42% [37]. Järelikult on PEMFC hinna vähendamise seisukohast kriitilise tähtsusega välja arendada katalüsaatormaterjale, mis suudaksid võimalikult efektiivselt ja aktiivselt hapnikku redutseerida.

Hapniku redutseerumine happelises keskkonnas

Hapniku redutseerumisreaktsioon (ingl k *oxygen reduction reaction* – ORR) on protsess, mille käigus liidetakse hapniku molekulile elektrone ning toimub redutseerumine veeks. Arvukate uuringute tulemusena on välja pakutud, et hapnik võib veeks redutseeruda kahel viisil [38–40]. Valem 1 kirjeldab happelises keskkonnas hapniku otsest redutseerumist veeks, mida nimetatakse osalevate elektronide arvust lähtuvalt 4-elektroonseks protsessiks.



Samal ajal võib protsessist esialgu osa võtta ainult kaks elektroni, mille tagajärjel toimub 2-elektroonses protsessis redutseerub hapnik vesinikperoksiidiks (Valem 2).



Vesinikperoksiid võib kahe lisaelektroni liitmisel redutseeruda edasi veeks (Valem 3).



Sellist hapniku redutseerumist veeks läbi vesinikperoksiidi vaheühendi nimetatakse 2+2-elektroonseks protsessiks. Vesinikperoksiidi tekkimist PEMFC rakenduses üritatakse vältida, kuna see aktiivne molekul kahjustab polümeerseid membraane ning vähendab seeläbi süsteemi võimsust [39,41]. Seetõttu on eelistatud 4-elektroonne protsess, mis toimub just aktiivsetel katalüsaatormaterjalidel [40,42].

Pöörleva ketaselektroodi meetod

ORR-i uurimiseks kasutatakse pöörleva ketaselektroodi (ingl k *rotating disc electrode* – RDE) meetodit. RDE põhiliseks osaks on uuritava katalüsaatoriga kaetud ketaselektrood, mis on ühendatud rotaatori külge. Eksperimentide ajal sukeldatakse elektrod elektrolüüdi lahusesse ning pannakse kindla kiirusega pöörlema. Selle tagajärjel hakkab lahus elektroodi lähedases kihis liikuma ja see on kirjeldatav erinevate mudelitega. [40,43]

Sõltuvalt sellest, milline protsess limiteerib ORR-i kiirust, võib voolutiheduse sõltuvust elektroodi potentsiaalst tinglikult jagada kolmeks – difusioonilimeeritud, segakineetika ja laenguülekanne poolt limiteeritud alaks.

Suurtel katoodsetel elektroodi potentsiaalidel on laenguülekanne väga kiire ja sel juhul on reaktsiooni kiirust limiteerivaks etapiks hapniku difusioon. Igale elektroodi pöörlemiskiirusele vastab maksimaalne voolutihedus ehk piiriline difusioonivoolutihedus (j_d) ja kehtib piirilise difusioonivoolutiheduse ehk Levichi võrrand (Valem 4):

$$j_d = 0,62 * n * F * D_{O_2}^{\frac{2}{3}} * \vartheta^{-\frac{1}{6}} * c_{O_2} * \omega^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

kus n on reaktsioonis üleminevate elektronide arv, F on Faraday arv ($C \text{ mol}^{-1}$), D_{O_2} on hapniku difusioonikoefitsient ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ϑ on lahuse kinemaatiline viskoossus ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), c_{O_2} on hapniku kontsentratsioon lahuses (mol cm^{-3}) ja ω on elektroodi pöörlemiskiirus (rad s^{-1}). [43]

Summaarse voolutiheduse (j) võib tinglikult jagada kaheks komponendiks, difusioonist tingitud komponendiks (j_d) ja laenguülekandest tingitud komponendiks (j_k), mida iseloomustab Koutecky-Levichi (K-L) võrrand (Valem 5) [43]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0,62 \cdot n \cdot F \cdot D_{O_2}^{\frac{2}{3}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot C_{O_2} \cdot \omega^{\frac{1}{2}}}. \quad (5)$$

K-L võrrandi alusel koostatud lineaarse $\frac{1}{j}$ ja $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ sõltuvuse tõusust on võimalik välja arvutada reaktsioonis üleminevate elektronide arvu ja vabaliikmest leida j_k väärtus. Kasutades erinevatel potentsiaalidel leitud j_k väärtusi saab koostada elektroodi potentsiaali (E) ja $\log j_k$ ehk Tafeli sõltuvused. Nende sõltuvuste lineaarse osa tõusu väärtusega on võimalik kirjeldada reaktsiooni mehhanismi ja kineetikat. Mida suurem on tõusu väärtus, seda kiiremini väheneb elektroodi potentsiaali väärtus voolutiheduse suurenemisel. On välja pakutud, et tõusu väärtuse 60 mV dec⁻¹ korral toimub hapniku adsorptsioon Temkini isothermi järgi ning tõusu väärtuse 120 mV dec⁻¹ korral Langmuiri isothermi järgi. [40,43,44]

Tsükliline voltamperomeetria

Katalüsaatormaterjalidel toimuvat ORR-i uuritakse ka tsüklilise voltamperomeetria (ingl k *cyclic voltammetry* – CV) meetodiga. Tsüklilised voltamperogrammid mõõdetakse seisval elektroodil erinevatel elektroodi potentsiaali laotuskiirustel. Kui uuritavaks analüüdiks on hapnik, siis teatud elektroodi potentsiaalil hakkab hapnik redutseeruma ning mõõdetav voolutugevus suureneb elektronide liikumise tõttu. Potentsiaali edasisel laotusel hapniku hulk elektroodi lähedases kihis järk-järgult väheneb ning sellega seoses väheneb ka voolutugevus. Saadud kõverat nimetatakse voltamperogrammiks ning potentsiaali katoodlaotusel kujuneb välja redoksreaktsioonile iseloomulik piik, mille voolutugevuse maksimaalse väärtuse asukohale vastavat potentsiaali tähistatakse suurusega E_p . [43,45]

Mitteväärismetallidel põhinevad katalüsaatorid

Kommertsiaalsete platinakatalüsaatorite asendamiseks on välja pakutud mitmeid erinevat tüüpi alternatiivseid katalüsaatormaterjale [46]. Seni on nendest kommertsiaalseteks rakendusteks piisavalt kõrge ORR-i aktiivsuse saavutanud vaid M-N/C tüüpi katalüsaatorid, mis koosnevad mitteväärismetallist, lämmastikust ja süsinikust [7–9,18,19]. Mitteväärismetallina kasutatakse M-N/C tüüpi katalüsaatorites peamiselt rauda ja/või koobaltit [30].

Aktiivseid M-N/C tüüpi katalüsaatormaterjale sünteesitakse kasutades väga erinevaid meetodeid. Vajalikke elemente sisaldavate lähteainete valik on väga lai [47]. Kõige enamlevinum on lähteainetena kasutada metalli soola ja lämmastikku sisaldavat ligandi, mis kokkusegamisel moodustavad M-N kompleksühendi [48]. Sellisel juhul kasutatakse süsiniku allikana erinevaid süsinikmaterjale – nii kommersiaalseid süsinikpulbreid (Vulcan[®] XC-72, Ketjenblack[®], Black Pearls[®] 2000) kui ka spetsiaalselt sünteesitud materjale [49–51]. Alusmaterjalina on võimalik kasutada isegi taimedest või muudest orgaanilistest ainetest, näiteks pilliroost, asfaltist või sahhariniinist, valmistatud süsinikke [11,13,52]. Lämmastikuallikana on edukalt kasutatud erinevaid lämmastikku sisaldavaid orgaanilisi ühendeid [21,22,53–55]. Lisaks lähteainete valikule võib katalüsaatori ORR-i aktiivsust mõjutada nii metalli kogus materjalis [21,23,56–60] kui ka metalli ja N-ligandi moolsuhe [22,54].

Viimaste aastate jooksul on üha rohkem hakatud M-N/C tüüpi katalüsaatoreid dopeerima teise heteroaatomi, näiteks väävli, fosfori või booriga [14,52,61,62]. Lämmastiku teise heteroaatomiga kaasdopeerimine muudab materjali elektroonseid omadusi, mis omakorda mõjutab katalüsaatori elektrokeemilist käitumist [63,64]. Sahraie et al. uurisid põhjalikult erinevate heteroaatomite mõju katalüsaatorite ORR-i aktiivsusele. Nende töös parandas katalüsaatori ORR-i aktiivsust lämmastiku kaasdopeerimine väävliga. Veel järeldati, et lisaks heteroaatomi valikule on tähtis ka heteroaatomi asukoht materjali struktuuris lämmastiku suhtes [61].

M-N/C tüüpi katalüsaatorite sünteesi esimeseks etapiks on lähteainete kokkusegamine, milleks on palju erinevaid meetodeid. Lahusefaasis lähteainete segamisel kasutatakse erinevaid lahusteid, näiteks vett [22], etanooli [58,65], isopropanooli [66], dimetüülformamiidi [9] ja atsetooni [67]. Samas ei ole uuritud, kuidas mõjutab lähteainete lahustuvus kasutatavas lahustis katalüsaatori elektrokeemilist aktiivsust. Näiteks levinud ja antud töös kasutatud lämmastikuallikas 2,2'-bipüridiin lahustub etanoolis tunduvalt paremini kui vees [68]. Veel võib lähteainete kokkusegamiseks kasutada planetaarset kuulveskit ehk kuivmeetodit [49,69]. Osadel juhtudel kasutatakse veskit lahusefaasis kokkusegatud lähteainete kuivatatud segu peenestamiseks enne pürolüüsietappi [70]. Kuna kuivjahvatamise korral ei pea kasutama lisakemikaale ning pole vajalik lähteainete suspensiooni täiendav kuivatamine enne pürolüüsietappi, siis on see meetod masstootmise eesmärgist lähtuvalt kõige huvipakkuvam.

Lähteainete kokkusegamisele järgneb reeglina kõrgtemperatuurne pürolüüs, mille tagajärjel moodustub ühtne katalüsaatori struktuur. Pürolüüsi teostatakse erinevatel temperatuuridel kasutades erinevaid gaasikeskkondi. Mitmed uuringud on näidanud, et pürolüüsi temperatuuri optimeerimisega on võimalik tõsta M-N/C katalüsaatormaterjali aktiivsust [65,71,72]. Teostades pürolüüsi inertgaasi keskkonna asemel NH_3 keskkonnas on võimalik ORR-i aktiivsust veelgi tõsta [19,56,67,70,73,74]. Näiteks Zitolo et al. näitasid, et NH_3 -ga pürolüüsimine tekitab katalüsaatorisse aluselisi lämmastikurühmasid, mis tõstsid oluliselt materjali aktiivsust [70]. Samas on NH_3 keskkonnas sünteesitud katalüsaatorid märgatavalt vähem stabiilsemad kui katalüsaatorid, mis on pürolüüsitud inertgaasi keskkonnas [70,75]. Kahjuks puuduvad kirjanduses andmed, kuidas mõjutab katalüsaatori ORR-i aktiivsust ja stabiilsust pürolüüsimine erinevas inertgaasi keskkonnas ehk võrdlus argooni ja märksa odavama lämmastiku kasutamise vahel.

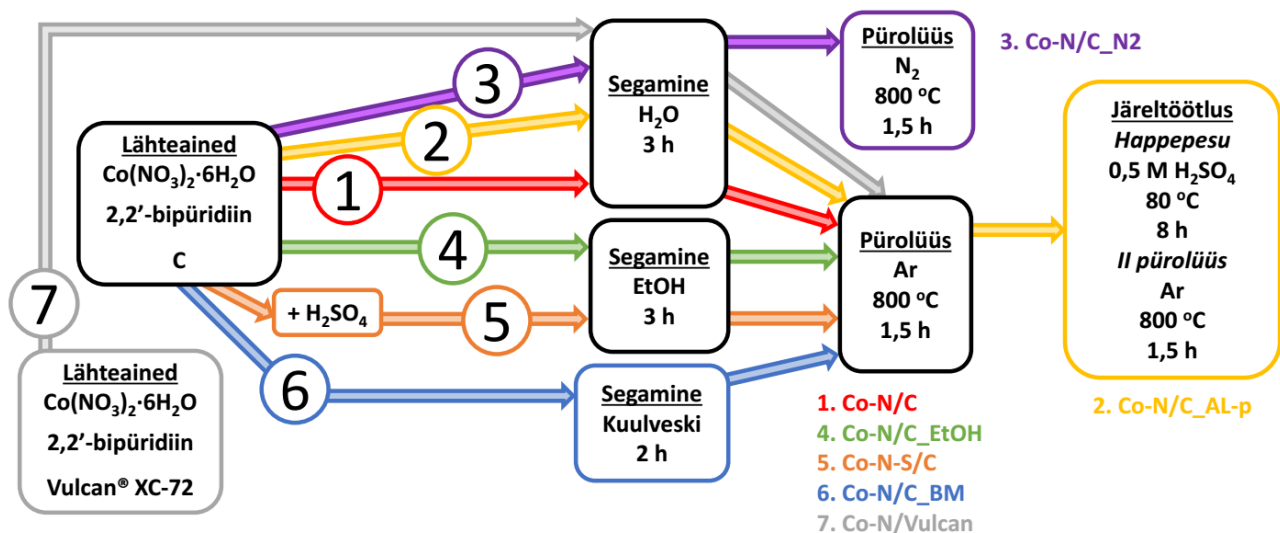
Paljud töögrupid kasutavad oma sünteesimeetodites katalüsaatormaterjalide järeltöötlust, mis hõlmab endas pürolüüsitud katalüsaatori töötlemist kuumas happes ning teistkordset pürolüüsi [18,21,67,76]. Happes töötlemine eemaldab katalüsaatorist mitteaktiivsed metalliosakesed, kuid võib samal ajal kahjustada katalüsaatori aktiivtsentreid. Happepesule järgnev teistkordne pürolüüs eemaldab erinevad hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad ja tõstab seeläbi katalüsaatori aktiivsust [21,77–79]. Kuna järeltöötlus eemaldab materjalist suurema osa ebastabiilsetest metalliühenditest, siis parandab see protseduur ka katalüsaatori pikaajalist stabiilsust [80]. Mõlema protsessi täpsed tingimused (sh kasutatavad happed ja gaasid) võivad omakorda mõjutada katalüsaatormaterjali elektrokeemilist aktiivsust [81].

Eksperimentaalne osa

M-N/C tüüpi katalüsaatormaterjalide süntees

Käesolevas töös uuritavate M-N/C tüüpi katalüsaatorite valmistamiseks kasutati süsinikalusmaterjalina ränikarbiidist sünteesitud süsinikku [82]. Süsiniku sünteesiks asetati ränikarbiidi pulber (SiC, 98,5%, 320 grit, Alfa Aesar) kvartslaevukesse, mis paigutati toruahju. Seejärel eemaldati kõrgtemperatuurse kloreerimisega (1100 °C, Cl₂, AGA, 99,99%, gaasivoolukiirus 100 ml min⁻¹) pulbrist räni. Edasi aktiveeriti allesjäänud süsinikpulbrit 950 °C juures 6 h süsihappegaasiga (CO₂, AGA, 99,99%, 50 ml min⁻¹), et suurendada materjali poorsust. Tulemuseks oli süsinikalusmaterjal, mis kannab antud töös nimetust C.

Töös kasutati aktiivsete M-N/C tüüpi katalüsaatorite valmistamiseks varasemalt väljatöötatud sünteesieeskirja [22,54,83], mis hõlmab endas kahte peamist etappi – lähteainete lahustamist ja kokkusegamist ning seejärel segu kõrgtemperatuurstet pürolüüsi. Muutes antud eeskirjas sünteesitingimusi sünteesiti seitse katalüsaatormaterjali (Joonis 2).



Joonis 2. Katalüsaatormaterjalide sünteesi kirjeldusskeem.

- Esimese katalüsaatori sünteesiks lahustati koobaltit (Co(NO₃)₂·6H₂O, ≥99,0%, Sigma-Aldrich) ja lämmastikku (2,2'-bipyridine, ReagentPlus®, ≥99%, Sigma-Aldrich) sisaldavad lähteained Milli-Q⁺ (eritakistuse väärtus 18,2 MΩ cm) vees. Seejärel lisati süsinikalusmaterjal C ja segu segati vahelduvalt magnetsegajal ning ultrahelivannis kokku 3 h. Saadud suspensioon kuivatati rotaatoraurusti abil. Kuiv pulber pandi kvartslaevukesse toruahju ning pürolüüsi 800 °C juures

argoonivoolus (Ar, AGA, 99,999%, 200 ml min⁻¹) 1,5 h. Saadud katalüsaatormaterjali tähistatakse edaspidi töös nimetusega **Co-N/C** (Joonisel 2 samm 1).

- Järgmise katalüsaatormaterjali valmistamiseks järeltöödeldi eelnevalt sünteesitud katalüsaatorit Co-N/C. Järeltöötamise esimese etapina töödeldi katalüsaatorit 0,5 M väävelhappes 80 °C juures 8 h. Pärast protseduuri loputati materjali Milli-Q⁺ veega kuni saavutati neutraalne pH. Kuivatatud pulber pürolüüsisiti argoonikeskkonnas 800 °C juures 1,5 h ja saadi katalüsaator **Co-N/C_AL-p** (Joonisel 2 samm 2).
- Kolmas katalüsaator nimetusega **Co-N/C_N2** sünteesiti analoogselt esimesega, kuid pürolüüsimisel kasutati argooni asemel lämmastikku (99,999%, AGA, 200 ml min⁻¹) (Joonisel 2 samm 3).
- Järgmise katalüsaatori, **Co-N/C_EtOH**, puhul lahustati lähteained Milli-Q⁺ vee asemel etanoolis (≥95,0%, Sigma-Aldrich), (Joonisel 2 samm 4).
- Katalüsaatori **Co-N-S/C** valmistamisel segati lähteained kokku etanoolis, millele oli lisatud 18 µl väävelhapet (95,0-97,0%, ACS reagent, Sigma-Aldrich) (Joonisel 2 samm 5).
- Kuuenda katalüsaatori puhul asendati senini kasutusel olnud lahusepõhine segamismeetod kuiva mehhaanilise jahvatamisega. Kõik lähteained asetati viie tsirkooniumist kuuliga (20 mm diameeter) planetaarsesse kuulveskisse (FRITSCH Pulverisette 6) ning töödeldi 2 h 300 pööret minutis (p min⁻¹) juures. Saadud pulber pürolüüsisiti argoonikeskkonnas (800 °C, 1,5 h). Antud katalüsaatorit tähistatakse edaspidi töös **Co-N/C_BM** (Joonisel 2 samm 6).
- Viimane katalüsaatormaterjal nimetusega **Co-N/Vulcan** sünteesiti esimese katalüsaatoriga (Co-N/C) samadel tingimustel, kuid süsinikalusmaterjalina kasutati kommertsiaalset süsinikpulbrit Vulcan[®] XC-72 (Fuel Cell Earth) (Joonisel 2 samm 7).

Kõikide sünteesitud katalüsaatorite puhul oli koobalti nominaalne sisaldus 5 massiprotsenti (wt.%) ning lämmastikühendi ja koobaltiooni moolsuhe 2:1. Katalüsaatormaterjalide sünteesi saagis oli ligikaudu 70%.

Käesolevas töös sünteesitud katalüsaatoreid võrreldi Co'-N/C' materjaliga, kus lähteainetena kasutati heksamiinkoobalt(III)kloriidi, 2,2'-bipüridiini ja 3 h järelaktiveeritud ränikarbiidist sünteesitud süsinikku [83].

Elektrokeemilised mõõtmised

Kolmeelektroodne mõõteseade

Elektrokeemiliste mõõtmiste jaoks valmistati uuritavast katalüsaatormaterjalist nn tint. Katalüsaatori pulbrile (~5 mg) lisati isopropanooli (99,0%, Sigma-Aldrich), Milli-Q⁺ vett ja sideaine Nafion[®] (~5% lahus, Sigma-Aldrich, Aldrich Chemistry) lahust. Seejärel segati suspensiooni homogeensuse saavutamiseks 1 h jääga jahutatud ultrahelivannis. Valmistatud katalüsaatori tint tilgutati kuivale eelnevalt alumiiniumipastaga poleeritud klaassüsinikelektroodile (pindala 0,196 cm²) ning jäeti kuivama. Summaarne katvustihedus elektroodidel oli 1,0±0,1 mg cm⁻² ning Nafion[®]-i sisaldus 20%. Iga katalüsaatormaterjali korral kaeti ja mõõdeti vähemalt 4 elektroodi, et veenduda katsetulemuste reprodutseeritavuses.

Kolmeelektroodsed mõõtmised teostati viieharulises katserakus. Tööelektroodina kasutati uuritava katalüsaatoriga kaetud klaassüsinikelektroodi, võrdluselektroodina küllastatud kalomelelektroodi (SCE, REF421, Radiometer analytical) ja abielektroodina klaassüsinikust varrast. Sünteesitud materjale uuriti RDE ja CV meetoditega 0,1 M HClO₄ lahuses (valmistatud 67-72% HClO₄-st, Sigma-Aldrich, Fluka Analytical) potentsiaalivahemikus -0,25 kuni 0,90 V vs SCE. RDE meetodi korral rakendati elektroodi pöörlemiskiiruseid vahemikus 500 kuni 3000 p min⁻¹ elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s⁻¹. CV korral mõõdeti voltamperogrammid potentsiaali laotuskiirustel 5 kuni 200 mV s⁻¹ seisval elektroodil. Mõlemal juhul teostati mõõtmised nii argooniga (99,9999%, Linde AGA) kui ka hapnikuga (99,999%, Linde AGA) küllastatud elektrolüüdilahuses. Lisaks määrati elektrokeemilise impedantsspektroskoopiaga (EIS) lahusekihi takistus (keskmine väärtus 23±2 Ω), millega korrigeeriti mõõdetud voolutiheduse väärtuseid oomilise pingelanguse suhtes.

Kütuseelemendi testraku katse

Kütuseelemendi katseteks valmistati nn asümmeetriline MEA. Uuritav katoodi katalüsaatormaterjal segati isopropanooli, Milli-Q⁺ vee ja Nafion[®] lahusega. Valminud tinti töödeldi kõigepealt 0,5 h ultrahelivannis ning seejärel 8 h magnetsegajal. Vahetult enne tindi sisestamist ultraheli-pihustuskatmise seadmesse (Sono-Tek ExactaCoat) töödeldi katalüsaatori tinti ultrahelisonniga. Pihustusseadme kuumale (80 °C) alusele asetati Nafion[®] 115 membraan, mille katoodpool kaeti uuritava katalüsaatormaterjali tindiga. Membraani teisele poole ehk anoodkatalüsaatoriks kasutati analoogselt valmistatud 60 wt.% Pt/Vulcan (Fuel Cells ETC) tinti.

5 cm^2 pindalaga elektrootide katvustihedused olid katood- ja anoodpoolel vastavalt $1,0\pm0,1\text{ mg cm}^{-2}$ ja $0,5\pm0,1\text{ mg cm}^{-2}$. Nafioni sisaldus oli kõikides elektrootides 25%. [84]

Eksperimendiks asetati eelnevalt ettevalmistatud MEA testrakku. Ühikrakk suleti ühtlase jõumomendiga poltide abil ja ühendati potentsiostaadi/galvanostaadiga (PGSTAT302N, FRA32M, Autolab) ning võimendiga (PGSTAT302N, FRA32M, Autolab). Mõõtmiste ajal juhiti katoodruumist läbi niisutatud (suhteline niiskus 100%) hapnikku ja anoodiruumist niisutatud (suhteline niiskus 100%) vesinikku. Gaaside voolukiirus oli 200 ml min^{-1} ja rakendati täiendavat rõhku 100 kPa. Ühikrakku hoiti pidevalt $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures. Elektrokeemilises eksperimendis rakendati ühikrakule 120 min vältel avatud ahela potentsiaali, mille stabiliseerunud väärtus fikseeriti kõikide uuritavate süsteemide puhul. Polarisatsioonikõverate mõõtmiseks suurendati voolutugevust 0,2 A intervalliga ning registreeriti potentsiaali väärtused eraldades igale andmepunktile 60 s kogumisaega. Saadud andmetest arvutati võimsustihedused. Seejärel määrati EIS abil elektrolüüdi takistuse väärtus, millega korrigeeriti mõõdetud polarisatsioonikõveraid.

Füüsikalised analüüsimeetodid

- Madalatemperatuurine N_2 -sorptsioonanalüüs on meetod, mida kasutatakse suure poorsusega süsinikmaterjalide eripindade, pooride ruumala ja poorijaotuse määramiseks [85]. Antud meetodi puhul viiakse uuritav materjal lämmastiku keemistemperatuurile ($-195,79\text{ }^{\circ}\text{C}$) ning seejärel lisatakse süsteemi järk-järgult kindel hulk gaasilist lämmastikku. Samal ajal registreeritakse uuritavat materjali sisaldava suletud anuma sees olev suhteline rõhk. Mõõdetud adsorptsiooniisotermist on võimalik Brunauer-Emmett-Teller (BET) teooria abil välja arvutada uuritava materjali eripind (S_{BET}) [85]. Lisaks on võimalik mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria abil leida materjalide poorijaotust [85]. Käesolevas töös kuumutati ja vakumeeriti uuritavaid materjale enne mõõtmisi $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures kuni materjale sisaldavas anumal saavutati rõhk 0,1 mbar. Seejärel teostati mõõtmised ASAP 2020 (Micromeritics) seadmega.
- Skaneeriva elektronmikroskoopiaga (SEM) on võimalik fokuseeritud elektronkiirega uuritava materjali pinda skaneerides registreerida sellest visuaalne kujutis. Elektronkiir interakteerub materjali pinnakihtides olevate aatomitega ning tekivad sekundaar-, tagasihajunud või peegeldunud elektronid, mida kõiki on võimalik erinevate detektoritega registreerida. Interaktsiooni tulemusena tekkinud elektronide hulk sõltub uuritava materjali omadustest ja morfoloogiast. Peale eelnevalt mainitud elektronide vabaneb materjali kiiritamisel ka röntgenkiiri,

mille energiad on iseloomulikud erinevatele elementidele. Taolisi röntgenkiiri uuritakse energiadispersiivse röntgenspektroskoopiaga (EDS) ning tulemiks on materjali elementkoostis. Antud töös sünteesitud katalüsaatormaterjale analüüsiti vaskalustel kõrglahutus-skaneeriva elektronmikroskoobiga (Zeiss Merlin), mis oli varustatud EDS süsteemiga (Bruker EDX-XFlash®). Proovide pinnamorfoloogia uurimiseks rakendati tööpinget 2 kV ning SEM-EDS analüüsiks pinget 7 kV.

- Induktiivsidestatud plasma mass-spektromeetria (ingl k *inductively coupled plasma mass spectrometry* – ICP-MS) on elementanalüüsi meetod, kus uuritavad proovid ioniseeritakse induktiivsidestatud plasma abil ning tekkinud ioonid eraldatakse nende massi ja laengu suhte järgi mass-spektromeetriga. Käesolevas töös lahustati uuritavad materjalid kuumas kuningvee lahuses (3:1 HCl:HNO₃, CarlRoth ROTIPURAN Supra acids) ning seejärel sisestati spektromeetrisse (Agilent 8800 ICP Triple Quad).
- Sünteesitud materjalide elementkoostist analüüsiti ka röntgenfotoelektronspektroskoopiaga (ingl k *X-ray photoelectron spectroscopy* – XPS), mille puhul uuritakse materjali röntgenkiirtega kiiritamise tagajärjel tekkivate fotoelektronide energiat ja hulka. Saadud mõõtetulemuste põhjal on võimalik määrata materjalis leiduvaid elemente, nende hulka ja lisaks teha kindlaks keemiliste sidemete tüüp. Proovialused (Si(100) monokristall) kaeti uuritava katalüsaatormaterjaliga ning sisestati elektronide energia analüsaatori (SCIENTA SES 100) ja mitte-monokromaatses kaksikanoodröntgentoruga (Thermo XR3E2) varustatud mõõteseadmesse. Katsetulemusi analüüsiti CasaXPS tarkvaraga [86].

Tulemused ja arutelu

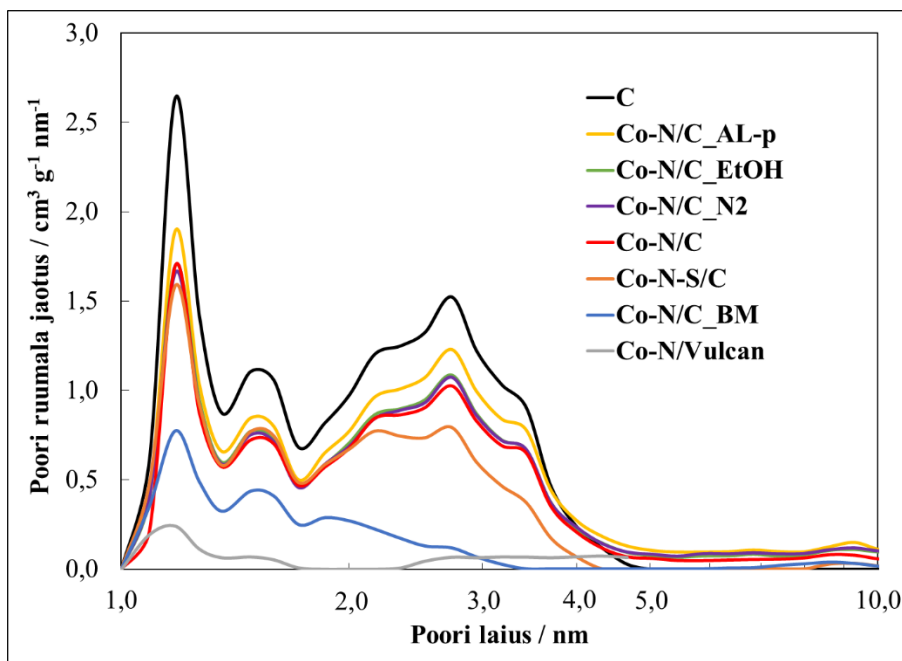
Katalüsaatormaterjalide füüsikaline karakteriseerimine

Madalatemperatuurse N_2 -sorptsioonanalüüsi tulemustest ilmneb, et nii kasutatud süsinikalusmaterjal kui ka kõik sünteesitud katalüsaatorid on väga suure eripinnaga ja väga poorsed süsteemid. Süsinikalusmaterjali modifitseerimine koobalti ja lämmastikuga vähendab eripinda (Tabel 1) sõltumata kasutatud sünteesitingimustest. Kui pea kõikide karbiidsest süsinikust sünteesitud materjalide korral on S_{BET} väärtus $\sim 1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, siis planetaarse kuulveskiga kokku segatud katalüsaatori Co-N/C_BM korral on eripind oluliselt väiksem ($\sim 900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Tabel 1. Sünteesitud katalüsaatormaterjalide füüsikaline karakteriseerimine.

Katalüsaator	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Elementkoostis (wt.%)						
		SEM-EDS						ICP-MS
		C	O	N	Co	S	Si	Co
Co-N/C	1379	89	5,4	3,4	2,4	-	0,30	3,8
Co-N/C_AL-p	1416	90	5,2	3,1	0,8	-	0,65	1,3
Co-N/C_N2	1478	89	5,5	3,0	2,4	-	0,28	4,2
Co-N/C_EtOH	1489	88	5,8	3,0	2,6	-	0,26	4,7
Co-N-S/C	1489	88	5,6	2,9	2,6	0,19	0,38	4,7
Co-N/C_BM	894	89	4,9	3,2	2,8	-	0,28	5,1
Co-N/Vulcan	173	91	3,5	2,0	2,9	0,40	0,15	5,5
Co'-N/C' [83]	988	87	6,6	3,8	5,8	-	0,45	5,8

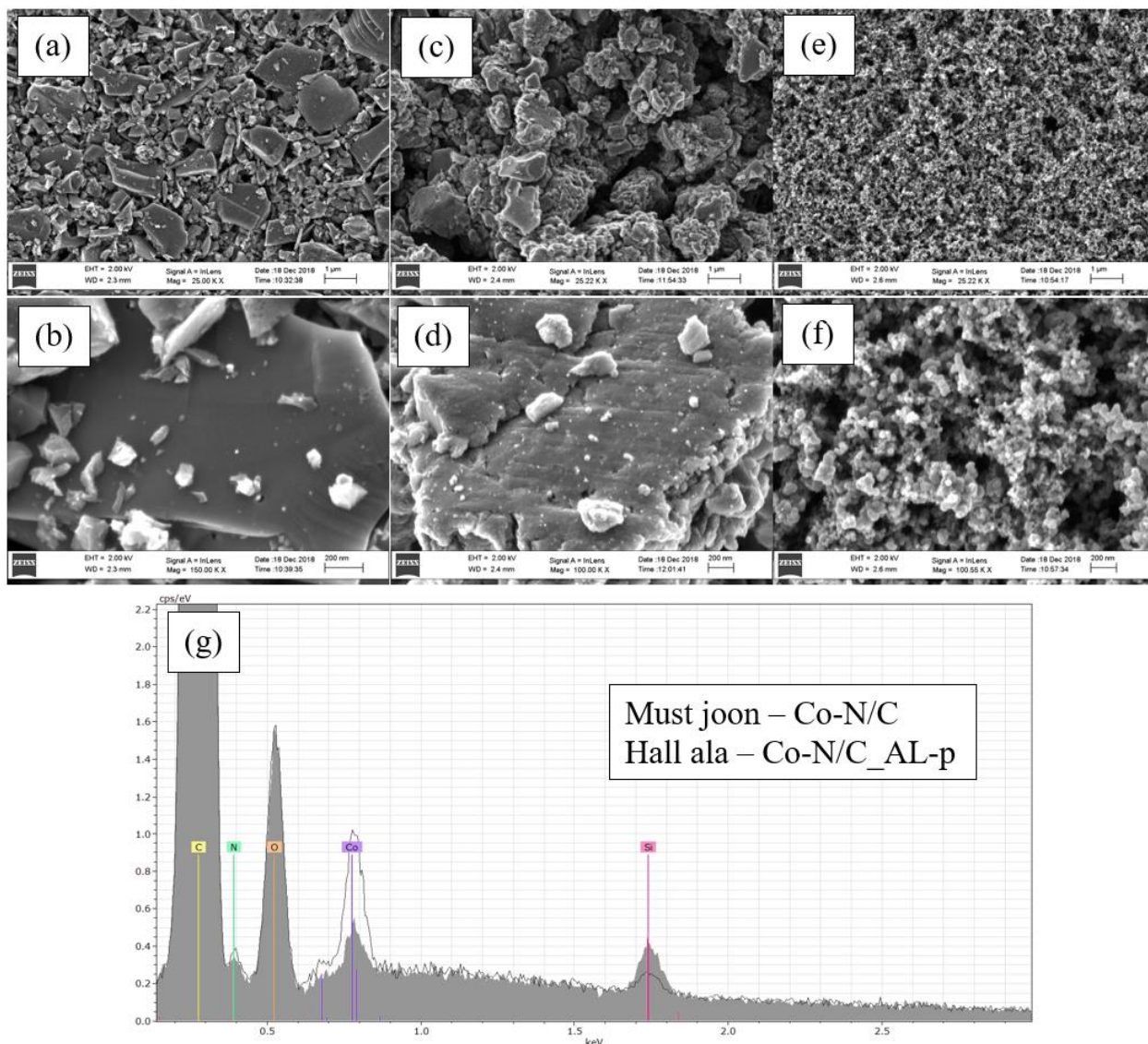
Kõik uuritud süsteemid on mikro- ja mesoporsed (Joonis 3), sisaldades peamiselt poore mõõtmetes 1 kuni 5 nm. Samuti on näha, et koobalti ja lämmastiku lisamine vähendab pea kõikides suuruses pooride hulka ühtlaselt sõltumata sünteesitingimustest. Erandiks on katalüsaator Co-N/C_BM, mille puhul väheneb oluliselt rohkem just mesopooride hulk. Sellest võib järeldada, et planetaarse kuulveskiga lähteainete jahvatamine muudab teatud määral süsinikalusmaterjali struktuuri või surub efektiivsemalt koobalti- ja lämmastikühendeid pooridesse. Seega mõjutab materjali poorsusomadusi kõige rohkem sünteesieeskirjas lahusepõhise segamisetapi asendamine mehaanilise jahvatamisega planetaarses kuulveskis. Taolist pooride täitumist on täheldanud ka teised töögrupid, kes uurivad sarnaseid karbiididest sünteesitud süsinikest valmistatud katalüsaatormaterjale [87].



Joonis 3. Katalüsaatormaterjalide poorijaotus.

Katalüsaator Co-N/Vulcan on võrreldes karbiidsest süsinikust valmistatud katalüsaatoritega oluliselt madalama eripinnaga (Tabel 1) ning märgatavalt vähem mikro- ja mesopoorsem (Joonis 3). Madal eripind ja väike poorsus on ka alusmaterjalina kasutatud Vulcan® XC-72-l ($240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [88].

Joonisel 4a toodud SEM pildilt on näha, et katalüsaatormaterjal Co-N/C koosneb erineva suurusega süsiniku osakestest ja kogu struktuur on võrdlemisi mittehomoogeenne. Suuremad osakesed on omakorda kaetud nii väiksemate süsinike osakestega kui ka eredale nanoskaalas metalliliste osakestega (Joonis 4b). Katalüsaatorite pürolüüsimine N_2 keskkonnas, lähteainete parem lahustumine etanooli keskkonnas ega väävluga kaasdopeerimine ei toonud katalüsaatori struktuuri märgatavaid muutusi. Olulisi erinevusi katalüsaatori struktuuris tõi esile lähteainete kuiv kokkusegamine planetaarses kuulveskis (Joonis 4c). Materjali erineva suurusega süsiniku osakesed on mehhaanilise töötlemise tagajärjel kokku surutud. Selle tulemusena on katalüsaatorisse tekkinud oluliselt suuremad tühimikud võrreldes lahusefaasis valmistatud katalüsaatoriga Co-N/C. Samuti on suur erinevus süsinikosakeste suurema suurendusega piltidel. Kui lahusefaasis valmistatud katalüsaatoritel olid süsiniku osakesed võrdlemisi siledad (Joonis 4b), siis katalüsaatoril Co-N/C_BM on need märgatavalt ebahühtlasemad ja krobelisemad (Joonis 4d).



Joonis 4. SEM pildid materjalidele: (a, b) Co-N/C, (c, d) Co-N/C_BM ja (e, f) Co-N/Vulcan ning (g) materjalide Co-N/C ja Co-N/C_AL-p võrdlev SEM-EDS spekter.

Kommertsiaalsest süsinikpulbrist valmistatud katalüsaatoril Co-N/Vulcan on hoopis teistsugune struktuur. Jooniselt 4e on näha, et antud materjal on oluliselt homogeensem ja koosneb palju väiksematest sfäärilistest süsinikosakestest, mida eraldavad tühimikud. Samuti ei ole suurendatud SEM pildilt võimalik nii selgelt tuvastada metalliliste osakeste olemasolu (Joonis 4f).

SEM-EDS analüüsist ilmneb, et kõik uuritud katalüsaatorid koosnevad enamjaolt neljast elemendist – C, O, N ja Co (Tabel 1). Lämmastiku sisaldus on võrreldav kõikidel karbiidsest süsinikust sünteesitud materjalidel (~3,1 wt.%). Erandiks on Co-N/Vulcan, milles lämmastiku hulk on väiksem (2,0 wt.%). Samuti on koobalti sisaldus erinevates materjalides sarnane (~2,6 wt.%). Katalüsaatori Co-N/C järeltöötlusel (happesuu ja järelpürolüüs) vähenes koobalti sisaldus

märgatavalt, mida kinnitab ka kahe materjali SEM-EDS spektri võrdlus (Joonis 4g). Järelikult eemaldas järeltöötlus katalüsaatori pinnalt suurema osa nn inaktiivsetest koobalti osakestest.

SEM-EDS meetodiga tuvastati väävelhappe lisandiga sünteesitud katalüsaatoris (Co-N-S/C) väike kogus väävlit (0,19 wt.%). Seega võib väita, et väävliga dopeerimine õnnestus. Ka Co-N/Vulcan materjalis tuvastati väävlit (0,40 wt.%), mis on suure tõenäosusega pärit alusmaterjalina kasutatud süsinikpulbrist Vulcan® XC-72. Lisaks sisaldasid uuritud materjalid väikeses koguses räni, mis on arvatavasti pärit pürolüüsi etapis kasutatud kvartslaevukesest.

Katalüsaatormaterjalide metallide sisaldust määrati ICP-MS meetodiga (Tabel 1). Tulemustest järeldub, et arvutuslik Co sisaldus (5 wt.%) katalüsaatoris on võrreldav ICP-MS meetodil määratuga, mis tõestab, et süntees on kulgenud edukalt kõikide materjalide korral. Katalüsaatori Co-N/C_AL-p puhul on koobalti sisaldus oluliselt väiksem (1,3 wt.%), mis tõendab veelkord lisaks SEM-EDS analüüsile, et rakendatud järeltöötlus oli nn inaktiivse koobalti eemaldamise seisukohast edukas. Planetaarses kuulveskis valmistatud katalüsaatorist leiti lisaks veel väike kogus tsirkooniumi (0,2 wt.%), mis on pärit jahvatamisel kasutatud tsirkooniumoksiidi kuulidest.

Kõikide uuritud Co-N/C katalüsaatorite korral mõõdeti XPS üldspektrid, kus on näha nii C1s piik (~285 eV), O1 piik (~532 eV) kui ka N1s piik (~400 eV). Co2p piik seoseenergia ~780 eV juures on vaevumärgatav, mis teeb koobalti sisalduse määramise keerukaks. Elementide sisaldused materjalides on toodud tabelis 2. Lämmastiku sisaldus ränikarbiidsest süsinikust sünteesitud katalüsaatorites on vahemikus 1,9 kuni 2,6 aatomprotsenti (at.%). Co-N/Vulcan sisaldab pisut vähem lämmastikku, mis on kooskõlas ka SEM-EDS analüüsi tulemustega.

Tabel 2. Katalüsaatormaterjalide XPS analüüsi tulemused.

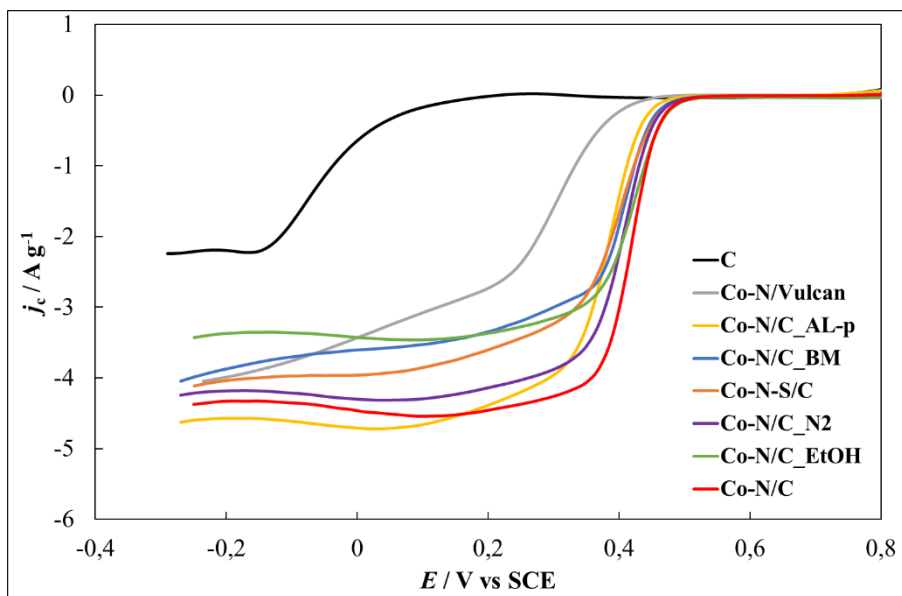
Katalüsaator	C (at.%)	Co (at.%)	O (at.%)	N (at.%)	Lämmastiku vorm (%)				
					Püridiinne	Co-N _x	Pürroolne	Grafiitne	N-O liik
Co-N/C	89	0,2	8,4	2,2	19	22	29	20	7
Co-N/C_AL-p	94	0,05	4,1	2,2	18	29	31	16	5
Co-N/C_N2	92	0,1	5,6	1,9	22	33	30	11	4
Co-N/C_EtOH	92	0,1	5,5	2,6	19	25	26	25	5
Co-N-S/C	93	0,2	4,0	2,4	15	34	35	12	5
Co-N/C_BM	88	0,02	9,5	2,4	23	30	30	12	6
Co-N/Vulcan	85	0,3	13,2	1,7	13	28	41	16	1
Co'-N/C' [83]	94	0,5	5,5	1,4	36	26	27	6	6

Täpsemalt uuriti lämmastiku N1s piirkonna spektrit, mille summaarne piik lahutati lämmastiku erinevateks vormideks [60,81,89,90]. Tulemuseks oli viis iseloomulikku komponenti – püridiinne N, Co-N_x osa, pürroolne N, grafiitne N ja N-O osa vastavate seoseenergiatega 397,9 eV, 399,1 eV, 400,7 eV, 402,6 eV ja 404,7 eV. Lämmastiku protsentuaalsetest osakaaludest (Tabel 2) võib järeldada, et üheski uuritud proovis ei ole selgelt domineerivat lämmastiku vormi.

Elektrokeemilised mõõtmised

Hapniku redutseerumine katalüsaatormaterjalidel

Sünteesitud katalüsaatormaterjalide ORR-i aktiivsust uuriti RDE meetodiga erinevatel pöörlemiskiirustel 0,1 M HClO₄ lahuses potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s⁻¹. Joonisel 5 on toodud erinevate katalüsaatormaterjalide ORR-i aktiivsuse võrdlus elektroodi pöörlemiskiirusel 1500 p min⁻¹. Esitatud voolutiheduse väärtused on korrigeeritud foonivoolu väärtuste ja oomilise pingelangusega.



Joonis 5. Katalüsaatormaterjalide hapniku redutseerumise kõverad normaliseerituna katvustiheduse suhtes 1500 p min⁻¹ juures.

Tulemustest järeldub, et karbiidsest süsinikust sünteesitud materjalid käituvad väga sarnaselt ja on ORR-i suhtes aktiivsed, mida näitab kõrge lainealguspotentsiaali (E_{onset}) väärtus ehk elektroodi potentsiaali väärtus, mille korral mõõdetud voolutihedus on $-0,1 \text{ A g}^{-1}$ (Tabel 3). Süsinikalusmaterjali enda E_{onset} väärtus on 360 mV negatiivsem. Kõigi karbiidsest süsinikust sünteesitud materjalide E_{onset} väärtuste erinevus jääb 30 mV piiresse. Katalüsaatoritel on ka suhteliselt sarnased poollainepotentsiaalide ($E_{1/2}$) väärtused, mis erinevad üksteisest maksimaalselt 40 mV (Tabel 3). Kõige aktiivsemateks katalüsaatoriteks osutusid Co-N/C ja Co-N/C_EtOH võrdsete E_{onset} ja $E_{1/2}$ väärtustega, millest võib järeldada, et lämmastiku lähteaine lahustuvus sünteesisegus ei ole uuritavate materjalide korral aktiivsust piirav faktor.

Tabel 3. Katalüsaatormaterjalide lainealguspotentsiaali (E_{onset}), poollainepotentsiaali ($E_{1/2}$), reaktsioonis üleminevate elektronide arvu ($n_{\text{K-L}}$), Tafeli tõusu ja piigi potentsiaali (E_p) väärtused.

Katalüsaator	E_{onset} (V vs SCE)	$E_{1/2}$ (V vs SCE)	$n_{\text{K-L}}$	Tafeli tõusu väärtus (mV dec ⁻¹)	E_p (V vs SCE)
Co-N/C	0,49±0,01	0,42±0,01	3,4±0,3	52±5	0,41±0,01
Co-N/C_AL-p	0,46±0,01	0,38±0,01	3,2±0,3	68±5	0,39±0,01
Co-N/C_N2	0,48±0,01	0,40±0,01	3,0±0,3	60±5	0,41±0,01
Co-N/C_EtOH	0,49±0,01	0,42±0,01	3,3±0,3	64±5	0,41±0,01
Co-N-S/C	0,48±0,01	0,39±0,01	2,9±0,3	73±5	0,41±0,01
Co-N/C_BM	0,47±0,01	0,40±0,01	2,9±0,3	64±5	0,41±0,01
Co-N/Vulcan	0,43±0,01	0,29±0,01	2,9±0,3	81±5	0,33±0,01
Co'-N/C' [83]	0,48±0,01	0,39±0,01	3,1±0,3	62±5	0,41±0,01

Veidi madalam aktiivsus on katalüsaatoritel Co-N/C_N2 ja Co-N-S/C. Kuigi kirjandusest on leitud, et teise heteroaatomi, väävli, lisamine katalüsaatorisse suurendab materjali ORR-i aktiivsust [12,14,52,61], siis antud juhul seda väita ei saa. See võib olla tingitud väävli vähesest sisaldusest (0,19 wt.%) katalüsaatoris, kuna Sahraie et al. saavutasid N-S koostoime oluliselt kõrgema väävli ja lämmastiku omavahelise suhtarvu korral [61].

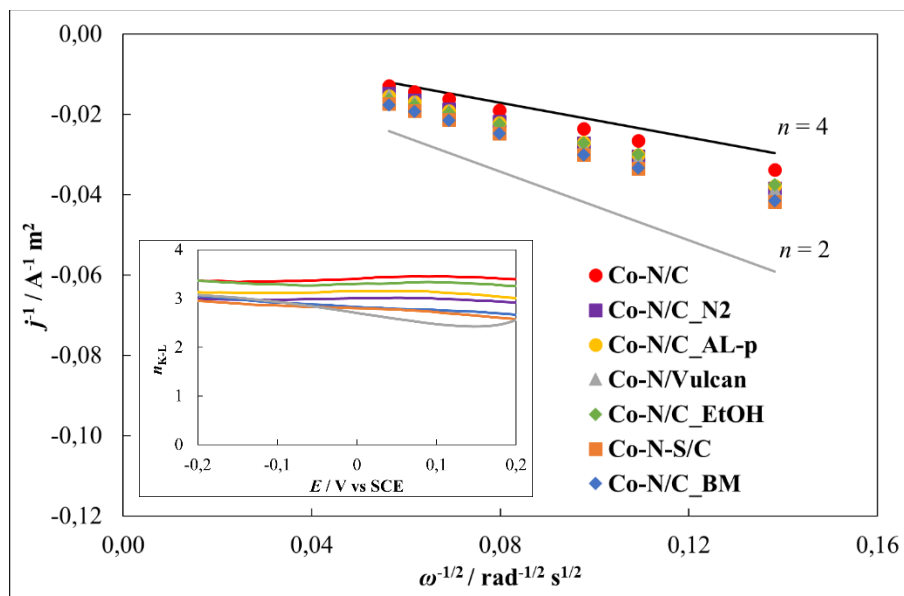
Katalüsaator Co-N/C_BM osutus veidi vähem aktiivseks ORR-i suhtes võrreldes lahusefaasis sünteesitud katalüsaatoritega (ΔE_{onset} ja $\Delta E_{1/2} \sim 20$ mV). Platinat sisaldavate katalüsaatorite korral on täheldatud, et mesopooride suur hulk parandab katalüsaatorite ORR-i aktiivsust [91]. Kuigi N₂ sorptsiooni tulemuste põhjal on Co-N/C_BM materjalil oluliselt väiksem eripind ja märgatavalt vähem mesopore võrreldes lahuses kokkusegatud katalüsaatoritega (Joonis 2), siis ORR-i aktiivsused segakineetika alas on täiesti võrreldavad. Sarnasele järeldusele jõudis ka Zhao et al. [92].

Ränikarbiidsest süsinikust sünteesitud katalüsaatoritest on kõige madalama aktiivsusega Co-N/C_AL-p, millel on vastavalt 30 mV ja 40 mV madalamad E_{onset} ja $E_{1/2}$ väärtused kui esialgsel materjalil Co-N/C. Kuigi kirjanduses on viidatud järeltöötuse positiivset efekti ORR-i aktiivsusele [21,61,79,93], siis antud töös seda ei täheldatud. Kirjanduse andmetel võib järeltöötuse läbinud katalüsaatori ORR-i aktiivsuse suurenemine olla tingitud happesuse ja teise pürolüüsi tagajärjel suurenenud eripinnast ja mesopooride hulgast [21], kuid selliseid muutuseid N₂ sorptsiooni

mõõtetulemuste põhjal antud töös ei märgatud. See võib olla tingitud asjaolust, et ränikarbiidsest süsinikust sünteesitud materjalid on juba väga kõrge eripinna ja suure poorsusega süsteemid.

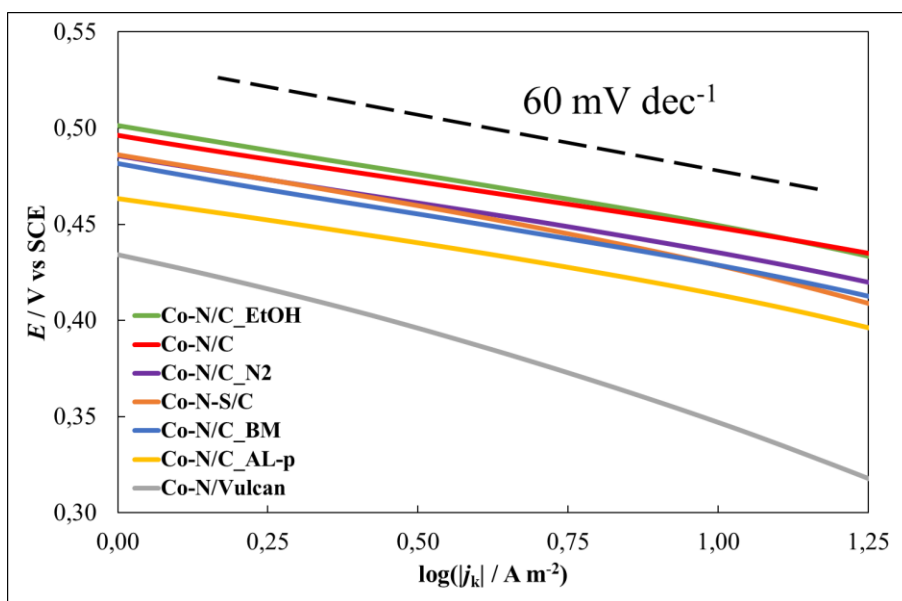
Võrreldes ränikarbiidsest süsinikust sünteesitud katalüsaatoritega oli Co-N/Vulcan materjali E_{onset} ja $E_{1/2}$ väärtused vastavalt kõigest 0,43 ja 0,29 V vs SCE. Aktiivsuse märgatav erinevus võib olla tingitud nii madalamast lämmastiku sisaldusest Co-N/Vulcan materjalis kui ka materjali struktuurilistest erinevustest (Tabel 1 ja 2, Joonis 4).

Ränikarbiidsest süsinikust valmistatud katalüsaatorite korral kujuneb välja nn difusioonlimiteeritud ala ($E < 0,2$ V vs SCE). Kõikidele katalüsaatoritele konstrueeriti K-L sõltuvused (Joonis 6). Saadud lineaarsete sõltuvuste tõusu väärtustest arvutati vastavalt K-L võrrandile (Valem 5) välja reaktsioonis üleminevate elektronide arv n_{K-L} igale elektroodi potentsiaalile vahemikus $-0,2$ kuni $0,2$ V vs SCE kasutades järgnevaid parameetreid: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $c_{O_2} = 1,26 \text{ mol m}^{-3}$, $D_{O_2} = 1,93 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ja $\vartheta = 0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [40]. Kõikide katalüsaatorite korral on kogu uuritud potentsiaalivahemikus keskmine n_{K-L} väärtus ligikaudu 3 (Tabel 3 ja Joonis 6 sisejoonis), mis viitab asjaolule, et toimub paralleelselt nii 4-elektronne hapniku redutseerumine veeks kui ka osaline redutseerumine vesinikperoksiidiks.



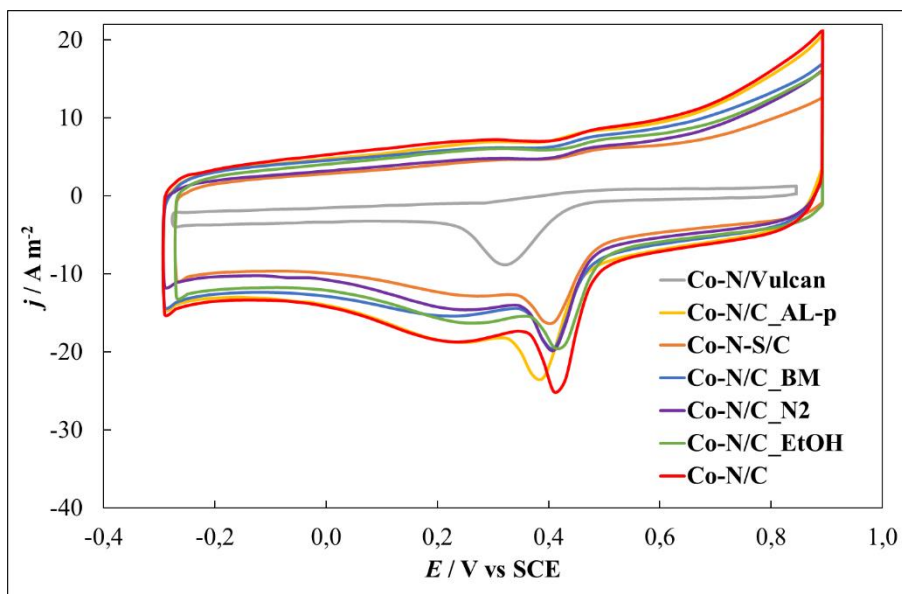
Joonis 6. Katalüsaatormaterjalide K-L sõltuvused elektroodi potentsiaalil $-0,11$ V vs SCE. Jooned tähistavad teoreetilisi K-L sõltuvusi erinevatel üleminevate elektronide arvude väärtustel. Sisejoonisel K-L võrrandist arvutatud üleminevate elektronide arvu sõltuvus elektroodi potentsiaalilt.

Sünteesitud materjalidele konstrueeriti segakineetika alas (0,35 kuni 0,5 V vs SCE) Tafeli, ehk E ja $\log(|j_k| / \text{A m}^{-2})$, sõltuvused (Joonis 7), mis ränikarbiidsest süsinikust valmistatud katalüsaatorite korral osutusid madalamatel voolutihedustel ($\log|j_k| < 1,25$) lineaarseteks. Kuna Tafeli tõusu väärtused nendel katalüsaatoritel (Tabel 3) on suhteliselt sarnased, siis võib väita, et hapniku redutseerumise mehhanism on neil kõigil antud potentsiaalivahemikus sarnane ega sõltu oluliselt valitud sünteesitingimustest. Ainult katalüsaatoril Co-N/Vulcan oli tõusu väärtus veidi suurem (81 mV dec^{-1}), mis viitab aeglasemale reaktsioonikineetikale [40,43].



Joonis 7. Tafeli sõltuvused katalüsaatormaterjalidele 0,1 M HClO_4 lahuses ja teoreetiline tõusu väärtus 60 mV dec^{-1} .

Joonisel 8 on toodud hapnikuga küllastatud keskkonnas mõõdetud voltamperogrammid laotuskiirusel 5 mV s^{-1} . Ränikarbiidsest süsinikust sünteesitud katalüsaatorite korral on hapniku redutseerumise piigi potentsiaali (E_p) väärtus 0,41 V vs SCE (Tabel 3), ja Co-N/C_AL-p, mille E_p väärtus on 20 mV negatiivsem. See kinnitab RDE meetodi mõõtmiste tulemust, et enamus katalüsaatoreid on väga sarnase ORR-i aktiivsusega ja madalaima aktiivsusega on järeltöödeldud katalüsaator.



Joonis 8. Katalüsaatormaterjalide tsüklilised voltamperogrammid elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 5 mV s^{-1} hapnikuga küllastatud lahuses.

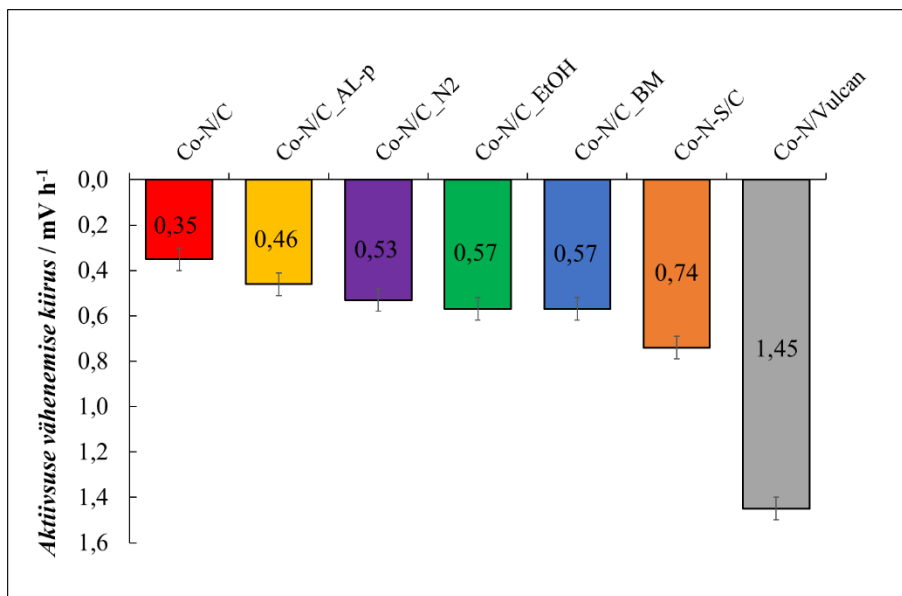
Märgatavalt negatiivsemal potentsiaalil, 0,29 V vs SCE, asub katalüsaatori Co-N/Vulcan hapniku redutseerumise piik. Saadud tulemus tõestab, et süsinikalusmaterjali valik mõjutab saadava katalüsaatori aktiivsust oluliselt rohkem kui erinevad sünteesitingimused. Eelnevalt on näidatud, et sõltuvalt lähtekarbiidist saadakse väga erineva aktiivsusega süsinikmaterjalid ja neist omakorda väga erineva aktiivsusega M-N/C tüüpi katalüsaatorid [51,87]. Samas süsinikalusmaterjali ORR-i aktiivsus ja sellest sünteesitud M-N/C katalüsaatori aktiivsus pole omavahel alati korrelatsioonis [51]. Samuti on ränikarbiidsest süsinikust valmistatud katalüsaatorite mahtuvuslik vool märgatavalt suurem võrreldes katalüsaatoriga Co-N/Vulcan.

Katalüsaatorite ajaline stabiilsus

Lisaks katalüsaatori ORR-i aktiivsusele on väga oluline näitaja ka katalüsaatori stabiilsus. Kõikide sünteesitud katalüsaatorite ajalist stabiilsust uuriti nädalapikkuses (ligi 140 h) eksperimendis, kus iga päev registreeriti materjalide ORR-i aktiivsus kasutades RDE meetodit. Aktiivsuse mõõtmiste vahel tsükleeriti katalüsaatoreid argooni keskkonnas potentsiaalivahemikus 0,91 kuni -0,11 V vs SCE laotuskiirusel 1 mV s^{-1} .

Kõikide katalüsaatorite korral vähenesid voolutiheduse väärtused nii segakineetika kui ka difusioonlimiteeritud alas. Katalüsaatorite ajalise stabiilsuse iseloomustamiseks arvutati ORR-i aktiivsuse vähenemise kiirused ehk fikseeritud voolutiheduse ($j_c = -25 \text{ A m}^{-2}$) väärtusele vastav potentsiaali muutus ajaühikus (mV h^{-1}).

Kõige stabiilsemaks osutus katalüsaator Co-N/C, mille ORR-i aktiivsus vähenes kiirusega $0,35 \pm 0,05 \text{ mV h}^{-1}$ (Joonis 9). Veidi kehvemaks osutus katalüsaator Co-N/C_AL-p. Seega erinevalt kirjanduses toodud andmetest ei parandanud järeltöötlus katalüsaatori ajalist stabiilsust [80]. Teised ränikarbiidsest süsinikust sünteesitud katalüsaatorid olid veidi ebastabiilsemad. Kõige ebastabiilsemaks osutus väävli lisandiga katalüsaator (Co-N-S/C), mille korral ORR-i aktiivsus vähenes kiirusega $0,74 \pm 0,05 \text{ mV h}^{-1}$.



Joonis 9. Katalüsaatormaterjalide aktiivsuse vähenemise kiirused nädalapikkuses stabiilsuskatses.

Katalüsaatori Co-N/Vulcan ORR-i aktiivsuse vähenemine oli lausa neli korda kiirem kui prima ränikarbiidsest süsinikust sünteesitud katalüsaatori Co-N/C korral. Stabiilsuste erinevus näitab selgelt, kui palju mõjutavad süsinikalusmaterjali omadused katalüsaatori stabiilsust.

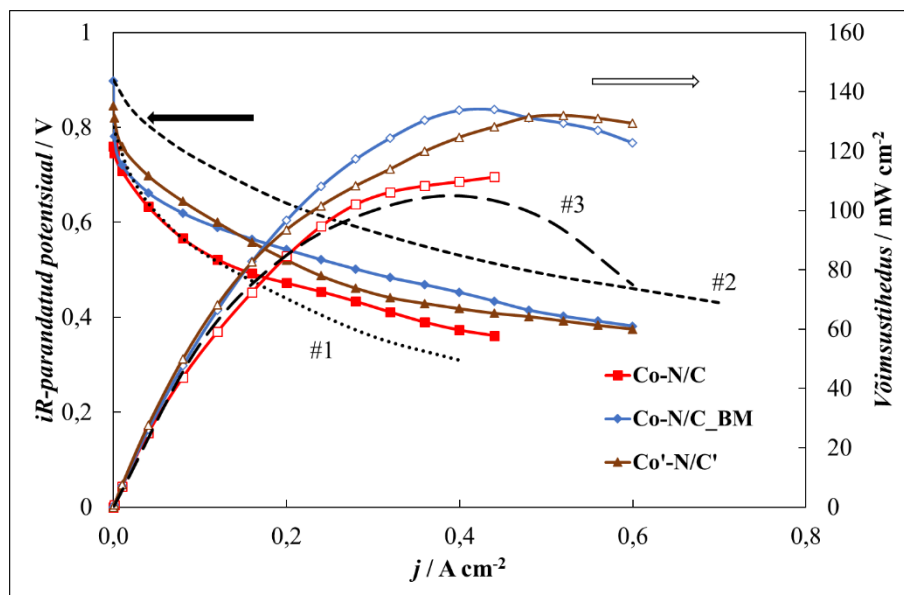
Ränikarbiidsest süsinikust valmistatud katalüsaatoritest oli parima aktiivsuse ja stabiilsuse suhtega Co-N/C. Teistest oluliselt madalama aktiivsuse ja stabiilsusega oli Co-N/Vulcan. Järelikult on nii katalüsaatori aktiivsuse kui ka stabiilsuse seisukohalt käesolevas töös uuritud sünteesiparameetritest kõige olulisem just süsinikalusmaterjali valik.

Kütuseelemendi testraku katsete tulemused

Võttes arvesse sünteesitud materjalide kõrget elektrokeemilist aktiivsust ORR-i suhtes, kasutati kolme katalüsaatorit – Co'-N/C', Co-N/C ja Co-N/C_BM – kütuseelemendis katoodmaterjalina. Co'-N/C' on meie töögrupi poolt eelnevalt juba kolmeelektroodses süsteemis uuritud [83]. Materjal Co-N/C valiti, kuna osutus kolmeelektroodses süsteemis elektrokeemiliselt kõige

aktiivsemaks ja stabiilsemaks. Kolmandaks valiti katalüsaator Co-N/C_BM, mis oli võrreldava elektrokeemilise aktiivsusega, kuid märgatavalt erineva pinnamorfoloogiaga lahusefaasis lähteainete segamise asemel kuivas keskkonnas planetaarses kuulveskis jahvatamise tõttu.

Joonisel 10 on toodud kolme katalüsaatoriga kütuseelemendi polarisatsioonikõverad (parandatud oomilise pingelanguse suhtes) ning mõõdetud andmetest arvatud võimsustiheduse kõverad. Kahe katalüsaatormaterjali, Co-N/C_BM ja Co'-N/C', polarisatsioonikõverad on suhteliselt sarnased ja võrreldava aktiivsusega. Co-N/C polarisatsioonikõver on veidi erinev. Siinkohal tuleb tõdeda, et katalüsaatormaterjali aktiivsus sõltub suuresti MEA valmistamise protseduurist ja vajaks optimeerimist [9,18]. Lisaks sellele on saadud tulemusi suhteliselt keeruline teiste töögruppide tulemustega võrrelda, kuna M-N/C tüüpi katalüsaatorite puhul teostatakse mõõtmisi erinevate katalüsaatori pindkontsentratsioonide, raku temperatuuride, gaaside rõhkude ja polümeerelektrolüütmembraani paksusega [32].



Joonis 10. Katalüsaatormaterjalide polarisatsioonikõverad ja võimsustiheduse kõverad. Mustad katkendlikud jooned illustreerivad kirjandusest võetud tulemusi (#1 ja #2 viitest [73] ning #3 viitest [94]).

Näiteks Jaouen et al. on näidanud, et kütuseelemendi jõudlust mõjutab oluliselt ionomeeri sisaldus katoodmaterjalis [73]. Joonisele 10 on lisatud antud tööst kaks polarisatsioonikõverat, mis saadi kasutades katalüsaatori sünteesiks raud(II)atsetaati, 1,10-fenantroliini ja kommertsiaalset süsinikmaterjali Black Pearls® 2000 (mustad katkendlikud jooned). Esimesel juhul (must katkendlik joon #1), mille korral katoodi ionomeeri sisaldus oli võrreldav käesolevas töös

kasutatuga, saadi ka võrreldav ORR-i aktiivsus. Teisel juhul (must katkendlik joon #2) on esitatud sama katalüsaatori optimaalse ionomeeri sisaldusega polarisatsioonikõver, mille korral ionomeeri sisaldus katoodis on pea neli korda suurem. Sel juhul saadi ka neli korda suurem voolutiheduse väärtus kindlal potentsiaalil. Toodud võrdlus näitab, kui oluline on katalüsaatori ionomeeri sisalduse optimeerimine. Jooniselt selgub, et käesolevas töös sünteesitud katalüsaatorid on kirjanduses esitletud materjaliga võrreldava ja isegi kõrgema aktiivsusega juhul, kui ionomeeri kogus katoodis on võrreldav.

Kaks aktiivsemat katalüsaatorit (Co'-N/C' ja Co-N/C_BM) saavutasid kütuseelemendis maksimaalse võimsustiheduse 135 mW cm^{-2} . Co-N/C materjaliga saadi maksimaalseks võimsustiheduseks 110 mW cm^{-2} . Kirjandusest leiti võrreldavaid tulemusi, mis on saadud käesoleva tööga sarnastel mõõtmistingimustel [94–96]. Osmieri et al. sünteesisid M-N/C tüüpi katalüsaatori kasutades raud(II)ftalotsüaniini ja testisid seda kütuseelemendis 60°C juures saades katalüsaatori katvustihedusega $2,5 \text{ mg cm}^{-2}$ maksimaalseks võimsustiheduseks 105 mW cm^{-2} (Joonisel 10 must katkendlik joon #3) [94]. Seevastu käesolevas töös saavutati madalama pindkontsentratsiooniga $1,0 \text{ mg cm}^{-2}$ maksimaalne võimsustihedus 135 mW cm^{-2} . Kuna katalüsaatori aktiivsus kütuseelemendis sõltub oluliselt MEA valmistamise protseduurist ja selle optimeerimisest vastavale katalüsaatorile, siis tingimusi optimeerides on võimalik saavutada oluliselt suuremaid võimsustihedusi.

Elektrokeemilisest karakteriseerimisest võib järeldada, et käesolevas töös uuritud katalüsaatormaterjalidest on kõige lootustandvam kuivalt planetaarses kuulveskis jahvatamise meetodil valmistatud katalüsaator Co-N/C_BM. Selle materjali elektrokeemiline aktiivsus oli võrreldav katalüsaatoriga Co'-N/C', kuid selle sünteesimiseks ei kasutatud ühtegi lisakemikaali. Samuti ei ole planetaarses kuulveskis jahvatamise korral vajalik lähteainete segu kuivatada, mille tõttu on see meetod oluliselt vähem aeganõudev.

Kuna on leitud, et katalüsaatori ionomeeri sisalduse optimeerimine võib tõsta märgatavalt katalüsaatori aktiivsust, siis võiks edaspidi tegeleda just antud katalüsaatorit sisaldava PEMFC optimeerimisega. Lisaks võiks uurida ka kütuseelemendi ajalist stabiilsust. Kirjandusest on teada, et M-N/C tüüpi materjalid on aluselises keskkonnas ORR-i suhtes aktiivsemad ja ajaliselt stabiilsemad kui happelises keskkonnas [21,54,61,75]. Näiteks on kolmeelektroodses süsteemis aluselises keskkonnas M-N/C tüüpi katalüsaatoritega saavutatud platinakatalüsaatoriga võrreldav

ORR-i aktiivsus [21,54,61]. Seetõttu võiks Co-N/C_BM materjali rakendada aluselises keskkonnas anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendis.

Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti, kuidas mõjutavad sünteesitingimused M-N/C tüüpi katalüsaatori hapniku redutseerumisreaktsiooni (ORR) karakteristikuid. Selleks sünteesiti seitse katalüsaatorit:

1. Katalüsaatori sünteesiks segati $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,2'-bipüridiin ja suure eripinnaga ränikarbiidne süsinikalusmaterjal kokku Milli-Q⁺ vees, kuivatati ja pürolüüsi argoonikeskkonnas.
2. Sünteesitud katalüsaatorit järeltöödeldi happesega ja teistkordse pürolüüsiga.
3. Lähteainete segu pürolüüsi argooni asemel lämmastiku keskkonnas.
4. Lähteained segati kokku etanoolis, kuivatati ja pürolüüsi argooni keskkonnas.
5. Lähteainete segule lisati väävelhapet, et dopeerida katalüsaatorit väävliga.
6. Lähteained segati kokku kuivalt planetaarses kuulveskis.
7. Süsinikalusmaterjalina kasutati kommertsiaalselt Vulcan[®] XC-72 süsinikpulbrit.

Füüsikalisest karakteriseerimisest selgus, et sünteesitingimuste muutmine ei mõjutanud oluliselt katalüsaatori füüsikalisi omadusi kui tegu on samale alusmaterjalile sünteesitud katalüsaatoritega. Ainult planetaarses kuulveskis valmistatud katalüsaatori korral täheldati tunduvalt erinevat poorsust, eripinda ja pinnamorfoloogiat. Samuti oli märgatavalt erinevate struktuursete omadustega Vulcan[®] XC-72 süsinikust valmistatud katalüsaatormaterjal.

Katalüsaatormaterjalide ORR-i aktiivsust ja ajalist stabiilsust uuriti kolmeelektroodses süsteemis happelises keskkonnas. Kõige aktiivsemaks katalüsaatoriks osutus vees kokkusegatud ja argoonis pürolüüsitud materjal. Ülejäänud ränikarbiidsest süsinikust valmistatud katalüsaatorite lainealguspotentsiaali ja poollainepotentsiaali väärtused erinesid parimast materjalist maksimaalselt vastavalt 30 mV ja 40 mV. Seevastu süsinikalusmaterjalina kommertsiaalse süsinikpulbri Vulcan[®] XC-72 kasutamine vähendas oluliselt nii katalüsaatori aktiivsust kui ka ajalist stabiilsust.

Kütuseelemendi testtraku katses saavutati planetaarses kuulveskis valmistatud katalüsaatori korral maksimaalne võimsustihedus 135 mW cm^{-2} , mis on võrreldav kirjanduses toodud tulemustega sarnaste katalüsaatorite korral. Käesolevast tööst järeldub, et katalüsaatori lähteaineid on kõige otstarbekam kokku segada kuivalt planetaarses kuulveskis, sest sellisel juhul saab vältida lisakemikaalide kasutamist ning oluliselt vähendada katalüsaatorite valmistamise ajakulu.

Summary

The influence of various synthesis conditions on the electrochemical performance of a M-N/C type catalyst

The purpose of the present work was to study the electrochemical performance of seven M-N/C type oxygen reduction reaction (ORR) catalyst materials synthesized while varying the synthesis conditions.

1. The primary catalyst was synthesized by mixing together $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,2'-bipyridine, and a high surface area silicon carbide derived carbon support material in water, drying, and pyrolyzing the mixture in argon.
2. The synthesized catalyst was post-treated by acid leaching and a second pyrolysis.
3. The pyrolysis environment was changed from argon to nitrogen.
4. The catalyst precursors were mixed together in ethanol, dried, and pyrolyzed in argon.
5. Sulfuric acid was added to the precursor mixture to dope the catalyst with sulfur.
6. The precursors were mixed together in a planetary ball mill.
7. A commercial Vulcan[®] XC-72 carbon powder was used as the carbon support material.

According to the physical characterization, most of the synthesis conditions did not significantly affect the properties of the catalyst materials. However, noticeable differences in the porosity, specific surface area, and surface morphology were discovered for the catalyst prepared via ball milling and for the catalyst based on a commercial carbon powder support material.

In a three-electrode setup, the most active ORR catalyst in acidic media proved to be the material mixed together in water and pyrolyzed in argon. The onset potential and half-wave potential values for the other catalysts based on silicon carbide derived carbon were at most 30 mV and 40 mV lower, respectively. However, the catalyst synthesized with a commercial Vulcan[®] XC-72 carbon powder was noticeably less active and less stable compared to the other catalyst materials studied.

In a fuel cell test, a maximum power density of 135 mW cm^{-2} was achieved with the cathode catalyst prepared in a planetary ball mill. The results were comparable to the data obtained from the literature for similar catalyst materials. In conclusion, dry ball milling seems to be the most reasonable catalyst preparation method, as it can be conducted without the use of additional chemicals and time-consuming drying steps.

Tänuavaldused

Töö autor tänab oma juhendajat PhD Rutha Jägerit. Samuti tänab autor materjalide pürolüüsimisega aidanud ja lähteainetega varustanud PhD Indrek Tallot, PhD Gunnar Nurka ja dotsent Uno Mäeorgu, kütuseelemendi testraku katsete teostamisega abistanud PhD Silver Seppa, SEM mõõtmised teostanud PhD Olga Volobujevat Tallinna Tehnikaülikoolist, ICP-MS mõõtmised teostanud PhD Päärn Paistet ning XPS mõõtmised teostanud MSc Mati Kooki. Lisaks soovib autor tänada nõu ja jõuga abistanud PhD Eneli Härki, PhD Rasmus Palmi, Miriam Koppelit, MSc Ove Korjust, MSc Maarja Paalot, MSc Peeter Valku ja professor Enn Lusti.

Kasutatud kirjandus

- [1] B.W. Griscom, J. Adams, P.W. Ellis, R.A. Houghton, G. Lomax, D.A. Miteva, W.H. Schlesinger, D. Shoch, J.V. Siikamäki, P. Smith, P. Woodbury, C. Zganjar, A. Blackman, J. Campari, R.T. Conant, C. Delgado, P. Elias, T. Gopalakrishna, M.R. Hamsik, M. Herrero, J. Kiesecker, E. Landis, L. Laestadius, S.M. Leavitt, S. Minnemeyer, S. Polasky, P. Potapov, F.E. Putz, J. Sanderman, M. Silvius, E. Wollenberg, J. Fargione, Natural climate solutions, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 114 (2017) 11645–11650.
- [2] M.Z. Jacobson, M.A. Delucchi, Z.A.F. Bauer, S.C. Goodman, W.E. Chapman, M.A. Cameron, C. Bozonnat, L. Chobadi, H.A. Clonts, P. Enevoldsen, J.R. Erwin, S.N. Fobi, O.K. Goldstrom, E.M. Hennessy, J. Liu, J. Lo, C.B. Meyer, S.B. Morris, K.R. Moy, P.L. O'Neill, I. Petkov, S. Redfern, R. Schucker, M.A. Sontag, J. Wang, E. Weiner, A.S. Yachanin, 100% clean and renewable wind, water, and sunlight all-sector energy roadmaps for 139 countries of the world, *Joule*. 1 (2017) 108–121.
- [3] F. Un-Noor, S. Padmanaban, L. Mihet-Popa, M.N. Mollah, E. Hossain, A comprehensive study of key electric vehicle (EV) components, technologies, challenges, impacts, and future direction of development, *Energies*. 10 (2017) 1217.
- [4] J.K. Dombrovskis, A.E.C. Palmqvist, Recent progress in synthesis, characterization and evaluation of non-precious metal catalysts for the oxygen reduction reaction, *Fuel Cells*. 16 (2016) 4–22.
- [5] J. Marcinkoski, J. Spendelow, A. Wilson, D. Papageorgopoulos, Fuel Cell System Cost - 2015, DOE Hydrog. Fuel Cells Program Rec.
https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/15015_fuel_cell_system_cost_2015.pdf (viimati alla laetud 28.05.2019).
- [6] C. Zhang, X. Shen, Y. Pan, Z. Peng, A review of Pt-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Front. Energy*. 11 (2017) 268–285.
- [7] Pajarito Powder - Advanced Fuel Cell Catalyst Materials, Pajarito Powder - Advanced Fuel Cell Catalyst Materials.
<https://pajaritopowder.com/> (viimati alla laetud 28.05.2019).
- [8] R&D Activities | Research and Development | Nisshinbo Holdings Inc. Website.
https://www.nisshinbo.co.jp/english/r_d/activity.html (viimati alla laetud 28.05.2019).
- [9] D. Banham, T. Kishimoto, Y. Zhou, T. Sato, K. Bai, J. Ozaki, Y. Imashiro, S. Ye, Critical advancements in achieving high power and stable nonprecious metal catalyst-based MEAs for real-world proton exchange membrane fuel cell applications, *Sci. Adv.* 4 (2018).
- [10] C. Xu, Z. Lin, D. Zhao, Y. Sun, Y. Zhong, J. Ning, C. Zheng, Z. Zhang, Y. Hu, Facile in situ fabrication of Co nanoparticles embedded in 3D N-enriched mesoporous carbon foam electrocatalyst with enhanced activity and stability toward oxygen reduction reaction, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 5412–5423.
- [11] Q. Wei, X. Yang, G. Zhang, D. Wang, L. Zuin, D. Banham, L. Yang, S. Ye, Y. Wang, M. Mohamedi, S. Sun, An active and robust Si-Fe/N/C catalyst derived from waste reed for oxygen reduction, *Appl. Catal. B*. 237 (2018) 85–93.
- [12] T. Oh, M. Kim, D. Park, J. Kim, Synergistic interaction and controllable active sites of nitrogen and sulfur co-doping into mesoporous carbon sphere for high performance oxygen reduction electrocatalysts, *Appl. Surf. Sci.* 440 (2018) 627–636.

- [13] J. Liu, Y. Liu, P. Li, L. Wang, H. Zhang, H. Liu, J. Liu, Y. Wang, W. Tian, X. Wang, Z. Li, M. Wu, Fe-N-doped porous carbon from petroleum asphalt for highly efficient oxygen reduction reaction, *Carbon*. 126 (2018) 1–8.
- [14] D. Guo, S. Han, R. Ma, Y. Zhou, Q. Liu, J. Wang, Y. Zhu, In situ formation of iron-cobalt sulfides embedded in N,S-doped mesoporous carbon as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Microporous Mesoporous Mater.* 270 (2018) 1–9.
- [15] I.S. Amiinu, X. Liu, Z. Pu, W. Li, Q. Li, J. Zhang, H. Tang, H. Zhang, S. Mu, From 3D ZIF nanocrystals to Co-Nx/C nanorod array electrocatalysts for ORR, OER, and Zn-air batteries, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1704638.
- [16] M.M. Hossen, K. Artyushkova, P. Atanasov, A. Serov, Synthesis and characterization of high performing Fe-N-C catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) in Alkaline Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Power Sources*. 375 (2018) 214–221.
- [17] S.-J. Kim, J. Mahmood, C. Kim, G.-F. Han, S.-W. Kim, S.-M. Jung, G. Zhu, J.J. De Yoreo, G. Kim, J.-B. Baek, Defect-free encapsulation of FeO in 2D fused organic networks as a durable oxygen reduction electrocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 1737–1742.
- [18] J. Shui, C. Chen, L. Grabstanowicz, D. Zhao, D.-J. Liu, Highly efficient nonprecious metal catalyst prepared with metal–organic framework in a continuous carbon nanofibrous network, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112 (2015) 10629–10634.
- [19] E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefèvre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, J.-P. Dodelet, Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Nat. Commun.* 2 (2011) 416.
- [20] A. Zitolo, N. Ranjbar-Sahraie, T. Mineva, J. Li, Q. Jia, S. Stamatina, G.F. Harrington, S.M. Lyth, P. Krtić, S. Mukerjee, E. Fonda, F. Jaouen, Identification of catalytic sites in cobalt-nitrogen-carbon materials for the oxygen reduction reaction, *Nat. Commun.* 8 (2017) 957.
- [21] L.C.P. Pérez, N.R. Sahraie, J. Melke, P. Elsässer, D. Teschner, X. Huang, R. Kraehnert, R.J. White, S. Enthaler, P. Strasser, A. Fischer, Polyformamidine-derived non-noble metal electrocatalysts for efficient oxygen reduction reaction, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1707551.
- [22] F. Roncaroli, E.S.D. Molin, F.A. Viva, M.M. Bruno, E.B. Halac, Cobalt and iron complexes with N-heterocyclic ligands as pyrolysis precursors for oxygen reduction catalysts, *Electrochim. Acta*. 174 (2015) 66–77.
- [23] S. Ganesan, N. Leonard, S.C. Barton, Impact of transition metal on nitrogen retention and activity of iron–nitrogen–carbon oxygen reduction catalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 4576–4585.
- [24] S. Srinivasan, B. Kirby, C. Yang in S. Srinivasan (Ed.), *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Springer US, 2006, pp. 442–484, 542–547, 637–643.
- [25] O.Z. Sharaf, M.F. Orhan, An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 32 (2014) 810–853.
- [26] S. Satyapal, Hydrogen and Fuel Cell Program Overview.
https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review19/plenary_overview_satyapal_2019.pdf (viimati alla laetud 28.05.2019).
- [27] Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S.C. Cho, X.C. Adroher, A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Appl. Energy*. 88 (2011) 981–1007.
- [28] Fuel Cell Electric Buses.
<https://www.fuelcellbuses.eu/> (viimati alla laetud 28.05.2019).
- [29] Nikola Motor.

- <https://nikolamotor.com/motor> (viimati alla laetud 28.05.2019).
- [30] F. Jaouen, D. Jones, N. Coutard, V. Artero, P. Strasser, A. Kucernak, Toward platinum group metal-free catalysts for hydrogen/air proton-exchange membrane fuel cells, *Johns. Matthey Technol. Rev.* 62 (2018) 231–255.
- [31] FuelCellToday, PEMFC.
<http://www.fuelcelltoday.com/technologies/pemfc> (viimati alla laetud 28.05.2019).
- [32] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3594–3657.
- [33] D. Banham, S. Ye, Current status and future development of catalyst materials and catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells: An industrial perspective, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 629–638.
- [34] C. Chen, Y. Kang, Z. Huo, Z. Zhu, W. Huang, H.L. Xin, J.D. Snyder, D. Li, J.A. Herron, M. Mavrikakis, M. Chi, K.L. More, Y. Li, N.M. Markovic, G.A. Somorjai, P. Yang, V.R. Stamenkovic, Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces, *Science*. 343 (2014) 1339–1343.
- [35] M. Li, Z. Zhao, T. Cheng, A. Fortunelli, C.-Y. Chen, R. Yu, Q. Zhang, L. Gu, B.V. Merinov, Z. Lin, E. Zhu, T. Yu, Q. Jia, J. Guo, L. Zhang, W.A. Goddard, Y. Huang, X. Duan, Ultrafine jagged platinum nanowires enable ultrahigh mass activity for the oxygen reduction reaction, *Science*. 354 (2016) 1414–1419.
- [36] P.C.K. Vesborg, T.F. Jaramillo, Addressing the terawatt challenge: scalability in the supply of chemical elements for renewable energy, *RSC Adv.* 2 (2012) 7933–7947.
- [37] D. Papageorgopoulos, Fuel Cell R&D Overview.
https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review19/plenary_overview_satyapal_2019.pdf (viimati alla laetud 28.05.2019).
- [38] J. Stacy, Y.N. Regmi, B. Leonard, M. Fan, The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 69 (2017) 401–414.
- [39] O.T. Holton, J.W. Stevenson, The role of platinum in proton exchange membrane fuel cells, *Platin. Met. Rev.* 57 (2013) 259–271.
- [40] C. Song, J. Zhang, in J. Zhang (Ed.), *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Springer London, London, 2008: pp. 89–134.
- [41] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, N. Iwashita, Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3904–3951.
- [42] H.A. Hansen, V. Viswanathan, J.K. Nørskov, Unifying kinetic and thermodynamic analysis of 2 e[−] and 4 e[−] reduction of oxygen on metal surfaces, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 6706–6718.
- [43] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, Wiley Textbooks, 2000, pp. 91–107, 239–243, 335–348.
- [44] J. Perez, E.R. Gonzalez, E.A. Ticianelli, Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes, *Electrochim. Acta*. 44 (1998) 1329–1339.
- [45] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, Cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 702.
- [46] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells, *Energy Env. Sci.* 4 (2011) 3167–3192.
- [47] F. Jaouen in Z. Chen, J.-P. Dodelet, J. Z. Dodelet (Eds.), *Non-Noble Metal Fuel Cell Catalysts*, John Wiley & Sons, Ltd, 2014: pp. 29–118.

- [48] G. Wu, A. Santandreu, W. Kellogg, S. Gupta, O. Ogoke, H. Zhang, H.-L. Wang, L. Dai, Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition, *Nano Energy*. 29 (2016) 83–110.
- [49] V. Armel, S. Hindocha, F. Salles, S. Bennett, D. Jones, F. Jaouen, Structural descriptors of zeolitic-imidazolate frameworks are keys to the activity of Fe-N-C catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 453–464.
- [50] F. Jaouen, S. Marcotte, J.-P. Dodelet, G. Lindbergh, Oxygen reduction catalysts for polymer electrolyte fuel cells form the pyrolysis of iron acetate adsorbed on various carbon supports, *J. Phys. Chem. B*. 107 (2003) 1376–1386.
- [51] R. Jäger, P.E. Kasatkin, P. Teppor, E. Härk, U. Joost, T. Romann, I. Tallo, R. Kanarbik, P. Paiste, K. Kirsimäe, E. Lust, Novel Fe-N/C type catalysts based on carbide derived carbon for oxygen reduction reaction, *ECS Trans.* 85 (2018) 1229–1238.
- [52] Y. Hua, T. Jiang, K. Wang, M. Wu, S. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras, Efficient Pt-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction: Highly ordered mesoporous N and S co-doped carbon with saccharin as single-source molecular precursor, *Appl. Catal. B*. 194 (2016) 202–208.
- [53] R. Kothandaraman, V. Nallathambi, K. Artyushkova, S.C. Barton, Non-precious oxygen reduction catalysts prepared by high-pressure pyrolysis for low-temperature fuel cells, *Appl. Catal. B*. 92 (2009) 209–216.
- [54] R. Jäger, P.E. Kasatkin, 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) 593–600.
- [55] G. Wu, K.L. More, C.M. Johnston, P. Zelenay, High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt, *Science*. 332 (2011) 443–447.
- [56] M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.-P. Dodelet, Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells, *Science*. 324 (2009) 71–74.
- [57] M. Bron, S. Fiechter, M. Hilgendorff, P. Bogdanoff, Catalysts for oxygen reduction from heat-treated carbon-supported iron phenantroline complexes, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 211–216.
- [58] A. Gabe, J. García-Aguilar, Á. Berenguer-Murcia, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Key factors improving oxygen reduction reaction activity in cobalt nanoparticles modified carbon nanotubes, *Appl. Catal. B*. 217 (2017) 303–312.
- [59] S. Li, L. Zhang, H. Liu, M. Pan, L. Zan, J. Zhang, Heat-treated cobalt–tripyrindyl triazine (Co–TPTZ) electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acidic medium, *Electrochim. Acta*. 55 (2010) 4403–4411.
- [60] X.X. Wang, D.A. Cullen, Y.-T. Pan, S. Hwang, M. Wang, Z. Feng, J. Wang, M.H. Engelhard, H. Zhang, Y. He, Y. Shao, D. Su, K.L. More, J.S. Spendelow, G. Wu, Nitrogen-coordinated single cobalt atom catalysts for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1706758.
- [61] N.R. Sahraie, J.P. Paraknowitsch, C. Göbel, A. Thomas, P. Strasser, Noble-metal-free electrocatalysts with enhanced ORR performance by task-specific functionalization of carbon using ionic liquid precursor systems, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 14486–14497.
- [62] M. Hoque, S. Zhang, M.L. Thomas, Z. Li, S. Suzuki, A. Ando, M. Yanagi, Y. Kobayashi, K. Dokko, M. Watanabe, Simple combination of a protic salt and an iron halide: precursor for a Fe, N and S co-doped catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline and acidic media, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 1138–1149.

- [63] J. Liang, Y. Jiao, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Sulfur and nitrogen dual-doped mesoporous graphene electrocatalyst for oxygen reduction with synergistically enhanced performance, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 11496–11500.
- [64] J.P. Paraknowitsch, A. Thomas, Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2839–2855.
- [65] A. Tan, Y. Wang, Z. Fu, P. Tsiakaras, Z. Liang, Highly effective oxygen reduction reaction electrocatalysis: Nitrogen-doped hierarchically mesoporous carbon derived from interpenetrated nonporous metal-organic frameworks, *Appl. Catal. B.* 218 (2017) 260–266.
- [66] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käär, M. Kook, L. Puust, R. Saar, J. Leis, K. Tammeveski, Highly efficient transition metal and nitrogen co-doped carbide-derived carbon electrocatalysts for anion exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources.* 375 (2018) 233–243.
- [67] Y. Nabae, S. Nagata, T. Hayakawa, H. Niwa, Y. Harada, M. Oshima, A. Isoda, A. Matsunaga, K. Tanaka, T. Aoki, Pt-free carbon-based fuel cell catalyst prepared from spherical polyimide for enhanced oxygen diffusion, *Sci. Rep.* 6 (2016) 23276.
- [68] PubChem, 2,2'-Bipyridine.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1474> (viimati alla laetud 28.05.2019).
- [69] R. Sibul, E. Kibena-Pöldsepp, S. Ratso, M. Kook, M. Käär, M. Merisalu, P. Paiste, J. Leis, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Nitrogen-doped carbon-based electrocatalysts synthesised by ball-milling, *Electrochim. Commun.* 93 (2018) 39–43.
- [70] A. Zitolo, V. Goellner, V. Armel, M.T. Sougrati, T. Mineva, L. Stievano, E. Fonda, F. Jaouen, Identification of catalytic sites for oxygen reduction in iron- and nitrogen-doped graphene materials, *Nat. Mater.* 14 (2015) 937–942.
- [71] G. Liu, X. Li, P. Ganesan, B.N. Popov, Studies of oxygen reduction reaction active sites and stability of nitrogen-modified carbon composite catalysts for PEM fuel cells, *Electrochim. Acta.* (2010) 2853–2858.
- [72] K. Lee, L. Zhang, H. Lui, R. Hui, S. Zheng, J. Zhang, Oxygen reduction reaction (ORR) catalyzed by carbon-supported cobalt polypyrrole (Co-PPy/C) electrocatalysts, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 4704–4711.
- [73] F. Jaouen, V. Goellner, M. Lefèvre, J. Herranz, E. Proietti, J.-P. Dodelet, Oxygen reduction activities compared in rotating-disk electrode and proton exchange membrane fuel cells for highly active Fe N C catalysts, *Electrochim. Acta.* 87 (2013) 619–628.
- [74] A. Serov, K. Artyushkova, E. Niangar, C. Wang, N. Dale, F. Jaouen, M.T. Sougrati, Q. Jia, S. Mukerjee, P. Atanassov, Nano-structured non-platinum catalysts for automotive fuel cell application, *Nano Energy.* 16 (2015) 293–300.
- [75] 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–F3320.
- [76] H.T. Chung, D.A. Cullen, D. Higgins, B.T. Sneed, E.F. Holby, K.L. More, P. Zelenay, Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst, *Science.* 357 (2017) 479–484.
- [77] S. Ratso, I. Kruusenberg, A. Sarapuu, M. Kook, P. Rauwel, R. Saar, J. Aruväli, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on iron- and cobalt-containing nitrogen-doped carbon nanotubes in acid media, *Electrochim. Acta.* 218 (2016) 303–310.

- [78] F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefèvre, R. Chenitz, J.-P. Dodelet, G. Wu, H.T. Chung, C.M. Johnston, P. Zelenay, Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells, *Energy Env. Sci.* 4 (2011) 114–130.
- [79] G. Wu, C.M. Johnston, N.H. Mack, K. Artyushkova, M. Ferrandon, M. Nelson, J.S. Lezama-Pacheco, S.D. Conradson, K.L. More, D.J. Myers, P. Zelenay, Synthesis–structure–performance correlation for polyaniline–Me–C non-precious metal cathode catalysts for oxygen reduction in fuel cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 11392–11405.
- [80] D. Banham, S. Ye, K. Pei, J. Ozaki, T. Kishimoto, Y. Imashiro, A review of the stability and durability of non-precious metal catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources.* 285 (2015) 334–348.
- [81] M.J. Workman, M. Dzara, C. Ngo, S. Pylypenko, A. Serov, S. McKinney, J. Gordon, P. Atanassov, K. Artyushkova, Platinum group metal-free electrocatalysts: Effects of synthesis on structure and performance in proton-exchange membrane fuel cell cathodes, *J. Power Sources.* 348 (2017) 30–39.
- [82] 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.* 55 (2015) 364–370.
- [83] P. Teppor, R. Jäger, E. Härk, I. Tallo, U. Joost, M. Kook, P. Paiste, K. Šmits, K. Kirsimäe, E. Lust, ORR activity and stability of Co-N/C catalysts based on silicon carbide derived carbon and the impact of loading in acidic media, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F1217–F1223.
- [84] S. Sepp, J. Nerut, K. Vaarmets, R. Kanarbik, I. Tallo, E. Lust, Activity and stability of carbide derived carbon supports in PEMFC application, *ECS Trans.* 86 (2018) 507–517.
- [85] K. Sing, The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 187–188 (2001) 3–9.
- [86] M.P. Seah, I.S. Gilmore, S.J. Spencer, Quantitative XPS I. Analysis of X-ray photoelectron intensities from elemental data in a digital photoelectron database, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 120 (2001) 93–111.
- [87] S. Ratso, N.R. Sahraie, M.T. Sougrati, M. Käärik, M. Kook, R. Saar, P. Paiste, Q. Jia, J. Leis, S. Mukerjee, F. Jaouen, K. Tammeveski, Synthesis of highly-active Fe–N–C catalysts for PEMFC with carbide-derived carbons, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 14663–14674.
- [88] R. Jäger, E. Härk, P.E. Kasatkin, E. Lust, Investigation of a carbon-supported pt electrode for oxygen reduction reaction in 0.1M KOH aqueous solution, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) F861–F867.
- [89] K. Artyushkova, S. Levendosky, P. Atanassov, J. Fulghum, XPS structural studies of nano-composite non-platinum electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells, *Top. Catal.* 46 (2007) 263–275.
- [90] S. Kabir, K. Artyushkova, A. Serov, B. Kiefer, P. Atanassov, Binding energy shifts for nitrogen-containing graphene-based electrocatalysts – experiments and DFT calculations, *Surf. Interface Anal.* (2016) 293–300.
- [91] S. Sepp, K. Vaarmets, J. Nerut, I. Tallo, E. Tee, H. Kurig, J. Aruväli, R. Kanarbik, E. Lust, Performance of polymer electrolyte membrane fuel cell single cells prepared using hierarchical microporous-mesoporous carbon supported pt nanoparticles activated catalysts, *Electrochim. Acta.* 203 (2016) 221–229.
- [92] D. Zhao, J.-L. Shui, L.R. Grabstanowicz, C. Chen, S.M. Commet, T. Xu, J. Lu, D.-J. Liu, Highly efficient non-precious metal electrocatalysts prepared from one-pot synthesized zeolitic imidazolate frameworks, *Adv. Mater.* 26 (2014) 1093–1097.

- [93] 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.
- [94] L. Osmieri, R. Escudero-Cid, A.H.A. Monteverde Videla, P. Ocón, S. Specchia, Performance of a Fe-N-C catalyst for the oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cell: Cathode formulation optimization and short-term durability, *Appl. Catal. B.* 201 (2017) 253–265.
- [95] A. Velázquez-Palenzuela, L. Zhang, L. Wang, P.L. Cabot, E. Brillas, K. Tsay, J. Zhang, Fe–N_x/C electrocatalysts synthesized by pyrolysis of Fe(II)–2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine complex for PEM fuel cell oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 4744–4752.
- [96] H.-J. Zhang, X. Yuan, L. Sun, X. Zeng, Q.-Z. Jiang, Z. Shao, Z.-F. Ma, Pyrolyzed CoN₄-chelate as an electrocatalyst for oxygen reduction reaction in acid media, *Int. J. Hydrog. Energy.* 35 (2010) 2900–2903.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Patrick Teppor,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

„M-N/C tüüpi katalüsaatori sünteesitingimuste mõju hapniku redutseerumisreaktsioonile“,

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 **31.05.2021** 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.

Patrick Teppor

31.05.2019