

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Iris Palm

**Hapniku redutseerumine lämmastiku ja fosforiga või väävliga
kaasdopeeritud süsinikkomposiitmaterjalidel**

Magistritöö keemia erialal (30 EAP)

Juhendajad: prof. Kaido Tammeveski
Elo Kibena-Pöldsepp, PhD

Tartu 2022

Infoleht

Hapniku redutseerumine lämmastiku ja fosforiga või väävliga kaasdopeeritud süsinikkomposiitmaterjalidel

Käesolevas magistritöös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist lämmastiku ja fosforiga või väävliga dopeeritud komposiitmaterjalidel või karbiidset päritolu süsinikmaterjalidel aluselises keskkonnas. Töös kasutatud erinevateks süsinikallikateks olid: karbiidset päritolu süsinik, süsiniknanotorud ja mesopoorne süsinik. Lämmastiku ja fosforiga dopeerimiseks kasutati melamiinfosfaati ja heksaklorotsüklotrifosfaasi ning lämmastiku ja väävliga dopeerimiseks tiosemikarbasiidi. Valmistatud katalüsaatormaterjalide aktiivsust hapniku redutseerumisel uuriti pöörleva ketaselektroodi ja pöörleva rõngas-ketaselektroodi meetoditel ning anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendis. Erinevate füüsikalite uuringutega selgitati välja katalüsaatormaterjalide pinnamorfoloogia ja struktuur, elementsisaldus ning poorsus. Tulemustest selgus, et süsinikmaterjalide heteroaatomitega kaasdopeerimine tõstab elektrokatalüütilist aktiivsust ning erinevate süsinikmaterjalide kombineerimine soodustab mikro- ja mesopoorse struktuuri moodustumist.

Märksõnad: hapniku redutseerumine, anioonvahetusmembraaniga kütuseelement, heteroaatomitega dopeerimine

CERCS klassifikatsioon: P401 Elektrokeemia

Oxygen reduction on nitrogen and phosphorus or sulphur co-doped carbon composite materials

In this master's thesis the electrochemical oxygen reduction was studied on nitrogen and phosphorus or sulphur doped carbon composite materials or carbide-derived carbon in alkaline media. Carbide-derived carbon, carbon nanotubes and mesoporous carbon were used as carbon substrates. Melamine phosphate and hexachlorocyclotriphosphazene were used as nitrogen and phosphorus precursors and thiosemicarbazide as nitrogen and sulphur source. The oxygen reduction activity of the prepared electrocatalysts was studied by the rotating disc or rotating ring-disc electrode methods and via anion-exchange membrane fuel cell test. Several physical methods were applied to determine the surface morphology, structure, elemental content and porosity of the catalysts. The results revealed that co-doping of carbon materials with heteroatoms increases the electrocatalytic activity and combining different carbon materials facilitates the formation of micro- and mesoporous structures.

Keywords: oxygen reduction, anion-exchange membrane fuel cell, heteroatom doping

CERCS classification: P401 Electrochemistry

Sisukord

Sissejuhatus	4
1. Kirjanduse ülevaade	5
1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine	5
1.2 Süsinikmaterjalide kasutamine elektrokeemilisteks rakendusteks	6
1.2.1 Karbiidset päritolu süsinik	6
1.2.2 Süsiniknanotorud	7
1.2.3 Mesopoorne süsinik	7
1.3 Hapniku redutseerumine lämmastiku ja fosfori või väävliga kaasdopeeritud süsinikmaterjalidel	8
1.4 Anioonvahetusmembraaniga kütuseelement	11
2. Eksperimentaalne osa	13
2.1 Lämmastiku ja fosforiga dopeeritud materjalide süntees	13
2.2 Lämmastiku ja väävliga dopeeritud materjalide süntees	14
2.3 Katalüsaatormaterjalide pinnauuringud	14
2.4 Elektrokeemilised mõõtmised	15
2.5 Anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi testid	16
3.1. Katalüsaatormaterjalide füüsikalised uuringud	17
3.1.1 N,P ja N-dopeeritud SiCDC materjalid	17
3.1.2 N,P-SiCDC/CNT ja N,P-CNT materjalid	19
3.1.3 N,S-dopeeritud süsinikkomposiitmaterjalid	21
3.2 Hapniku redutseerumine heteroatomitega dopeeritud süsinikmaterjalidel	23
3.2.1 N,P ja N-dopeeritud SiCDC materjalid	23
3.2.2 N,P-SiCDC/CNT ja N,P-CNT materjalid	26
3.2.3 N,S-dopeeritud süsinikkomposiitmaterjalid	28
3.3 Anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi testide tulemused	30
3.3.1 N,P-dopeeritud süsinikmaterjalid	30
3.3.2 N,S-dopeeritud süsinikmaterjalid	31
Kokkuvõte	32
Summary	33
Kasutatud kirjandus	34
LISA	41

Sissejuhatus

Ülemaailmse energianõudluse kasvu ja keskkonnaolude halvenemise tõttu liigutakse üha enam rohelisema energiakasutuse poole. Fossiilsete energiaressursside välja vahetamine vesinikuenergeetika vastu on üks suundasid energia saamiseks loodussõbralikumal viisil. Vesinikku saadakse taastuvenergiaallikate (päikese-, tuuleenergia) abil toodetud elektrist, mida hiljem saab kasutada näiteks kütusena. Vesinikkütust saab kasutada kütuseelementides, milles keemiline energia muundatakse elektrienergiaks. Vesiniku kasutamise eeliseks on see, et kütuse oksüdeerumisel kütuseelemendis vabaneb ainult veeaur ja soojus, mis teeb sellest CO₂-vaba elektri saamise viisi. Kütuseelementide laialdast kasutust takistavad aga mitmed probleemid, millest üheks on katalüsaatormaterjali kallis hind. Katalüsaatormaterjal on vajalik kütuseelemendi katoodi poolel, et kiirendada seal toimuva hapniku elektrokeemilise redutseerumise aeglast kineetikat. Praegu on põhiliseks kasutatavaks katalüsaatormaterjaliks plaatina ja selle sulamid, kuid piiratud koguste tõttu maakoos on selle hind väga kõrge, lisaks takistab kasutamist ka selle madal elektrokeemiline stabiilsus. Üks võimalikke alternatiive Pt-põhinevatele katalüsaatoritele on heteroaatomitega dopeeritud süsinikkomposiitmaterjalid. Tavaliselt modifitseeritakse süsinikmaterjale lämmastikuga, kuid mõne teise p-ploki elemendi (näiteks fosfor või väävel) juurde lisamine võib katalüsaatormaterjali omadusi paremaks muuta. Lisaks heteroaatomitega dopeerimisele on oluline ka süsinikmaterjali poorne struktuur, kus nii mikro- kui ka mesopoorid omavad võimalikku rolli katalüsaatormaterjali aktiivsuse tõstmisel. Seetõttu on oluline kombineerida erinevat poorsust omavaid materjale üksteisega.

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli valmistada aktiivseid heteroaatomitega kaasdopeeritud süsinikkomposiitmaterjale kombineerides omavahel ränikarbiidist valmistatud karbiidset päritolu süsinikmaterjali (*silicon carbide derived carbon*, SiCDC) ja süsiniknanotorusid (*carbon nanotubes*, CNT) või kommertsiaalselt kättesaadavat mesopoorset süsinikku anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi katoodi jaoks. Selleks dopeeriti komposiitmaterjalid heteroaatomitega (N ja P või S) ning hapniku elektrokeemilist redutseerumist antud katalüsaatormaterjalidel hinnati aluselises keskkonnas pöörleva ketaselektroodi või pöörleva rõngas-ketaselektroodi meetodil. Kuna bakalaureusetöös sai põhjalikult uuritud hapniku redutseerumist ka dopeerimata SiCDC, siis võrdluseks teostati mõõtmised ka N,P-kaasdopeeritud SiCDC materjalil. Töös käsitletud katalüsaatorite pinnamorfoloogiat ja elementkoostist uuriti mitmeid füüsikalisi-keemilisi analüüsimeetodeid rakendades. Praktilise kasutuse hindamiseks testiti kõiki valmistatud heteroaatomitega kaasdopeeritud komposiitmaterjale anioonvahetusmembraaniga kütuseelementides.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapniku redutseerumisreaktsioon ja selle kineetika uurimine on üks huvipakkuvamaid valdkondi elektrokeemias selle kõrge kasutuspotentsiaali tõttu kütuseelementides [1,2]. Selleks, et protsess kulgeks võimalikult efektiivselt kütuseelemendis on vajalik välja arendada aktiivsed katoodkatalüsaatorid. Põhjus on selles, et hapniku redutseerumine ei ole kõige kergemini läbi viidav reaktsioon, põhiliseks probleemiks on O₂ molekuli tugev kaksikside, mistõttu on seda raske lõhkuda [1]. Sõltuvalt elektrolüüdi pH-st ja katalüsaatori selektiivsusest saab O₂ redutseerumine toimuda kahel viisil, kas nelja- või kaheelektronilist reaktsiooniteed mööda [3]. Esimesel juhul toimub hapniku täielik redutseerumine, mille lõppsaaduseks on ainult vesi. Teisel juhul toimub osaline hapniku redutseerumine ja tekib vesinikperoksiid. Järgnevalt on ära toodud aluselises keskkonnas toimuvad hapniku redutseerimisreaktsioonid nii nelja- kui ka kaheelektronilise protsessi jaoks:

Hapniku neljaelektroniline redutseerumisprotsess aluselises keskkonnas:



Hapniku kaheelektroniline redutseerumisprotsess aluselises keskkonnas:



millele võib järgneda HO₂⁻ edasine redutseerumine OH⁻ ioonideks:



või katalüütiline lagunemine OH⁻ ioonideks ja molekulaarseks hapnikuks:



Hapniku elektroredutseerumist kaheelektronilist reaktsiooniteed pidi peetakse ebasoosivaks reaktsiooniks, milles tekkinud peroksiid vähendab kütuseelemendi efektiivsust ja degradeerib selle osi (katalüsaator ja membraan) [4,5]. Seetõttu on kütuseelementides eelistatud neljaelektroniline hapniku redutseerumine. Üldiselt toimub 4e⁻ protsess Pt-põhistel katalüsaatormaterjalidel, kuna aga otsitakse alternatiivseid võimalusi asendamaks Pt-põhiseid katalüsaatoreid, siis paljulubavaid tulemusi on saadud näiteks heteroaatomitega dopeeritud süsinikmaterjalidel [6].

1.2 Süsinikmaterjalide kasutamine elektrokeemilisteks rakendusteks

Süsinik on mitmekülgne ja rikkalik element, mille eriline elektrooniline struktuur võimaldab olla sp , sp^2 ja sp^3 hübridiseerunud. Selle tulemusel saab süsinik olla mitmes allotroopses vormis (grafiit, teemant, fullereenid, süsiniknanotorud), tehes sellest atraktiivse materjali elektrokeemiliste rakenduste jaoks [7]. Süsiniku laialdasele saadavusele, kõrgele juhtivusele ning mehaanilisele ja keemilisele stabiilsusele on süsinikupõhised materjalid saanud paljulubavaks katalüsaatorkandidaadiks hapniku redutseerumisprotsessi läbi viimisel [8,9]. Süsinikmaterjale, mida on uuritud O_2 redutseerumisel, on mitmeid, näiteks: grafeen, süsiniknanotorud (*carbon nanotubes*, CNT), mesopoorne süsinik, karbiidset päritolu süsinik (*carbide-derived carbon*, CDC) [10–12]. Antud magistritöös sai süsinikmaterjalidest valitud CDC, CNT ning kommertsiaalselt päritolu mesopoorne süsinik, mistõttu järgnev süsinikmaterjalide kirjeldus põhinebki nendel materjalidel.

1.2.1 Karbiidset päritolu süsinik

Karbiidset päritolu süsinik on poorne süsinikmaterjal, mille lähteaineks on karbiid (näiteks SiC, TiC). Puhtal kujul süsinikmaterjale saadakse, kas füüsikalist või keemilist protsessi kasutades [13]. Kõige levinum meetod CDC saamiseks on klooriga töötlemine, kus kõrget temperatuuri (700–1200 °C) kasutades eemaldatakse mittesüsinik aatomid metallkarbiidist [14,15]. Põhiline eelis CDC materjalide puhul on poorse struktuuri modifitseerimise võimalus, st pooride keskmise suuruse ja pooride suurusjaotuse kontrollimine, mis sõltub lähtekarbiidist ja sünteesitingimuste valikust [14,16]. Teine hea omadus on CDC kõrge eripind, mis jääb tavaliselt vahemikku 1000–2000 m² g⁻¹ [15,17]. Suur eripind ja selle modifitseerimise lihtsus ongi teinud sellest atraktiivse süsinikalusmaterjali katalüsaatorite valmistamiseks, võimaldades luua rohkem aktiivtsentreid katalüsaatormaterjali pinnale ja tõstes sellega katalüsaatorite aktiivsust [18,19].

Karbiidset päritolu süsiniku sünteesimiseks üks enim kasutatavamaid lähtematerjale on ränikarbiid (SiC). See on pälvinud palju tähelepanu odava hinna, hea kättesaadavuse ning väga kitsa pooride suurusjaotuse tõttu [20]. Lisaks eristab ränikarbiidi teistest materjalidest selle unikaalsed füüsikalised ja keemilised omadused nagu kõrge soojusjuhtivus, keemiline, termiline ja mehaaniline stabiilsus ja suur elektronide liikuvus [21].

1.2.2 Süsiniknanotorud

Süsiniknanotorud on süsiniku üks allotroopseid vorme. See on ühedimensionaalne (1D) ja kuni mõnekümne naanomeetri läbimõõduga õõnes silindriline materjal, mis saadakse ühe süsiniku aatomi paksuse grafeenilehe kokkurullimisel [22]. Sõltuvalt grafeenilehtede arvust liigitatakse nanotorud üheseinalisteks (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNT) ja mitmeseinalisteks (*multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT). SWCNT korral on üks kokkurullitud grafeenileht ning MWCNT koosneb kahest või enamast üksteise sees olevast kontsentrisest grafeeni silindrist [23].

Enim levinud CNT valmistamise meetod on keemiline sadestamine aurufaasis (*chemical vapor deposition*, CVD), selle madala hinna ja temperatuuri ning suuremahulise tootmise tõttu [23]. Lisaks süsiniknanotorude unikaalsele struktuurile, paistab CNT materjal silma ka väga hea elektrijuhtivuse ning mehaaniliste ja termiliste omaduste poolest. Suurepärane mehaaniline tugevus on tingitud sp^2 C-C sidemest ning CNT-de elektrijuhtivus võib ulatuda kuni 5000 S cm^{-1} [22]. CNT on leidnud rakendust paljudes valdkondades, kus oluline roll on nanotorude suurel eripinnal, mesopoorsele struktuuril ja kõrgel elektrijuhtivusel. CNT-sid on kasutatud näiteks superkondensaatorites, patareides, päikesepaneelides ja kütuseelementides [22–25].

1.2.3 Mesopoorne süsinik

Kui eelnevates alapeatükkides sai räägitud lähemalt erinevatest süsinikmaterjalidest nagu CDC ja CNT, siis selles alapeatükis keskendutakse rohkem mesopoorsele süsinikule ja selle valmistusviisidele. Mesopoorne süsinikmaterjal (diameetriga 2-50 nm) on silma paistnud oma heade omaduste poolest nagu suur eripind ja pooride ruumala, kõrge elektrijuhtivus ja väga hea keemiline, mehaaniline ja termiline stabiilsus. Seetõttu on seda laialdaselt kasutatud nii katalüüsis, adsorptsioonis, energia salvestamise ja muundamisseadmetes kui ka biomeditsiinis [26]. Karboniseerimine on üks põhilisi meetodeid poorse süsiniku valmistamiseks, kuigi otsese karboniseerimise tulemusena mesopoorne süsinikstruktuur üldiselt ei moodustu. Seetõttu on vajalik kasutada poore moodustavaid reagente, et luua mesopoorne struktuur karboniseerimisprotsessi vältel. Sõltuvalt poore moodustavast ainest jagunevad need kaheks: nii-öelda kõva matriitsi (*hard-template method*) ja pehme matriitsi (*soft-template method*) meetod. Mõlema meetodi eeliseks on pooride suuruse ja morfoloogia hea kontrollitavus. Võrreldes pehme matriitsi meetodiga on kõva matriitsi meetod pika sünteesiprotseduuri tõttu aeganõudvam ja seetõttu oluliselt kulukam. Samas saavutatakse kõva matriitsi meetodiga suurem eripind ja pooride ruumala, mis pehme matriitsi meetodit kasutades on selle peamiseks puuduseks [26].

Mesopoorseid süsinikke ja nende komposiite on laialdaselt kasutatud ka hapniku redutseerumise katalüsaatormaterjalidena. Kuna suurema diameetriga mesopoorid võimaldavad paremat massiülekannet ning mesopoorse süsiniku kõrgem juhtivus (10 S/m) võrreldes mikropoorse süsinikuga (2 S/m) võib positiivselt mõjutada voolutihedust [5,27]. Lisaks on arvatud, et rohkem mesopore aitab kaasa paremale hapniku redutseerumise elektrokatalüütilisele aktiivsusele [27,28].

1.3 Hapniku redutseerumine lämmastiku ja fosfori või väävliga kaasdopeeritud süsinikmaterjalidel

Kuna dopeerimata süsinikmaterjalidel toimub hapniku redutseerumine laias potentsiaalide vahemikus pigem $2e^-$ või $2e^-$ ja $4e^-$ reaktsiooniteed pidi ning lisaks on dopeerimata süsinikmaterjalid pigem inaktiivsed hapniku redutseerumisel [10,11], siis selleks, et saavutada $4e^-$ protsess ja saada parema aktiivsusega katalüsaatormaterjale on vaja süsinikmaterjale dopeerida heteroaatomitega. Dopeerimise käigus toimub süsinikstruktuuris osaline süsinikaatomite asendamine mittemetalliliste elementidega, tavaliselt on asendatavateks heteroaatomiteks p-ploki elemendid nagu näiteks lämmastik, fosfor, väävel [29]. Süsinikust erineva elektronegatiivsusega heteroaatomite integreerimisel sp^2 hübridisatsioonis olevasse süsinikstruktuuri toimub süsinikaatomite laengu- ja spinntiheduse ümberjaotumine [30,31]. See võib hõlbustada O_2 adsorptsiooni, vähendada reaktsiooni energiabarjääri ning lõpuks lõhkuda O–O vahelise sideme, mille tulemusena paraneb O_2 redutseerumise elektrokatalüütiline aktiivsus [29]. Heteroaatomeid on võimalik viia süsinikstruktuuri erinevaid dopeerimise viise kasutades. Põhiliselt jagunevad need kaheks: *in-situ* süntees, kus süsinikmaterjali dopeerimine toimub süsinikmaterjali sünteesi ajal (näiteks kõrgtemperatuuriline pürolüüs või CVD meetod) või juba eelnevalt valmistatud süsiniknanomaterjali modifitseerimine heteroaatomitega vastavate reagentide abil hüdrotermilisel töötlemisel või kõrgel temperatuuril teostatud pürolüüsil [9,32].

Erinevatest heteroaatomitest on lämmastik kõige laialdasemalt kasutatud element süsinikmaterjalide dopeerimisel. Põhjuseid on selleks mitmeid, esiteks C ja N sarnane aatomraadius võimaldab kergesti modifitseerida süsinikstruktuuri lämmastikaatomitega [6]. Teiseks lämmastiku üks lisaelektron valentskihis ja kõrgem elektronegatiivsus võrreldes süsinikuga põhjustab muudatusi laengujaotuses nii, et lämmastiku aatomi ümbruses olevad süsinikuaatomid saavad positiivsema laengu mõjutades sellega O_2 molekulide dissotsiatsiooni ja adsorptsiooni [5]. Veel on leitud, et lämmastiku vaba elektronpaar on võimeline konjugeeruma süsinikstruktuuri π -elektronidega parandades sellega süsiniku juhtivust [6,33].

Üldiselt on lämmastikrühmad N-dopeeritud süsinikmaterjalides jaotunud kolme vormi: püridiinne-N, pürrooline-N ja grafiitne-N. Missugused N-rühmad mängivad olulisemat rolli just hapniku redutseerumise aktiivsuse juures on siiski veel arutelu koht [6,34]. Valdavalt on jõutud seisukohale, et just grafiitne-N ja püridiinne-N on soodustavateks aktiivtsentriteks hapniku redutseerumise $4e^-$ reaktsioonitee moodustumisel [29,30]. Varasemalt on näiteks uuritud hapniku redutseerumist N-dopeeritud CDC ja CNT materjalidel ning on saadud võrreldavaid tulemusi Pt-põhiste katalüsaatormaterjalidega. Näiteks Ratso jt dopeerisid lämmastikuga CDC materjali ning saavutasid kõrge elektrokatalüütilise aktiivsusega katalüsaatormaterjali aluselises keskkonnas. Põhjendades suurepäraselt tulemust süsinikmaterjali suure eripinna, väikese pooride läbimõõdu ning lämmastikrühmade (põhiliselt püridiinne-N ja grafiitne-N) olemasoluga katalüsaatormaterjali pinnal [18]. Yang jt näitasid, et kui modifitseerida lämmastikaatomitega CNT-d ning optimeerida katalüsaatorikogust elektroodil on võimalik saavutada kommertsiaalsest Pt/C katalüsaatorist kõrgem elektrokatalüütiline aktiivsus hapniku redutseerumisel. N-dopeeritud CNT suurepäraselt aktiivsust põhjendasid autorid kõrge grafiitse-N sisaldusega katalüsaatormaterjalis [35].

Kuigi N-dopeeritud süsinikmaterjalid on näidanud aluselises keskkonnas häid tulemusi hapniku redutseerumisel, on leitud, et kaasdopeerimine lämmastiku ja mõne teise heteroaatomiga (näiteks väävel või fosfor) võib oluliselt parandada katalüsaatorite elektrokatalüütilist aktiivsust. Peamiseks põhjuseks on kahe heteroaatomi vahel tekkiv sünergiline efekt, mille tulemusel saavutatakse suurem laengutihedus ja asümmeetriline spinn võrreldes N-dopeeritud süsinikmaterjalidega [30,36,37]. Näiteks on Preuss jt välja toonud, et süsinikmaatriksisse sisse viidud lämmastik käitub kui aktiivtsenter, samas kui teised dopandid (väävel, fosfor, boor) aitavad paranenud elektrokatalüütilisele aktiivsusele kaasa võimalike defektide loomisega materjalis [38].

Laialdaselt kasutatavad ja lämmastikuga sageli kombineeritavad heteroaatomid on S ja P. Üldiselt ei peeta väävlit võimalikuks aktiivtsentriks hapniku redutseerumisreaktsioonis, kuna S ja C omavad väga sarnast elektronegatiivsust, mistõttu laengu ümberjaotumine on ebatõenäoline juhtuma [39–41]. Samas väävli palju suurem aatomraadius (110 pm) võrreldes süsinikuga (70 pm) lihtsustab defektide teket materjalis ja need võivad olla hapniku adsorptsiooni võimalikuks toimumiskohaks [40,42]. On viidatud, et püridiinne-N, grafiitne-N ning tiofeenne-S koosmõju võib viia kõrgema O_2 redutseerumise aktiivsuseni [43,44]. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine N ja S kaasdopeeritud süsinikmaterjalidel on varasemalt näidanud väga häid tulemusi. Näiteks on N,S-dopeeritud mesopoolsel (poorne-S-N-C) süsinikul saavutatud kõrgem elektrokatalüütiline aktiivsus kui kommertsiaalsel Pt/C

katalüsaatoril, kus poorse-S-N-C poollainepotentsiaal oli 19 mV positiivsem [45]. Sarnane katalüütiline aktiivsus Pt/C katalüsaatoriga on saadud N,S-dopeeritud süsiniksfäärilistel nanokomposiitidel, kus parim tulemus saavutati N,S-hcs-900 °C katalüsaatoriga, mille lainealguspotentsiaal oli 0,93 V [46].

Ka fosforit on peetud lämmastiku kõrval heaks dopandiks süsinikmaterjalide modifitseerimisel heteroaatomitega. Näiteks on hapniku redutseerumist uuritud N,P-dopeeritud poorsetel nanolehtedel, kus saavutati silmapaistev elektrokatalüütiline aktiivsus ($E_{1/2} = 0,87$ V), parem vastupidavus ning metanoolitaluvus võrreldes kaubandusliku Pt/C katalüsaatoriga [47]. Biomassist saadud süsinik, mida dopeeritd N ja P aatomitega, näitas samuti suurepäraseid tulemusi ($E_{\text{onset}}=0,94$ V ja $E_{1/2}=0,84$ V), mille peamiseks põhjuseks usuti olevat N ja P vaheline sünergiline efekt, mis põhjustasid ümbritsevate süsinikuaatomite kõrge katalüütilise aktiivsuse [48]. On arvatud, et fosfori suurem aatomraadius ja väiksem elektronegatiivsus võrreldes lämmastikuga tekitabki N ja P aatomite vahel tugeva sünergilise efekti, suurendades asümmeetrilist spinni ja laengutihedust. Selle tulemusel moodustub rohkem aktiivtsentreid ja veelgi enam paraneb hapniku redutseerumise elektrokatalüütiline aktiivsus [48]. Fosfori kasutamist on seostatud ka defektide tekkega süsinikmaatriksis, mis võivad suurendada elektronide delokaliseerumist fosfori kõrge elektronide loovutamise võime tõttu ning seega soodustada hapniku redutseerumisprotsessi [3,49].

Eelnevale tuginedes on teada, et heteroaatomitega süsinikstruktuuri modifitseerimine tõstab katalüsaatormaterjalide elektrokatalüütilist aktiivsust, kuid sama oluline on pöörata tähelepanu ka süsinikmaterjalide hierarhilisele pooride struktuurile (mikro- ja mesopoorid), eriti just anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi katoodkatalüsaatori väljatöötamisel. On arvatud, et kui kombineerida erinevaid süsinikalusmaterjale ja valmistada nendest komposiitmaterjale, võib see aidata kaasa paremale hapniku redutseerumisreaktsiooni toimumisele, kus mikropooride suur hulk aitab luua elektrokatalüütiliselt aktiivseid tsentreid, samas kui mesopoorid hõlbustavad O₂ transporti [5,50,51]. Väga palju on uuritud hapniku elektroredutseerumist heteroaatomitega dopeeritud süsinikmaterjalidel, kasutades selleks pöörlevat ketaselektroodi (*rotating disc electrode*, RDE) või pöörlevat rõngas-ketaselektroodi (*rotating ring-disc electrode*, RRDE), kuid väga vähe on neid uuritud reaalses kütuseelementides, näiteks anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi süsteemides.

1.4 Anioonvahetusmembraaniga kütuseelement

Üheks paljulubavamaks taastuvenergia allikaks on kütuseelement, mille suurimateks plussideks on sõltumatus fossiilkütustest ning suur teoreetiline energia- ja võimsustihedus [1]. Kütuseelemendi kasutamisel on ainsaks kõrvalsaaduseks vesi, tehes sellest ülimadala saasteheitmega seade, mis võimaldab efektiivselt keemilise energia muundada elektrienergiaks kasutades oksüdeerijana hapnikku [1,52,53]. Sõltuvalt elektrolüüdist (happelise või aluselise elektrolüüdiga kütuseelement) või töötemperatuurist saab kütuseelemente kategoriseerida kahel viisil. Madaltemperatuursetest ehk töötemperatuuriga alla 200 °C kütuseelementidest on enam levinumad prootonvahetusmembraaniga (*proton-exchange membrane fuel cell*, PEMFC) ja anioonvahetusmembraaniga (*anion exchange membrane fuel cell*, AEMFC) kütuseelemendid [52]. Võrreldes PEMFC-ga on AEMFC tehnoloogial mitmeid eeliseid. Saab töötada suhteliselt madalatel töötemperatuuridel, aluselise elektrolüüdi kasutamine loob vähem korrosiivse keskkonna ning palju kiirem hapniku redutseerumise kineetika aluselises keskkonnas võrreldes happelise keskkonnaga võimaldab kasutada odavamaid mitteväärismetall-katalüsaatoreid [1,54,55].

Edasiselt on välja toodud AEMFC katoodil ja anoodil toimuvad reaktsioonid [56–58]. AEMFC katoodil toimub O₂ redutseerumine OH⁻ ionideks vastavalt järgnevale reaktsioonile:



Moodustunud OH⁻ ionid transporditakse anoodile, kus toimub järgnev oksüdatsiooniprotsess kui kütusena kasutada vesinikku:



AEMFC laialdasemat kasutuselevõttu takistavad peamiselt kaks probleemi. Esiteks membraani madalioonjuhtivus võrreldes näiteks prootonvahetusmembraaniga ning teiseks kehva stabiilsus. Kõrgemad temperatuurid ja pH põhjustavad membraani kiiremat lagunemist [53,59]. Peale juhtivuse ja vastupidavuse on kriitilise tähtsusega vee juhtimine läbi membraani, mis mõjutab olulisel määral kütuseelemendi jõudlust. Oluline on leida tasakaal, et ei toimuks katalüsaatorikihi üleujutamist, kuid samas oleks saavutatud piisav membraani hüdratsioon [57,60]. Kirjandusest võib leida mitmeid heteroatomitega dopeeritud komposiitmaterjale, mida on uuritud potentsiaalse kataodkatalüsaatorina AEM kütuseelementides. Sa jt näitasid, et süsiniknanotorudest ja heteroatomiga dopeeritud süsinik nanostruktuurist valmistatud komposiitmaterjal (CNT/HDC-1000) saavutas 23 korda suurema võimsustiheduse kui ainult CNT-l põhinev katoodmaterjal [61]. Lisaks viitasid autorid kirjanduses eelnevalt uuritud N-dopeeritud CNT katalüsaatori kütuseelemendi tulemusele [62], mis jäi samuti alla antud komposiitmaterjalil saavutatud võimsustihedusele. Ka meie töörühmas on varasemalt uuritud

heteroaatomitega dopeeritud komposiitmaterjale katoodkatalüsaatori kasutamise eesmärgil AEM kütuseelemendis. Üheks uuritavaks komposiidiks oli N-CDC/CNT_{mel}, kus lämmastiku prekursorina kasutati melamiini. Läbi viidud AEMFC testis saavutati kõrge võimsustihedus ($P_{\max} = 310 \text{ mW cm}^{-2}$) metallivaba katalüsaatormaterjali kohta, mis oli lähedane samades tingimustes testitud Pt/C katalüsaatori võimsustihedusega ($P_{\max} = 440 \text{ mW cm}^{-2}$). Head AEMFC tulemust põhjendati suure mesopoorse eripinnaga (SSA_{meso}), defektse struktuuri ning sobivate lämmastikrühmadega katalüsaatormaterjali pinnal [63].

Antud magistritöös on üheks dopeeritavaks süsinikkomposiidiks samuti CDC/CNT, kuid sel juhul toimub süsinikmaterjali dopeerimine kahe heteroaatomiga. Sellest aspektist vaadatuna on huvitav võrrelda kas ja kuivõrd kahe heteroaatomiga dopeeritud komposiitmaterjalid parandavad materjali elektrokeemilisi parameetreid nii hapniku redutseerumisel kui ka kütuseelemendi testides. Lisaks on huvipakkuv uurida, mis tulemusi annavad heteroaatomitega dopeeritud süsinikkomposiitmaterjalid, kus alussüsinikmaterjalidena on omavahel kombineeritud CDC ja mesopoorne süsinik ning CNT ja mesopoorne süsinik.

2. Eksperimentaalne osa

2.1 Lämmastiku ja fosforiga dopeeritud materjalide süntees

Esimesel juhul valmistati katalüsaatormaterjalid karbiidset päritolu süsiniku dopeerimisel N ja P aatomitega. Selleks kasutati lämmastiku ja fosfori lähteainena kommertsiaalselt saada olevat heksaklorotsüklotrifosfaasi (*hexachlorocyclotriphosphazene*, HCCP, 99% Sigma-Aldrich) ja melamiinfosfaati (*melamine phosphate*, MP). Melamiinfosfaat sünteesiti melamiini ja fosforhappe vahelisel reaktsioonil, vastavalt avaldatud protseduurile [64]. Võrdlusmaterjalina dopeeriti vastav süsinikmaterjal ka ainult lämmastikuga, kasutades prekursorina melamiini (Sigma-Aldrich). Katalüsaatormaterjali valmistamiseks võeti 30 mg eelnevalt kuulveskis jahvatatud ränikarbiidist saadud süsinikku (SiCDC HiB, Skeleton Technologies OÜ, Eesti). Detailne kirjeldus SiCDC kuulveskis jahvatamise protseduuri kohta, kasutades selleks pisikesi ZrO₂ kuule (0,5 mm) on leitav Palm jt avaldatud artiklist [10]. Süsinikmaterjali dopeerimiseks heteroaatomitega segati kõigepealt SiCDC koos MP, HCCP või melamiiniga (massisuhtega 1:20). Seejärel disperseeriti materjalid etanooli lahuses ultrahelivannis 2 h jooksul. Saadud suspensioonid kuivatati ahjus 60 °C juures. Järgnevalt lõõmutati materjale toruahjus 1 h jooksul N₂ atmosfääris. SiCDC+MP ja SiCDC+HCCP korral kasutati pürolüüsitemperatuuri 1000 °C ning SiCDC+melamiini puhul oli temperatuuriks 800 °C. Saadud katalüsaatormaterjalid nimetati N,P-SiCDC1, N,P-SiCDC2 ja N-SiCDC, mis vastavad SiCDC+MP, SiCDC+HCCP ja SiCDC+melamiin materjalidele.

Teisel juhul dopeeriti lämmastiku ja fosforiga süsinikkomposiitmaterjali. N ja P sisaldavaks prekursoriks oli MP, mida kasutati ka eelnevalt kirjeldatud sünteesis. Komposiitmaterjal valmistati ränikarbiidist saadud süsinikust (SiCDC), mis vastas samadele tingimustele nagu eespool mainitud SiCDC ja mitmeseinalistest süsinikkanotorudest (CNT, diameeter 30 ± 15 nm, pikkus 5–20 µm, puhtus >95%, NanoLab Inc, USA). Enne dopeerimist teostati CNT happe töötlus vastavalt avaldatud protseduurile [65]. Lisaks süsinikmaterjalide komposiidile valmistati võrdluseks ka lämmastiku ja fosforiga dopeeritud CNT materjal. Vastavate katalüsaatormaterjalide valmistamiseks võeti kahte süsiniku lähteainet 30 mg (1:1 kaalusuhe), segati omavahel ning disperseeriti etanooli lahuses ultrahelivannis 30 min, seejärel lisati MP segule juurde, kasutades 1:20 massisuhet SiCDC+CNT-ga. Pärast MP lisamist segati suspensiooni veel 2 h ultrahelivannis, misjärel asetati materjal ahju kuivama 60 °C juurde. Sarnane protseduur läbiti ka N,P-dopeeritud CNT valmistamisel, kus sünteesis kasutatavaks CNT koguseks oli 30 mg. Saadud segud pürolüüsiti 1 h jooksul N₂ atmosfääris 1000 °C juures. Valmistatud katalüsaatorid nimetati järgnevalt: N,P-SiCDC/CNT ja N,P-CNT.

2.2 Lämmastiku ja väävliga dopeeritud materjalide süntees

Süsinikkomposiidist katalüsaatormaterjalide valmistamiseks kasutati süsinikuallikatenä ränikarbiidist saadud süsinikku (SiCDC), mitmeseinalisi nanotorusid (CNT) või mesopoorset süsinikku (järgnevalt nimetatud kui MPC, tootekood ECS-006101, Pajarito Powder, LLC, USA). Kahe esimese süsinikmaterjali kirjeldus on ära toodud eelnevas alapeatükis (2.1). N,S-dopeeritud komposiitmaterjalide sünteesiks võeti kahte süsinikallikat 30 mg (1:1 kaalusuhe) ning materjalide dopeerimiseks lämmastiku ja väävliga kasutati lähteallikana tiosemikarbasiidi, mida kaaluti 0,6 g (massisuhe 1:20). Kaks süsinikuallikat segati omavahel ning dispergeeriti etanooli lahuses 30 min jooksul kasutades ultrahelivanni, seejärel lisati tiosemikarbasiid ning hoiti edasi ultrahelivannis 2 h. Segud jäeti kuivama 60 °C juurde ahju ja sellele järgnes 1 h pürolüüs N₂ atmosfääris 800 °C juures. Kokku sünteesiti kolm N,S-dopeeritud katalüsaatormaterjali, mis vastavalt süsinikmaterjalide kombineeritavusele nimetati N,S-SiCDC/MPC, N,S-CNT/MPC ja N,S-SiCDC/CNT.

2.3 Katalüsaatormaterjalide pinnauuringud

Valmistatud katalüsaatormaterjalide pinnamorfoloogia uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopiat (*scanning electron microscopy*, SEM) Helios NanoLab 600 (Thermo Fisher Scientific), millega oli ühendatud energiadispersiivne röntgenspektroskoopia (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) INCA Energy 350 (Oxford Instruments). Skaneeriva läbivalgustava elektronmikroskoopia (*scanning transmission electron microscopy*, STEM) uuringute läbiviimiseks kasutati seadet Titan Themis 200 (Thermo Fisher Scientific), mis oli varustatud SuperX EDX süsteemiga (Bruker). STEM-EDX kaardistamiseks kasutati Esprit tarkvara. STEM näidiseid uuriti TEM võrgu peal (*lacey carbon grid*), mis oli kaetud võrgutaolise süsinikukihiga. Mõõtmiste teostamiseks kasutati 200 kV kiirenduspinget.

Pinna elementkoostise määramiseks kasutati röntgenfotoelektron-spektroskoopia (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) meetodit, kasutades SCIENTA SES-100 spektromeetrit koos röntgenkiiretoruga (Thermo XR3E2), millest eraldus karakterislikku energiat 1253,6 eV (Mg K_α).

Valmistatud katalüsaatormaterjalide eripinna ja poorsusparameetrite leidmiseks viidi läbi N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni analüüs. Mõõtmised tehti lämmastiku keemistemperatuuril (77 K) seadmega NovaTouch LX2 Analyser (Quantachrome Instruments). Pooride koguruumala (V_{tot}) määrati N₂ küllastusrõhul $P/P_0 = 0,97$. Eripinna (SSA_{dft}), mikropooride ruumala (V_μ) ning pooride suurusjaotuse (PSD) leidmiseks kasutati tihedusfunktsionaali teooria (*quenched solid*

density functional theory, QSDFT) mudelit ja lämmastiku adsorptsiooniisoterme. Eripinna (SSA_{BET}) määramiseks rakendati ka Brunauer-Emmett-Telleri teooriat.

Katalüsaatormaterjalide iseloomustamiseks kasutati ka mikro-Raman spektroskoopia meetodit. Ramani spektrid registreeriti Renishaw in Via spektroskoobiga, mis oli seotud Olympus konfokaalse mikroskoobiga (50X objektiiv) ning rakendati Ar-ioon laserkiirgust, lainepikkusel 514,5 nm.

SEM-EDX ja STEM mõõtmised viidi läbi Jekaterina Kozlova poolt, XPS mõõtmised Arvo Kikase ning Ramani spektroskoopia analüüs Aleksei Treštšalovi poolt Tartu Ülikooli füüsika instituudis. Lämmastiku adsorptsiooni-desorptsiooni analüüsi teostas Maike Käärik Tartu Ülikooli keemia instituudist.

2.4 Elektrokeemilised mõõtmised

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi RDE või RRDE meetodit kasutades. Mõlema meetodi juures rakendati kolmeelektroodilist süsteemi, kus võrdluselektroodiks oli küllastatud kalomelelektrood (*saturated calomel electrode*, SCE) ning abielektroodiks platinatraad. Vastavalt RDE või RRDE meetodile oli tööelektroodiks kas klaassüsinikelektrood (*glassy carbon*, GC, $A = 0,196 \text{ cm}^2$) või klaassüsinikust ketaselektrood Pt-rõngaga ($A = 0,164 \text{ cm}^2$), mille kogumise efektiivsus (N) oli 0,22. Kõik eksperimendid teostati Autolab PGSTAT30 (Metrohm Autolab, Holland) potentsiostaadiga, mida juhiti *General Purpose Electrochemical System* (GPES) tarkvara abil. Mõõtmiseks kinnitati katalüsaatormaterjaliga kaetud tööelektrood pöörleva ketta seadmesse EDI101 (Radiometer) või pöörleva rõngas-ketta seadmesse AFMSRX. Eksperimendid viidi läbi aluselises keskkonnas (0,1 M KOH). Mõõtmistel kasutati järgnevaid ketaselektroodi pöörlemiskiiruseid (ω): 400, 900, 1600, 2500 ja 3600 p min⁻¹ potentsiaali laotuskiirusel (ν) 10 mV s⁻¹, mida kontrolliti vastavalt RRDE või RDE meetodi korral kiirusregulaatoriga MSRX (Pine Research, USA) või CTV101 (Radiometer). Hapniku redutseerumise uurimiseks küllastati lahus hapnikuga (99,999%, AGA) ja fooni mõõtmiseks küllastati elektrolüüdi lahus argooniga (99,999%, AGA). Kõik potentsiaali väärtused on antud pöörduva vesinikelektroodi (*reversible hydrogen electrode*, RHE) suhtes. Materjalide stabiilsuse uurimiseks tsükleeriti elektroode 10000 korda. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõver registreeriti pöörlemiskiirusel 1600 p min⁻¹ iga 1000, 2000, 5000 ja 10000 tsükli järel.

Katalüsaatormaterjalide suspensioonid valmistati kontsentratsiooniga 2 mg materjali 1 ml solvendi kohta. Dispersioonikeskkonna valmistamiseks segati omavahel 496 µl Milli-Q vett, 496 µl 2-isopropanooli ja 8 µl Nafioni lahust (5 wt%, Aldrich). Ühtlase suspensiooni saamiseks

töödeldi seda ultrahelivannis vähemalt 1 h. Lõplik katalüsaatorikogus GC elektroodil oli 0,2 mg cm⁻². Lämmastiku ja fosforiga või ainult lämmastikuga dopeeritud SiCDC korral olid katalüsaatorikogused 0,2 ja 0,4 mg cm⁻², et näha, kas katalüsaatorikogus elektroodil mõjutab mõõtmistulemusi. Võrdlevate tulemuste saamiseks teostati mõõtmised ka kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga (20 wt%, E-TEK, Inc.)

2.5 Anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi testid

Membraan-elektrood süsteemi (*membrane-electrode assembly*) valmistamiseks kaeti gaasidifusioonikihid (GDL, Sigracet 39 BC) vastava katalüsaatormaterjaliga ning võrdluseks kasutati ka Pt/C katalüsaatorit (20%, Vulcan XC-72R). Anioonvahetusmembraanina (AEM) kasutati Aemion+ (AF2-HLE8-10-X, 10 µm) (Ionomr Innovations, Inc., Kanada). Katoodi suspensiooni jaoks dispergeeriti 12,5 mg katalüsaatormaterjali 1340 µl metanooli, 391 µl Milli-Q vee ja 130 µl 3 wt% ionomeeri lahuses (Aemion+ powder (AP2-INN8-00-X) (Ionomr Innovations, Inc.) metanoolis). Anoodil kasutati 6,7 mg Pt–Ru/C (50:25:25, Alfa Aesar) katalüsaatorit segatuna 689 µl metanooli, 196 µl Milli-Q vee ja 49 µl 3 wt% ionomeeri lahuses [66]. Suspensioone töödeldi 1,5 h ultrahelivannis enne vastavale GDL-ile kandmist. Lahusti aurustati ahjus, lõplik katalüsaatorikogus katoodil ja anoodil oli vastavalt 2 mg cm⁻² ja 0,8 mg_{Pt–Ru} cm⁻². Enne eksperimente leotati elektroode üks päev ja membraani neli päeva 3 M KOH lahuses. Elektroodid ja AEM pressiti koos silikooniga kaetud tihendiga 5 cm² suurusesse testrakku (Fuel Cell Technologies Inc., USA) kasutades 9 Nm pöördemomenti. AEMFC testide teostamiseks kasutati seadet *Greenlight Fuel Cell Test Station* (G40 Fuel Cell System, Hydrogenics, Kanada). Mõõtmisel kasutati niisutatud H₂ ja O₂ gaase (suhteline niiskus 55%) temperatuuril 60 ja 65 °C, vasturõhuga 200 kPa ning rakendatavaks voolukiiruseks oli 1 NLPM. Oluline on märkida, et AEM kütuseelemendi testid viidi läbi Marek Mooste poolt.

3. Tulemused ja arutelu

3.1. Katalüsaatormaterjalide füüsikalised uuringud

3.1.1 N,P ja N-dopeeritud SiCDC materjalid

Üheks eesmärgiks oli dopeerida eelnevalt kuulveskis jahvatatud SiCDC lämmastiku ja fosforiga, kasutades N ja P lähtereagendina MP-d või HCCP-d. Antud katalüsaatormaterjalidel läbi viidud pinnakoostise ja elementsisalduse uuringud XPS (joonis L-1, tabel 1) ja SEM-EDX (joonis L-2a–c) meetoditega kinnitasid, et N ja P rühmade sisseviimine süsinikmaterjali oli edukas. Nagu eeldati, näitas katalüsaatormaterjali N,P-SiCDC1 XPS ülevaatespekter nii lämmastiku (N1s) kui ka fosfori (P2p) piike. Intensiivsemad piigid spektris vastasid süsinikule (C1s) ja hapnikule (O1s). N-dopeeritud SiCDC materjalis, kus lämmastikuga dopeerimisel kasutati melamiini, võis näha kolme piiki: C1s, O1s ja N1s (tabel 1, joonis L-1e).

XPS analüüsi järgi oli lämmastiku ja fosfori üldine sisaldus mõlemas N,P-SiCDC katalüsaatoris sarnane, kuid N-dopeeritud SiCDC puhul lämmastiku sisaldus erines märgatavalt (tabel 1). N,P-SiCDC1 kõrglahutusega spekter N1s piirkonnast tuvastas mitmeid lämmastikrühmi. Kõrgeima sisaldusega lämmastikrühmad materjalis olid püridiinne-N (~398,5 eV), grafiitne-N (~402 eV) ja pürroolne-N (~400,5 eV) (joonis L-1b) [67]. XPS tuvastas P2p piirkonnas nõrgad P-C piigid madalamate seoseenergia väärtuste juures (~131,7 ja 132,6 eV), mille sisaldus jäi alla 0,1 at.%, mistõttu ei ole neid kaasatud ka P2p kõrglahutusega spektri joonisel L-1a,c. Piigid kõrgemate seoseenergiaga väärtuste juures (~134,5 ja 135,4 eV) on moodustunud P-O sidemetest (joonis L-1a,c) [47,68,69]. Lisaks XPS analüüsile kinnitab lämmastiku ja fosfori olemasolu N,P-SiCDC1 katalüsaatoris ka elementide kaardistamine EDX meetodil (joonis L-2a–c), kus on näidatud N ja P aatomite võrdlemisi ühtlane jaotumine. Jooniselt L-1c võib näha, et N1s, P2p, C1s ja O1s piigid on esindatud ka N,P-SiCDC2 ülevaatespektris, kuigi P-C ja püridiinne-N sisaldus jäi väga madalaks (mõlema puhul alla 0,1 at.%). Kõrglahutusspektri N1s piirkonnast tuvastati lisapiigid ~399,4 eV juures N,P-SiCDC2 ja N-SiCDC puhul ning ~404,2 eV juures N-SiCDC korral (joonis L-1d,f) ja neid piike võib seostada vastavalt amiinide ja lämmastikoksiididega (N-O) [70].

Tabel 1. Erinevate heteroaatomitega dopeeritud SiCDC materjalidel määratud elementsisaldus (at.%) XPS meetodil.

Katalüsaatormaterjal	C1s (at.%)	O1s (at.%)	N1s (at.%)	P2p (at.%)
N,P-SiCDC1	93,6	4,7	0,9	0,8
N,P-SiCDC2	91,1	7,1	0,6	1,2
N-SiCDC	94,8	2,2	3,0	-

Üldiselt on pinnamorfoloogia heteroaatomitega dopeeritud SiCDC katalüsaatormaterjalidel (joonis L-2d–f) sarnane dopeerimata materjalidega [10]. SEM mikrofotodelt hinnati SiCDC osakeste keskmiseks suuruseks ligikaudu 0,1 μm . Lisaks näitavad SEM pildid krobelist pinda heteroaatomitega dopeeritud SiCDC materjalidel, mis on tingitud nende poorsest olemusest.

Suurema suurendusega SEM piltidelt (jooniselt L-2d, e) on näha, et SiCDC osakeste peal leidub liistakuid, mis on väiksemad kui 100 nm, eriti just N,P-SiCDC2 puhul, kus dopeerimiseks kasutati HCCP-d. Samas selliseid osakesi ei leidunud N-SiCDC materjalil (joonis L-2f). Näiteks Zhou jt. leidsid SEM piltide põhjal, et polüfosfaseeni nanoosakesed moodustasid grafeenoksiidil termilise polümerisatsiooni käigus, kui HCCP-d pürolüüsi 700 °C juures [71]. Siiski tuleb märkida, et antud magistritöös kasutati kõrgemat pürolüüsi temperatuuri (1000 °C) kui Zhou jt. uurimistöös, mistõttu, üksühele võrdlust antud kontekstis päris teha ei saa.

Järgnevalt viidi läbi N_2 adsorptsiooni-desorptsiooni analüüs katalüsaatormaterjalide eripinna (SSA) ja poorsuse parameetrite nagu pooride koguruumala (V_{tot}) ja mikropooride ruumala (V_{μ}) leidmiseks (tabel 2). Eelnevalt uuritud SiCDC algmaterjali eripind osutus üsna kõrgeks ($\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), sisaldades nii mikro- kui ka mesopore. Pärast SiCDC pürolüüsi MP või melamiiniga oli SSA mõnevõrra suurenenud (tabel 2). Lisaks olid vähesel määral suurenenud ka teised parameetrid (V_{tot} ja V_{μ}) võrreldes dopeerimata materjaliga. See võib viidata sellele, et nendes katalüsaatormaterjalides on moodustunud uued mikropoorid. Tuleb märkida ka seda, et N,P-SiCDC1 ja N-SiCDC pooride suurusjaotus ja isothermide kujud sarnanesid üksteisega (joonis L-3). Nendest tulemustest selgub, et kui kasutada SiCDC heteroaatomitega dopeerimiseks lähteainetena MP-d või melamiini saavutati sarnased SSA väärtused ning poorsuse parameetrid. N,P-SiCDC2 korral olid aga SSA, V_{tot} ja V_{μ} väärtused märkimisväärselt madalamad võrreldes teiste valmistatud katalüsaatormaterjaliga (tabel 2). Lisaks N,P-SiCDC2 teistsugustele poorsuse parameetrite väärtustele on erinevused märgatavad ka pooride suurusjaotuse graafikul ja N_2 adsorptsiooni-desorptsiooni isothermil (joonis L-3). Nagu SEM piltidelt võis näha, siis SiCDC pinda katsid väiksemad osakesed, mis võivad blokeerida lähtematerjali (SiCDC) poore ja viia madalama SSA väärtuseni.

Tabel 2. N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni meetodil määratud katalüsaatormaterjalide parameetrid.

Katalüsaator	SSA _{BET} (m ² g ⁻¹)	SSA _{dft} (m ² g ⁻¹)	V _{tot} (cm ³ g ⁻¹)	V _μ (cm ³ g ⁻¹)
N,P-SiCDC1	1159	1037	0,77	0,44
N,P-SiCDC2	536	432	0,52	0,16
N-SiCDC	1120	1034	0,79	0,42

3.1.2 N,P-SiCDC/CNT ja N,P-CNT materjalid

SEM mikrofotod N,P-SiCDC/CNT ja N,P-CNT katalüsaatormaterjalidest on kujutatud joonisel L-4. Nagu fotodelt näha, siis pinna morfoloogia mõlema katalüsaatori puhul on erinev. Heteroaatomitega dopeeritud CNT (joonis L-4b ja d) moodustub poorsest nanotorude võrgustikust võrreldes N,P-SiCDC/CNT katalüsaatoriga (joonis L-4a ja c), milles mikropoorsed SiCDC osakesed on ümbritsetud nanotorudega, luues mikro- ja mesopoorse võrgustiku lõplikus komposiitmaterjalis. Sarnast nähtust on täheldatud ka varasemalt uuritud N-dopeeritud SiCDC/CNT komposiitmaterjalide puhul [63].

SEM-EDX analüüsi kasutati ka metalljääkide olemasolu määramiseks. Tulemused näitasid, et mõlemas valmistatud katalüsaatoris oli väike kogus rauda. Suure tõenäosusega pärineb raud happega töödeldud nanotorudest, mis näitab, et kõik metall- või metalloidjäägid ei ole happega töötlemise käigus täielikult eemaldatud [72]. Raud on tuntud ka kui siirdemetall, mida kasutatakse koos lämmastikuga M-N_x tsentrite sisestamiseks süsinikstruktuuri. Näiteks on varasemad tööd näidanud, et M-N_x tsentrid ja rauaosakesed N-dopeeritud grafiidikihtides hõlbustavad hapniku redutseerumist ja nihutavad O₂ redutseerumise lainet positiivsemaks, samuti suurendab raua lisamine lämmastikuga dopeeritud süsiniku piirilisi difusioonivoolu tiheduse väärtusi [72–77]. Sel põhjusel viidi läbi STEM analüüs, et teha kindlaks, kas rauaosakesed on nanotorude sees või pinnal, sest need osakesed võivad mõjutada hapniku redutseerumise aktiivsust. STEM tulemused heleda välja (BF) ja tumedavälja (HAADF) piltidest EDX kaardistamisega näitasid, et raud on mõlema katalüsaatori puhul enamasti nanotorude sees või kaetud grafiidikihiga (joonis L-5a).

Nendest tulemustest saab järeldada, et metalli osakesed ei osale O₂ redutseerumise protsessis ja võib eeldada, et valmistatud katalüsaatorite katalüütiline aktiivsus on mõjutatud teistest teguritest, näiteks kahe erineva süsinikmaterjali kombinatsioonist ning heteroaatomitega (N ja P) dopeerimisest. STEM-EDX kaardistamine kinnitas samuti N ja P esinemist SiCDC/CNT komposiitmaterjalis (joonis L-5e ja f).

N ja P rühmade edukat dopeerimist SiCDC/CNT või CNT materjalidesse kinnitas ka XPS analüüs (joonis L-6). Mõlema materjali XPS ülevaatespekter tuvastas neli piiki, milleks olid

C1s (~285 eV), O1s (~533,4 eV), N1s (~400 eV) ja P2p (~132 eV). Lämmastiku, fosfori ning hapniku kogus materjali pinnal oli peaaegu kaks korda kõrgem N,P-SiCDC/CNT komposiidis kui N,P-CNT-s (tabel 3). Kõrglahutusega spekter katalüsaatorite N1s piirkonnast näitas, et tüüpilised lämmastikrühmad on püridiinne-N (398,4 eV), pürroolne-N (400,5 eV) ja grafiitne-N (402 eV) (joonis L-5b ja d). P rühmade sisaldus oli N,P-SiCDC/CNT komposiidis suhteliselt madal, aga tuvastati 3 piiki (sisemised joonised L-6a ja c). Samaselt N,P-SiCDC katalüsaatoritele olid P-C ja P-O piigid esindatud ka komposiitmaterjalis, vastavalt 132,1 ja 134,5 eV. Chai jt. uuringu põhjal võib kolmandat piiki omistada P-N sidemetele (133,6 eV), aga võib ka seostada P-C sidemega [78]. N,P-CNT materjali XPS mõõtmised näitasid kahte P piiki (sisemine joonis L-6c), mille seoseenergia väärtused erinesid mõnevõrra N,P-SiCDC/CNT vastavatest väärtustest. Need kaks piiki võivad kuuluda P-N (või P-C) (133,5 eV) ja P-O (134,4 eV) sidemetele.

Tabel 3. N,P-dopeeritud SiCDC/CNT ja CNT elementsisaldused (at.%), mis on saadud XPS meetodit rakendades.

	N,P-SiCDC/CNT	N,P-CNT
C1s	93,4	96,7
O1s	4,3	2,1
N1s	1,5	0,8
P2p	0,8	0,4
püridiinne-N	0,5	0,3
pürroolne-N	0,5	0,2
grafiitne-N	0,3	0,1
P-C	0,2	-
P-N	0,3	0,2
P-O	0,2	0,1

Valmistatud katalüsaatorite Ramani spektrid on näidatud joonisel L-7a. Mõlema katalüsaatormaterjali Ramani spektroskoopia tulemustest ilmnes kaks süsinikmaterjalile iseloomulikku piiki: korrapärane grafiitne G piik, mis asub 1580 cm^{-1} juures ja D1 piik asukohaga 1350 cm^{-1} , mis viitab ebakorrapärasele süsinikmaterjalile ning iseloomustab materjali defektsust [79]. Kõikidel valmistatud materjalidel on üsna defektne struktuur ning D-piigi laienemine viitab defektide lisandumisele ning süsinikmaterjali ebakorrapärasuse suurenemisele. I_D/I_G suhtarvud olid 1,54 ja 1,29 vastavalt N,P-SiCDC/CNT ja N,P-CNT puhul. Need väärtused viitavad äärmiselt amorfsele süsinikstruktuurile ja defektide esinemisele katalüsaatormaterjalides.

Järgnevalt uuriti N,P-SiCDC/CNT ja N,P-CNT materjalide tekstuurilisi omadusi (tabel 4). Nagu eelnevas alapeatükis (3.1.1) sai mainitud, siis kuulveskis jahvatatud SiCDC eripind on üsna suur ($\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), samas kui CNT eripind on palju väiksem, jäädes vahemikku 200-400 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ vastavalt tootja andmetele. N,P-SiCDC/CNT eripind on võrreldes N,P-SiCDC1 katalüsaatormaterjaliga ($\text{SSA}_{\text{BET}} = 1159 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) vähenenud pärast seda kui SiCDC materjali segati CNT-ga, kuid siiski näitab materjal kõrgemat SSA väärtust kui ainult heteroaatomitega dopeeritud CNT (tabel 4). Kahe erineva eripinnaga süsinikmaterjali (SiCDC ja CNT) kombineerimine võib olla põhjuseks, miks N,P-SiCDC/CNT eripind on ainult ligikaudu pool N,P-SiCDC1 eripinnast. Sarnast trendi SSA väärtustega võib täheldada ka pooride koguruumalas ja mikropooride ruumalas. N,P-SiCDC1 korral olid V_{tot} ($0,77 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ja V_{μ} ($0,44 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) üsna kõrgete väärtustega, kuid nende parameetrite väärtused on vähenenud N,P-SiCDC/CNT ja N,P-CNT puhul (tabel 4). Mõlema katalüsaatormaterjali isoterimid on näidatud L-7b sisemisel joonisel. Nende isothermide kuju viitab I ja II tüüpi segule ning H4 tüüpi hüstereesisilmusele, mis tähendab, et mõlemad katalüsaatormaterjalid koosnevad mikro- ja mesopooridest [80]. Samas tuleb märkida, et N,P-CNT on pigem mesopoorne materjal ja sellel on vähem mikropoore kui N,P-SiCDC/CNT komposiidil, mida näitab pooride suurusjaotuse graafik (PSD, joonis L-7b) ja tabel 4 ($\text{SSA}_{\mu(\text{dft})}$ ja $\text{SSA}_{\text{meso}(\text{dft})}$ väärtused). N,P-SiCDC/CNT komposiidi puhul on selgelt näha kahte erinevat piiki, mis asuvad 0,8 ja 3 nm juures (joonis L-7b), mis omakorda kinnitab nii mikro- kui ka mesopooride olemasolu.

Tabel 4. N,P-dopeeritud katalüsaatormaterjalide parameetrid N_2 adsorptsiooni-desorptsiooni analüüsist.

Katalüsaator	SSA_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	SSA_{dft} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$\text{SSA}_{\mu(\text{dft})}$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$\text{SSA}_{\text{meso}(\text{dft})}$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{tot} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	$V_{\mu(\text{dft})}$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
N,P-SiCDC/CNT	598	534	399	199	0,57	0,20
N,P-CNT	257	226	95	162	0,42	0,06

3.1.3 N,S-dopeeritud süsinikkomposiitmaterjalid

SEM pildid N,S-dopeeritud SiCDC/MPC, CNT/MPC ja SiCDC/CNT katalüsaatormaterjalidest on näidatud joonisel L-8. N,S-SiCDC/MPC pinnamorfoloogia erineb kahest teisest uuritud materjalist: näha on erineva suurusega SiCDC ja MPC osakesi (joonis L-8a,d). N,S-CNT/MPC ja N,S-SiCDC/CNT on võrdlemisi sarnased, mõlemat materjali iseloomustab CNT torujas struktuur, mis on keerdunud ümber MPC või SiCDC osakeste (joonis L-8b,e ja L-8c,f). SEM

piltide järgi võib eeldada, et kõik komposiitmaterjalid on poorsed. Seda kinnitab ka N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni analüüs.

N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni analüüsist määratud eripind oli kõige suurem N,S-SiCDC/MPC katalüsaatormaterjali korral ($SSA_{BET} = 1039 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Seevastu N,S-CNT/MPC ja N,S-SiCDC/CNT SSA oli väiksem, ligikaudu $600\text{-}700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. N,S-SiCDC/MPC kõrgem SSA võib olla seotud algsete süsinikmaterjalide kõrge eripinnaga ($SSA = 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ja $840 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ vastavalt SiCDC ja MPC puhul). Kuna CNT SSA ($200\text{-}400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) on palju väiksem võrreldes teise kahe kasutatud süsinikalusmaterjaliga, siis see võib olla põhjuseks, miks N,S-CNT/MPC ja N,S-SiCDC/CNT eripind on mõlemal juhul ligikaudu poole väiksem kui N,S-SiCDC/MPC materjalil (tabel 5). Suur eripind on elektrokeemilise reaktsiooni toimumisel oluline elektronide ülekandes ja massitranspordis [81,82]. Veel võib märgata seda, et V_{tot} väärtused (tabel 5) on palju kõrgemad nende süsinikkomposiitmaterjalide korral, kus oli kasutatud MPC süsinikmaterjali, mis omakorda viitab selle materjali suurele poorsusele.

Tabel 5. N,S-dopeeritud katalüsaatormaterjalide tekstuuriomadused, mis on saadud N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni analüüsist.

Katalüsaator	SSA_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	SSA_{dft} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$SSA_{\mu(dft)}$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$SSA_{meso(dft)}$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{tot} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	$V_{\mu(dft)}$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
N,S-SiCDC/MPC	1039	952	640	312	1,24	0,31
N,S-CNT/MPC	594	510	185	325	1,05	0,23
N,S-SiCDC/CNT	669	564	412	152	0,63	0,21

N₂ adsorptsiooni isothermide kuju N,S-SiCDC/MPC ja N,S-CNT/MPC komposiitmaterjalidel on üsna sarnased (sisemine joonis L-9a), vastates I ja III tüüpi kombinatsioonile, samas kui N,S-SiCDC/CNT isotherm viitab I(b) tüübile [80]. Pooride suurusjaotuse graafikult (PSD, joonis L-9a) on näha, et pärast dopeerimist ning MPC materjali kombineerimist erinevate süsinikmaterjalidega on poorsus mõnevõrra muutnud. PSD graafikul on kaks selgelt eristatavat piiki N,S-SiCDC/MPC ja N,S-CNT/MPC korral, mis asuvad 0,8 ja 5 nm juures ning viitavad mikro- ja mesopooride olemasolule. N,S-CNT/MPC on pigem mesopoorne materjal, mille mikropoorsus on väike võrreldes N,S-SiCDC/MPC-ga (vt joonis L-9a ning $SSA_{\mu(dft)}$ ja $SSA_{meso(dft)}$ väärtuseid). N,S-SiCDC/CNT komposiitmaterjalil võib täheldada ühte eristatavat piiki 0,8 nm juures ning ühte väiksemat piiki 3 nm juures, mis viitab sellele, et valmistatud katalüsaatormaterjal on samuti nii mikro- kui ka mesopoorne, kuid suuremal hulgal leidub antud materjalis mikropoore, mida kinnitavad ka andmed tabelis 5 ($SSA_{\mu(dft)}$ ja $SSA_{meso(dft)}$ väärtused).

N,S-dopeeritud komposiitmaterjalide Ramani spektrid on näidatud joonisel L-9b. Katalüsaatorite struktuurilise ebakorrapärasuse määramiseks on tabelis L-1 esitatud G ja D1-piigi laiused piigi poolkõrgusel ning I_{D1}/I_G suhtarvud. Üldiselt kasutatakse I_{D1}/I_G suhteid grafeeni struktuuride ebakorrapära kindlaks tegemiseks. Kirjandusele viidates on defektsete süsinikmaterjalide puhul struktuurilise ebakorrapärasuse usaldusväärsemateks näitajateks D1 ja G piigi laiused [79,83,84]. Seega tabelis L-1 esitatud andmete põhjal on kõrgeim struktuurne korrapärasus N,S-SiCDC/MPC katalüsaatoril võrreldes teiste N,S-dopeeritud komposiitidega. I_{D1}/I_G väärtused on muutunud vähesel määral ja on kõikide materjalide puhul sarnased.

Erinevate lämmastiku ja väävlifunktsionaalrühmade määramiseks tehtud XPS analüüsi tulemused on näidatud joonisel L-10 ja tabelis L-2. Komposiitmaterjalide heteroaatomitega dopeerimine oli edukas ning selle käigus suudeti nii N kui ka S aatomid edukalt süsinikkomposiitmaterjali sisse viia. Kõigil juhtudel näitasid XPS ülevaatespektrid nelja piiki (joonis L-10), mis seoseenergiate alusel kuuluvad C1s, O1s, N1s ja S2p elementidele. N,S-SiCDC/MPC ja N,S-CNT/MPC elementsisaldus oli üsna sarnane, enam vähem sama palju lämmastikuühendeid avastati mõlemas katalüsaatoris. Samas kui N,S-SiCDC/CNT materjali puhul tuvastati peaaegu kaks korda suurem lämmastiku sisaldus (tabel L-2). Kõigi komposiitkatalüsaatorite kõrglahutusega N1s spektritelt leiti, et suurima sisaldusega lämmastikrühm oli püridiinne-N, millele järgnesid pürroolne-N ja grafiitne-N, teiste lämmastikrühmade sisaldus oli üsna väike või puudus üldse. Väävlisaldus kõigis N,S-dopeeritud süsinikkomposiitides oli suhteliselt madal. Kõrglahutusega XPS spekter S2p piirkonnast näitas peamiselt kahte piiki (~164 ja ~165 eV juures) kõigi katalüsaatorite korral (joonis L-10). Tuvastatud piike seostatakse tiofeense väävliga, mis viitab C-S-C sidemele. See kovalentne side moodustub süsinikmaterjali servadel ja defektikohtadel ning usutakse, et see tõstab O₂ redutseerumise aktiivsust [43,85–87]. N,S-SiCDC/CNT korral tuvastati ka kolmas piik 167,5 eV juures, mida võib seostada vääveloksiidi rühmadega (C-SO_x) [43,88].

3.2 Hapniku redutseerumine heteroaatomitega dopeeritud süsinikmaterjalidel

3.2.1 N,P ja N-dopeeritud SiCDC materjalid

Selleks, et hinnata katalüsaatormaterjalide elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel aluselistes tingimustes kasutati RDE meetodit 0,1 M KOH lahuses (joonis L-11 ja 12). Kõrge elektrokatalüütiline aktiivsus tuvastati mõlemal N,P-SiCDC katalüsaatormaterjalil, mille lainealguspotentsiaal (E_{onset} , määratud -0,1 mA cm⁻² juures) ja poolelainepotentsiaal ($E_{1/2}$) näitasid mõnevõrra positiivsemaid väärtuseid kui ainult

lämmastikuga dopeeritud SiCDC materjal (tabel 6). Samas dopeerimata SiCDC-ga [10] võrreldes olid kõik dopeeritud katalüsaatormaterjalide muutused märkimisväärsed. Võib oletada, et N,P-dopeeritud SiCDC kõrgem aktiivsus on seotud mõlema heteroatomi (N ja P) kasutamisega, mis võib muuta kõrval asuvate süsinikaatomite elektroonilist struktuuri, kaitudes seeläbi aktiivsete tsentritena, millel on tugev hapniku adsorptsioonivõime. Näiteks, Karajagi jt demonstreerisid hiljuti, et N ja P-kaasdopeeritud süsinikupõhine materjal näitas paremat O₂ redutseerumise aktiivsust võrreldes nende katalüsaatormaterjalidega, kus fosforit dopeerimiseks ei kasutatud ja seda nii E_{onset} , $E_{1/2}$ kui ka piiriliste difusioonivoolutiheduste väärtuste osas [89]. Kuigi Pt/C ORR aktiivsus on pisut kõrgem teiste katalüsaatorite aktiivsusest (E_{onset} on vastavalt 0,95 ja 0,9 V Pt/C ja N,P-SiCDC1 korral), siis näitavad heteroatomitega dopeeritud SiCDC katalüsaatormaterjalid siiski häid ORR tulemusi.

Lisaks uuriti elektrokatalüütilise aktiivsuse sõltuvust katalüsaatori kogusest, et näha, kas selle suurendamine GC elektroodi pinnal tõstab aktiivsust. Tulemustest selgus, et O₂ redutseerumise parameetrid jäid suures osas samaks erinevate katalüsaatori koguste korral (tabel 6), kuid voolutihedustes oli märgata mõningast suurenemist, kui kasutati suuremat katalüsaatori kogust (0,4 mg cm⁻²) (joonis L-11a vs L-11b).

Tabel 6. E_{onset} ja $E_{1/2}$ parameetrite väärtused heteroatomitega dopeeritud SiCDC materjalidel erinevate katalüsaatorikoguste juures. Tulemused on saadud hapniku redutseerumisel 0,1 M KOH lahuses ($\omega=1600$ p min⁻¹, $\nu=10$ mV s⁻¹).

Katalüsaatormaterjal	0,2 mg cm ⁻²		0,4 mg cm ⁻²	
	$E_{\text{onset}} / \text{V}$	$E_{1/2} / \text{V}$	$E_{\text{onset}} / \text{V}$	$E_{1/2} / \text{V}$
N,P-SiCDC1	0,9	0,79	0,9	0,78
N,P-SiCDC2	0,86	0,75	0,87	0,76
N-SiCDC	0,85	0,74	0,87	0,76

Kuna N,P-SiCDC1 omas kõige positiivsemat lainealgus- ja poollainepotentsiaali, siis sooritati antud materjaliga ka stabiilsustest (joonis L-13) hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. RDE polarisatsioonikõverate puhul, mis olid registreeritud pärast esimest ja 10000. tsüklit (joonis L-13) täheldati poollainepotentsiaali vähenemist 20 mV võrra. Sellest võib järeldada, et N,P-SiCDC katalüsaatoril on keskmine stabiilsus aluselises keskkonnas.

Joonis L-12 (a,c) näitab mõlema N ja P-dopeeritud SiCDC materjali hapniku redutseerumise polarisatsioonikõveraid, kus on näha, et piirilised difusioonivoolutihedused kasvavad pöörlemiskiiruse kasvades. Hapniku redutseerumisreaktsiooni protsessi paremaks hindamiseks

arvutati välja üleminevate elektronide arv (n) ühe O_2 molekuli kohta, kasutades Koutecky-Levichi (K-L) võrrandit:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = -\frac{1}{nFkC_{O_2}^b} - \frac{1}{0.62nFD_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2}^b\omega^{1/2}} \quad (7)$$

Valemis esitatud tähised on järgnevad: j näitab mõõdetud voolutihedust, j_k on kineetiline ja j_d difusioonilimeeritud voolutihedus, n on üleminevate elektronide arv, F on Faraday konstant (96485 C mol^{-1}), k on hapniku redutseerumise kiiruskonstant (cm s^{-1}), $C_{O_2}^b$ on hapniku kontsentratsioon ($1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ $0,1 \text{ M KOH}$ lahuses [90]), D_{O_2} on hapniku difusioonikoefitsient ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $0,1 \text{ M KOH}$ lahuses [90]), ν on elektrolüüdilahuse kinemaatiline viskoossus ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [91]) ja ω on elektroodi pöörlemiskiirus (rad s^{-1}).

Koutecky-Levichi analüüs teostati potentsiaalivahemikus $-0,2$ kuni $0,6 \text{ V}$. Valmistatud katalüsaatormaterjalide K-L sõltuvused (saadud vastavatest polarisatsioonikõveratest) erinevatel potentsiaalidel (joonis L-12b ja d) on paralleelsed ja peaaegu kattuvad, mis näitab, et nende katalüsaatormaterjalide ORR käitumine on sarnane ning järgib esimest järku reaktsiooni kineetikat. Kõigi katalüsaatormaterjalide üleminevate elektronide arv laias potentsiaalide vahemikus on nelja lähedal. Samas tuleb märkida, et madalam n väärtus kui neli saadi kõrgematel potentsiaalidel kui $0,2 \text{ V}$, mis võib viidata võimalikule $2e^-$ ja $4e^-$ reaktsiooniteele, kus vahesaadusena moodustub vesinikperoksiid. Vastavate katalüsaatormaterjalide n väärtused negatiivsematel potentsiaalidel kui $0,2 \text{ V}$ on nelja juures ja viitavad OH^- moodustumisele neljaelektronilise hapniku redutseerumise kaudu. Nagu XPS analüüs näitas, siis valmistatud katalüsaatormaterjalidel esines erinevat tüüpi lämmastiku ja fosfori funktsionaalrühmi. Lämmastiku funktsionaalrühmade puhul on hapniku redutseerumise katalüütilist aktiivsust enamasti seostatud püridiinse-N, grafiitse-N ja isegi pürroolse-N rühmadega järgmiselt [5,92–94]: (i) arvatakse, et grafiitse-N on vastutav ORR-i protsessi esimeses etapis tekkiva vaheühendi HO_2^- moodustumise eest, millele järgnevas etapis HO_2^- redutseeritakse püridiinse-N abil OH^- ionideks; (ii) pürroolse-N katalüüsib tõenäoliselt $2 \times 2e^-$ protsessi [93] ja (iii) grafiitse-N rühma seostatakse difusioonivoolude suurenemisega, samas kui püridiinne-N võib soodustada O_2 adsorptsiooni kõrvalasuvatel süsinikaatomitel ning nihutada lainelaguspotsentiaali positiivsemaks [95]. Kirjandusele tuginedes pole palju tähelepanu pööratud hapniku redutseerumise aktiivsuse seostamisele teiste N rühmadega nagu amiinid või N-O (mis esinesid N,P-SiCDC2 ja N-dopeeritud SiCDC katalüsaatorites, joonis L-1). Fosfori rühmade puhul olid P-O piigid kõige intensiivsemad N,P-SiCDC katalüsaatorite korral. On arvatud, et P-O kujul olevad P aatomid soodustavad külgnevate süsinikaatomite laengu ümberjaotumist, suurendades seeläbi O_2 adsorptsiooni [96].

N,P-dopeeritud süsinikmaterjale kui võimalikke O₂ redutseerumise elektrokatalüsaatoreid aluselises keskkonnas on uuritud ka varasemalt ning seetõttu saab tuua kirjandusest mõningaid paralleele. Näiteks, Ai jt. pürolüüsisid melamiinpolüfosfaati, et saada lämmastiku ja fosforiga dopeeritud hierarhiline poorne süsinik (NPHPC-900). Katalüsaatoril NPHPC-900 oli kõrgem SSA (1479 m² g⁻¹) kui N,P-SiCDC1 katalüsaatoril, kuid NPHPC-900 ORR parameetrid nagu E_{onset} ja $E_{1/2}$ olid vastavalt 0,88 ja 0,79 V ning n väärtus jäi vahemikku 3,5-4 [97]. Seega, antud töös uuritud N,P-SiCDC1 katalüsaatoriga saadud tulemused on paremad kui need tulemused, mille said Ai jt. Uuringus, mille viis läbi Ren jt. pürolüüsi HCCP kaltsiumglükonaadi juuresolekul ning saadi N,P-kaasdopeeritud poorne süsinikmaterjal (SSA = 705 m² g⁻¹), millel oli kõrge O₂ redutseerumise aktiivsus ($E_{1/2}$ = 0,87 V, katalüsaatorikogus elektroodil oli 0,5 mg cm⁻²) ning keskmine n väärtus oli 3,9 [47]. 4e⁻ reaktsioonitee radu on täheldatud ka teiste N,P-dopeeritud süsinikul põhinevate katalüsaatorite puhul [69,98].

3.2.2 N,P-SiCDC/CNT ja N,P-CNT materjalid

N,P-kaasdopeeritud SiCDC/CNT ja CNT materjalidel toimuvat hapniku redutseerumist uuriti RRDE meetodil, millega sai jälgida ka materjalide peroksiidi tekkeprotsenti (%HO₂⁻). %HO₂⁻ leidmiseks kasutati RRDE mõõtmisel saadud tulemusi ning valemit (8):

$$\%HO_2^- = \frac{\frac{2I_r}{N}}{I_d + \frac{I_r}{N}} \times 100\% \quad (8)$$

kus I_d ja I_r on ketta ja rõnga voolud ja N on Pt-rõnga kogumiseefektiivsus ($N=0,22$).

Üleminevate elektronide arvu leidmiseks kasutati valemit (9):

$$n = \frac{4I_d}{I_d + \frac{I_r}{N}} \quad (9)$$

Hapniku elektrokeemilist redutseerumist uuriti taas hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. N,P-dopeeritud materjalide ja Pt/C katalüsaatori O₂ redutseerumise polarisatsioonikõverad on näidatud joonisel L-14a. Mõlema N,P-dopeeritud süsinikmaterjali polarisatsioonikõverad sarananevad üksteisega ning tekkinud on selged difusiooni poolt limiteeritud vooluplatood. Väikest erinevust on märgata lainealgus- ja poollainepotentsiaalid: E_{onset} ja $E_{1/2}$ väärtused on vastavalt 0,91 ja 0,80 V ning 0,92 ja 0,79 V N,P-SiCDC/CNT ja N,P-CNT puhul.

Selektiivsus HO₂⁻ suhtes laias potentsiaalidevahemikus oli üsna madal (joonis L-14c). Positiivsematel potentsiaalidel ($E > 0,4$ V) tuvastati HO₂⁻ vastavalt 13% ja 19% N,P-CNT ja N,P-SiCDC/CNT puhul ning negatiivsematel potentsiaalidel ($E < 0,4$ V) HO₂⁻ saagis langes nulli lähedale mõlema materjali korral. Saadud tulemused on korrelatsioonis üleminevate elektronide arvu väärtustega (joonis L-14d). Valmistatud katalüsaatorite n väärtused uuritud

potentsiaalide vahemikus on nelja lähedal (3,5-4). Seetõttu võib eeldada, et hapniku redutseerumine võib toimuda $2e^-$ ja $4e^-$ reaktsioonirada mööda, kus peroksiid moodustub vaheühendina, mille järgneb redutseerumine OH^- ionideks. Nagu võis eeldada, siis Pt/C katalüsaator näitas kõrgemaid parameetrite väärtusi (E_{onset} ja $E_{1/2}$), see viitab aktiivsemale materjalile, kui seda on N,P-dopeeritud katalüsaatorid (joonis L-14a).

XPS tulemustest selgus, et kõige suurema osa lämmastikrühmadest moodustasid püridiinne-N, grafiitne-N ja pürroolne-N mõlemas valmistatud katalüsaatoris. Täpselt samasugused lämmastiku funktsionaalrühmad olid suurima sisaldusega esindatud ka eelnevas peatükis uuritud N,P-SiCDC1 materjalis, kus dopeerimiseks kasutati MP-d nagu ka N,P-SiCDC/CNT ja N,P-CNT puhul. Näiteks on Bai jt. välja pakkunud, et nende rühmade (pürroolne-N, püridiinne-N ja grafiitne-N) piisav kontsentratsioon materjalis võib tõsta heteroaatomitega dopeeritud elektrokatalüsaatorite elektrokatalüütilist aktiivsust [99].

Elektrokeemilised katsed näitasid, et kõigi kolme materjaliga saavutati väga hea katalüütiline aktiivsus O_2 redutseerumisel. Kuigi tuleb ära mainida, et N,P-SiCDC/CNT ja N,P-CNT aktiivsus oli mõnevõrra parem N,P-SiCDC1 materjalist.

Nende kolme katalüsaatormaterjali puhul võis täheldada sarnasust veel N ja P homogeenses jaotumises (joonis L-2b,c ja L-5e,f), mis võib viia ORR aktiivsuse märkimisväärsele paranemisele kaasdopantide tugeva sünergilise mõju tõttu, mida on järeldatud teistest uuringutest [100–102]. Sünergiline efekt üksteisega kõrvuti paiknevate N ja P aatomite vahel muudab süsinikmaterjalide elektroonset struktuuri ja optimeerib O_2 adsorptsiooni. N,P-dopeeritud süsinikpõhiste katalüsaatorite elektrokatalüütilise aktiivsuse suurenemist on seostatud ka struktuuri kõrge poorsusega ja hierarhilise struktuuriga (mikro/mesopoorsus) [103,104]. N_2 adsorptsiooni-desorptsiooni tulemustest selgus, et kõik kolm katalüsaatorit sisaldavad mikro- ja mesopore, kuid N,P-SiCDC/CNT oli rohkem mikropoorsem kui N,P-CNT, mis võib tähendada, et N,P-SiCDC/CNT katalüsaatoril moodustub rohkem ORR aktiivtsentreid. Samas N,P-SiCDC1 oli veelgi poorsem kui N,P-SiCDC/CNT, kuid see on suure tõenäosusega põhjustatud materjali palju kõrgemast SSA-st, mis võimaldab rohkematel pooridel (st mikro- ja mesopooride) moodustuda materjalis.

N,P-dopeeritud SiCDC/CNT ja CNT puhul uuriti lisaks veel struktuuride defektsust. Varasemalt on tõstetud esile, et P ühendid võivad tekitada rohkem defekte süsinikstruktuuri, parandades sellega O_2 redutseerumise aktiivsust [38,97]. Ramani spektroskoopia tulemustest selgus, et N,P-SiCDC/CNT struktuur oli väga defektne ($I_D/I_G = 1,54$), omades mõnevõrra kõrgemat defektsust kui N,P-CNT ($I_D/I_G = 1,29$). Lisaks sellele võib N,P-SiCDC/CNT kõrge

elektrokatalüütiline aktiivsus olla tingitud süsiniknanotorude juuresolekust, kuna CNT soodne struktuur võimaldab paremat O₂ massiülekannet.

Praktiliste rakenduste jaoks teostati N,P-SiCDC/CNT katalüsaatormaterjaliga stabiilsustest. RDE polarisatsioonikõverad enne ja pärast 10000 potentsiaalitsükli on näidatud joonis L-15. Testi lõppedes täheldati poollaine potentsiaalis väikest nihkumist ($\Delta E_{1/2} = 8$ mV), mis näitab, et elektrokatalüütiline aktiivsus jäi praktiliselt samaks ja N,P-dopeeritud süsinikkomposiitmaterjalil on suurepärane stabiilsus aluselises keskkonnas.

N,P-SiCDC1 ja N,P-SiCDC/CNT elektrokeemiliste tulemuste põhjal võiks eeldada, et N,P-dopeeritud komposiitmaterjal on parem kui N,P-SiCDC1, seda nii elektrokatalüütilise aktiivsuse kui ka märkimisväärselt hea stabiilsuse poolest aluselises keskkonnas. Materjali vastupidavus on eriti oluline kütuselemendis kasutamise seisukohalt. Kõrgem N,P-SiCDC/CNT O₂ redutseerumise aktiivsus võib antud juhul olla põhjustatud selle teistsugusest süsinikstruktuurist võrreldes N,P-SiCDC1-ga. Kuigi mõlemad materjalid on pigem mikropoorsed, siis komposiitmaterjalis on SiCDC kombineeritud CNT-ga, mille omapärane torujas ja mesopoorne struktuur võib soodustada kiiremat O₂ massiülekannet.

3.2.3 N,S-dopeeritud süsinikkomposiitmaterjalid

N,S-dopeeritud süsinikkomposiitmaterjalide elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel uuriti RRDE meetodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. RRDE tulemused on esitatud joonisel L-16 ja valmistatud katalüsaatormaterjalide parameetrid (E_{onset} ja $E_{1/2}$) on antud tabelis 7. Joonisel L-16a on näha, et N,S-SiCDC/MPC ja N,S-CNT/MPC polarisatsioonikõverad on omavahel võrreldavad. Lainealgspotentsiaal oli N,S-CNT/MPC puhul veidi parem (tabel 7), samas poollainepotentsiaal ($E_{1/2} = 0,79$ V) oli mõlema katalüsaatoril sama. $E_{1/2}$ väärtus oli N,S-SiCDC/CNT komposiidil negatiivsem ning difusiooni poolt limiteeritud vooluplatoo ei ole nii hästi määratletud kui kahe teise elektrokatalüsaatori puhul. N,S-CNT/MPC HO₂⁻ moodustumise selektiivsus oli üsna madal (joonis L-16c), jäädes laias potentsiaalide vahemikus 4-15% vahele. Samas kui teised kaks komposiitmaterjali, N,S-SiCDC/CNT ja N,S-SiCDC/MPC, näitasid samas uuritud potentsiaalide vahemikus suuremat HO₂⁻ saagist, vastavalt 10-22% ja 10-29%. Kõigi valmistatud N,S-dopeeritud katalüsaatormaterjalide korral jäi n väärtus kolme ja nelja vahele (joonis L-16d), mis viitab samuti võimalikule kombinatsioonile 2e⁻ ja 4e⁻ ORR reaktsioonitee kaudu.

Tabel 7. N,S-dopeeritud komposiitkatalüsaatorite hapniku redutseerumise parameetrid (E_{onset} and $E_{1/2}$), mis on määratud 0,1 M KOH lahuses ($\omega=1600 \text{ p min}^{-1}$, $v=10 \text{ mV s}^{-1}$).

Katalüsaatormaterjal	$E_{\text{onset}} / \text{V}$	$E_{1/2} / \text{V}$
N,S-SiCDC/MPC	0.90	0.79
N,S-CNT/MPC	0.91	0.79
N,S-SiCDC/CNT	0.90	0.78

Sarnaselt eelnevalt uuritud N,P-dopeeritud materjalide juures väljatoodule on teada, et ka N,S-kaasdopeeritud süsinikmaterjalides tekib heteroaatomite vahel sünergiline efekt. Siiski pole N- ja S-dopeeritud süsinikmaterjalide mehhanism päris hästi teada, kuid on arvatud, et väävlil on roll O_2 redutseerumise protsessis [37,81,105,106]. Näiteks, Wohlgemuth jt. on pakkunud välja, et kuna väävlil on suurem aatomraadius (100 pm) kui lämmastikul (65 pm), siis väävliga dopeerimine võib tekitada süsinikstruktuuri rohkem defekte, mis hõlbustavad laengu lokaliseerimist ja hapniku kemisorptsiooni [42]. Nagu eelnevalt mainitud, siis kõikides uuritud N,S-dopeeritud komposiitmaterjalides oli esindatud tiofeenne väävel (-C-S-C-) ning on arvatud, et see soodustab hapniku redutseerumise aktiivsust. Ühes töös uuriti N,S-dopeeritud redutseeritud grafeenoksiid (SN-rGO), mis sisaldas suurel hulgal püridiinset-N ja tiofeenset väävli rühma. N ja S vahelise sünergilise toime tõttu näitas valmistatud katalüsaator väga kõrget elektrijuhtivust ja elektrokatalüütilist aktiivsust, sh $4e^-$ reaktsiooni rada [40]. Li jt on tuginenud sarnasele arvamusele, väites et katalüsaatori väga hea aktiivsus on seotud grafiitse/püridiinse-N rühma ja C-S-C kovalentsete sidemetega, mis eeldatavasti muudavad pinnalaengu jaotust, tekitades juurde defekte ja sellega ka aktiivtsentreid [106]. Seega võib oletada, et heteroaatomitega dopeeritud süsinikmaterjalide O_2 redutseerumise aktiivsust mõjutavad konkreetsed N ja S rühmad. Veelgi enam võib elektrokatalüütiline aktiivsus olla tingitud: (i) N,S-SiCDC/MPC suuremast eripinnast ja mikropooride ruumalast, mis võivad soodustada rohkemate aktiivtsentrite teket ning (ii) N,S-CNT/MPC ja N,S-SiCDC/CNT omapärasest struktuurist, mis on seotud süsiniknanotorudega ja mesopoorse süsiniku olemasolust N,S-SiCDC/MPC ja N,S-CNT/MPC komposiitides, mis võib hõlbustada O_2 massiülekannet aktiivtsentritesse.

Kõigi kolme süsinikkomposiitkatalüsaatoriga sooritati stabiilsustest (joonis L-17). Lühiajaline stabiilsuskatse viidi läbi samades tingimustes nagu seda tehti N,P-dopeeritud materjalide puhul. Pärast 10000 potentsiaalitsükli vähenes kõigi katalüsaatormaterjali elektrokatalüütiline aktiivsus. Poollainepotentsiaalide ($\Delta E_{1/2}$) erinevus enne ja pärast 10000 potentsiaalitsükli oli vastavalt 12, 18 ja 20 mV N,S-SiCDC/MPC, N,S-CNT/MPC ja N,S-SiCDC/CNT puhul. Need tulemused näitavad, et kõigil katalüsaatoritel on leeliselises keskkonnas keskpärane stabiilsus.

Kui võrrelda N,P- ja N,S-kaasdopeeritud komposiitmaterjale, siis katalüütiline aktiivsus on mõnevõrra kõrgem just N,P-dopeeritud katalüsaatormaterjalil. Otsese võrdluse saaks tuua N,P-SiCDC/CNT ja N,S-SiCDC/CNT vahel, kus E_{onset} väärtused on vastavalt 0,80 ja 0,78 V. Tuginedes erinevatele füüsikalistele uuringutele, võib teha mõningaid järeldusi. Näiteks, XPS analüüsi järgi erines heteroaatomite sisaldus materjalis väga suurel määral. Teise heteroaatomina kasutatud P ja S sisaldused materjalides olid vastavalt 0,8 ja 0,3 at%. Samas kui N sisaldus N,S-SiCDC/CNT-s oli umbes kolm korda suurem kui N,P-SiCDC/CNT-s, vastavalt 4,9 ja 1,5 at%. Nendest tulemustest võiks eeldada, et kahe heteroaatomi sarnane sisaldus süsinikmaterjalis võiks soodustada paremat sünergilist efekti heteroaatomite vahel ning seega paremaid tulemusi hapniku redutseerumisel süsinikmaterjalidel. N_2 adsorptsiooni-desorptsiooni tulemused on võrreldavad omavahel, mõlemad materjalid on pigem mikropoorse struktuuriga ($\text{SSA}_{\mu(\text{dft})}$ ja $\text{SSA}_{\text{meso}(\text{dft})}$ väärtused tabelis 4 ja 5). Samuti kui võrrelda I_D/I_G suhtarve, mis on vastavalt 1,54 ja 1,7 N,P- ja N,S-dopeeritud SiCDC/CNT korral, siis mõlemat materjali iseloomustab kõrge defektide sisaldus katalüsaatormaterjalis. Seega võiks arvata, et sõltuvalt kasutatavatest heteroaatomitest ja nende sisaldusest materjalis sõltub suurel määral ka O_2 redutseerumise aktiivsus.

3.3 Anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi testide tulemused

3.3.1 N,P-dopeeritud süsinikmaterjalid

Kuna N,P-dopeeritud katalüsaatormaterjalid näitasid head elektrokatalüütilist aktiivsust O_2 redutseerumisel kasutades RDE või RRDE meetodit, siis otsustati testida neid materjale ka AEM kütuseelemendis. Joonis L-18 näitab AEMFC testist saadud tulemusi. Kõrgeim võimsustihedus ($P_{\text{max}} = 538 \text{ mW cm}^{-2}$) saavutati N,P-SiCDC/CNT komposiitmaterjali korral, millele järgnes N,P-CNT ($P_{\text{max}} = 452 \text{ mW cm}^{-2}$) ja N,P-SiCDC1 ($P_{\text{max}} = 314 \text{ mW cm}^{-2}$). AEMFC testis saadud tulemuste erinevus võib olla tingitud pinnastruktuuri ja poorsuse muutustest: N,P-SiCDC1 on pigem mikropoorne materjal, samas kui N,P-CNT ja N,P-SiCDC/CNT omavad hierarhilist struktuuri. N,P-SiCDC/CNT väga head võimsustihedust võib seostada: (i) suurema eripinna ja mikropooride pindalaga, mis tähendab võimalust rohkemate aktiivtsentrite olemasolule ning (ii) suurema heteroaatomite (N ja P) sisaldusega võrreldes N,P-CNT katalüsaatoriga.

AEMFC efektiivsus sõltub mitmest tegurist, sealhulgas katalüsaatorkihist, ionomeerist, anioonvahetusmembraanist ja kütuseelemendi töötingimustest (nt temperatuur, gaasivoolu kiirus ja niiskus). Seetõttu on raske otseseid võrdlusi kirjandusega tuua, kuid siiski on eelnevalt uuritud heteroaatomitega dopeeritud süsinikmaterjale kui võimalikke katoodkatalüsaatoreid

AEM kütuseelementides. Näiteks on uuritud katalüsaatorid ja nende tulemused järgnevad: N-dopeeritud süsinik ($P_{\max} = 703 \text{ mW cm}^{-2}$) [107]; MH-DCNT ($P_{\max} = 250 \text{ mW cm}^{-2}$) [108]; S,N-dopeeritud bambussüsinik (SNBC12, $P_{\max} = 217 \text{ mW cm}^{-2}$) [109]. Kirjandusega võrreldes on antud töös valmistatud N,P-dopeeritud katalüsaatorite võimsustihedused võrreldavad ning neid materjale võib pidada väga headeks katoodkatalüsaatoriteks AEM kütuseelemendis.

3.3.2 N,S-dopeeritud süsinikmaterjalid

Praktilises rakenduses kasutamiseks hinnati ka N,S-dopeeritud komposiitmaterjale AEM kütuseelemendi testis. Joonisel L-19 on näidatud kõigi N,S-dopeeritud komposiitkatalüsaatorite voolu- ja võimsustihedused. Võrdluseks registreeriti ka kõver Pt/C katalüsaatoriga. Kõige parem tulemus saavutati N,S-SiCDC/MPC-ga ($P_{\max} = 379 \text{ mW cm}^{-2}$), seejärel N,S-SiCDC/CNT ($P_{\max} = 255 \text{ mW cm}^{-2}$) ja N,S-CNT/MPC ($P_{\max} = 244 \text{ mW cm}^{-2}$) materjalidega. N,S-SiCDC/MPC saavutas kõrgema voolutiheduse väärtuse kui Pt/C ($P_{\max} = 347 \text{ mW cm}^{-2}$) katalüsaator. Alapeatükis 3.3.1 sai mainitud, et AEMFC tulemusi võivad mõjutada mikro- ja mesopoorne struktuur, aga ka eripinna suurus, mis N,S-SiCDC/MPC korral oli peaaegu kaks korda suurem kui N,S-CNT/MPC komposiitmaterjalil. See võib olla põhjuseks, miks N,S-SiCDC/MPC võimsustihedus on märkimisväärselt kõrgem.

Nagu eelnevalt sai kirjandusega võrreldud, siis antud magistritöös saadud AEMFC tulemused N,S-dopeeritud materjalide osas on pigem sarnased. Kui võrrelda N,S-dopeeritud komposiitkatalüsaatoreid varasemalt uuritud heteroaatomitega dopeeritud komposiitmaterjalidega nagu: N-CDC/CNT ($P_{\max} = 310 \text{ mW cm}^{-2}$) [63]; CNT/HDC-1000 ($P_{\max} = 221 \text{ mW cm}^{-2}$) [61]; g-CN-CNF-700 ($P_{\max} = 171 \text{ mW cm}^{-2}$) [110] ning sarnastes tingimustes testitud Pt/C-ga, siis selgub, et antud töös valmistatud N,S-SiCDC/MPC näitas kõigist ära toodud katalüsaatoritest parimat tulemust ning võib arvata, et sünteesitud komposiitkatalüsaatorid on paljutöotavad katoodmaterjalid AEMFC rakenduste jaoks. Huvitaval kombel saavutati N,P-SiCDC/CNT-ga poole kõrgem võimsustihedus kui N,S-SiCDC/CNT-ga. Selget üksühest vastust on keeruline välja tuua, kuna mõõtmised tehti samades tingimustes, välja arvatud temperatuuride erinevus, kus N,P- ja N,S-dopeeritud SiCDC/CNT puhul kasutati vastavalt 60 ja 65 °C. Samas peaks kõrgema temperatuuri kasutamine andma paremaid tulemusi maksimaalse võimsustiheduse osas.

Kokkuvõte

Käesolevas magistritöös uuriti hapniku redutseerumist lämmastiku ja fosfori või väävliga dopeeritud süsinikkomposiitmaterjalidel ning karbiidset päritolu süsinikmaterjalidel. Praktilise kasutamise hindamiseks testiti valmistatud katalüsaatoreid anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendis. Heteroaatomitega kaasdopeeritud süsinikkomposiitmaterjalid valmistati kombineerides omavahel ränikarbiidist valmistatud karbiidset päritolu süsinikmaterjal (SiCDC) ja süsiniknanotorud (CNT) või kommertsiaalselt kättesaadavat mesopoorset süsinikku (MPC). Vastavad süsinikmaterjalid osutusid valituks, kuna SiCDC omab pigem mikropoorset struktuuri ning CNT ja MPC on mesopoorsemad, mistõttu kahe erineva poorse materjali kombineerimisel eeldati, et saavutatakse hierarhiline pooride struktuur (st mikro- ja mesopoorne), mis võiks olla hapniku redutseerumise üks soodustavateks teguriteks. Materjalide dopeerimiseks lämmastiku ja fosforiga kasutati melamiinfosfaati ning lämmastiku ja väävliga dopeerimiseks tiosemikarbasiidi. Lisaks komposiitmaterjalidele uuriti N,P-dopeeritud SiCDC-d, kus sünteesis kasutatavaks lämmastiku ja fosfori allikaks oli melamiinfosfaat või heksaklorotsüklotrifosfaas.

Kõik sünteesis kasutatavad ained segati ja disperseeriti ühises solvendis, kuivatati ning pürolüüsi N_2 keskkonnas 1 h jooksul. N,P-dopeeritud katalüsaatormaterjalide korral oli pürolüüsitemperatuuriks 1000 °C ning N,S-dopeeritud komposiitmaterjalidel 800 °C.

Hapniku redutseerumist uuriti pöörleva ketaselektroodi või pöörleva rõngas-ketaselektroodi meetodil aluselises keskkonnas ning saadud tulemused lämmastiku ja fosforiga dopeeritud süsinikmaterjalide korral näitasid praktiliselt sama katalüütilist aktiivsust N,P-SiCDC/CNT ja N,P-CNT puhul, mõnevõrra kehvem tulemus saadi N,P-SiCDC1-ga. Kõik N,P-dopeeritud süsinikmaterjalid sisaldasid mikro- ja mesopooresid, aga N,P-SiCDC ja N,P-SiCDC/CNT olid pigem mikropoorsema ning N,P-CNT mesopoorsema struktuuriga. N,S-dopeeritud komposiitkatalüsaatoritest osutus kõige aktiivsemaks N,S-CNT/MPC, mis võib olla tingitud selle mesopoorsemast struktuurist võrreldes N,S-SiCDC/MPC ja N,S-SiCDC/CNT-ga.

N,P-SiCDC/CNT näitas väga head stabiilsust pärast 10000 potentsiaalitsükli võrreldes N,S-dopeeritud katalüsaatorite ja N,P-SiCDC1-ga, kus nende stabiilsust hinnati aluselises keskkonnas keskpäraseks.

Anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi testis saavutati kõige parem tulemus N,P-SiCDC/CNT-ga, kus maksimaalseks võimsustiheduseks saadi 538 mW cm⁻² ning N,S-dopeeritud komposiitidest osutus kõige paremaks N,S-SiCDC/MPC, mille maksimaalne võimsustihedus oli 379 mW cm⁻².

Oxygen reduction on nitrogen and phosphorus or sulphur co-doped carbon composite materials

Iris Palm

Summary

In this master's thesis oxygen reduction was studied on nitrogen and phosphorus or sulphur doped carbon composite materials or carbide-derived carbon (SiCDC). To evaluate the practical applicability of the prepared catalysts, anion-exchange membrane fuel cell tests were carried out. Carbon composite materials were prepared by combining SiCDC and carbon nanotubes (CNT) or commercially available mesoporous carbon (MPC). SiCDC has rather microporous structure and CNT and MPC are more mesoporous materials. Therefore, it was assumed that combining two different materials can lead to the formation of a hierarchical (micro- and mesoporous) structure. Melamine phosphate was used as nitrogen and phosphorus precursor and thiosemicarbazide was used as nitrogen and sulphur source. In addition to composite materials, N,P-doped SiCDCs were investigated as well, where melamine phosphate and hexachlorocyclotriphosphazene were used as nitrogen and phosphorus precursors. All materials were mixed and dispersed in the solvent, then dried and finally pyrolysed in N₂ atmosphere for 1 h. The pyrolysis temperature for N,P- and N,S-doped composite materials was 1000 °C and 800 °C, respectively.

The rotating disc electrode or rotating ring-disc electrode methods were used for the oxygen reduction reaction investigation in alkaline media. The results showed that N,P-SiCDC/CNT and N,P-CNT catalytic activity was nearly the same, somewhat poorer ORR performance was obtained on N,P-SiCDC1 catalyst. All N,P-doped carbon materials contained micro- and mesopores. However, N,P-SiCDC and N,P-SiCDC/CNT were rather microporous and N,P-CNT had more mesoporous structure. The most catalytically active N,S-composite catalyst was N,S-CNT/MPC, this might be due to its more mesoporous structure compared to N,S-SiCDC/MPC and N,S-SiCDC/CNT.

N,P-SiCDC/CNT showed very good stability after 10000 potential cycles compared to N,S-doped catalysts and N,P-SiCDC1, where their stability in alkaline media was evaluated as mediocre.

In the anion exchange membrane fuel cell test, the best result was achieved with N,P-SiCDC/CNT, where the peak power density ($P_{\max}$) was 543 mW cm⁻² and from N,S-doped composite catalysts, N,S-SiCDC/MPC exhibited the best performance in the fuel cell test, where the peak power density was 379 mW cm⁻².

Kasutatud kirjandus

- [1] M. Liu, X. Xiao, Q. Li, L. Luo, M. Ding, B. Zhang, Y. Li, J. Zou, B. Jiang, Recent progress of electrocatalysts for oxygen reduction in fuel cells, *J. Colloid Interface Sci.*, 607 (2022) 791–815.
- [2] N. Bhuvanendran, S. Ravichandran, Q. Xu, T. Maiyalagan, H. Su, A quick guide to the assessment of key electrochemical performance indicators for the oxygen reduction reaction: A comprehensive review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 47 (2022) 7113–7138.
- [3] J. Quílez-Bermejo, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Metal-free heteroatom-doped carbon-based catalysts for ORR. A critical assessment about the role of heteroatoms, *Carbon*, 165 (2020) 434–454.
- [4] M. Borghei, J. Lehtonen, L. Liu, O.J. Rojas, Advanced Biomass-Derived Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *Adv. Mater.*, 30 (2018) 1703691.
- [5] 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.
- [6] R. Zhao, Y. Chen, S. Huang, Doping engineering on carbons as electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Fundam. Res.*, 1 (2021) 807–823.
- [7] R. Rauti, M. Musto, S. Bosi, M. Prato, L. Ballerini, Properties and behavior of carbon nanomaterials when interfacing neuronal cells: How far have we come?, *Carbon*, 143 (2019) 430–446.
- [8] J. Wang, H. Kong, J. Zhang, Y. Hao, Z. Shao, F. Ciucci, Carbon-based electrocatalysts for sustainable energy applications, *Prog. Mater. Sci.*, 116 (2021) 100717.
- [9] 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.
- [10] I. Palm, E. Kibena-Pöldsepp, J. Lilloja, M. Käärik, A. Kikas, V. Kisand, M. Merisalu, A. Treshchalov, P. Paiste, J. Leis, A. Tamm, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Impact of ball-milling of carbide-derived carbons on the generation of hydrogen peroxide via electroreduction of oxygen in alkaline media, *J. Electroanal. Chem.*, 878 (2020) 114690.
- [11] J. Lilloja, E. Kibena-Pöldsepp, M. Merisalu, P. Rauwel, L. Matisen, A. Niilisk, E.S.F. Cardoso, G. Maia, V. Sammelselg, K. Tammeveski, An Oxygen Reduction Study of Graphene-Based Nanomaterials of Different Origin, *Catalysts*, 6 (2016) 108.
- [12] L. Liu, Y.-P. Zhu, M. Su, Z.-Y. Yuan, Metal-Free Carbonaceous Materials as Promising Heterogeneous Catalysts, *ChemCatChem*, 7 (2015) 2765–2787.
- [13] V. Presser, M. Heon, Y. Gogotsi, Carbide-Derived Carbons – From Porous Networks to Nanotubes and Graphene, *Adv. Funct. Mater.*, 21 (2011) 810–833.
- [14] S. Urbonaite, S. Wachtmeister, C. Mirguet, E. Coronel, W.Y. Zou, S. Csillag, G. Svensson, EELS studies of carbide derived carbons, *Carbon*, 45 (2007) 2047–2053.
- [15] S. Urbonaite, J.M. Juárez-Galán, J. Leis, F. Rodríguez-Reinoso, G. Svensson, Porosity development along the synthesis of carbons from metal carbides, *Microporous Mesoporous Mater.*, 113 (2008) 14–21.
- [16] R.K. Dash, G. Yushin, Y. Gogotsi, Synthesis, structure and porosity analysis of microporous and mesoporous carbon derived from zirconium carbide, *Microporous Mesoporous Mater.* 86 (2005) 50–57.
- [17] M. Käärik, M. Arulepp, M. Kook, J. Kozlova, P. Ritslaid, J. Aruväli, U. Mäeorg, V. Sammelselg, J. Leis, High-performance microporous carbon from deciduous wood-origin metal carbide, *Microporous Mesoporous Mater.*, 278 (2019) 14–22.

- [18] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käärrik, M. Kook, R. Saar, M. Pärs, J. Leis, K. Tammeveski, Highly efficient nitrogen-doped carbide-derived carbon materials for oxygen reduction reaction in alkaline media, *Carbon*, 113 (2017) 159–169.
- [19] R. Praats, I. Kruusenberg, M. Käärrik, U. Joost, J. Aruväli, P. Paiste, R. Saar, P. Rauwel, M. Kook, J. Leis, J.H. Zagal, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen in alkaline solution on iron phthalocyanine modified carbide-derived carbons, *Electrochim Acta*. 299 (2019) 999–1010.
- [20] M. Lätt, J. Leis, M. Arulepp, H. Kuura, E. Lust, Latest developments in carbide derived carbon for energy storage applications, in: *The 16th International Seminar on Double Layer Capacitors & Hybrid Energy Storage Devices*, Deerfield Beach, Florida, USA, 2006: pp. 62–72.
- [21] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications, *ACS Catalysis*, 2 (2012) 781–794.
- [22] S. Rathinavel, K. Priyadharshini, D. Panda, A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application, *Mater. Sci. Eng., B.*, 268 (2021) 115095.
- [23] M.M. Mohideen, Y. Liu, S. Ramakrishna, Recent progress of carbon dots and carbon nanotubes applied in oxygen reduction reaction of fuel cell for transportation, *Appl. Energy*, 257 (2020) 114027.
- [24] X. Gao, W. Yin, X. Liu, Carbon nanotubes-based electrode for Zn ion batteries, *Mater. Res. Bull.*, 138 (2021) 111246.
- [25] I. Jeon, Y. Matsuo, S. Maruyama, Single-Walled Carbon Nanotubes in Solar Cells, *Top. Curr. Chem.*, 376 (2018) 4.
- [26] Z. Liang, Z. Hong, M. Xie, D. Gu, Recent progress of mesoporous carbons applied in electrochemical catalysis, *New Carbon Mater.*, 37 (2022) 152–179.
- [27] T.J. Bandoz, Revealing the impact of small pores on oxygen reduction on carbon electrocatalysts: A journey through recent findings, *Carbon*, 188 (2022) 289–304.
- [28] L. Du, L. Xing, G. Zhang, S. Sun, Metal-organic framework derived carbon materials for electrocatalytic oxygen reactions: Recent progress and future perspectives, *Carbon*, 156 (2020) 77–92.
- [29] J. Zhang, J. Zhang, F. He, Y. Chen, J. Zhu, D. Wang, S. Mu, H.Y. Yang, Defect and Doping Co-Engineered Non-Metal Nanocarbon ORR Electrocatalyst, *Nano-Micro Lett.*, 13 (2021) 65.
- [30] J. Woo, J.S. Lim, J.H. Kim, S.H. Joo, Heteroatom-doped carbon-based oxygen reduction electrocatalysts with tailored four-electron and two-electron selectivity, *Chem. Commun.*, 57 (2021) 7350–7361.
- [31] Y. Rangraz, M.M. Heravi, Recent advances in metal-free heteroatom-doped carbon heterogenous catalysts, *RSC Adv.*, 11 (2021) 23725–23778.
- [32] 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.
- [33] X. Cheng, Z. Shen, L. Jiao, L. Yang, X. Wang, Q. Wu, Z. Hu, Tuning metal catalysts via nitrogen-doped nanocarbons for energy chemistry: From metal nanoparticles to single metal sites, *EnergyChem*, 3 (2021) 100066.
- [34] Q. Lv, W. Si, J. He, L. Sun, C. Zhang, N. Wang, Z. Yang, X. Li, X. Wang, W. Deng, Y. Long, C. Huang, Y. Li, Selectively nitrogen-doped carbon materials as superior metal-free catalysts for oxygen reduction, *Nat. Commun.*, 9 (2018) 1–11.
- [35] M. Yang, D. Yang, H. Chen, Y. Gao, H. Li, Nitrogen-doped carbon nanotubes as catalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline medium, *J. Power Sources*, 279 (2015) 28–35.

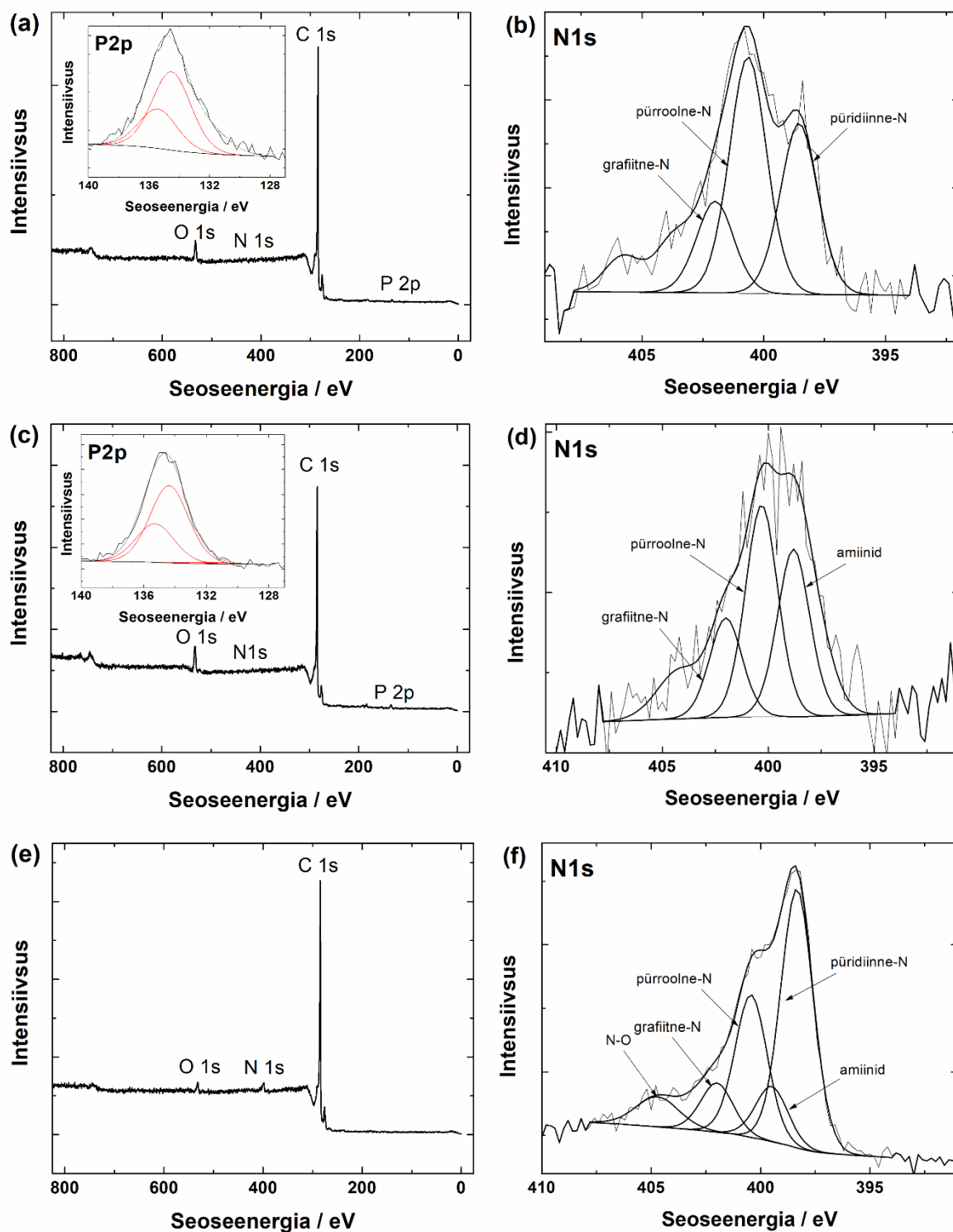
- [36] H.-J. Zhang, J. Geng, C. Cai, Z.-F. Ma, Z. Ma, W. Yao, J. Yang, Effect of doping order on metal-free heteroatoms dual-doped carbon as oxygen reduction electrocatalyst, *Chin. Chem. Lett.*, 32 (2021) 745–749.
- [37] Q. Shi, F. Peng, S. Liao, H. Wang, H. Yu, Z. Liu, B. Zhang, D. Su, Sulfur and nitrogen co-doped carbon nanotubes for enhancing electrochemical oxygen reduction activity in acidic and alkaline media, *J. Mater. Chem. A.*, 1 (2013) 14853–14857.
- [38] K. Preuss, A.M. Siwoniku, C.I. Bucur, M.-M. Titirici, The Influence of Heteroatom Dopants Nitrogen, Boron, Sulfur, and Phosphorus on Carbon Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *ChemPlusChem*, 84 (2019) 457–464.
- [39] 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.
- [40] S. Bag, B. Mondal, A.K. Das, C.R. Raj, Nitrogen and Sulfur Dual-Doped Reduced Graphene Oxide: Synergistic Effect of Dopants Towards Oxygen Reduction Reaction, *Electrochim. Acta*, 163 (2015) 16–23.
- [41] C. Hu, R. Paul, Q. Dai, L. Dai, Carbon-based metal-free electrocatalysts: from oxygen reduction to multifunctional electrocatalysis, *Chem. Soc. Rev.*, 50 (2021) 11785–11843.
- [42] S.-A. Wohlgemuth, R.J. White, M.-G. Willinger, M.-M. Titirici, M. Antonietti, A one-pot hydrothermal synthesis of sulfur and nitrogen doped carbon aerogels with enhanced electrocatalytic activity in the oxygen reduction reaction, *Green Chem.*, 14 (2012) 1515–1523.
- [43] Y. Li, J. Yang, J. Huang, Y. Zhou, K. Xu, N. Zhao, X. Cheng, Soft template-assisted method for synthesis of nitrogen and sulfur co-doped three-dimensional reduced graphene oxide as an efficient metal free catalyst for oxygen reduction reaction, *Carbon*, 122 (2017) 237–246.
- [44] X. Feng, Y. Bai, M. Liu, Y. Li, H. Yang, X. Wang, C. Wu, Untangling the respective effects of heteroatom-doped carbon materials in batteries, supercapacitors and the ORR to design high performance materials, *Energy Environ. Sci.*, 14 (2021) 2036–2089.
- [45] Z. Yan, L. Gao, C. Dai, M. Zhang, X. Lv, P.K. Shen, Metal-free mesoporous carbon with higher contents of active N and S codoping by template method for superior ORR efficiency to Pt/C, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43 (2018) 3705–3715.
- [46] Z. Wu, R. Liu, J. Wang, J. Zhu, W. Xiao, C. Xuan, W. Lei, D. Wang, Nitrogen and sulfur co-doping of 3D hollow-structured carbon spheres as an efficient and stable metal free catalyst for the oxygen reduction reaction, *Nanoscale*, 8 (2016) 19086–19092.
- [47] G. Ren, B. Huang, C. Li, C. Lin, Y. Qian, Facile and template-free strategy to construct N, P co-doped porous carbon nanosheets as a highly efficient electrocatalyst towards oxygen reduction reaction, *J. Electroanal. Chem.*, 877 (2020) 114732.
- [48] L. Han, X. Cui, Y. Liu, G. Han, X. Wu, C. (Charles) Xu, B. Li, Nitrogen and phosphorus modification to enhance the catalytic activity of biomass-derived carbon toward the oxygen reduction reaction, *Sustain. Energy Fuels*, 4 (2020) 2707–2717.
- [49] Z.-Y. Choong, K.-Y.A. Lin, G. Lisak, T.-T. Lim, W.-D. Oh, Multi-heteroatom-doped carbocatalyst as peroxymonosulfate and peroxydisulfate activator for water purification: A critical review, *J. Hazard. Mater.*, 426 (2022) 128077.
- [50] A. Gabe, R. Ruiz-Rosas, C. González-Gaitán, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Modeling of oxygen reduction reaction in porous carbon materials in alkaline medium. Effect of microporosity, *J. Power Sources*, 412 (2019) 451–464.
- [51] J. Lilloja, E. Kibena-Pöldsepp, A. Sarapuu, M. Kodali, Y. Chen, T. Asset, M. Käär, M. Merisalu, P. Paiste, J. Aruväli, A. Treshchalov, M. Rähn, J. Leis, V. Sammelselg, S. Holdcroft, P. Atanassov, K. Tammeveski, Cathode Catalysts Based on Cobalt- and

- Nitrogen-Doped Nanocarbon Composites for Anion Exchange Membrane Fuel Cells, *ACS Appl. Energy Mater.*, 3 (2020) 5375–5384.
- [52] N. Hassan, Catalytic performance of nanostructured materials recently used for developing fuel cells' electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 46 (2021) 39315–39368.
- [53] B. Zhang, Y. Hua, Z. Gao, Strategies to optimize water management in anion exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 525 (2022) 231141.
- [54] J. Zhang, W. Zhu, T. Huang, C. Zheng, Y. Pei, G. Shen, Z. Nie, D. Xiao, Y. Yin, M.D. Guiver, Recent Insights on Catalyst Layers for Anion Exchange Membrane Fuel Cells, *Adv. Sci.*, 8 (2021) 2100284.
- [55] Z.F. Pan, L. An, T.S. Zhao, Z.K. Tang, Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 66 (2018) 141–175.
- [56] M. Hren, M. Božič, D. Fakin, K.S. Kleinschek, S. Gorgieva, Alkaline membrane fuel cells: anion exchange membranes and fuels, *Sustain. Energy Fuels*, 5 (2021) 604–637.
- [57] R. Gutru, Z. Turtayeva, F. Xu, G. Maranzana, B. Vigolo, A. Desforges, A comprehensive review on water management strategies and developments in anion exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 45 (2020) 19642–19663.
- [58] D.R. Dekel, Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 375 (2018) 158–169.
- [59] V. Vijayakumar, S.Y. Nam, Recent advancements in applications of alkaline anion exchange membranes for polymer electrolyte fuel cells, *J. Ind. Eng. Chem.* 70 (2019) 70–86.
- [60] G. Das, J.-H. Choi, P.K.T. Nguyen, D.-J. Kim, Y.S. Yoon, Anion Exchange Membranes for Fuel Cell Application: A Review, *Polymers*, 14 (2022) 1197.
- [61] Y.J. Sa, C. Park, H.Y. Jeong, S.-H. Park, Z. Lee, K.T. Kim, G.-G. Park, S.H. Joo, Carbon Nanotubes/Heteroatom-Doped Carbon Core–Sheath Nanostructures as Highly Active, Metal-Free Oxygen Reduction Electrocatalysts for Alkaline Fuel Cells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014) 4102–4106.
- [62] C. Venkateswara Rao, Y. Ishikawa, Activity, Selectivity, and Anion-Exchange Membrane Fuel Cell Performance of Virtually Metal-Free Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Electrodes for Oxygen Reduction Reaction, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 4340–4346.
- [63] J. Lilloja, E. Kibena-Pöldsepp, A. Sarapuu, A. Kikas, V. Kisand, M. Käär, M. Merisalu, A. Treshchalov, J. Leis, V. Sammelselg, Q. Wei, S. Holdcroft, K. Tammeveski, Nitrogen-doped carbide-derived carbon/carbon nanotube composites as cathode catalysts for anion exchange membrane fuel cell application, *Appl. Catal. B: Environ.*, 272 (2020) 119012.
- [64] D.J.A. De Ridder, K. Goubitz, V. Brodski, R. Peschar, H. Schenk, Crystal Structure of Melaminium Orthophosphate from High-Resolution Synchrotron Powder-Diffraction Data, *Helv. Chim. Acta*, 87 (2004) 1894–1905.
- [65] N. Alexeyeva, K. Tammeveski, Electrochemical Reduction of Oxygen on Multiwalled Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrodes in Acid Media, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) F18.
- [66] A.G. Wright, J. Fan, B. Britton, T. Weissbach, H.-F. Lee, E.A. Kitching, T.J. Peckham, S. Holdcroft, Hexamethyl-p-terphenyl poly(benzimidazolium): a universal hydroxide-conducting polymer for energy conversion devices, *Energy Environ. Sci.*, 9 (2016) 2130–2142.
- [67] P. Ramakrishnan, S. Shanmugam, Nitrogen-Doped Porous Multi-Nano-Channel Nanocarbons for Use in High-Performance Supercapacitor Applications, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 4 (2016) 2439–2448.
- [68] W. Song, J. Lischner, V.G. Rocha, H. Qin, J. Qi, J.H.L. Hadden, C. Mattevi, F. Xie, D.J. Riley, Tuning the Double Layer of Graphene Oxide through Phosphorus Doping for Enhanced Supercapacitance, *ACS Energy Lett.*, 2 (2017) 1144–1149.

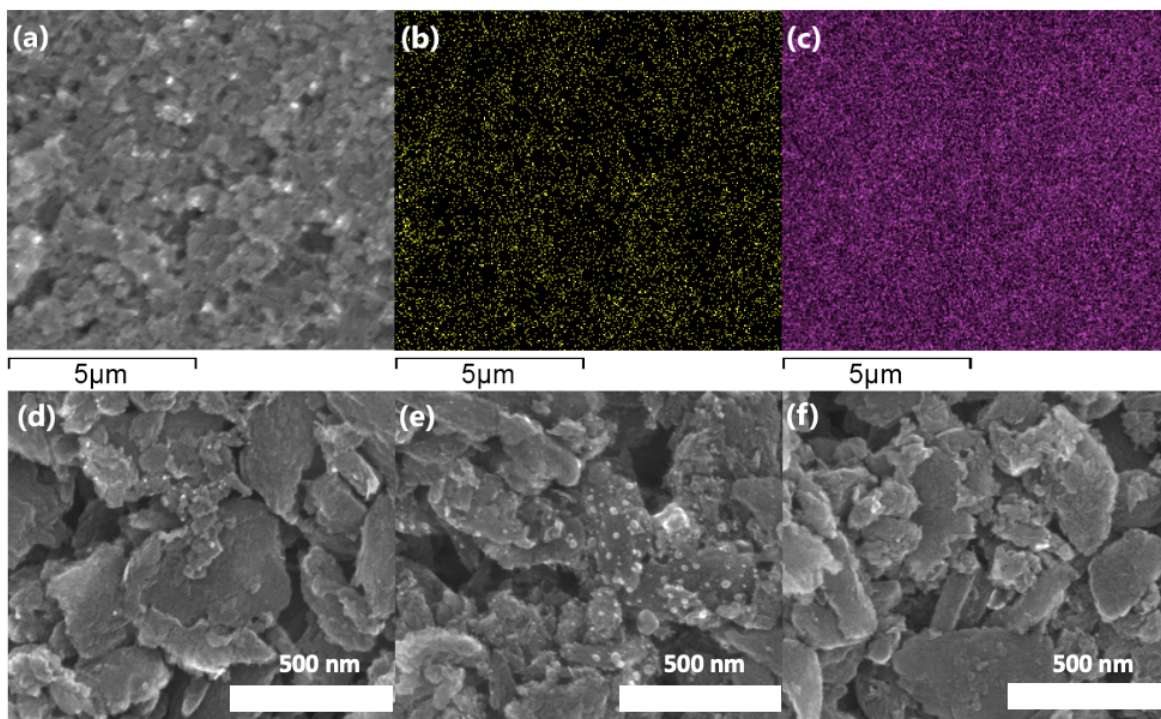
- [69] R. Li, H. Li, J. Long, J. He, J. Zhang, H. Zheng, X. Gou, Nitrogen and Phosphorus Dual-doped Porous Carbon Nanosheets for Efficient Oxygen Reduction in Both Alkaline and Acidic Media, *ChemCatChem*, 10 (2018) 4038–4046.
- [70] K. Artyushkova, Misconceptions in interpretation of nitrogen chemistry from x-ray photoelectron spectra, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 38 (2020) 031002.
- [71] J. Zhou, R. Xu, C. Yin, Z. Li, W. Wu, M. Wu, In situ growth of polyphosphazene nanoparticles on graphene sheets as a highly stable nanocomposite for metal-free lithium anodes, *RSC Adv.*, 6 (2016) 62005–62010.
- [72] J. Lilloja, E. Kibena-Pöldsepp, A. Sarapuu, J.C. Douglin, M. Käärrik, J. Kozlova, P. Paiste, A. Kikas, J. Aruväli, J. Leis, V. Sammelselg, D.R. Dekel, K. Tammeveski, Transition-Metal- and Nitrogen-Doped Carbide-Derived Carbon/Carbon Nanotube Composites as Cathode Catalysts for Anion-Exchange Membrane Fuel Cells, *ACS Catal.*, 11 (2021) 1920–1931.
- [73] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käärrik, 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.
- [74] H. Ren, Y. Wang, Y. Yang, X. Tang, Y. Peng, H. Peng, L. Xiao, J. Lu, H.D. Abruña, L. Zhuang, Fe/N/C Nanotubes with Atomic Fe Sites: A Highly Active Cathode Catalyst for Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cells, *ACS Catal.*, 7 (2017) 6485–6492.
- [75] R. Sibul, E. Kibena-Pöldsepp, S. Ratso, M. Kook, M.T. Sougrati, M. Käärrik, M. Merisalu, J. Aruväli, P. Paiste, A. Treshchalov, J. Leis, V. Kisand, V. Sammelselg, S. Holdcroft, F. Jaouen, K. Tammeveski, Iron- and Nitrogen-Doped Graphene-Based Catalysts for Fuel Cell Applications, *ChemElectroChem*, 7 (2020) 1739–1747.
- [76] J. Lilloja, M. Mooste, E. Kibena-Pöldsepp, A. Sarapuu, B. Zulevi, A. Kikas, H.-M. Piirsoo, A. Tamm, V. Kisand, S. Holdcroft, A. Serov, K. Tammeveski, Mesoporous iron-nitrogen co-doped carbon material as cathode catalyst for the anion exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources Adv.*, 8 (2021) 100052.
- [77] S. Ratso, A. Zitolo, M. Käärrik, M. Merisalu, A. Kikas, V. Kisand, M. Rähn, P. Paiste, J. Leis, V. Sammelselg, S. Holdcroft, F. Jaouen, K. Tammeveski, Non-precious metal cathodes for anion exchange membrane fuel cells from ball-milled iron and nitrogen doped carbide-derived carbons, *Renew. Energy*, 167 (2021) 800–810.
- [78] G.-L. Chai, K. Qiu, M. Qiao, M.-M. Titirici, C. Shang, Z. Guo, Active sites engineering leads to exceptional ORR and OER bifunctionality in P,N Co-doped graphene frameworks, *Energy Environ. Sci.*, 10 (2017) 1186–1195.
- [79] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 14095–14107.
- [80] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 87 (2015) 1051–1069.
- [81] H. Zhao, Y.-P. Zhu, L. Ge, Z.-Y. Yuan, Nitrogen and sulfur co-doped mesoporous hollow carbon microspheres for highly efficient oxygen reduction electrocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (2017) 19010–19018.
- [82] S. Fu, C. Zhu, J. Song, M.H. Engelhard, X. Li, P. Zhang, H. Xia, D. Du, Y. Lin, Template-directed synthesis of nitrogen- and sulfur-codoped carbon nanowire aerogels with enhanced electrocatalytic performance for oxygen reduction, *Nano Res.*, 10 (2017) 1888–1895.
- [83] M.C. Sforna, M. Zuilen, P. Philippot, Structural characterization by Raman hyperspectral mapping of organic carbon in the 3.46 billion-year-old Apex chert, Western Australia, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 124 (2013) 18–33.

- [84] A.A.K. King, B.R. Davies, N. Noorbehesht, P. Newman, T.L. Church, A.T. Harris, J.M. Razal, A.I. Minett, A New Raman Metric for the Characterisation of Graphene oxide and its Derivatives, *Sci. Rep.*, 6 (2016) 19491.
- [85] Y. Lv, L. Yang, D. Cao, Sulfur, Nitrogen and Fluorine Triple-Doped Metal-Free Carbon Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *ChemElectroChem*, 6 (2019) 741–747.
- [86] H. Yu, J. Hou, R.B. Namin, Y. Ni, S. Liu, S. Yu, Y. Liu, Q. Wu, S. Nie, Pre-cryocrushing of natural carbon precursors to prepare nitrogen, sulfur co-doped porous microcellular carbon as an efficient ORR catalyst, *Carbon*, 173 (2021) 800–808.
- [87] Z. Liu, H. Nie, Z. Yang, J. Zhang, Z. Jin, Y. Lu, Z. Xiao, S. Huang, Sulfur–nitrogen co-doped three-dimensional carbon foams with hierarchical pore structures as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reactions, *Nanoscale*, 5 (2013) 3283–3288.
- [88] F. Pan, Y. Duan, X. Zhang, J. Zhang, A Facile Synthesis of Nitrogen/Sulfur Co-Doped Graphene for the Oxygen Reduction Reaction, *ChemCatChem*, 8 (2016) 163–170.
- [89] I. Karajagi, K. Ramya, P.C. Ghosh, A. Sarkar, N. Rajalakshmi, Co-doped carbon materials synthesized with polymeric precursors as bifunctional electrocatalysts, *RSC Adv.*, 10 (2020) 35966–35978.
- [90] 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.
- [91] D.R. Lide, *CRC Handbook of Physics and Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, 2001.
- [92] M. Mooste, E. Kibena-Pöldsepp, V. Vassiljeva, M. Merisalu, M. Kook, A. Treshchalov, V. Kisand, M. Uibu, A. Krumme, V. Sammelse, K. Tammeveski, Electrocatalysts for oxygen reduction reaction based on electrospun polyacrylonitrile, styrene–acrylonitrile copolymer and carbon nanotube composite fibres, *J. Mater. Sci.*, 54 (2019) 11618–11634.
- [93] S. Kabir, K. Artyushkova, A. Serov, P. Atanassov, Role of Nitrogen Moieties in N-Doped 3D-Graphene Nanosheets for Oxygen Electroreduction in Acidic and Alkaline Media, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10 (2018) 11623–11632.
- [94] A. Ramírez-Pérez, J. Quílez-Bermejo, J. Sieben, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Effect of Nitrogen-Functional Groups on the ORR Activity of Activated Carbon Fiber-Polypyrrole-Based Electrodes, *Electrocatalysis*, 9 (2018) 697–705.
- [95] L. Lai, J.R. Potts, D. Zhan, L. Wang, C.K. Poh, C. Tang, H. Gong, Z. Shen, J. Lin, R.S. Ruoff, Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 7936–7942.
- [96] Y. Li, J. Han, Z. Xu, R. Zhao, Y. Wang, R. Guo, N-, P-, and O-Tridoped Carbon Hollow Nanospheres with Openings in the Shell Surfaces: A Highly Efficient Electrocatalyst toward the ORR, *Langmuir*, 37 (2021) 2001–2010.
- [97] W. Ai, X. Wang, C. Zou, Z. Du, Z. Fan, H. Zhang, P. Chen, T. Yu, W. Huang, Molecular-Level Design of Hierarchically Porous Carbons Codoped with Nitrogen and Phosphorus Capable of In Situ Self-Activation for Sustainable Energy Systems, *Small*, 13 (2017) 1602010.
- [98] M. Yang, X. Shu, J. Zhang, A Defect-rich N, P Co-doped Carbon Foam as Efficient Electrocatalyst toward Oxygen Reduction Reaction, *ChemCatChem*, 12 (2020) 4105–4111.
- [99] 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.
- [100] J.-C. Li, P.-X. Hou, M. Cheng, C. Liu, H.-M. Cheng, M. Shao, Carbon nanotube encapsulated in nitrogen and phosphorus co-doped carbon as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions, *Carbon*, 139 (2018) 156–163.
- [101] A. Srinu, S.G. Peera, V. Parthiban, B. Bhuvaneshwari, A.K. Sahu, Heteroatom Engineering and Co-Doping of N and P to Porous Carbon Derived from Spent Coffee

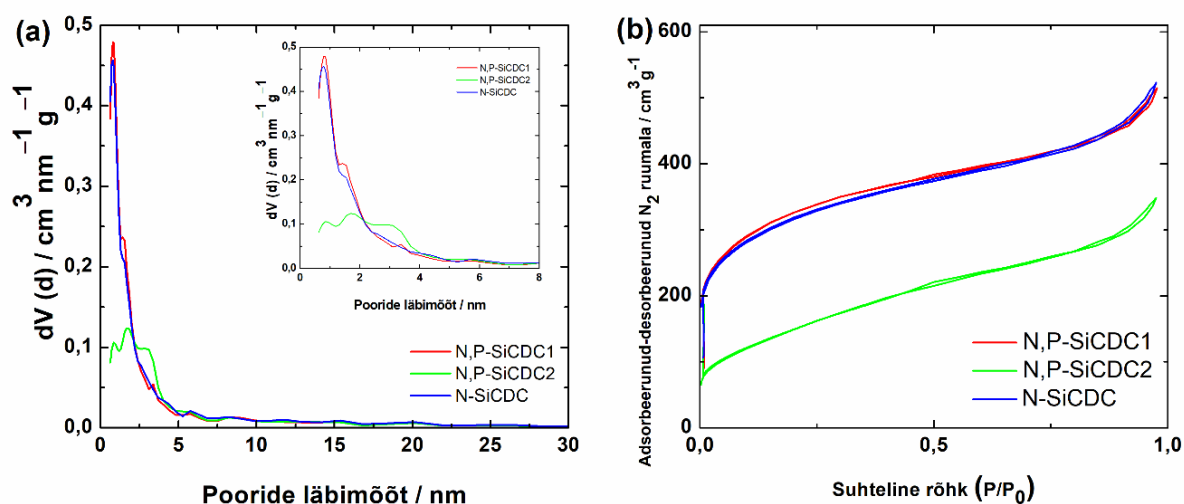
- Grounds as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reactions in Alkaline Medium, *ChemistrySelect*, 3 (2018) 690–702.
- [102] E. Gracia-Espino, Behind the Synergistic Effect Observed on Phosphorus–Nitrogen Codoped Graphene during the Oxygen Reduction Reaction, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 27849–27857.
- [103] Y. Zan, Z. Zhang, B. Zhu, M. Dou, F. Wang, Ultrathin two-dimensional phosphorus and nitrogen Co-doped carbon nanosheet as efficient oxygen reduction electrocatalyst, *Carbon*, 174 (2021) 404–412.
- [104] J. Zhang, Z. Zhao, Z. Xia, L. Dai, A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions, *Nat. Nanotechnol.*, 10 (2015) 444–452.
- [105] 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.
- [106] X. Li, X. Gao, P. Xu, C. You, W. Sun, X. Wang, Q. Lin, S. Liao, Uniform Nitrogen and Sulfur Co-doped Carbon Bowls for the Electrocatalyzation of Oxygen Reduction, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7 (2019) 7148–7154.
- [107] Y. Lu, L. Wang, K. Preuß, M. Qiao, M.-M. Titirici, J. Varcoe, Q. Cai, Halloysite-derived nitrogen doped carbon electrocatalysts for anion exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 372 (2017) 82–90.
- [108] C.V. Pham, B. Britton, T. Böhm, S. Holdcroft, S. Thiele, Doped, Defect-Enriched Carbon Nanotubes as an Efficient Oxygen Reduction Catalyst for Anion Exchange Membrane Fuel Cells, *Adv. Mater. Interfaces*, 5 (2018) 1800184.
- [109] M.-J. Kim, J.E. Park, S. Kim, M.S. Lim, A. Jin, O.-H. Kim, M.J. Kim, K.-S. Lee, J. Kim, S.-S. Kim, Y.-H. Cho, Y.-E. Sung, Biomass-Derived Air Cathode Materials: Pore-Controlled S,N-Co-doped Carbon for Fuel Cells and Metal–Air Batteries, *ACS Catal.*, 9 (2019) 3389–3398.
- [110] O.-H. Kim, Y.-H. Cho, D.Y. Chung, M.J. Kim, J.M. Yoo, J.E. Park, H. Choe, Y.-E. Sung, Facile and Gram-scale Synthesis of Metal-free Catalysts: Toward Realistic Applications for Fuel Cells, *Sci. Rep.*, 5 (2015) 8376.



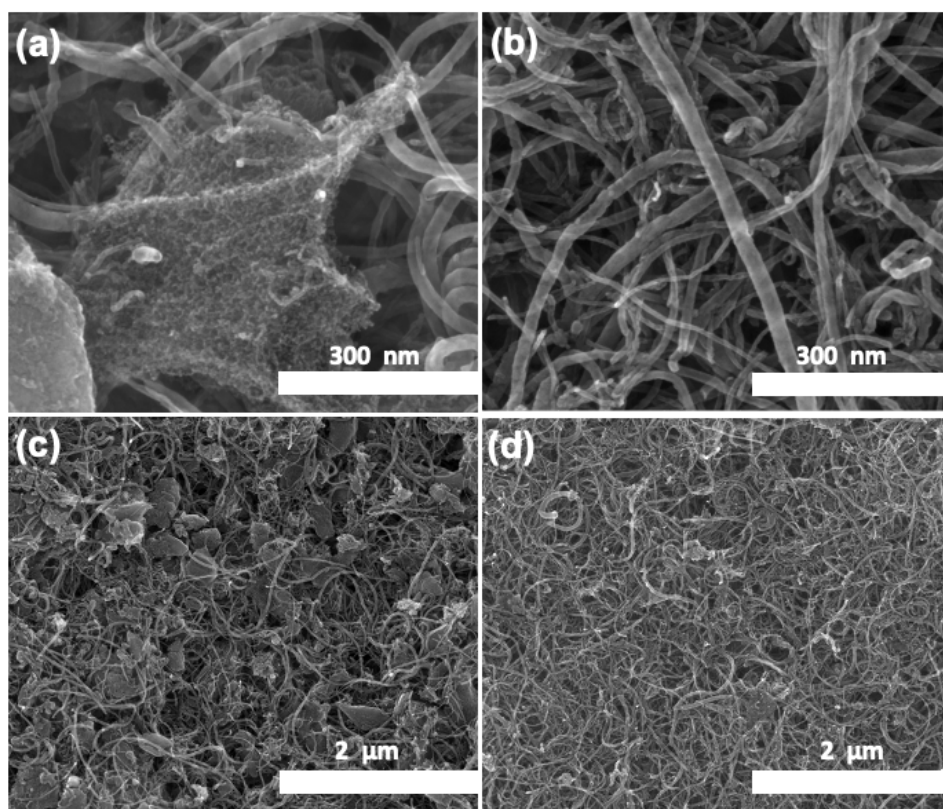
Joonis L-1. XPS meetodil mõõdetud ülevaatespekter (a,c,e) ja kõrglahutusega spekter N1s piirkonnast (b,d,e) N,P-SiCDC1 (a,b), N,P-SiCDC2 (c,d) ja N-SiCDC (e,f) korral. Sisemine joonis (L-1a,c) näitab kõrglahutusega spektrit P2p piirkonnast.



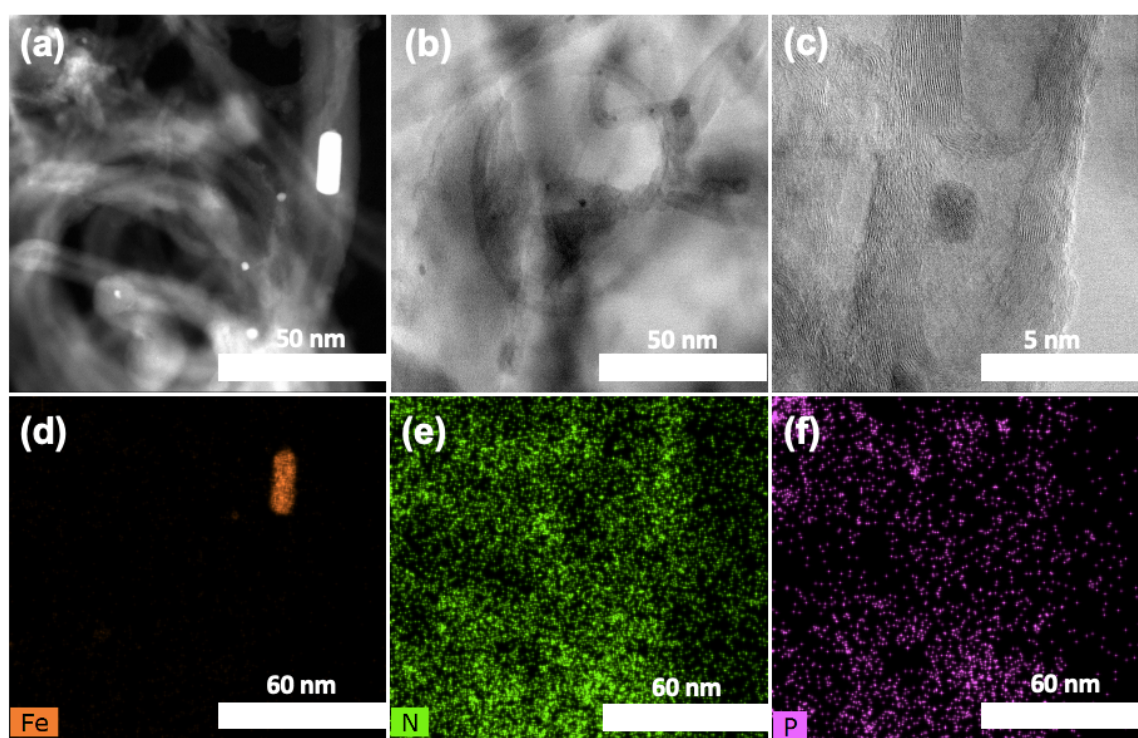
Joonis L-2. (a) N,P-SiCDC1 katalüsaatormaterjali SEM-pilt ning vastavad EDX kaardistused elementidele (b) N ja (c) P. Katalüsaatormaterjalide SEM mikrofotod (d) N,P-SiCDC1, (e) N,P-SiCDC2 ja (f) N-SiCDC.



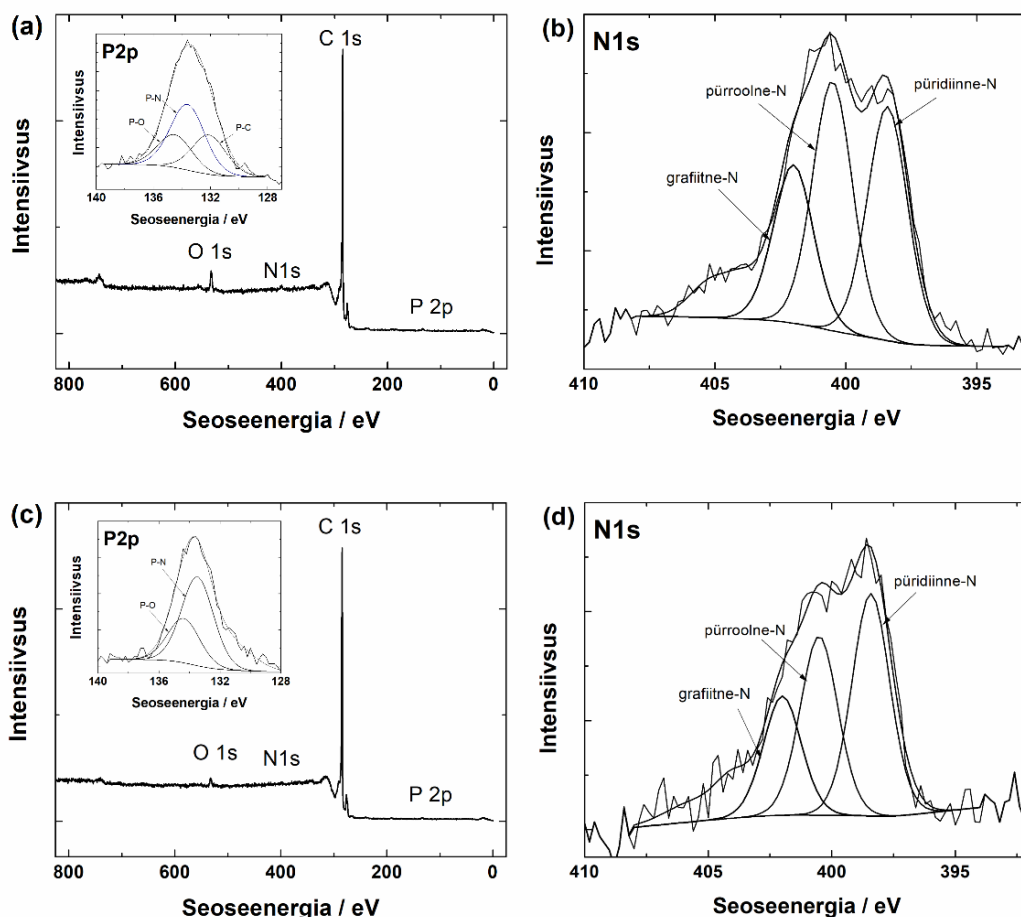
Joonis L-3. (a) Pooride suurusjaotus ja (b) N_2 adsorptsiooni-desorptsiooni isothermid heteroatomitega dopeeritud SiCDC katalüsaatormaterjalide korral.



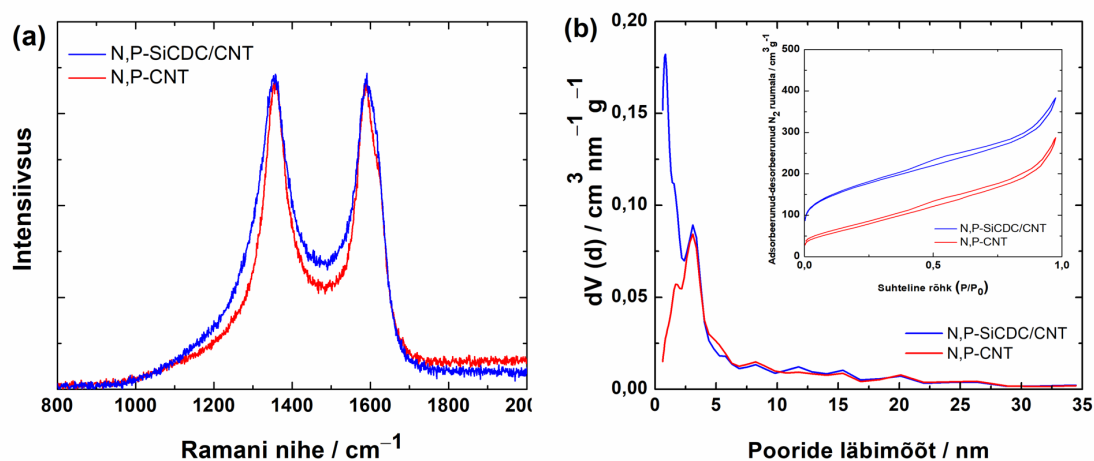
Joonis L-4. SEM mikrofotod (a,c) N,P-SiCDC/CNT ja (b,d) N,P-CNT katalüsaatormaterjalidest.



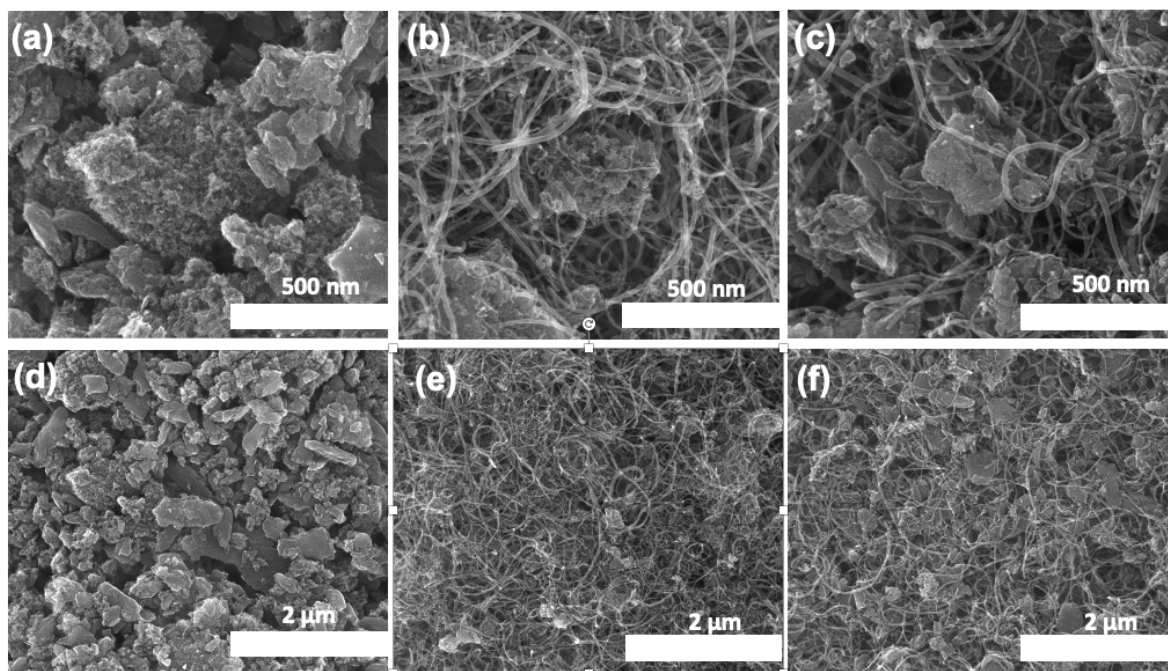
Joonis L-5. (a) HAADF-STEM ja (b,c) BF-STEM pildid N,P-SiCDC/CNT materjalist ja (d-f) elementide Fe, N ja P EDX kaardistamine joonisel (a) näidatud piirkonnast.



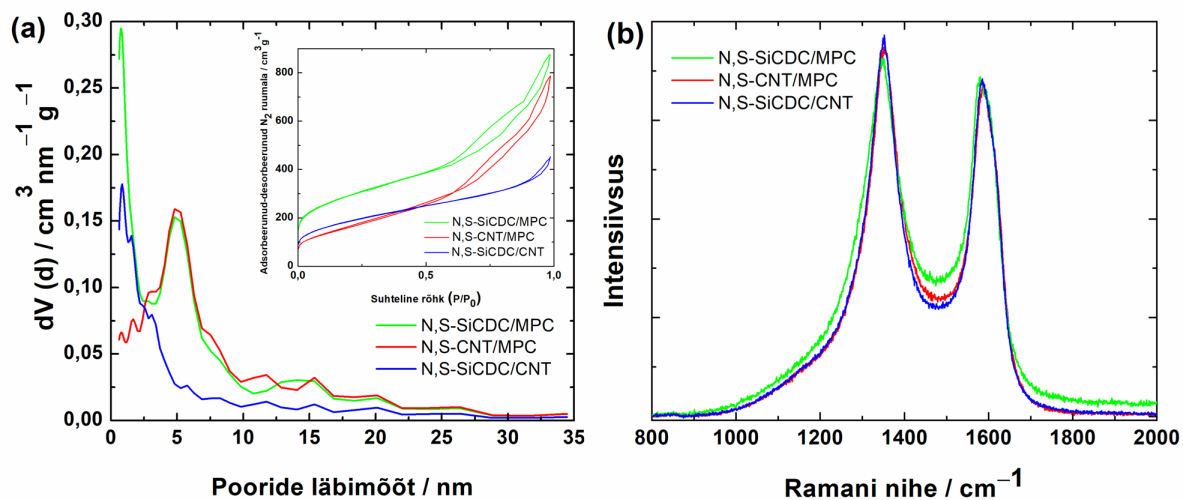
Joonis L-6. XPS ülevaatespekter (a,c) ja N1s kõrglahutusspekter (b,d) vastavalt N,P-SiCDC/CNT ja N,P-/CNT materjalidele. Sisemised joonised (a,c) näitavad XPS P2p kõrglahutusspektreid.



Joonis L-7. (a) Ramani spektrid ja (b) poore suurusjaotused N,P-dopeeritud SiCDC/CNT ja CNT korral. Sisemine joonis (b) näitab mõlema katalüsaatori N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni isoterme.



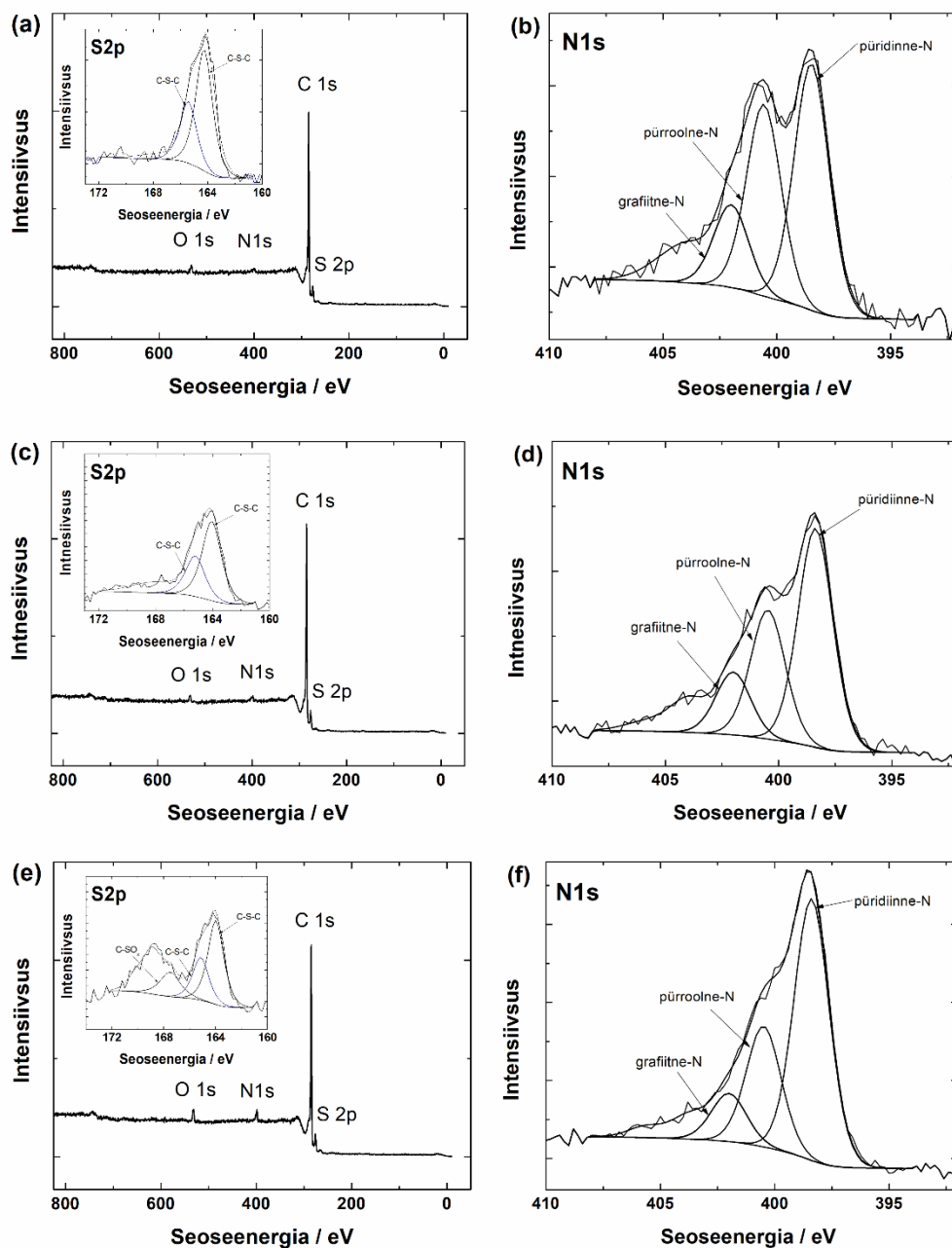
Joonis L-8. SEM pildid (a,d) N,S-SiCDC/MPC, (b,e) N,S-CNT/MPC, (c,f) N,S-SiCDC/CNT materjalidest.



Joonis L-9. (a) Pooride suurusjaotus ja (b) Ramani spektrid N,S-dopeeritud komposiitkatalüsaatorite korral. Sisemine joonis (a) näitab kõigi valmistatud katalüsaatorite N_2 adsorptsiooni-desorptsiooni isoterme.

Tabel L-1. N,S-dopeeritud komposiit katalüsaatorite D1 ja G piikide laiused piigipoolkõrgusel (vastavalt WD1 ja WG) ning I_{D1}/I_G suhtarvude väärtused, mis on saadud mikro-Ramani analüüsist.

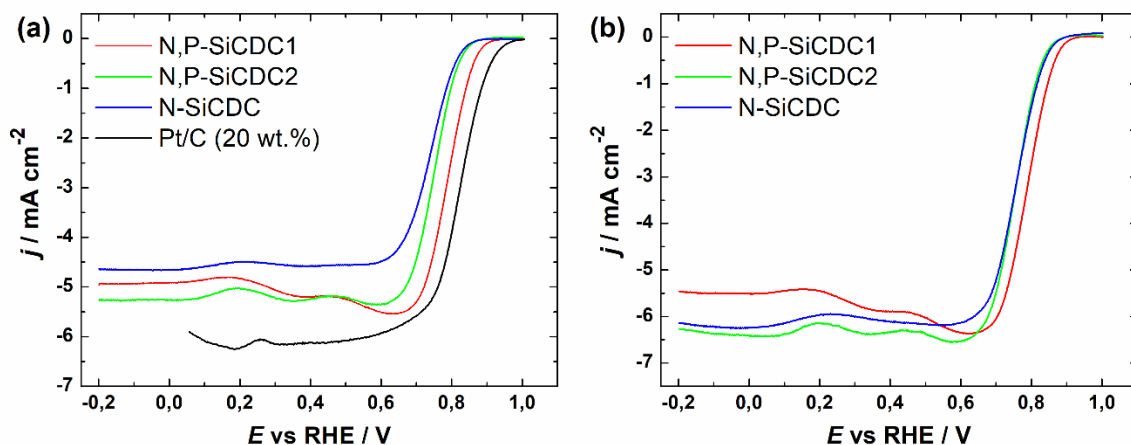
Katalüsaator	WD1 / cm^{-1}	WG / cm^{-1}	I_{D1}/I_G
N,S-SiCDC/MPC	123	83	1.6
N,S-CNT/MPC	109	82	1.8
N,S-SiCDC/CNT	107	80	1.7



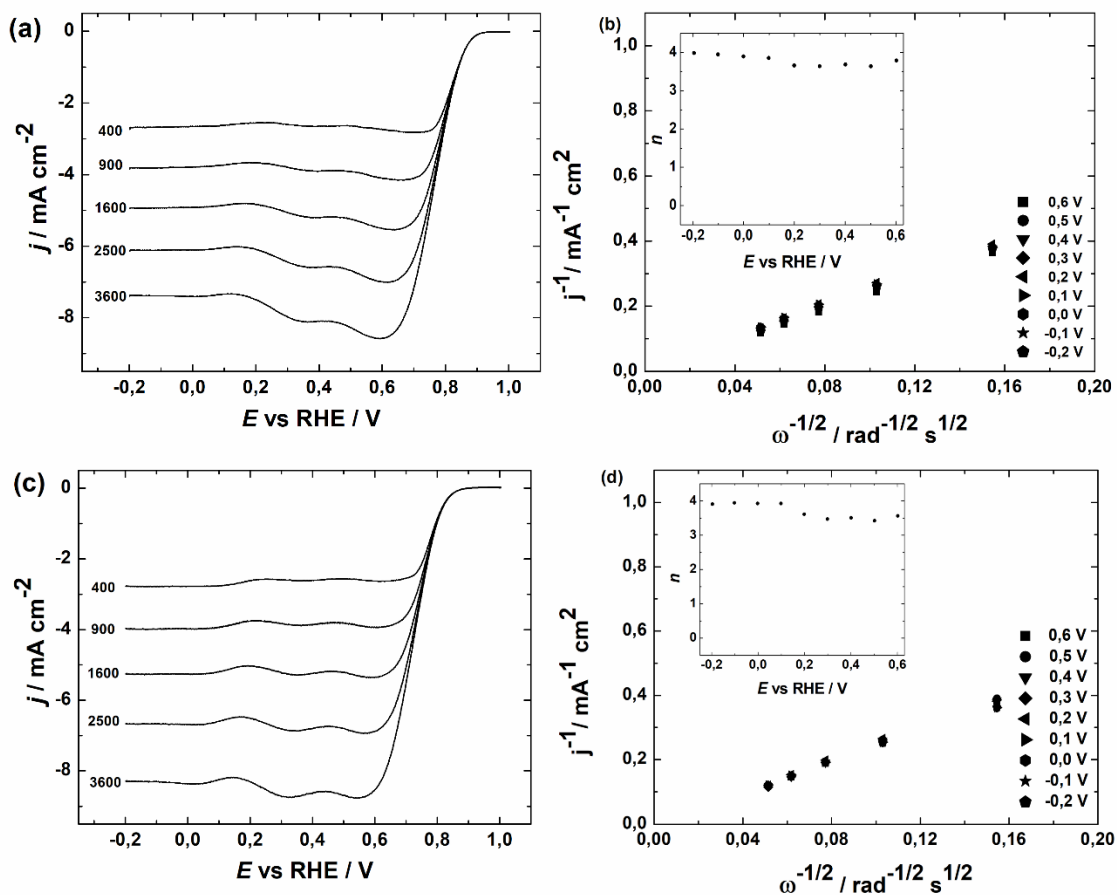
Joonis L-10. XPS ülevaatespekter ja kõrglahutusega spekter N1s piirkonnast vastavalt (a,b) N,S-SiCDC/MPC, (c,d) N,S-CNT/MPC, (e,f) N,S-SiCDC/CNT korral. Sisemised joonised näitavad kõrglahutusega S2p spektreid N,S-dopeeritud süsinikkomposiitide korral.

Tabel L-2. N,S-dopeeritud süsinikkomposiitmaterjalide elementsisaldused (at.%), mis on saadud XPS meetodit rakendades.

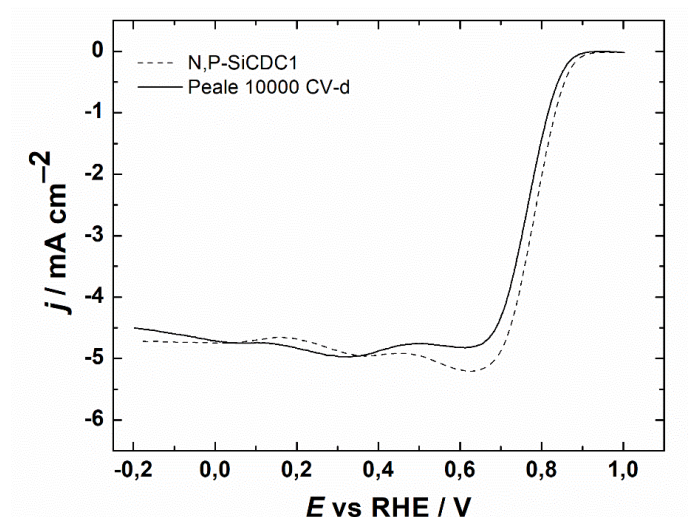
	N,S-SiCDC/MPC	N,S-CNT/MPC	N,S-SiCDC/CNT
C1s	94.6	94.9	91.3
O1s	2.6	2.0	3.5
N1s	2.5	2.8	4.9
S2p	0.3	0.3	0.3
püridiinne-N	1.0	1.3	2.5
pürroolne-N	0.8	0.7	1.2
grafiitne-N	0.4	0.4	0.5
S2p _{3/2} (C-S-C)	0.2	0.2	0.1
S2p _{1/2} (C-S-C)	0.1	0.1	0.1
S2p _{3/2} (C-SO _x)	-	-	0.1



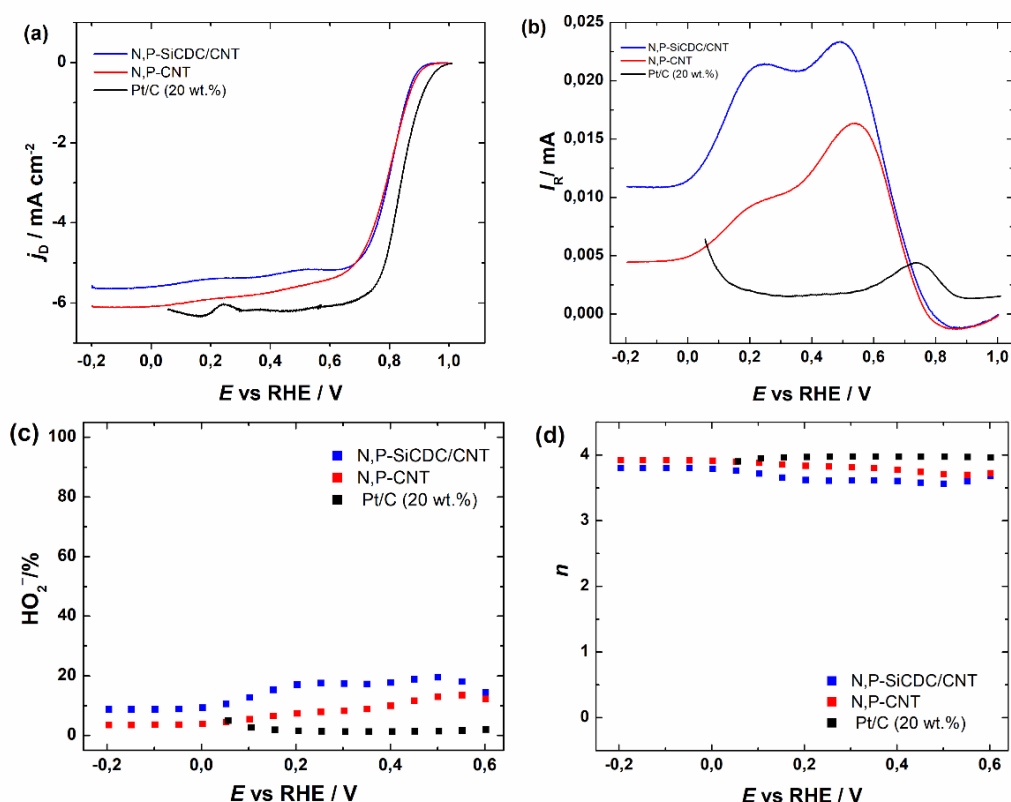
Joonis L-11. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad N,P või N-dopeeritud SiCDC ja Pt/C katalüsaatormaterjalide korral hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses ($\omega=1600$ p min⁻¹, $\nu=10$ mV s⁻¹). Katalüsaatorikogused: (a) 0,2 mg cm⁻², (b) 0,4 mg cm⁻².



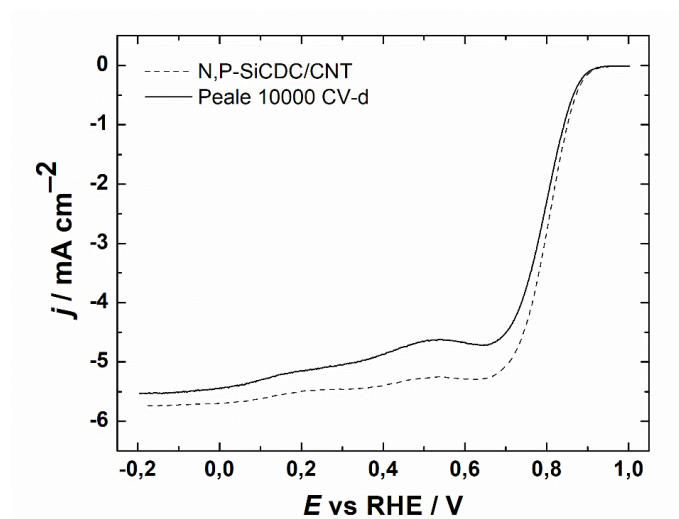
Joonis L-12. RDE mõõtmistest saadud andmed (a,b) N,P-SiCDC1 ja (c,d) N,P-SiCDC2 katalüsaatormaterjalide kohta O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevatel pöörlemiskiirustel ja laotuskiirusel 10 mV s^{-1} . (a,c) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad ja (b,d) nendest tuletatud K-L sõltuvused. Sisemistel joonistel on välja toodud üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalist.



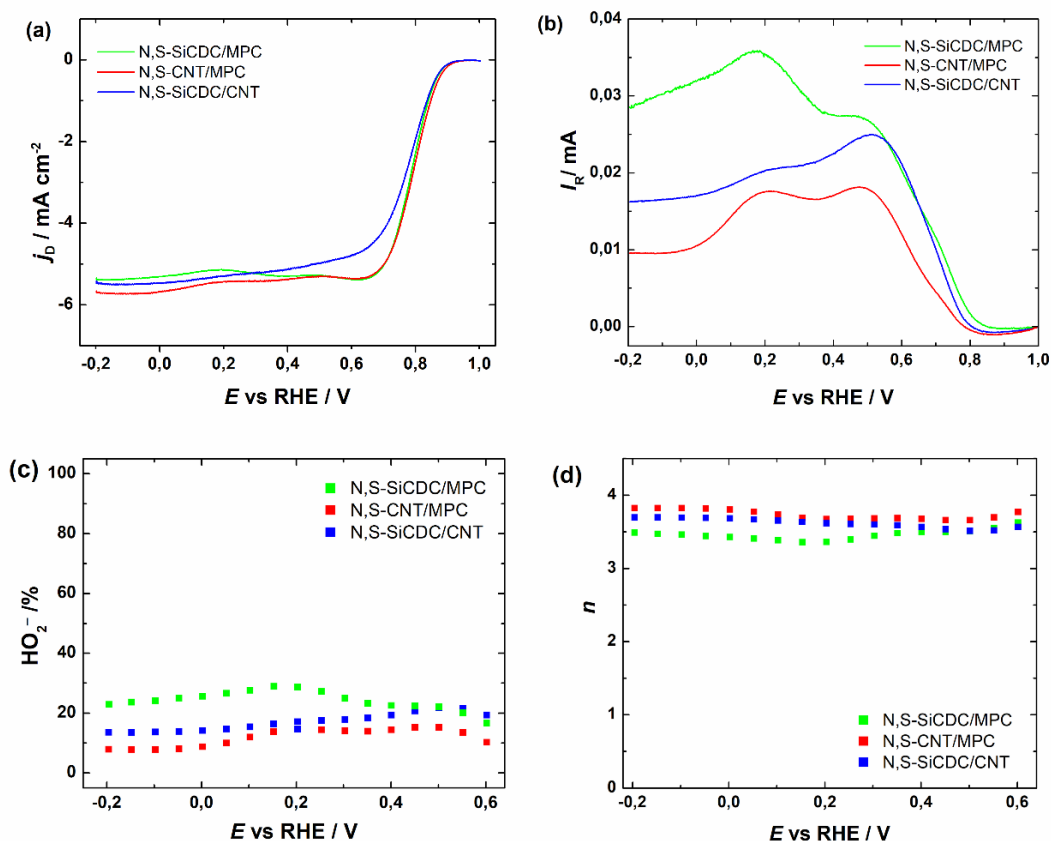
Joonis L-13. N,P-SiCDC1 hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses enne (punktirjoon) ja pärast 10000 (pidevjoon) potentsiaalitsüklit ($\omega=1600$ p min⁻¹, $\nu=10$ mV s⁻¹). Katalüsaatormaterjali kogus elektroodil 0,2 mg cm⁻².



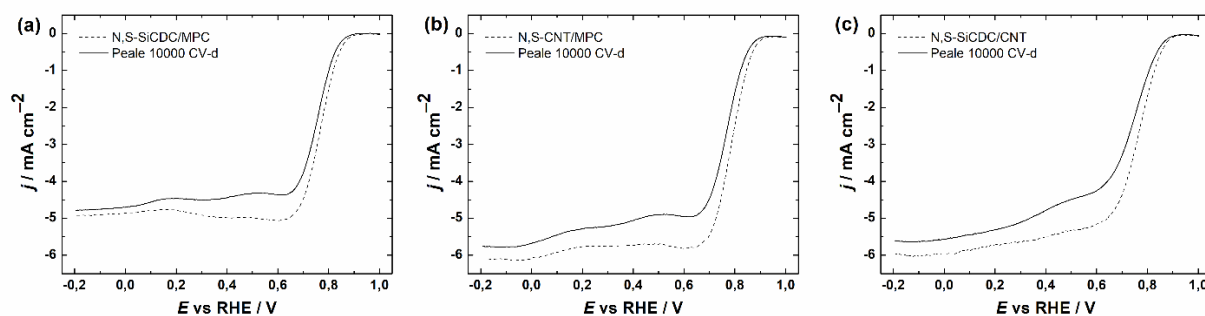
Joonis L-14. (a) Hapniku redutseerumise ja (b) vesinikperoksiidi oksüdeerumise polarisatsioonikõverad O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses N,P-dopeeritud SiCDC/CNT ja CNT ning Pt/C katalüsaatori korral ($\omega = 1600$ p min⁻¹, $\nu = 10$ mV s⁻¹), kus (a) on voolutihedused kettal; (b) voolutugevused Pt-rõngal; (c) HO₂⁻ tekkeprotsent; (d) üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalist. Katalüsaatori kogus elektroodil 0,2 mg cm⁻².



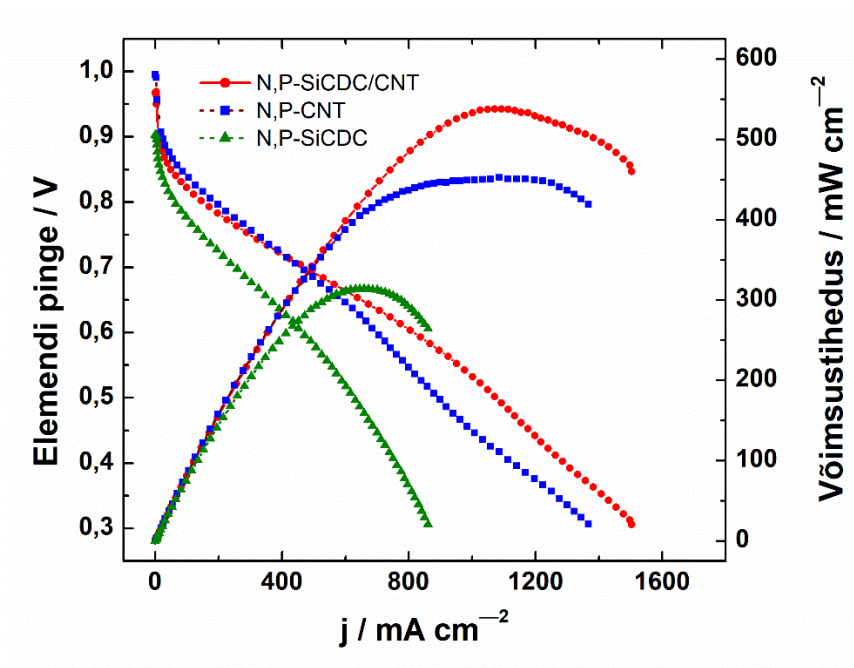
Joonis L-15. N,P-SiCDC/CNT hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses enne ja pärast 10000 potentsiaalitsükli ($\omega = 1600 \text{ p min}^{-1}$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$). Katalüsaatormaterjali kogus elektroodil $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$.



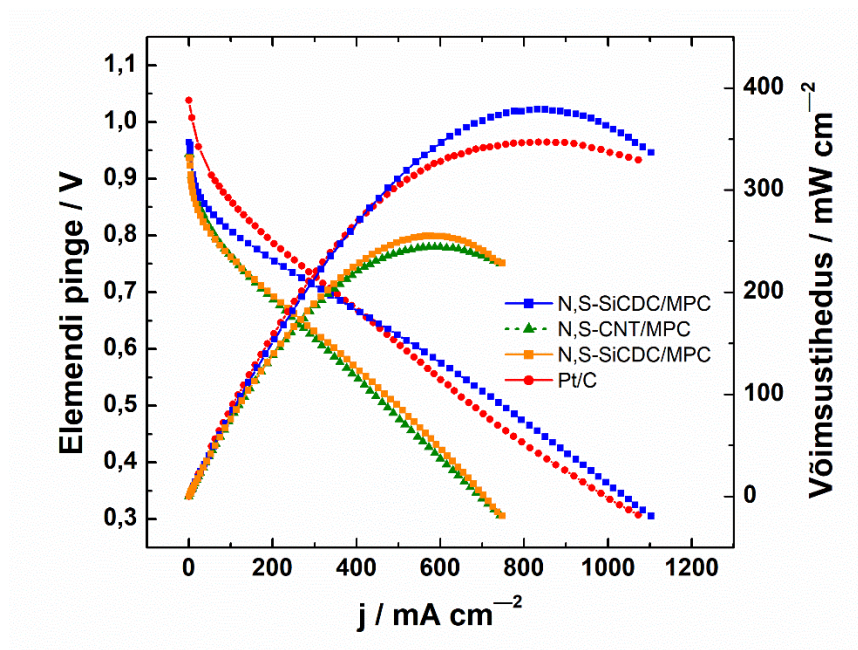
Joonis L-16. (a) Hapniku redutseerumise ja (b) vesinikperoksiidi oksüdeerumise polarisatsioonikõverad O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses N,S-dopeeritud süsinikkomposiitmaterjalide korral ($\omega = 1600 \text{ p min}^{-1}$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$): (a) voolutihedused kettal; (b) voolutugevused Pt-rõngal; (c) HO_2^- tekkeprotsent; (d) üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalist. Katalüsaatormaterjali kogus elektroodil $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$.



Joonis L-17. N,S-dopeeritud süsinikmaterjalide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses enne ja pärast 10000 potentsiaalitsükli ($\omega = 1600 \text{ p min}^{-1}$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$). Katalüsaatormaterjali kogus elektroodil $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$.



Joonis L-18 AEMFC polarisatsiooni- ja võimsustiheduse kõverad, kasutades N,P-dopeeritud süsinikmaterjale katoodkatalüsaatorina. Katalüsaatormaterjali kogus katoodil 2 mg cm^{-2} ja anoodil $0,8 \text{ mg cm}^{-2}$ Pt-Ru/C. $T=60^\circ\text{C}$.



Joonis L-19. AEMFC polarisatsiooni- ja võimsustiheduse kõverad, kasutades N,S-dopeeritud komposiitmaterjale katoodkatalüsaatorina. Katalüsaatormaterjali kogus katoodil on 2 mg cm^{-2} ja anoodil $0,8 \text{ mg cm}^{-2}$ Pt-Ru/C. $T=65^\circ\text{C}$.

Tänuavaldus

Soovin tänada oma juhendajaid Elo Kibena-Põldseppa ja Kaido Tammeveskit. Veel soovin tänada Jekaterina Kozlovat, Maike Käärikut, Arvo Kikast, Aleksei Treštšalovit, kes aitasid läbi viia katalüsaatormaterjalide karakteriseerimiseks vaja minevad mõõtmised ja Marek Moostet anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi testide läbi viimise eest.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Iris Palm,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Hapniku redutseerumine lämmastiku ja fosforiga või väävliga kaasdopeeritud süsinikkomposiitmaterjalidel“,

mille juhendajad on Elo Kibena-Põldsepp 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.

Iris Palm

24.05.2022