

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonakeemia õppetool

Karl Markus Villemson

**Hapniku elektrokeemiline redutseerumine lämmastiku ja  
väävliga kaasdopeeritud süsiniknanomaterjalidel**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Keemia

Juhendajad: Ivar Kruusenberg, PhD

dots. Kaido Tammeveski

Tartu 2019

# INFOLEHT

## **Hapniku elektrokeemiline redutseerumine lämmastiku ja väävliga kaasdopeeritud süsinikkanomaterjalidel**

Antud töös uuriti hapniku redutseerumist lämmastiku ja väävliga kaasdopeeritud süsinikkomposiitmaterjalil aluselises keskkonnas. Katalüsaatormaterjal sünteesiti mitmeseinaliste süsinikkanotorude, grafeenoksiidi ja o-metüülsouurea vesiniksulfaadi segu pürolüüsil 800 °C juures. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi 0,1 M KOH-i lahuses. Viidi läbi materjali stabiilsuse, metanoolitaluvuse, pinnamorfoloogia ja pinna elementkoostise analüüsid. Töös hinnati ka süsinikkomposiidi ja o-metüülsouurea vesiniksulfaadi massisuhte (C/oMUS suhe) ning sünteesitemperatuuri mõju elektrokatalüütilisele aktiivsusele. Kõige aktiivsemaks hapniku redutseerumise katalüsaatoriks osutus materjal, mille C/oMUS suhe oli 1:5 ja mida pürolüüsiiti 800 °C juures.

**Märksõnad:** elektrokatalüüs, hapniku redutseerumine, lämmastikuga dopeerimine, väävliga dopeerimine, grafeen, süsinikkanotorud

**CERCS klassifikatsioon:** P401 Elektrokeemia

## **Electrochemical reduction of oxygen on nitrogen and sulfur codoped carbon nanomaterials**

In this work, the oxygen reduction reaction was studied on nitrogen and sulfur codoped carbon composite materials in alkaline media. The catalyst material was synthesized by pyrolyzing a mixture of multi-walled carbon nanotubes, graphene oxide and o-Methylisourea bisulfate (oMUS) at 800 °C. Electrochemical oxygen reduction studies were performed in 0.1 M KOH solution. The stability, methanol tolerance, surface morphology and composition of the catalyst were characterised. Different ratios of carbon to oMUS and pyrolysis temperatures were used to investigate their effects on the material's activity. The results show that the most active catalyst was synthesized at 800 °C and had a carbon/oMUS mass ratio of 1:5.

**Keywords:** electrocatalysis, oxygen reduction, nitrogen doping, sulfur doping, graphene, carbon nanotubes

**CERCS classification:** P401 Electrochemistry

# SISUKORD

SISUKORD.....	3
KASUTATUD LÜHENDID .....	5
SISSEJUHATUS .....	6
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	7
1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine.....	7
1.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine süsiniknanomaterjalidel .....	8
1.2.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine süsiniknanotorudel.....	8
1.2.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine redutseeritud grafeenoksiidil .....	9
1.2.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine redutseeritud grafeenoksiidi ja süsiniknanotorude komposiitmaterjalil.....	9
1.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine dopeeritud süsiniknanomaterjalidel .....	10
1.3.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine lämmastikuga dopeeritud süsiniknanomaterjalidel .....	10
1.3.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine väävliga dopeeritud süsiniknanomaterjalidel .....	12
1.3.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine lämmastiku ja väävliga kaasdopeeritud süsiniknanomaterjalidel .....	12
2. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	13
2.1 Lämmastiku ja väävliga kaasdopeeritud süsinikmaterjalide süntees .....	13
2.2 Elektroodide modifitseerimine.....	14
2.3 Elektrokeemiliste mõõtmiste läbiviimine.....	14
2.4 Materjalide füüsikaline karakteriseerimine.....	15
3. TULEMUSTE ARUTELU .....	16
3.1 N ja S kaasdopeeritud rGO/MWCNT pinna keemiline koostis ja morfoloogia .....	16
3.2 Hapniku redutseerumine N ja S kaasdopeeritud rGO/MWCNT katalüsaatoritel aluselises keskkonnas.....	20
KOKKUVÕTE .....	25

SUMMARY .....	26
KASUTATUD KIRJANDUS .....	26
TÄNUAVALDUS .....	36
LIHTLITSENTS .....	37

## KASUTATUD LÜHENDID

CNT – süsiniknanotorud

SWCNT – üheseinalised süsiniknanotorud

DWCNT – kaheseinalised süsiniknanotorud

MWCNT – mitmeseinalised süsiniknanotorud

CVD – keemiline aurufaasist sadestamine

GO – grafeenoksiid

rGO – redutseeritud grafeenoksiid

rGO/CNT – redutseeritud grafeenoksiid ja süsiniknanotorud

oMUS – o-metüülsouurea vesiniksulfaat

PVP - polüvinüülpirrolidoon

GC – klaassüsinik

RDE – pöörleva ketaselektroodi meetod

SCE – küllastatud kalomelelektrood

XPS – röntgenfotoelektron-spektroskoopia

STEM – skaneeriv läbistuselektronmikroskoopia

EDS – energia dispersiooni spektroskoopia

TEM – läbistuselektronmikroskoopia

FFT – kiire Fourier' teisendus

K-L – Koutecky-Levich

## SISSEJUHATUS

Fossiilkütused on olnud pikka aega inimkonna peamised energiaallikad. Nende kasutusele võtmine oli tööstusliku revolutsiooni nurgakivi ja võimaldas hüppelist arengut pea igas valdkonnas. Tänapäeval teatakse ka fossiilkütuste varjukülgi: nende varud on piiratud ja põletamisel tekib mitmeid soovimatuid kõrvalprodukte, mis põhjustavad kliimamuutust ning on inimestele väga mürgised. On vaja leida alternatiivseid energiaallikaid. Kütuseelemendid on potentsiaalselt ühed parimad asendused praegustele energiatootmise lahendustele [1].

Kütuseelemendid kasutavad kütusena vesinikku, millest on võimalik toota energiat palju puhtamalt ja tõhusamalt. Ainsateks kõrvalproduktideks on soojusenergia ja vesi. Tõhususe poolest on kütuseelemendid sise põlemismootoritest kaugel ees. Sisepõlemismootorite tõhusus on umbes 25%, aga kütuseelementide puhul on tõhusus tavaliselt 40-60% [2]. Suur võimsustihedus ja madalad töötemperatuurid tähendavad, et kütuseelemendid on väga hea valik suurtele statsionaarsetele ning väikestele kaasaskantavatele seadmetele. Samuti leiavad kütuseelemendid kasutust ka transpordirakendustes [3].

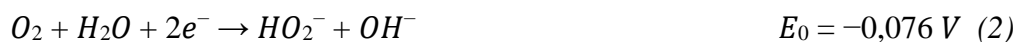
Enamasti kasutatakse kütuseelementides plaatinal või teistel väärismetallidel põhinevaid katalüsaatormaterjale, mis kiirendavad katoodil toimuvat hapniku redutseerumisreaktsiooni [3]. Paraku on väärismetallid raskesti kättesaadavad ja kallid ning kütuseelemendis liiga ebastabiilsed, sest nende nanoosakesed on kergesti saastuvad, agregeeruvad ja võivad ajapikku kas katalüsaatorkihist vedelikega lahkuda või isegi välja lahustuda [4]. Selleks, et alandada kütuseelemendi hinda ja tõsta selle vastupidavust ja efektiivsust, otsitakse väärismetallkatalüsaatoritele asendust. Viimastel aastatel on palju tähelepanu pööratud heteroatomitega modifitseeritud suure eripinnaga süsiniknanomaterjalidele nagu grafeen, süsiniknanotorud, redutseeritud grafeenoksiid jt [5]. Nii lämmastiku kui ka väävliga eraldi dopeerides on saadud häid tulemusi, kuid mõlema elemendiga kaasdopeeritud süsinikmaterjalide uurimine pole ennast veel ammendanud [6].

Antud bakalaureusetöö eesmärk oli uurida aluselises keskkonnas hapniku elektrokeemilist redutseerumist lämmastiku ja väävliga kaasdopeeritud süsiniknanotorudel ning komposiitmaterjalil, mis koosnes redutseeritud grafeenoksiidist ning mitmeseinalistest süsiniknanotorudest. Elektrokeemilised mõõtmised teostati kasutades tsüklilist voltamperomeetriat ja pöörleva ketaselektroodi meetodit. Materjali pinnamorfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi ja läbistuselektronmikroskoobi abil ning elementkoostist röntgenfotoelektronspektroskoopia meetodil.

# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Kütuseelemendi katoodil toimub energia tootmiseks hapniku elektrokeemilise redutseerumise reaktsioon. See on üks tähtsamaid elektrokeemilisi reaktsioone, mida kasutatakse peale kütuseelementide veel näiteks metall-õhk patareides ja vesinikperoksiidi elektrokeemilisel sünteesil [4,7]. Kütuseelementide edasiarendamiseks on vaja see aeglane reaktsioon muuta kiiremaks. Selle jaoks kasutatakse katalüsaatoreid, kuid reaktsiooni mõjutavad ka muud tingimused. Hapniku elektrokeemilist redutseerumist on põhjalikult uuritud ja kindlaks tehtud, et seda protsessi mõjutavad elektrodimaterjal, elektrodipotentsiaal ja lahuse pH [8]. Nendest tingimustest olenevalt võib hapniku redutseerumine aluselises vesilahuses kulgeda põhiliselt kahte reaktsiooniteed pidi [9]: otsene neljalektroniline redutseerumine (1) või kahelektroniline peroksiidi reaktsioonitee (2), millele järgneb  $HO_2^-$  ionide redutseerumine (3a) või katalüütiline lagunemine (3b).



$E_0$  on elektroodi standardpotentsiaal ja kõik väärtused on toodud standardvesinikelektroodi suhtes 25 °C juures.

Soovitud reaktsioonitee kütuseelementides on neljalektroniline. On mitu põhjust miks peroksiidi reaktsiooniteed üritatakse vältida. Kahelektronilise reaktsiooni korral vabaneb vähem energiat, sest osa O=O sideme dissotsiatsioonienergiast jääb vabanemata. Lisaks on  $H_2O_2$  omadus lagundada kütuseelementide polümeerelektrolüütmembraane [10]. Ning kuna vesinikperoksiid on tugev oksüdeerija, siis ta põhjustab ka katalüsaatormaterjalide korrosiooni [11]. Kuna hapnikumolekulis oleva sideme lõhkumiseks kuluv energia on  $494 \text{ kJ mol}^{-1}$ , on otsese neljalektronilise redutseerumise toimumiseks vaja väga aktiivset katalüsaatorit, näiteks plaatina või pallaadiumi [5].  $H_2O_2$  lõhustamiseks kuluv energia on oluliselt madalam, ainult  $146 \text{ kJ mol}^{-1}$ , sellepärast toimub enamikel elektrodimaterjalidel kahelektroniline hapniku redutseerumine.

## 1.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine süsiniknanomaterjalidel

Süsinikmaterjalidel põhinevaid katalüsaatoreid on viimasel ajal intensiivselt sünteesitud ja uuritud. Põhjuseks on see, et süsinikmaterjalidel on palju kasulikke omadusi: suur eripind, väga hea keemiline ja mehaaniline stabiilsus, hea elektrijuhtivus, suur poorsus, keskkonnasõbralikkus ning madal hind [12,13]. Hapniku elektrokeemilist redutseerumist on läbi viidud paljudel erinevatel süsinikmaterjalidel: mesopoorsetel süsinikel [14,15], süsinikaerogeelidel [16,17], süsiniknanofiibritel [18,19], grafeenil [20,21], süsiniknanotorudel [18,22–25] ja ka nende komposiitidel [18,24]. Kuigi süsinikmaterjale saab kasutada otseste katalüsaatoritena, siis paremaid tulemusi on saavutatud kasutades neid katalüsaatorikandjatena või nendest edasisi materjale sünteesides [17,26,27].

### 1.2.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine süsiniknanotorudel

Süsiniknanotorud (ingl k *carbon nanotubes*, CNT) on tänu oma füüsikalistele ja keemilistele omadustele olnud juba aastakümneid paljude uurimisgruppide tähelepanu keskmes. Neid võib ette kujutada kui grafiidilehtedest kokkurullunud torusid, mis enamasti on mõlemast otsast suletud [12,24]. CNT-d on väga hea soojus- ja elektrijuhtivusega, samuti on nad mehaaniliselt erakordselt tugevad ja jäigad [28,29]. Elektrokeemisest vaatepunktist on olulised CNT-de suur eripind, kõrge elektrijuhtivus, stabiilsus ja korrosioonikindlus, need omadused on elektrokatalüsaatorile vajalikud [28,29]. Vaatamata nende headele omadustele ei ole CNT-d happelises keskkonnas hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel eriti aktiivsed [30]. Sellel põhjusel kasutatakse neid happes peamiselt katalüsaatorikandjatena [12,31]. Aluselises keskkonnas omavad süsiniknanotorud mõningat elektrokatalüütilist aktiivsust, mis on seletatav hapnikkuisaldavate rühmade olemasoluga CNT-de pinnal ja defektidega nanotorude struktuuris [12].

Süsiniknanotorusid on kolme liiki: üheseinalised süsiniknanotorud (ingl k *single-walled carbon nanotubes*, SWCNT), kaheseinalised süsiniknanotorud (ingl k *double-walled carbon nanotubes*, DWCNT) ja mitmeseinalised süsiniknanotorud (ingl k *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT) [29]. Antud töös kasutati just MWCNT materjale, sest nende sünteesiprotsess on kolmest lihtsaim. Kuigi CNT-d on süsinikmaterjalide mõistes väga aktiivsed, ei suuda isegi kõige aktiivsemad nanotorud katalüüsida neljalelektronilist hapniku redutseerumist [32]. Selleks, et jõuda katalüsaatorini, mida saab vesinikkütuseelemendis kasutada on viimastel aastatel uuritud heteroatomitega, näiteks lämmastiku ja väävliga, dopeeritud CNT-sid [22,33–36].



### 1.2.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine redutseeritud grafeenoksiidil

Teine süsinikmaterjal, mida on põhjalikult uuritud ja kasutatakse laialdaselt elektrokatalüsaatorites, on grafeen [20,37–39]. Grafeeni teevad eriliseks tema erakordsed mehaanilised, magnetilised, optilised, elektrilised ja soojusjuhtivuslikud omadused [20]. Hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüüsivõime seisukohast on eriti kasulikud suur eripind ja hea elektrijuhtivus [20].

Grafeeni tootmiseks on kolm peamist viisi: mehaaniline eemaldamine grafiidilt kiht kihi kaupa, keemiline süntees või keemiline aurufaasist sadestamine (ingl k *chemical vapor deposition*, CVD) [40]. Selleks, et toota grafeenoksiidi (ingl k *graphene oxide*, GO) on tarvis grafiiti keemiliselt oksüdeerida [41]. Süsinikega seonduvad hapnikurühmad lõhuvad grafiidi struktuuri ja selle tulemusena tekivad grafeenoksiidi liistakud [41]. Redutseeritud grafeenoksiidi (ingl k *reduced graphene oxide*, rGO) saadakse grafeenoksiidi termilisel või keemilisel töötlemisel [42]. Võrreldes grafeeniga on rGO-l palju rohkem defekte ja ebakorrapärasusi ning parem elektrijuhtivus [41,43].

Hapniku redutseerumine toimub rGO-l peamiselt kaheelektronilist reaktsiooniteed pidi [23,42]. Põhjuseks on grafeeniliistakute kehvad elektron-donoorsed ja -aktseptoorsed omadused, mille puudumine põhjustab madalat elektrokatalüütilist aktiivsust [42]. Seetõttu sobib redutseeritud grafeenoksiid rohkem katalüsaatorikandjaks või dopeerimise alusmaterjaliks [42]. Suureks probleemiks rGO kasutamisel on grafeeniliistakute kalduvus van der Waalsi jõudude mõjul kokku paakuda, seeläbi väheneb ka materjali eripind ja aktiivtsentrite arv [20,42]. Selline protsess põhjustab elektrokatalüütilise aktiivsuse suurt langust [20,42]. Kõige lihtsam viis selle vältimiseks on viia midagi grafeeniliistakute vahele, mis takistaks nende kokku paakumist [34]. Näiteks on võimalik kasutada süsiniknanotorusid, mis hoiaksid rGO kihte üksteisest eemal ja ei laseks neil kokku kleepuda [34].

### 1.2.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine redutseeritud grafeenoksiidi ja süsiniknanotorude komposiitmaterjalil

Kõrge eripinna ja hea elektrijuhtivusega süsinikmaterjale saab kasutada nii kütuseelementides, patareides kui ka superkondensaatorites [22,44,45]. Parima võimaliku materjali leidmiseks on muuhulgas hakatud uurima süsinikkomposiitmaterjale, mis võimaldavad, erinevaid materjale koos kasutades saada lahti nende negatiivsetest omadustest ning tugevdada materjalide positiivseid külgi [34]. Eelnevalt mainitud grafeenil põhinevate materjalide puhul on peamiseks komistuskiviks tendents kokku paakuda, mida on võimalik vältida kasutades

redutseeritud grafeenoksiidi ja süsiniknanotorude komposiitmaterjali [34]. CNT-de poolt tekitatud tühimikud grafeeniliistakute vahel parandavad elektronide ülekannet, massiülekannet ja ei lase liistakutel kokku paakuda [34,42].

Redutseeritud grafeenoksiidi ja süsiniknanotorude (ingl k *reduced graphene oxide and carbon nanotubes*, rGO/CNT) komposiitmaterjali valmistamiseks on mitu võimalust [23,34]. Enim kasutatakse nanotorude ja grafeeni dispergeerimist lahustis ja saadud segu kuivatamist [23,34]. Levinud lahusti on näiteks etanool, kuid selleks sobib ka isopropanool [23]. Teine võimalus on rGO/CNT komposiitmaterjali sünteesida CVD meetodil [46]. Kuigi meetod on lihtne, nõuab see kallist CVD aparatuuri ja kõrget temperatuuri [46]. Saadud komposiitmaterjal on suurepärase omadustega, seetõttu on seda kasutatud paljudes uurimistöodes [23,47,48].

### **1.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine dopeeritud süsiniknanomaterjalidel**

Kuigi dopeerimata süsinikmaterjale on väga palju uuritud, ei ole siiani leitud ühtegi, millel hapniku redutseerumine toimuks neljalelektroniliselt, kuna materjalid pole piisavalt aktiivsed [49]. Sellisel kujul on neist kütuseelemendis vähe kasu. Et hapniku redutseerumine toimuks kütuseelemendis neljalelektroniliselt on tarvis muuta neid materjale aktiivsemaks. Üks laialdaselt kasutatav variant on süsinikmaterjalide dopeerimine heteroaatomitega [24,34,35,38,50]. Metallivabade katalüsaatorite valmistamisel on heteroaatomitena kasutatud peamiselt lämmastikku, väävlit, fosforit ja boori [14,34,35,44,51–53]. Loetletud elemendid on valitud tänu nende aatomraadiustele, mis on sarnased süsiniku omaga [14,39,44,50].

#### **1.3.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine lämmastikuga dopeeritud süsiniknanomaterjalidel**

Heteroaatomite hulgast on kõige rohkem panustatud lämmastikuga dopeeritud materjalide uurimisesse [19,20,23,54–56]. Lämmastiku aatom on elektrondonoorne ja süsinikstruktuuri dopeerimisel lämmastikuga konjugeeruvad lämmastiku vaba elektronpaari elektronid süsiniku  $\pi$ -elektronidega [21]. Uute konjugeeritud elektronide tõttu suureneb materjali elektrijuhtivus märgatavalt [23]. Samuti tekib uusi aktiivtsentreid, kuhu hapnik saab adsorbeeruda [23]. Lämmastik võib süsinikstruktuuris väga erinevalt paikneda, sellest paiknevusest oleneb, kuidas lämmastik materjali aktiivsusele mõjub [23,38]. Praeguseks on leitud neli erinevat lämmastikuvormi, mis esinevad dopeeritud süsinikmaterjalides: grafiitne, püridiinne, pürroolne ja oksüdeeritud püridiinne lämmastik [38,56]. Püridiinne lämmastik (nimetus tuleneb püridiinist) on seotud kahe süsinikuaatomiga ja asetseb grafeeniliistaku äärel [38].

Grafiitsel ehk kvaternaarsel lämmastikul on sidemed kolme süsinikuaatomiga ehk ta asetseb süsinikvõres ühe süsiniku aatomi asemel [38]. Pürroolne lämmastik (nimetus tuleneb pürroolist) on püridiinsele lämmastikule sarnane, olles samuti seotud kahe süsinikuga, aga pürroolne lämmastik asub kuueliikmelise tsükli asemel viieliikmelises tsükli [38]. Oksüdeeritud püridiinne rühm on püridiinne lämmastik, millega on seotud hapnik ( $N^+-O^-$ ) [16]. Üldine arvamuse on, et aluselises keskkonnas on aktiivsed rühmad grafiitne ja püridiinne N ning pürroolne ja oksüdeeritud püridiinne N on pigem inaktiivsed [23]. Kuigi leidub ka uurimisrühmi, kes on leidnud, et materjali aktiivsus suureneb pürroolsete lämmastikurühmade arvu tõustes [23]. Vaatamata sellele, et hapniku redutseerumist lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel on uuritud juba üle kümne aasta, ei ole keegi veel leidnud viisi, kuidas sünteesida katalüsaatormaterjal, millel oleks ainult ühte tüüpi lämmastikurühmi. Sellepärast ei osata tänaseni kindlalt väita milline lämmastikuvorm soodustab enim hapniku redutseerumisreaktsiooni.

Ühel meelel ollakse selles osas, et materjali elektrokatalüütiline aktiivsus sõltub lämmastiku üldsisaldusest ja sisaldusest pindkihis. On näidatud, et aluselises keskkonnas suureneb katalüsaatorite aktiivsus pindmise lämmastiku koguse tõustes [57]. Järelikult tekib lämmastiku pindrühmade arvu suurenedes rohkem aktiivtsentreid  $O_2$  molekuli adsorptsiooniks ja lõhustamiseks. Lämmastikurühmad materjali sisemuses suurendavad tänu oma elektrondonoorsetele omadustele katalüsaatori juhtivust, mis mõjutab otseselt hapniku redutseerumise aktiivsust [22].

Eksisteerib palju erinevaid meetodeid, mida on rakendatud lämmastikuga dopeeritud katalüsaatorite valmistamiseks. Sünteesimeetodeid saab laias laastus jagada kahte gruppi: meetodid, mis näevad ette valmisoleva materjali töötlemist või meetodid, kus materjali dopeeritakse juba sünteesifaasis. Mõned levinumad protseduurid on näiteks: solvotermiline süntees, laserablatsioonimeetod ja CVD [29,58]. Eelmainitud meetodid on väga kallid ja nõuavad spetsiaalset aparatuuri. Seetõttu on viimasel ajal esile kerkinud lihtsam ja odavam viis lämmastikuga dopeerimiseks: pürolüüs lämmastikuühendi juuresolekul [15,20,23,59]. Pürolüüsi abil on võimalik sünteesida suur hulk katalüsaatormaterjali lühikese ajaga [20,25,60,61]. Pürolüüsi üks eelistest on veel see, et näiteks dopeeritud grafeeni tootmisel grafiitoksiidist, toimivad lämmastikuühendid redutseerivate reagentidena ning nende lagunemisproduktid aitavad lahutada grafeenilehti [49]. Järelikult saab samaaegselt läbi viia nii alusmaterjali sünteesi kui ka katalüsaatori dopeerimise lämmastikuga.

### **1.3.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine väävliga dopeeritud süsiniknanomaterjalidel**

On leitud, et ka väävliga dopeerimine parandab süsiniknanomaterjalide elektrokatalüütilist aktiivsust ja võimaldab sünteesida efektiivseid hapniku redutseerumise katalüsaatoreid [36,52,62]. Lämmastik ja teised sarnaste elektronegatiivsustega aatomid tekitavad süsinikmaterjalis erineva elektrontihedusega alasid [23,34,51]. Elektrontiheduse ebahühtlusest tulenevalt omandavad osad süsinikvõre sõlmpunktid osalaengu, need osalaengutega aatomid käituvad aktiivtsentritena, millel on O<sub>2</sub> adsorptsioon ja lagunemine soodustatud [23]. Süsiniku ja väävli elektronegatiivsused on väga lähedased, süsinikul 2,55 ja väävlil 2,58, seega väävliga dopeerimisel ei toimu elektronide ega laengute ümberjaotumist [39,52,62]. Järelikult peab aktiivsuse tõus ja aktiivtsentrite teke tulenema mõnest muust efektist. Välja on pakutud kaks peamist seletust: aktiivtsentriteks on väävli aatomite poolt põhjustatud defektid süsinikstruktuuris [39] või väävel põhjustab katalüsaatormaterjali spinntiheduse ümberjaotumist [52]. Mõned uurimisrühmad on leidnud tõestust ka sellele, et osa väävlirühmasid siiski põhjustavad piisavalt suuri osalaenguid, et need võiksid panustada hapniku redutseerumisreaktsiooni kiiruse tõusu, olles hapniku adsorptsioonitsentriteks [62].

### **1.3.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine lämmastiku ja väävliga kaasdopeeritud süsiniknanomaterjalidel**

Süsinikmaterjale saab modifitseerida ka mitme heteroatomiga korraga, seda kutsutakse kaasdopeerimiseks [63–66]. Kuigi häid tulemusi on saadud igasuguste aatomite kombinatsioonidega, siis erilist tähelepanu on pööratud N ja S kaasdopeerimisele [26,63,64,67,68]. Mõlemad elemendid põhjustavad eraldiseisvalt elektrokatalüütiliste omaduste paranemist, aga koos kasutades tuleb esile lämmastiku ja väävli teineteist võimendav toime [47,69,70]. Võrreldes ainult väävli või ainult lämmastikuga dopeeritud materjalidega on nendega kaasdopeeritud katalüsaatorid veelgi aktiivsemad [64,70,71]. N ja S rühmade koosmõju tõttu muutuvad samal ajal süsinikvõre elektrontihedus ja spinntihedus, tänu sellele on hapniku adsorptsioon ja lõhustumine soodustatud [24,51].

## 2. EKSPERIMENTAALNE OSA

### 2.1 Lämmastiku ja väävliga kaasdopeeritud süsinikmaterjalide süntees

Antud töös kasutatud grafeenoksiid (GO) sünteesiti grafiitpulbrist (Graphite Trading Company) modifitseeritud Hummers'i meetodil [72,73]. Protseduuri tulemusena tekivad GO-le hapnikurühmad, mis muuhulgas tugevdavad vastastikmõju polaarsete solventidega [23,42]. Enne süsiniknanotorude kasutamist on neid vaja happes töödelda. See eemaldab nanotorude sünteesist alles jäänud jääkained, nagu näiteks metalliosakesed, mis võivad samuti omada efekti elektrokatalüütilisele aktiivsusele. Happe oksüdeeriv mõju suurendab nanotorude hüdrofiilsust, mis lihtsustab materjali edasist modifitseerimist [74]. Selles töös kasutatud MWCNT-de (Nanocyl) puhul kasutati happega töötlemiseks eelnevalt väljatöötatud protseduuri [75].

Dopeerimisel kasutati lämmastiku- ja väävliallikana o-metüülsouurea vesiniksulfaati (ingl k *o-Methylisourea bisulfate*, oMUS), mis pärineb Sigma-Aldrichist. GO ja MWCNT-d kaaluti ja lisati viaali selliselt, et nende kaalud oleksid võrdsed, seega oli nende materjalide massisuhe 1:1. Seejärel lisati dispergeeriva reagentina polüvinüülpürrolidoon (ingl k *Polyvinylpyrrolidone*, PVP) ning isopropanool (Honeywell). PVP-d lisati süsinikmaterjalist massi järgi 10 korda vähem. Lõpuks viidi viaali oMUS, massivahekorraga 1:5 (süsinikmaterjalid/oMUS). Segu töödeldi ultrahelivannis 1 h ja pärast homogeense segu saavutamist kuivatati seda 65 °C juures. Kui segu oli muutunud pastaks, kanti see kvartslaevukesse, mis omakorda asetati toruahju. Selleks, et dopeerimine toimuks, on tarvis materjale pürolüüsida, oMUS laguneb kõrgel temperatuuril ja süsinikkomposiitmaterjal modifitseeritakse lämmastiku ja väävliga, samaaegselt toimub ka GO redutseerumine. Toruahjus pürolüüsiti reagentide pastat lämmastikuvoolumis 800 °C juures 2 h. Ahjul lasti jahtuda toatemperatuurini ning tahke must produkt koguti laevukesest kokku ja kaaluti. Valmistatud katalüsaatorit nimetatakse edaspidi 1:5 C/oMUS.

## 2.2 Elektroodide modifitseerimine

Modifitseerimise alusmaterjalina kasutati klaassüsinikkettaid (ingl k *glassy carbon*, GC; GC-20SS, Tokai Carbon) pindalaga  $0,2 \text{ cm}^2$ , mis olid pressitud teflonümbrisesse. Enne katalüsaatoriga katmist poleeriti klaassüsinikelektroode  $1 \text{ }\mu\text{m}$  ja  $0,3 \text{ }\mu\text{m}$  osakeste läbimõõduga alumiiniumoksiidi (Buehler, USA) pastadega. Poleerimisjäädade eemaldamiseks töödeldi elektroode ultrahelivannis Milli-Q vees (Millipore Inc) ja isopropanoolis 5 min. GC elektroodide pinna modifitseerimiseks kasutati katalüsaatormaterjali suspensioone isopropanoolis ( $4 \text{ mg ml}^{-1}$ ), mis sisaldasid 0,5% AS-04 ionomeeri (Tokuyama Corp., Jaapan). Suspensioone homogeniseeriti enne klaassüsiniku pinnale kandmist ultrahelivannis 1 h, seejärel pipeteeriti elektroodidele  $20 \text{ }\mu\text{l}$  suspensiooni  $5 \text{ }\mu\text{l}$  osadena, et katalüsaatorikiht oleks ühtlane, iga pipeteerimise vahel kuivatati elektroode  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  juures. Lõplik katalüsaatormaterjali kogus elektroodil oli  $400 \text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$ .

## 2.3 Elektrokeemiliste mõõtmiste läbiviimine

Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit (ingl k *rotating disk electrode*, RDE). Eksperimente viidi läbi kuuel erineval pöörlemiskiirusel ( $\omega$ ) vahemikus  $360 - 4600 \text{ p min}^{-1}$ . Elektroodi pöörlemiskiirust kontrolliti seadmega CTV101, mis oli ühendatud rotaatoriga EDI101 (Radiometer). Hapniku elektrokeemilise redutseerumise mõõtmised viidi läbi toatemperatuuril ( $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) viiekaelalises klaasist mõõterakus, mille ruumala oli  $100 \text{ ml}$ . Rakk oli täidetud  $0,1 \text{ M KOH}$  lahusega (p.a, Merck), mida küllastati hapniku (99,999%, AGA) või argooniga (99,999%, AGA). Eksperimentide ajal säilitati gaasivool lahuse kohal. Võrdluselektroodina kasutati küllastatud kalomelelektroodi (ingl k *saturated calomel electrode*, SCE), edaspidiselt on kõik potentsiaalid antud töös toodud selle suhtes. Abielektroodina kasutati plaatinatraati, mis oli töölahusest klaasfiltriga eraldatud. Katseid kontrolliti Nova 2.1.2 (Metrohm Autolab, Holland) tarkvaraga ja potentsiaalide rakendamiseks kasutati Autolab PGSTAT 128N potentsiostaati (Metrohm Autolab, Holland). Potentsiaali laotuskiirus ( $\nu$ ) oli  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Katalüsaatormaterjali stabiilsust ja metanoolitaluvust uuriti kronoamperomeetriliselt. Mõõtmine kestis  $20 \text{ h}$  ja see viidi läbi hapnikuga küllastatud  $0,1 \text{ M KOH}$  lahuses. Elektroodi hoiti konstantsel potentsiaalil  $0,45 \text{ V}$  (vs SCE), tööelektrood oli statsionaarne. Töölahusele lisati pärast  $10 \text{ h}$  metanooli selliselt, et metanooli kontsentratsioon lahuses oleks  $3 \text{ M}$ .

## 2.4 Materjalide füüsikaline karakteriseerimine

Katalüsaatormaterjalide pinna elementkoostist uuriti röntgenfotoelektron-spektroskoopia meetodil (ingl k *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS). XPS mõõtmised viidi läbi SCIENTA SES100 spektromeetriga, primaarkiire energiaga 200 eV ja 0,6 eV resolutsiooniga. Kasutatud mitte-monokromatiseeritud Mg K $\alpha$  kiirguse allikaks oli kahe katoodiga XR-4 röntgentoru (Thermo VG Scientific). XPS analüüside proovid saadi tahke katalüsaatori pressimisel indiumplaadile.

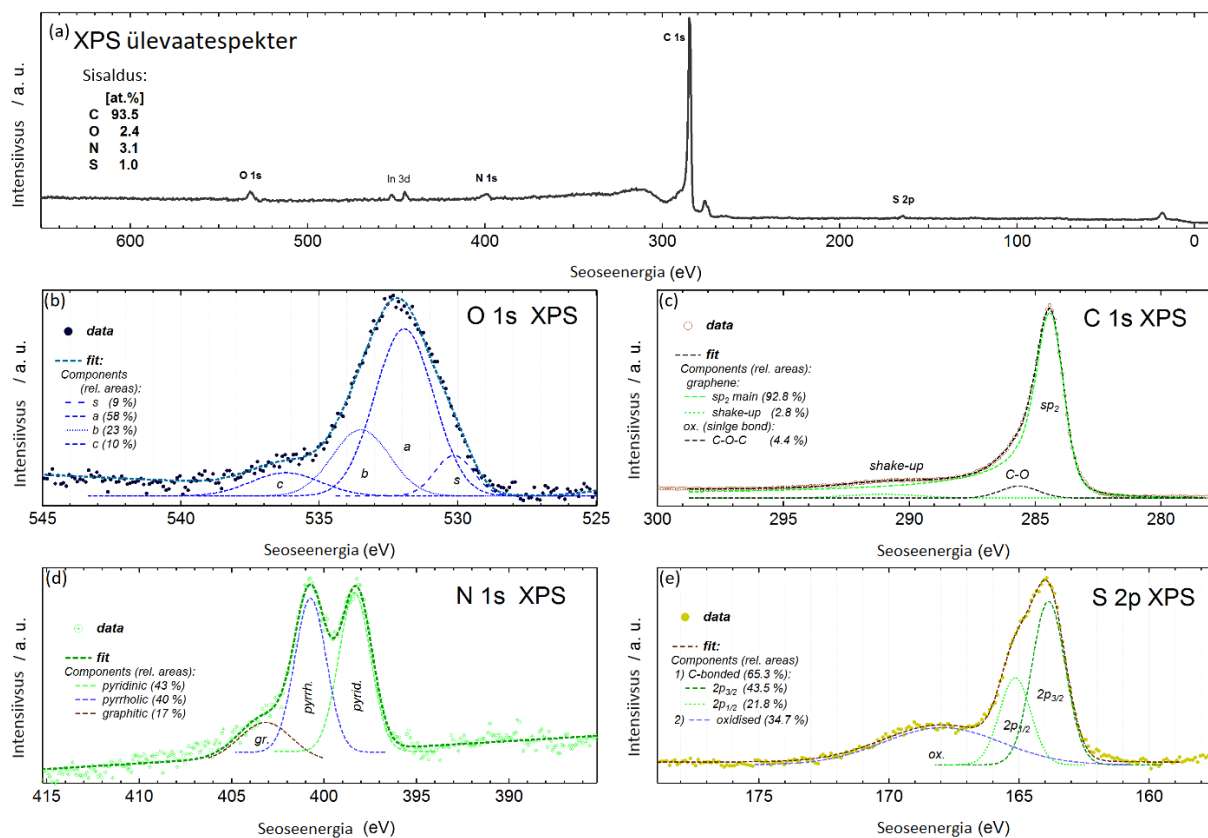
C/oMUS-e pinnamorfoloogia uurimiseks kasutati skaneerivat läbistuselektronmikroskoopi (ingl k *scanning transmission electron microscope*, STEM) JEM-ARM200CF (JEOL, Jaapan) koos energia dispersiooni spektroskoobiga (ingl k *energy dispersion spectroscopy*, EDS), kiirendav pinge oli 200 kV. Katalüsaatori pulber disperseeriti etanoolis ja kanti spetsiaalsele vaskalusele (200 mesh Cu). Läbistuselektronmikroskoopia (ingl k *transmission electron microscopy*, TEM) uuringud viidi läbi kasutades Tecnai G2 F20 (FEI) mikroskoopi. Kiire Fourier' teisendus (ingl k *Fast Fourier transform*, FFT) analüüs teostati kasutades Digital Micrograph tarkvara (Gatan).

### 3. TULEMUSTE ARUTELU

#### 3.1 N ja S kaasdopeeritud rGO/MWCNT pinna keemiline koostis ja morfoloogia

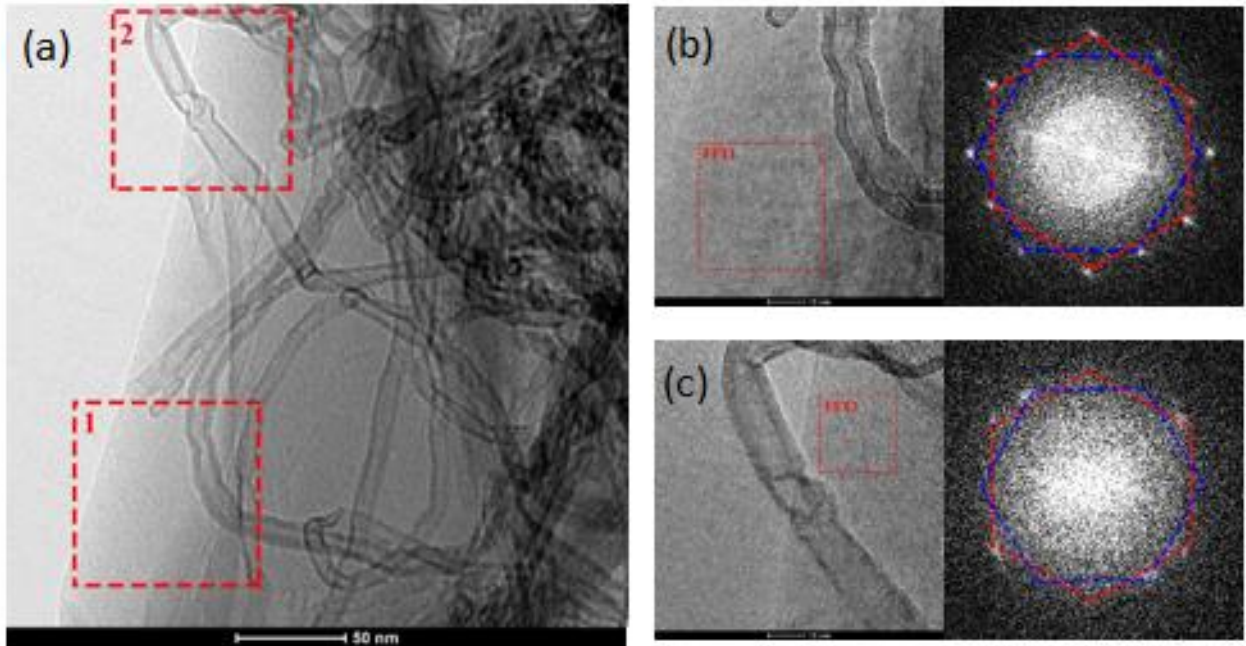
C/oMUS katalüsaatori pinna keemilist koostist uuriti XPS meetodil. Joonisel 1a on näha materjali ülevaatespekter, O 1s, N 1s, C 1s ja S 2p XPS piikide kõrglahutusspektrid on toodud joonistel 1b-e. Ülevaatespektrilt saab leida erinevate elementide atomaarse üldsisalduse (at.%) uuritavas proovis, peamine komponent on süsinik (93,5 at.%), hapniku sisaldus on märgatavalt väiksem (2,4 at.%), lämmastikku on 3,1 at.% ja väävlit 1,0 at.%. Detekteeriti ka nõrk indiumi signaal, mis tulenes kasutatavast indiumalusest. XPS analüüsi põhjal saab väita, et süsinikstruktuuri modifitseerimine lämmastiku ja väävliga oli edukas ja et o-metüülsouurea vesiniksulfaati saab kasutada N ja S kaasdopeerimiseks. O 1s kõrglahutusspektril (joonis 1b) on lai (täislaius poolkõrgusel ~3,5 eV) piik 531,9 eV juures, see viitab sellele, et hapniku signaal tuleb peamiselt C-O üksiksidemetest. Kõrgemate seoseenergiate poolne ebasümmeetria võib tähendada C=O kaksiksidemete olemasolu. C 1s spektril (joonis 1c) on ebasümmeetriline piik 284,3 eV juures (täislaius poolkõrgusel 1,4 eV), mis on iseloomulik  $sp^2$  süsinikule. Näha on ka väiksem piik (moodustab 4-5% kogu C 1s signaalist), mis võib tuleneda C-O üksiksidemetest. N 1s kõrglahutusspekter näitab kahte selgesti eristatavat piiki 398,3 eV ja 400,7 eV juures, mis vastavad püridiinsele ja pürroolsele lämmastikule. See, et nendel XPS piikidel on väga sarnane pindala näitab, et mõlemat lämmastikuvormi on sarnane kogus, 43% lämmastikust on püridiinne ja 40% pürroolne. Kolmas laiem spektrikomponent, mille maksimum on 403,2 eV juures, viitab 17% grafiitse lämmastiku sisaldusele. S 2p spektril (joonis 1e) olev  $2p_{3/2}$  piik 163,9 eV juures vastab C-S-C sidemetele ja laiem 168 eV juures olev piik vastab vääveloksiididele, mis tekivad süsinikstruktuuri äärtele [39].





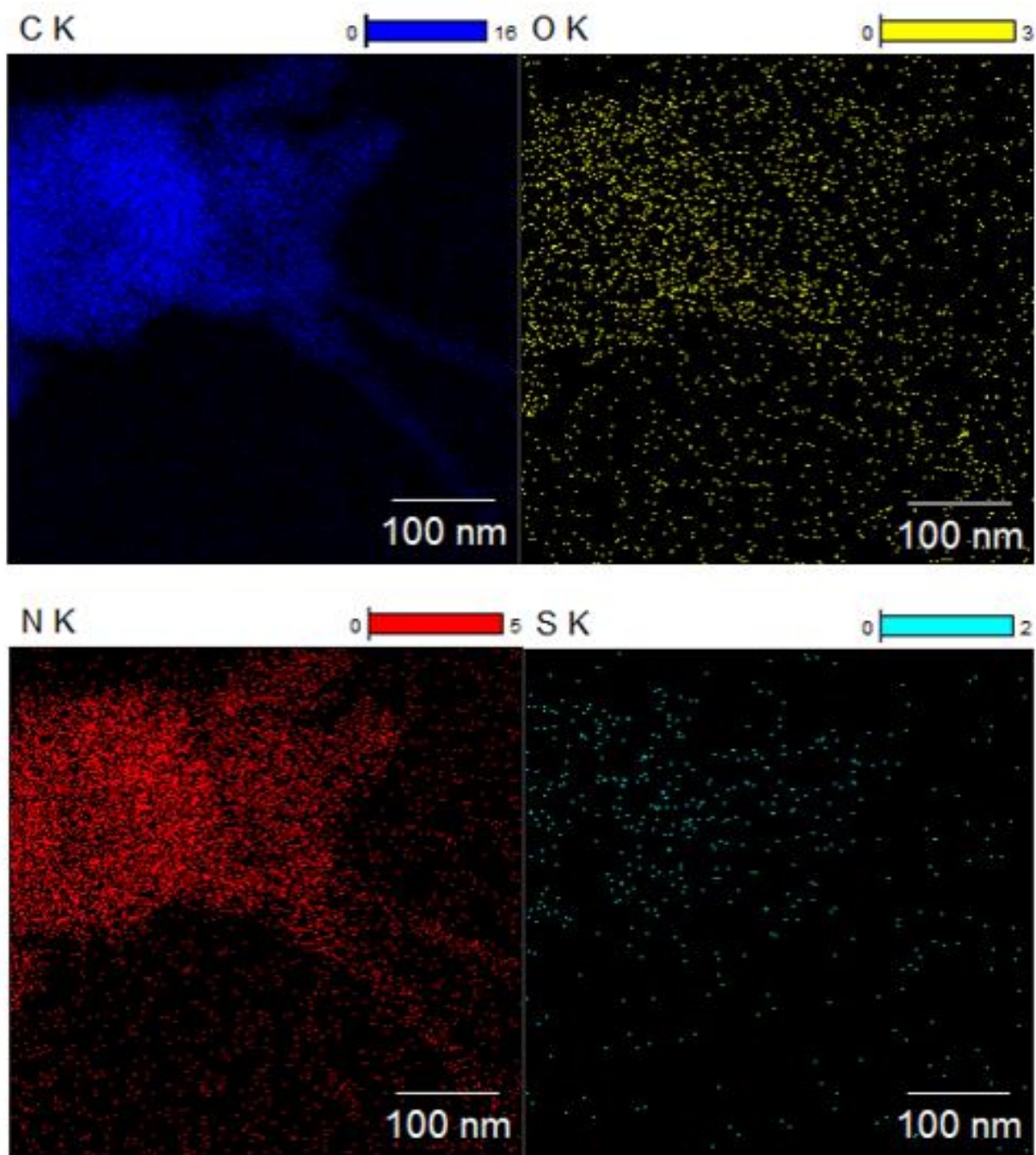
**Joonis 1.** XPS meetodil mõõdetud 1:5 C/oMUS materjali ülevaatespekter (a) ja kõrglahutusspektrid (b-e).

Läbistuselektronmikroskoobi abil saadud kujutised (joonis 2a-c) näitavad, et C/oMUS-e proovid koosnevad mitmeseinalistest süsiniknanotorudest ja grafeenoksiidi lehtedest (joonis 2a). Joonistel 2b ja 2c on näha kõrglahutusega pildid joonisel 2a olevatest aladest üks ja kaks ja tüüpilised kuusnurksed kiire Fourier' teisenduse pildid, mis tulenevad kahekihilisest grafeenoksiidist.



**Joonis 2.** TEM kujutis (a); kõrglahutusega TEM ja FFT pildid (b,c) 1:5 C/oMUS materjalist.

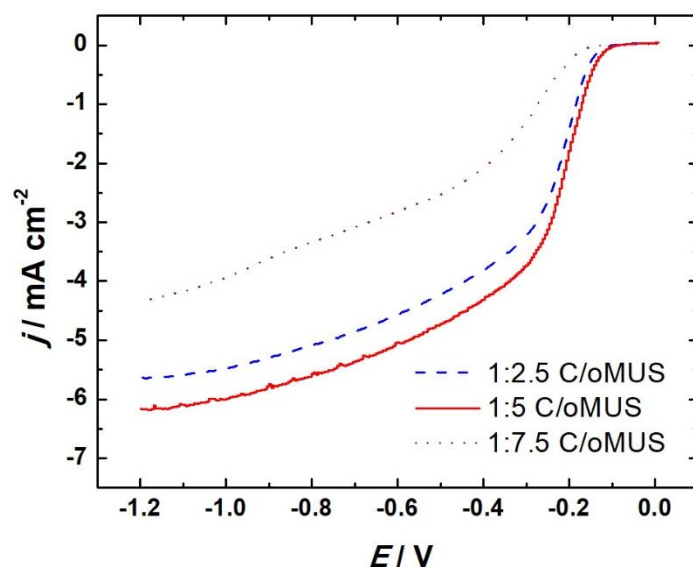
Joonisel 3 on näha 1:5 C/oMUS materjali elementide kaardistamise STEM-EDS pildid. Lämmastik on selgelt samasuguse jaotusega nagu süsinik, mis tähendab, et lämmastikuga dopeerimine oli edukas. Väävlisoleku materjalis leidis samuti kinnitust, aga selle jaotus ei olnud nii selgelt nähtav, kuna väävlisisaldus oli lämmastiku omast madalam. STEM-EDS analüüsi tulemused olid kooskõlas XPS-i omadega.



**Joonis 3.** Süsiniku, hapniku, lämmastiku ja väävli kaardistamise pildid 1:5 C/oMUS materjalil.

### 3.2 Hapniku redutseerumine N ja S kaasdopeeritud rGO/MWCNT katalüsaatoritel aluselises keskkonnas

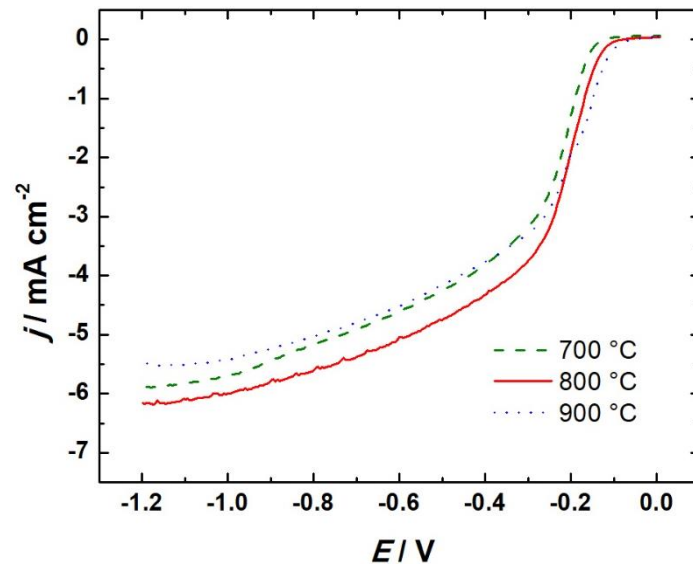
Hapniku redutseerumisreaktsiooni uuriti C/oMUS katalüsaatori ja AS-04 ionomeeriga modifitseeritud GC elektrodidel RDE meetodil 0,1 M KOH lahuses toatemperatuuril. Tõhusaima katalüsaatori leidmiseks testiti erinevaid oMUS-e kontsentratsioone pöörlemiskiirusel 1900 pöört minutis. Tulemused on toodud joonisel 4, kust on näha, et 1:5 osutus optimaalseks süsiniku ja oMUS-e suhteks. Kontsentratsiooni alandamisel 1:2,5-ks ei ole muutused küll väga suured, aga väiksem kogus oMUS-t mõjub kindlasti lainelaguse- ja poollainepotentsiaalile negatiivselt. Veel on näha, et liigse koguse N ja S allika lisamisel on tugev efekt elektrokatalüütilisele aktiivsusele. 1:7,5 C/oMUS materjali puhul nihkusid nii lainelaguspotentsiaal kui ka poollainepotentsiaal palju negatiivsematele väärtustele, seega on katalüsaatori efektiivsus tunduvalt madalam.



**Joonis 4.** Pöörleva ketaselektroodi meetodil mõõdetud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 1:2,5, 1:5, 1:7,5 C/oMUS katalüsaatoriga modifitseeritud GC elektrodidel O<sub>2</sub>-ga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$ .

Töös uuriti ka pürolüüsiteperatuuri mõju elektrokatalüsaatori aktiivsusele, selleks sünteesiti 1:5 C/oMUS materjali kolmel erineval temperatuuril (700, 800 ja 900 °C), tulemused on toodud joonisel 5. Kõige aktiivsem oli 800 °C juures sünteesitud katalüsaator. 900 °C juures töödeldud materjali puhul on lainelaguse- ja poollainepotentsiaal kergelt paranenud, aga redutseerumisvoolu väärtused on negatiivsematel potentsiaalidel märgatavalt väiksemad. Põhjuseks võib olla süsinikstruktuuri iseeneslik taastumine ja defektide kadumine, mis saab

toimuda temperatuuridel alates 900 °C [76]. Liiga madal sünteesitemperatuur võib põhjustada materjali juhtivuse alanemist ja madalamaid limiteeriva voolutiheduse väärtusi. 800 °C tundub olevat optimaalne pürolüüsitemperatuur, kus tekib vajalik kogus defekte hapniku redutseerumisreaktsiooni tõhusaks kulgemiseks. Sünteesitemperatuur võib mõjutada ka lämmastikrühmade osakaalu katalüsaatoris, täpsemalt püridiinse lämmastiku sisaldust, mis on üks peamistest teguritest, mis mõjutavad hapniku redutseerimise aktiivsust [38].



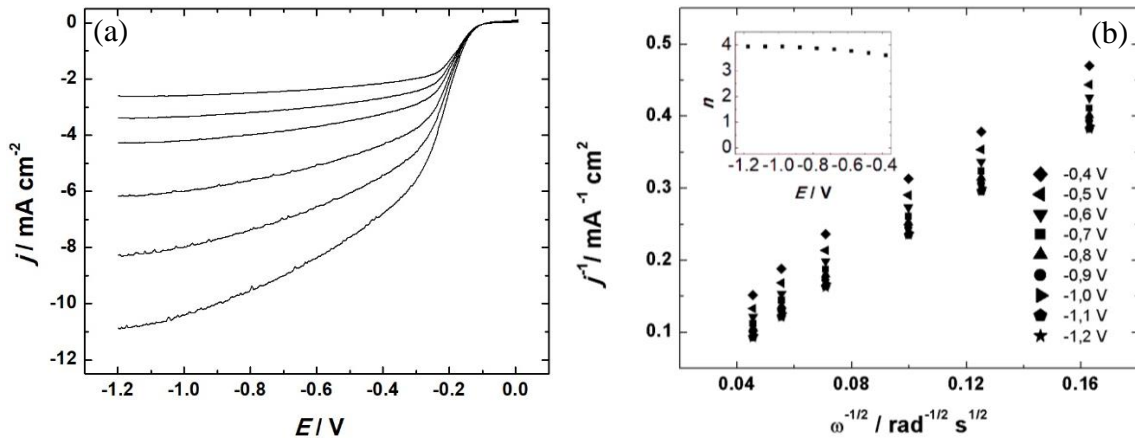
**Joonis 5.** Pöörleva ketaselektroodi meetodil mõõdetud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatel temperatuuridel sünteesitud 1:5 C/oMUS katalüsaatoriga modifitseeritud GC elektrodidel O<sub>2</sub>-ga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$ .

Hapniku elektrokeemilise redutseerumise polarisatsioonikõverad 1:5 c/oMUS materjalil 0,1 M KOH-i lahuses on toodud joonisel 6a. Katalüsaatori lainealuspotentsiaal on -0,08 V ja kuna voolväärtused suurenevad pöörlemiskiiruse kasvades, siis võib eeldada, et protsess on difusioonlimiteeritud. Polarisatsioonikõveratest saadud Koutecky-Levichi (K-L) sõltuvused on toodud joonisel 6b. Need sõltuvused arvutati K-L võrrandi abil:

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

kus  $j$  on mõõdetud voolutihedus,  $j_k$  ja  $j_d$  on vastavalt kineetiline ja piiriline difusioonvoolutihedus,  $n$  on üleminevate elektronide arv ühe hapnikumolekuli kohta,  $F$  on Faraday konstant ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $k$  on hapniku elektrokeemilise redutseerumise

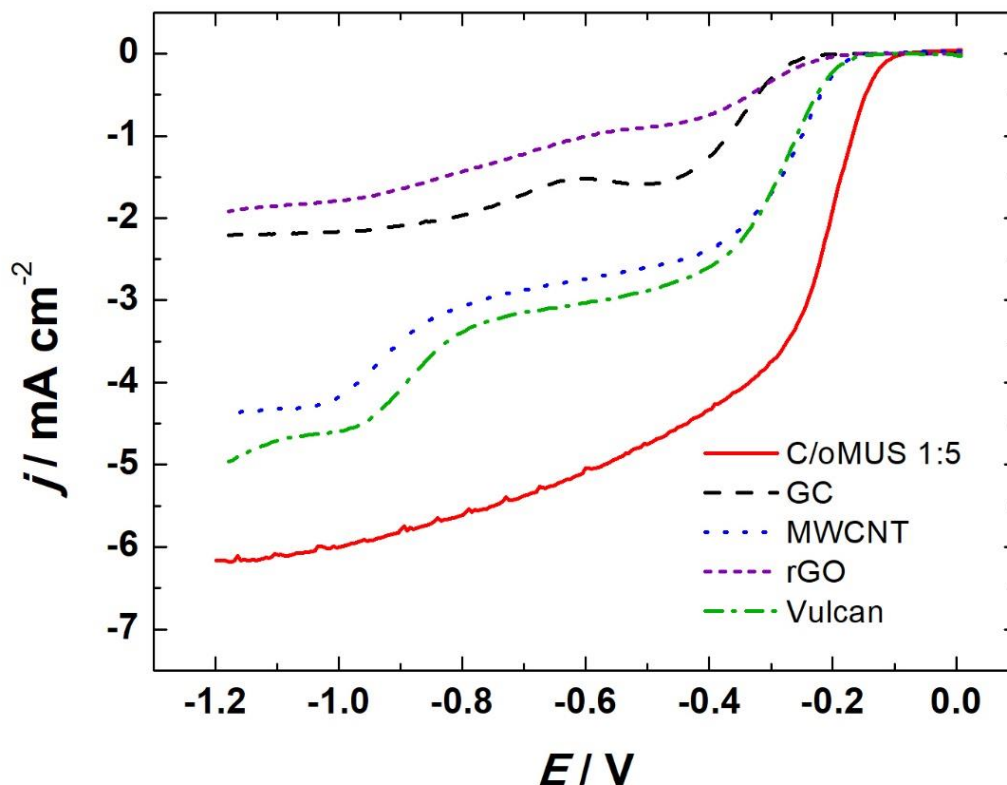
kiiruskonstant,  $c_{O_2}^b$  on hapniku kontsentratsioon lahuses ( $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ) [77],  $D_{O_2}$  on hapniku difusioonikoefitsient 0,1 M KOH-i lahuses ( $1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [77],  $\nu$  on lahuse kinemaatiline viskoossus ( $0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [77] ja  $\omega$  on elektroodi pöörlemiskiirus ( $\text{rad s}^{-1}$ ). K-L sõltuvused on sirged ja nende pikendamisel y-teljeni näeme, et nad lõikuvad teljega nullpunkti lähedal, see näitab, et redutseerumisprotsess on difusioonilimeeritud. K-L võrrandi (4) põhjal arvutati ka üleminevate elektronide arv  $n$ . Joonise 6b sisemiselt graafikult on näha, et negatiivsematel potentsiaalidel on  $n$ -i väärtus 4, kuid positiivsematel potentsiaalidel see väärtus veidi langeb. Pöörlemiskiirusel  $1900 \text{ p min}^{-1}$  oli piiriliseks voolutiheduseks  $-6,16 \text{ mA cm}^{-2}$ , mis on väga lähedane K-L võrrandi (4) põhjal arvutatud teoreetilisele väärtusele  $-6,21 \text{ mA cm}^{-2}$ .



**Joonis 6. (a)** RDE meetodil mõõdetud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 1:5 C/oMUS materjaliga modifitseeritud GC elektroodidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH-i lahuses.  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\omega = (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100$  and  $(6) 4600 \text{ p min}^{-1}$ ; **(b)** Joonisel 6a toodud andmetest leitud K-L sõltuvused 1:5 C/oMUS materjali jaoks 0,1 M KOH-i lahuses potentsiaalidel -0,4 V kuni -1,2 V. Sisemiselt joonisel on toodud üleminevate elektronide arvu ( $n$ ) sõltuvus potentsiaalidest.

Joonisel 7 võrreldakse lämmastiku ja väevliga kaasdopeeritud katalüsaatormaterjali erinevate doperimata süsinikmaterjalidega, et paremini välja tuua doperimise mõju elektrokatalüütilisele aktiivsusele. C/oMUS materjali lainalguspotentsiaal on umbes 80 mV kõrgem, kui MWCNT-del ja peaaegu 150 mV kõrgem, kui modifitseerimata GC elektroodil. Madalad voolutiheduse väärtused rGO puhul tulenevad tõenäoliselt liistakute kokku paakumisest ja ionomeeri mõjust [49]. Veel on näha, et C/oMUS materjal on kaotanud polarisatsioonikõvera kahelainelise kuju, mis on omane süsinikkatalüsaatoritele aluselises

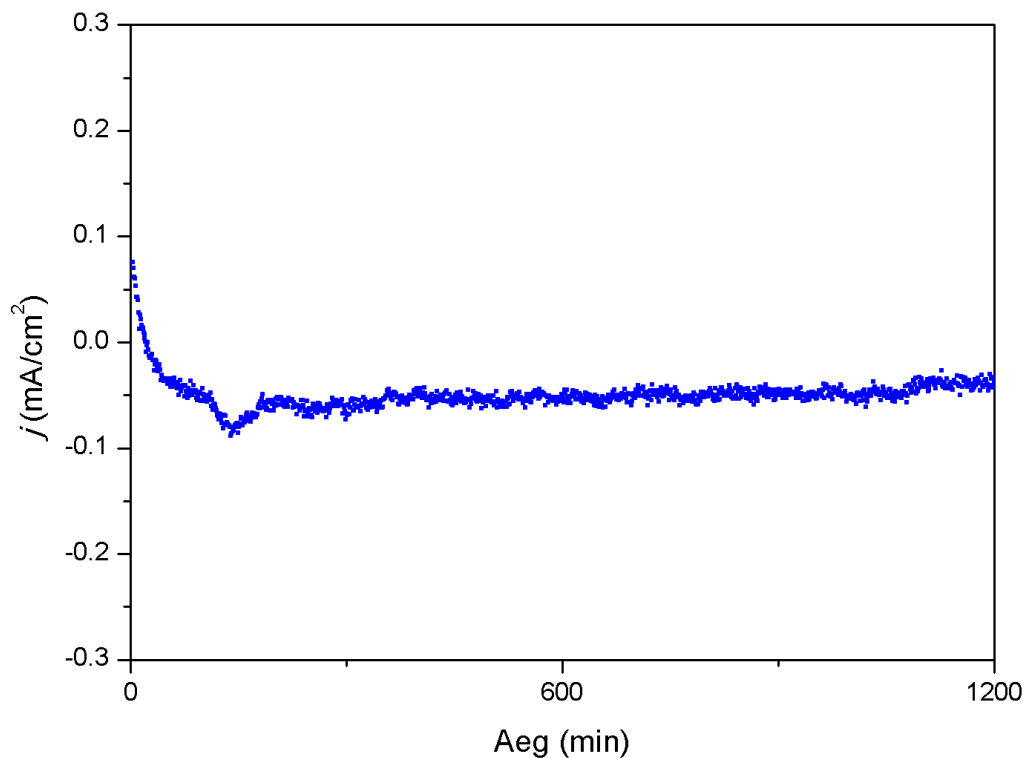
keskkonnas. Järelikult on hapniku elektrokeemilise redutseerumise reaktsioonitee ja mehhanism muutunud, tänu süsinikmaterjali dopeerimisele.



**Joonis 7.** RDE meetodil mõõdetud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad modifitseerimata GC elektroodil, MWCNT-ga, rGO-ga, Vulcan süsinikuga ja 1:5 C/oMUS katalüsaatoriga modifitseeritud GC elektroodidel  $O_2$ -ga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$ .

Et 1:5 C/oMUS materjali saaks paremini teiste sarnaste heteroatomitega dopeeritud katalüsaatoritega võrrelda, arvutati materjali massiaktiivsus -0,2 V juures. Tulemuseks saadi  $4,89 \text{ A g}^{-1}$ , mis on märkimisväärselt parem kui mõningatel teistel dopeeritud süsinikmaterjalidel. Näiteks Pašti jt. uuritud heteroatomitega dopeeritud materjalidel olid massiaktiivsused vahemikus  $0,5 - 3,5 \text{ A g}^{-1}$  [14].

Vastupidavus ja metanoolitaluvus on väga olulised elektrokatalüsaatori omadused, nende hindamiseks C/oMUS materjali puhul kasutati kronoamperomeetrilist meetodit (joonis 8). Statsionaarne katalüsaatoriga modifitseeritud elektrood sukeldati 20 tunniks hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH-i lahusesse. Konstantseks potentsiaaliks valiti 0,45 V. Katse alguses voolutihedus langeb, aga siis see stabiliseerub ja püsib sellisena kogu katse vältel. Sellest saab järeldada, et tegemist on stabiilse materjaliga. Täpselt 10 h möödumisel katse algusest lisati lahusele metanooli, selliselt, et metanooli kontsentratsioon töölahuses oli 3 M. Nagu näha jooniselt 8 ei mõjutanud metanooli lisamine voolutihedust, millest võib järeldada, et sünteesitud C/oMUS katalüsaatoril on kõrge metanoolitaluvus.



**Joonis 8.** 1:5 C/oMUS katalüsaatori kronoamperomeetriline mõõtmine -0,45 V juures hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH-i lahuses.



## KOKKUVÕTE

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist lämmastiku ja väävliga kaasdopeeritud mitmeseinaliste süsiniknanotorude ja redutseeritud grafeenoksiidi komposiitmaterjaliga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel aluselises keskkonnas. Katalüsaatormaterjal sünteesiti mitmeseinaliste süsiniknanotorude, grafeenoksiidi ja o-metüülsouurea vesiniksulfaadi segu pürolüüsil 800 °C juures inertgaasi voolus. Klaassüsinikelektroodide modifitseerimiseks kasutati uuritava materjali ja Tokuyama OH<sup>-</sup> AS-04 ionomeeri suspensiooni. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi viiekaelalises klaasist mõõterakus 0,1 M KOH-i lahuses pöörleva ketaselektroodi meetodil. Katalüsaatormaterjali metanoolitaluvust ja stabiilsust uuriti kronoamperomeetriliselt. Pinna keemilist koostist uuriti röntgenfotoelektronspektroskoopia ja skaneeriva läbistuselektronmikroskoopia-energiadispersiivse röntgenspektroskoopia meetoditel. Materjali pinna morfoloogiat uuriti läbistuselektronmikroskoobi abil. Pinnauuringud kinnitasid, et lämmastiku ja väävliga dopeerimine oli olnud edukas. Röntgenfotoelektronspektroskoopia uuringud näitasid, et lämmastiku sisaldus pindkihis oli 3,1% ja väävlis sisaldus oli 1,0%. Töö käigus uuriti erineva süsiniku ja o-metüülsouurea vesiniksulfaadi massisuhetega katalüsaatoreid, 1:5 massisuhetega materjal osutus kõige aktiivsemaks. Selle materjali puhul uuriti ka sünteesitemperatuuri mõju elektrokatalüütilisele aktiivsusele. 800 °C osutus optimaalseks pürolüüsiteperatuuriks. Koutecky-Levichi analüüs näitas, et hapniku redutseerumisprotsess uuritud materjalil on difusiooni poolt limiteeritud ja üleminevate elektronide arv negatiivsematel potentsiaalidel on 4 ehk toimub hapniku otsene redutseerumine veeks. Võrreldes sünteesitud katalüsaatormaterjali hapniku redutseerimise polarisatsioonikõverat dopeerimata süsinikmaterjalide omadega oli võimalik näha, et väävlis ja lämmastikuga dopeerimisel on olnud positiivne efekt katalüsaatori elektrokatalüütilisele aktiivsusele ja et hapniku redutseerumise reaktsioonitee ja mehhanism on muutunud. Kronoamperomeetrilised uuringud näitasid, et sünteesitud materjal on väga stabiilne ja kõrge metanoolitaluvusega.

Saadud tulemused näitavad, et 1:5 C/oMUS materjali on potentsiaalselt võimalik kasutada praktilistes rakendustes nagu metall-õhk patareides ja aluselistes kütuseelementides ja et lämmastiku ja väävliga kaasdopeeritud katalüsaatorid väärivad edasist uurimist ja arendamist.

## SUMMARY

### **Electrochemical reduction of oxygen on nitrogen and sulfur codoped carbon nanomaterials**

Karl Markus Villemson

In this work, the electrochemical oxygen reduction reaction was studied on glassy carbon electrodes modified with nitrogen and sulfur co-doped carbon composite material in alkaline media. The catalyst material was synthesized by pyrolyzing a mixture of multi-walled carbon nanotubes, graphene oxide and o-Methylisourea bisulfate at 800 °C in an inert gas atmosphere. The glassy carbon electrodes were modified using a suspension of the composite material in isopropanol containing Tokuyama OH<sup>-</sup> AS-04 ionomer. Electrochemical oxygen reduction studies were performed in 0.1 M KOH solution using the rotating disk electrode method. The chronoamperometric response of the catalyst was measured to test the stability and methanol tolerance. To analyze the surface composition of the material X-ray photoelectron spectroscopy and scanning transmission electron microscopy with energy dispersion spectroscopy were used. Transmission electron microscopy was used to examine the surface morphology of the catalyst. The elemental composition analysis revealed that the co-doping of the material had been successful. X-ray photoelectron spectroscopy showed that the total surface nitrogen content was 3.1 at.% and sulfur content was 1.0 at.%. In this work, materials with different carbon and o-Methylisourea mass ratios were investigated, the most electrocatalytically active ratio turned out to be 1:5. With this material the synthesis temperature was varied to see how it would affect the electrocatalytic activity. The optimal pyrolysis temperature was found to be 800 °C. Koutecky-Levich analysis showed that at higher negative potentials the process of O<sub>2</sub> reduction is diffusion-limited and that the number of transferred electrons per O<sub>2</sub> molecule is 4, which indicates that oxygen is being directly reduced to water. In contrast to the oxygen reduction polarization curve on undoped carbon nanomaterials, it can be seen that doping with nitrogen and sulfur has increased the electrocatalytic activity of the synthesized material and also changed the mechanism of oxygen reduction on the catalyst. Chronoamperometric analysis of the carbon material confirmed that the co-doped catalyst is very stable and has a high methanol tolerance. The results of the study demonstrate that the 1:5 C/oMUS catalyst is electrocatalytically active in alkaline media and has great potential to be used for practical application in metal-air batteries and alkaline fuel cells.

## KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] R.K. Pachauri, Y.K. Chauhan, A study, analysis and power management schemes for fuel cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 1301–1319. doi:10.1016/j.rser.2014.11.098.
- [2] B.C.H. Steele, Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1053–1068. doi:10.1023/A:1004853019349.
- [3] P.P. Edwards, V.L. Kuznetsov, W.I.F. David, N.P. Brandon, Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future, *Energy Policy.* 36 (2008) 4356–4362. doi:10.1016/j.enpol.2008.09.036.
- [4] S. Sui, X. Wang, X. Zhou, Y. Su, S. Riffat, C. Liu, A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 1808–1825. doi:10.1039/C6TA08580F.
- [5] D.-W. Wang, D. Su, Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 576. doi:10.1039/c3ee43463j.
- [6] Z. Yang, H. Nie, X. Chen, X. Chen, S. Huang, Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction, *J. Power Sources.* 236 (2013) 238–249. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.02.057.
- [7] S. Chen, Z. Chen, S. Siahrostami, D. Higgins, D. Nordlund, D. Sokaras, T.R. Kim, Y. Liu, X. Yan, E. Nilsson, R. Sinclair, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo, Z. Bao, Designing Boron Nitride Islands in Carbon Materials for Efficient Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 7851–7859. doi:10.1021/jacs.8b02798.
- [8] E. Yeager, Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction, *Electrochim. Acta.* 29 (1984) 1527–1537. doi:10.1016/0013-4686(84)85006-9.
- [9] X. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F.W.T. Goh, T.S.A. Hor, Y. Zong, Z. Liu, Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts, *ACS Catal.* 5 (2015) 4643–4667. doi:10.1021/acscatal.5b00524.
- [10] V. Prabhakaran, C.G. Arges, V. Ramani, Investigation of polymer electrolyte membrane

- chemical degradation and degradation mitigation using in situ fluorescence spectroscopy., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 109 (2012) 1029–34. doi:10.1073/pnas.1114672109.
- [11] S. Kundu, T.C. Nagaiah, W. Xia, Y. Wang, S. Van Dommele, J.H. Bitter, M. Santa, G. Grundmeier, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler, Electrocatalytic Activity and Stability of Nitrogen-Containing Carbon Nanotubes in the Oxygen Reduction Reaction, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 14302–14310. doi:10.1021/jp811320d.
- [12] P. Trogadas, T.F. Fuller, P. Strasser, Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion, *Carbon* 75 (2014) 5–42. doi:10.1016/j.carbon.2014.04.005.
- [13] S. Maldonado, S. Morin, K.J. Stevenson, Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping, *Carbon N. Y.* 44 (2006) 1429–1437. doi:10.1016/j.carbon.2005.11.027.
- [14] I.A. Pašti, N.M. Gavrilov, A.S. Dobrota, M. Momčilović, M. Stojmenović, A. Topalov, D.M. Stanković, B. Babić, G. Ćirić-Marjanović, S. V. Mentus, The Effects of a Low-Level Boron, Phosphorus, and Nitrogen Doping on the Oxygen Reduction Activity of Ordered Mesoporous Carbons, *Electrocatalysis.* 6 (2015) 498–511. doi:10.1007/s12678-015-0271-0.
- [15] I.L. Alonso-Lemus, F.J. Rodriguez-Varela, M.Z. Figueroa-Torres, M.E. Sanchez-Castro, A. Hernandez-Ramírez, D. Lardizabal-Gutierrez, P. Quintana-Owen, Novel self-nitrogen-doped porous carbon from waste leather as highly active metal-free electrocatalyst for the ORR, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 23409–23416. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.09.033.
- [16] A. Sarapuu, K. Kreek, K. Kisand, M. Kook, M. Uibu, M. Koel, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction by iron-containing nitrogen-doped carbon aerogels in alkaline solution, *Electrochim. Acta.* 230 (2017) 81–88. doi:10.1016/j.electacta.2017.01.157.
- [17] J. Yu, C. Wang, W. Yuan, Y. Shen, A. Xie, B, N Co-Doped Three-Dimensional Carbon Aerogels with Excellent Electrochemical Performance for the Oxygen Reduction Reaction, *Chem. - A Eur. J.* 25 (2019) 2877–2883. doi:10.1002/chem.201806201.
- [18] Q. Guo, D. Zhao, S. Liu, S. Chen, M. Hanif, H. Hou, Free-standing nitrogen-doped

- carbon nanotubes at electrospun carbon nanofibers composite as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction, *Electrochim. Acta.* 138 (2014) 318–324. doi:10.1016/j.electacta.2014.06.120.
- [19] D. Liu, X. Zhang, T. You, Urea-treated carbon nanofibers as efficient catalytic materials for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources.* 273 (2015) 810–815. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2014.09.104.
- [20] X. Chen, Y. Liang, L. Wan, Z. Xie, C.D. Easton, L. Bourgeois, Z. Wang, Q. Bao, Y. Zhu, S. Tao, H. Wang, Construction of porous N-doped graphene layer for efficient oxygen reduction reaction, *Chem. Eng. Sci.* 194 (2019) 36–44. doi:10.1016/J.CES.2018.04.004.
- [21] H. Bin Yang, J. Miao, S.-F. Hung, J. Chen, H.B. Tao, X. Wang, L. Zhang, R. Chen, J. Gao, H.M. Chen, L. Dai, B. Liu, Identification of catalytic sites for oxygen reduction and oxygen evolution in N-doped graphene materials: Development of highly efficient metal-free bifunctional electrocatalyst, *Sci. Adv.* 2 (2016) e1501122. doi:10.1126/sciadv.1501122.
- [22] M. Vikkisk, I. Kruusenberg, S. Ratso, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, P. Rauwel, K. Tammeveski, Enhanced electrocatalytic activity of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes towards the oxygen reduction reaction in alkaline media, *RSC Adv.* 5 (2015) 59495–59505. doi:10.1039/C5RA08818F.
- [23] S. Ratso, I. Kruusenberg, U. Joost, R. Saar, K. Tammeveski, Enhanced oxygen reduction reaction activity of nitrogen-doped graphene/multi-walled carbon nanotube catalysts in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 22510–22519. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.02.021.
- [24] H. Jin, H. Zhou, D. He, Z. Wang, Q. Wu, Q. Liang, S. Liu, S. Mu, MOF-derived 3D Fe-N-S co-doped carbon matrix/nanotube nanocomposites with advanced oxygen reduction activity and stability in both acidic and alkaline media, *Appl. Catal. B Environ.* 250 (2019) 143–149. doi:10.1016/J.APCATB.2019.03.013.
- [25] M. Borghei, P. Kanninen, M. Lundahl, T. Susi, J. Sainio, I. Anoshkin, A. Nasibulin, T. Kallio, K. Tammeveski, E. Kauppinen, V. Ruiz, High oxygen reduction activity of few-walled carbon nanotubes with low nitrogen content, *Appl. Catal. B Environ.* 158–159 (2014) 233–241. doi:10.1016/j.apcatb.2014.04.027.

- [26] I.M. Patil, V. Reddy, M. Lokanathan, B. Kakade, Nitrogen and sulphur co-doped multiwalled carbon nanotubes as an efficient electrocatalyst for improved oxygen electroreduction, *Appl. Surf. Sci.* 449 (2018) 697–704. doi:10.1016/J.APSUSC.2017.12.124.
- [27] J.M. Linge, H. Erikson, A. Sarapuu, M. Merisalu, M. Rähn, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on nitrogen-doped graphene oxide supported silver nanoparticles, *J. Electroanal. Chem.* 794 (2017) 197–203. doi:10.1016/j.jelechem.2017.04.022.
- [28] W. Li, D. Yang, H. Chen, Y. Gao, H. Li, Sulfur-doped carbon nanotubes as catalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline medium, *Electrochim. Acta.* 165 (2015) 191–197. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2015.03.022.
- [29] N. Daems, X. Sheng, I.F.J. Vankelecom, P.P. Pescarmona, Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 4085–4110. doi:10.1039/C3TA14043A.
- [30] I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, The pH-dependence of oxygen reduction on multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes, *Carbon* 47 (2009) 651–658. doi:10.1016/j.carbon.2008.10.032.
- [31] Z. Liu, J. Qu, X. Fu, Q. Wang, G. Zhong, F. Peng, Low Pt content catalyst supported on nitrogen and phosphorus-codoped carbon nanotubes for electrocatalytic O<sub>2</sub> reaction in acidic medium, *Mater. Lett.* 142 (2015) 115–118. doi:10.1016/J.MATLET.2014.12.011.
- [32] A. Gabe, R. Ruiz-Rosas, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Understanding of oxygen reduction reaction by examining carbon-oxygen gasification reaction and carbon active sites on metal and heteroatoms free carbon materials of different porosities and structures, *Carbon* 148 (2019) 430–440. doi:10.1016/J.CARBON.2019.03.092.
- [33] T. Huang, S. Mao, M. Qiu, O. Mao, C. Yuan, J. Chen, Nitrogen-boron Dipolar-doped Nanocarbon as a High-efficiency Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction, *Electrochim. Acta.* 222 (2016) 481–487. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2016.10.201.
- [34] J.-C. Li, P.-X. Hou, C. Liu, Heteroatom-Doped Carbon Nanotube and Graphene-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Small.* 13 (2017) 1702002. doi:10.1002/sml.201702002.

- [35] H. Tavakol, F. Mohammadi, Synthesis of multi-walled phosphorus and sulfur co-doped CNTs, Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures. 26 (2018) 715–721. doi:10.1080/1536383X.2018.1484731.
- [36] A.M. El-Sawy, I.M. Mosa, D. Su, C.J. Guild, S. Khalid, R. Joesten, J.F. Rusling, S.L. Suib, Controlling the Active Sites of Sulfur-Doped Carbon Nanotube-Graphene Nanolobes for Highly Efficient Oxygen Evolution and Reduction Catalysis, Adv. Energy Mater. 6 (2016) 1501966. doi:10.1002/aenm.201501966.
- [37] L. Wang, H. Dong, Z. Guo, L. Zhang, T. Hou, Y. Li, Potential Application of Novel Boron-Doped Graphene Nanoribbon as Oxygen Reduction Reaction Catalyst, J. Phys. Chem. C. 120 (2016) 17427–17434. doi:10.1021/acs.jpcc.6b04639.
- [38] H. Miao, S. Li, Z. Wang, S. Sun, M. Kuang, Z. Liu, J. Yuan, Enhancing the pyridinic N content of Nitrogen-doped graphene and improving its catalytic activity for oxygen reduction reaction, Int. J. Hydrogen Energy. 42 (2017) 28298–28308. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.09.138.
- [39] M. Klingele, C. Pham, K.R. Vuyyuru, B. Britton, S. Holdcroft, A. Fischer, S. Thiele, Sulfur doped reduced graphene oxide as metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction in anion and proton exchange fuel cells, Electrochem. Commun. 77 (2017) 71–75.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248117300565?via%3Dihub> (accessed May 21, 2019).
- [40] A. Moreno-Bárceñas, J.F. Perez-Robles, Y. V. Vorobiev, N. Ornelas-Soto, A. Mexicano, A.G. García, Graphene Synthesis Using a CVD Reactor and a Discontinuous Feed of Gas Precursor at Atmospheric Pressure, J. Nanomater. 2018 (2018) 1–11. doi:10.1155/2018/3457263.
- [41] J.H. Dumont, U. Martinez, K. Artyushkova, G.M. Purdy, A.M. Dattelbaum, P. Zelenay, A. Mohite, P. Atanassov, G. Gupta, Nitrogen-Doped Graphene Oxide Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, ACS Appl. Nano Mater. 2 (2019) 1675–1682. doi:10.1021/acsanm.8b02235.
- [42] J. Lilloja, E. Kibena-Pöldsepp, M. Merisalu, P. Rauwel, L. Matisen, A. Niilisk, E. Cardoso, G. Maia, V. Sammelselg, K. Tammeveski, An Oxygen Reduction Study of Graphene-Based Nanomaterials of Different Origin, Catalysts. 6 (2016) 108.

- doi:10.3390/catal6070108.
- [43] V.M. Dhavale, S.K. Singh, A. Nadeema, S.S. Gaikwad, S. Kurungot, Nanocrystalline Fe–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle-deposited N-doped graphene as an activity-modulated Pt-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Nanoscale*. 7 (2015) 20117–20125. doi:10.1039/C5NR04929F.
- [44] L. Wang, C. Yang, S. Dou, S. Wang, J. Zhang, X. Gao, J. Ma, Y. Yu, Nitrogen-doped hierarchically porous carbon networks: synthesis and applications in lithium-ion battery, sodium-ion battery and zinc-air battery, *Electrochim. Acta*. 219 (2016) 592–603. doi:10.1016/j.electacta.2016.10.050.
- [45] T.J. Bandoz, T.-Z. Ren, Porous carbon modified with sulfur in energy related applications, *Carbon* 118 (2017) 561–577. doi:10.1016/J.CARBON.2017.03.095.
- [46] V. Sridhar, I. Lee, H.H. Chun, H. Park, Microwave synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes anchored on graphene substrates, *Carbon* (2015). doi:10.1016/j.carbon.2015.01.063.
- [47] D.C. Higgins, M.A. Hoque, F. Hassan, J.Y. Choi, B. Kim, Z. Chen, Oxygen reduction on graphene-carbon nanotube composites doped sequentially with nitrogen and sulfur, *ACS Catal.* 4 (2014) 2734–2740. doi:10.1021/cs5003806.
- [48] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Vikkisk, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, T. Kallio, K. Tammeveski, Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media, *Carbon* 73 (2014) 361–370. doi:10.1016/j.carbon.2014.02.076.
- [49] A. Sarapuu, E. Kibena-Pöldsepp, M. Borghei, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal–nitrogen–carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 776–804. doi:10.1039/C7TA08690C.
- [50] P. Chen, L.-K.K. Wang, G. Wang, M.-R.R. Gao, J. Ge, W.-J.J. Yuan, Y.-H.H. Shen, A.-J.J. Xie, S.-H.H. Yu, Nitrogen-doped nanoporous carbon nanosheets derived from plant biomass: an efficient catalyst for oxygen reduction reaction, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 4095–4103. doi:10.1039/C4EE02531H.
- [51] J. Zhang, L. Dai, Heteroatom-Doped Graphitic Carbon Catalysts for Efficient



- Electrocatalysis of Oxygen Reduction Reaction, *ACS Catal.* 5 (2015) 7244–7253. doi:10.1021/acscatal.5b01563.
- [52] Y. Sun, J. Wu, J. Tian, C. Jin, R. Yang, Sulfur-doped carbon spheres as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta.* 178 (2015) 806–812. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468615303091> (accessed May 21, 2019).
- [53] J. Wu, Z. Yang, Q. Sun, X. Li, P. Strasser, R. Yang, Synthesis and electrocatalytic activity of phosphorus-doped carbon xerogel for oxygen reduction, *Electrochim. Acta.* 127 (2014) 53–60. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2014.02.016.
- [54] M. Rahsepar, M.R. Nobakht, H. Kim, M. Pakshir, Facile enhancement of the active catalytic sites of N-doped graphene as a high performance metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Appl. Surf. Sci.* 447 (2018) 182–190. doi:10.1016/J.APSUSC.2018.03.227.
- [55] X. Liu, H. Zhu, X. Yang, One-step synthesis of dopamine-derived micro/mesoporous nitrogen-doped carbon materials for highly efficient oxygen-reduction catalysts, *J. Power Sources.* 262 (2014) 414–420. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.04.023.
- [56] X. Lu, Z. Li, X. Yin, S. Wang, Y. Liu, Y. Wang, Controllable synthesis of three-dimensional nitrogen-doped graphene as a high performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 17504–17513. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.02.090.
- [57] 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 Environ.* 162 (2015) 420–429. doi:10.1016/J.APCATB.2014.07.002.
- [58] S. Wang, X. Wang, Q. Deng, Y. Mao, G. Wang, Enhanced oxygen reduction reaction performance of nitrogen-doped carbon nanocages, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 6608–6616. doi:10.1007/s10854-019-00968-z.
- [59] E.J. Biddinger, D. Von Deak, U.S. Ozkan, Nitrogen-containing carbon nanostructures as oxygen-reduction catalysts, *Top. Catal.* 52 (2009) 1566–1574. doi:10.1007/s11244-

009-9289-y.

- [60] 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. doi:10.1007/s10008-015-2990-9.
- [61] X. Bai, Y. Shi, J. Guo, L. Gao, K. Wang, Y. Du, T. Ma, Catalytic activities enhanced by abundant structural defects and balanced N distribution of N-doped graphene in oxygen reduction reaction, *J. Power Sources.* 306 (2016) 85–91. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.10.081.
- [62] I.-Y. Jeon, S. Zhang, L. Zhang, H.-J. Choi, J.-M. Seo, Z. Xia, L. Dai, J.-B. Baek, Edge-Selectively Sulfurized Graphene Nanoplatelets as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction: The Electron Spin Effect, *Adv. Mater.* 25 (2013) 6138–6145. doi:10.1002/adma.201302753.
- [63] Y. Wang, M. Jiao, W. Song, Z. Wu, Doped fullerene as a metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction: A first-principles study, *Carbon* 114 (2017) 393–401. doi:10.1016/j.carbon.2016.12.028.
- [64] Y. Qiu, J. Huo, F. Jia, B.H. Shanks, W. Li, N- and S-doped mesoporous carbon as metal-free cathode catalysts for direct biorenewable alcohol fuel cells, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 83–95. doi:10.1039/C5TA06039G.
- [65] B. Liang, K. Li, Y. Liu, X. Kang, Nitrogen and phosphorus dual-doped carbon derived from chitosan: An excellent cathode catalyst in microbial fuel cell, *Chem. Eng. J.* 358 (2019) 1002–1011. doi:10.1016/J.CEJ.2018.09.217.
- [66] L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H.-J. Choi, J.-B. Baek, Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4823–4892. doi:10.1021/cr5003563.
- [67] L. Li, B. Yu, T. You, Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots for highly selective and sensitive detection of Hg (II) ions, *Biosens. Bioelectron.* 74 (2015) 263–269. doi:10.1016/j.bios.2015.06.050.
- [68] T. Liu, Y.F. Guo, Y.M. Yan, F. Wang, C. Deng, D. Rooney, K.N. Sun, CoO nanoparticles embedded in three-dimensional nitrogen/sulfur co-doped carbon nanofiber networks as a bifunctional catalyst for oxygen reduction/evolution reactions,

- Carbon N. Y. 106 (2016) 84–92. doi:10.1016/j.carbon.2016.05.007.
- [69] C. Han, X. Bo, Y. Zhang, M. Li, L. Guo, One-pot synthesis of nitrogen and sulfur co-doped onion-like mesoporous carbon vesicle as an efficient metal-free catalyst for oxygen reduction reaction in alkaline solution, *J. Power Sources*. 272 (2014) 267–276. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.08.104.
- [70] M. Wu, J. Wang, Z. Wu, H.L. Xin, D. Wang, Synergistic enhancement of nitrogen and sulfur co-doped graphene with carbon nanosphere insertion for the electrocatalytic oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 7727–7731. doi:10.1039/C4TA06323F.
- [71] H. Zhang, X. Liu, G. He, X. Zhang, S. Bao, W. Hu, Bioinspired synthesis of nitrogen/sulfur co-doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources*. 279 (2015) 252–258. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.01.016.
- [72] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339–1339. doi:10.1021/ja01539a017.
- [73] L. Sun, L. Wang, C. Tian, T. Tan, Y. Xie, K. Shi, M. Li, H. Fu, Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage, *RSC Adv.* (2012). doi:10.1039/c2ra01367c.
- [74] E.A. Zakharychev, M.A. Kabina, E.N. Razov, L.L. Semenycheva, A study of the stability of aqueous suspensions of functionalized carbon nanotubes, *Colloid J.* 78 (n.d.) 602–607. doi:10.1134/s1061933x16050240.
- [75] I. Kruusenberg, M. Marandi, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Hydrodynamic deposition of carbon nanotubes onto HOPG: The reduction of oxygen on CNT/HOPG electrodes in alkaline solution, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12 (2009) F31–F34. doi:10.1149/1.3202406.
- [76] T. Chen, J. Chen, K. Waki, An activity recoverable carbon nanotube based electrocatalysts: Rapid annealing effects and importance of defects, *Carbon* 129 (2018) 119–127. doi:10.1016/J.CARBON.2017.12.010.
- [77] 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.

## TÄNUAVALDUS

Sooviksin tänada oma juhendajaid Ivar Kruusenbergi ja Kaido Tammeveskit lõputöö meisterliku juhendamise eest. Suured tänud ka Andris Šutkale, Wang Pangpangile ja Tanel Käämbrele katalüsaatormaterjali füüsilise karakteriseerimise eest. Samuti tänaksin kõiki minu laborikaaslasi, kes olid alati valmis mind aitama ja abistama, eriti Kätlin Kaaret, kelle abi oli mulle töö teostamise ajal hädavajalik.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Karl Markus Villemson,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Hapniku elektrokeemiline redutseerumine lämmastiku ja väävliga kaasdopeeritud süsiniknanomaterjalidel“,

mille juhendajad on Ivar Kruusenberg ja Kaido Tammeveski,

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

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Karl Markus Villemson

**29.05.2019**