



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
INSENERITEADUSKOND  
Energiatehnoloogia instituut

**RÄNIDIOKSIIDI KAPSELDATUD KOOBALTI JA  
LÄMMASTIKUGA KAASDOPEERITUD  
SÜSINIKNANOTORUD HAPNIKU  
ELEKTROREDUTSEERUMISE KATALÜSAATORINA**

**SILICA ENCAPSULATED COBALT AND NITROGEN CO-  
DOPED CARBON NANOTUBES AS A CATALYST FOR  
OXYGEN REDUCTION REACTION**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Laura Kiolein

Üliõpilaskood: 179177

Juhendajad: Kätlin Kaare, MSc

Ivar Kruusenbergh, PhD

Tallinn 2020

# AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"....." ..... 2020

Autor: .....

/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetööle esitatud nõuetele.

"....." ..... 2020

Juhendaja: .....

/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetööle esitatud nõuetele.

"....." ..... 2020

Juhendaja: .....

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud.

"....." ..... 2020

Kaitsmiskomisjoni esimees .....

/ nimi ja allkiri /

# **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks<sup>1</sup>**

Mina, Laura Kiolein (sünnikuupäev: 12.02.1998)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Ränidioksiidi kapseldatud koobalti ja lämmastikuga kaasdopeeritud süsiniknanotorud hapniku elektroredutseerumise katalüsaatorina“,

mille juhendajad on Kätlin Kaare ja Ivar Kruusenberg,

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

---

<sup>1</sup>*Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.*

\_\_\_\_\_ (allkiri)

\_\_\_\_\_ (kuupäev)

# Energiatehnoloogia instituut

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Laura Kiolein, 179177  
**Õppekava:** EACB17/17, keskkonna-, energia- ja keemiatehnoloogia  
**Peaeriala:** energiatehnoloogia  
**Juhendajad:** nooremteadur Kätlin Kaare (50%), 56492337  
vanemteadur Ivar Kruusenberg (50%), 5036963

### Lõputöö teema:

„Ränidioksiidi kapseldatud koobalti ja lämmastikuga kaasdopeeritud süsiniknanotorud hapniku elektroredutseerumise katalüsaatorina“

“Silica Encapsulated Cobalt and Nitrogen Co-doped Carbon Nanotubes as a Catalyst for Oxygen Reduction Reaction”

### Lõputöö põhieesmärgid:

1. Anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi katoodile tõhusa ja soodsa katalüsaatori leidmine.
2. Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT katalüütilise aktiivsuse uurimine hapniku elektroredutseerimise suhtes.

### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Lõputöö eesmärkide püstitamine	01.10.2019
2.	Vajalike eksperimentide teostamine	12.02.2020
3.	Kirjanduse ülevaate koostamine	11.04.2020
4.	Kogutud andmete analüüsimine ja järelduste tegemine	27.04.2020
5.	Lõputöö pealkirja sõnastamine	06.05.2020
6.	Lõputöö vormistamine	29.05.2020

**Töö keel:** eesti **Lõputöö esitamise tähtaeg:** 02.06.2020. a

**Üliõpilane:** Laura Kiolein ..... “.....” ..... 2020. a  
/allkiri/

**Juhendajad:** Kätlin Kaare ..... “.....” ..... 2020. a  
/allkiri/

Ivar Kruusenberg ..... “.....” ..... 2020. a  
/allkiri/

**Programmijuht:** Oliver Järvik ..... “.....” ..... 2020. a  
/allkiri/

# SISUKORD

EESSÕNA .....	6
Lühendite ja tähiste loetelu .....	7
1 SISSEJUHATUS.....	9
2 KÜTUSEELEMENT .....	10
3 HAPNIKU ELEKTROREDUTSEERUMINE .....	11
3.1 Katalüsaatori vajalikkus .....	12
3.2 Süsinikmaterjalid .....	12
3.3 Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalid .....	13
3.3.1 Püridiinne ja pürroolne lämmastik.....	13
3.4 Koobalti ja lämmastikuga kaasdopeeritud süsinik.....	14
3.5 Ränidioksiidi kestaga kaetud koobaltoksiidi nanoosakesed .....	15
4 PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETOD .....	17
4.1 Katseseade .....	18
4.2 Koutecký-Levichi võrrand.....	19
5 EKSPERIMENTAALNE OSA .....	21
5.1 SiO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ja Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> nanoosakeste süntees.....	21
5.2 Co@SiO <sub>2</sub> /N/MWCNT ja teiste katalüsaatorite süntees .....	21
5.3 Füüsikaline karakteriseerimine .....	22
5.4 Elektrokeemilised mõõtmised .....	22
6 TULEMUSED JA ARUTELU .....	24
6.1 Füüsikaline karakteriseerimine .....	24
6.1.1 Röntgendifraktsioonanalüüs .....	24
6.1.2 Transmissioonelektronmikroskoopia .....	25
6.1.3 Energiadispersiivne röntgenspektroskoopia .....	26
6.1.4 Röntgenfotoelektronspektroskoopia .....	26
6.2 Elektrokeemilised mõõtmised .....	28
6.2.1 Co@SiO <sub>2</sub> /N/MWCNT katalüüsitud ORR polarisatsioonikõverad.....	28
6.2.2 Co@SiO <sub>2</sub> /N/MWCNT katalüüsitud ORR Koutecký-Levich'i sõltuvused.....	29
6.2.3 Co@SiO <sub>2</sub> /N/MWCNT võrdlus teiste katalüsaatoritega .....	30
KOKKUVÕTE .....	35
SUMMARY.....	37
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	39
LISAD .....	44
Lisa 1 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> nanoosakese tuuma redutseerumine.....	45
Lisa 2 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> nanoosakeste ja Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> /N polarisatsioonikõverad .....	46
Lisa 3 Katalüsaatorite lainelähted- ja poollainepotentsiaalid .....	47

## EESSÕNA

Antud bakalaureusetöö teema sõnastati Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi (KBFI) energiatehnoloogiate rühma juhi Ivar Kruusenbergi algatusel. Teema uurimiseks vajalikud elektrokeemilised mõõtmised teostati KBFI-s.

Soovin tänada oma juhendajaid Kätlin Kaaret ja Ivar Kruusenbergi. Lisaks nooremteadur Maria Volokhovat ja vanemteadur Liis Seinbergi KBFI-st, kes teostasid nanoosakeste sünteesi ja röntgendifraktsioonanalüüsi, doktor Masahiko Tsujimoto Kyōto Ülikoolist, kes teostas transmissioonelektronmikroskoopia ja energiadiispersiivse röntgenspektroskoopia analüüsid, professor Robert Palgravet University College Londonist, kes teostas röntgenfotoelektronspektroskoopia analüüsi, ning kõiki KBFI energiatehnoloogiate rühma liikmeid, kes olid alati valmis eksperimentide teostamisel abistama. Samuti oma programmijuhti Oliver Järvikut, kes vastas korraldusliku poole kohta tekkinud küsimustele, ning oma isa, kes abistas katseseadme skeemi tegemisel.

Lõputöö üheks eesmärgiks oli leida anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi katoodile katalüsaator, millel oleks potentsiaali asendada hetkel kasutatavad plaatinal põhinevad katalüsaatorid, mis oma kalli hinnaga aeglustavad kütuseelementide laialdasemat kasutusele võttu. Sellest tulenevalt uuriti ränidioksiidi kapseldatud koobalti ja lämmastikuga kaasdopeeritud mitmeseinaliste süsiniknanotorude katalüütilist mõju hapniku elektrokeemilisele redutseerumisele leeliselistes tingimustes. Eksperimentide läbi viimisel kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit. Jõuti järeldusele, et katalüsaatori iga komponent annab oma panuse elektrokatalüütilise aktiivsuse tõstmisesse. Uuritud katalüsaatori aktiivsus osutus võrdväärseks kommertsiaalse plaatinakatalüsaatori aktiivsusega.

Märksõnad: süsiniknanotorud, kütuseelement, elektrokatalüüs, elektrokeemia, bakalaureusetöö

## Lühendite ja tähiste loetelu

$2\theta$  – difraktsiooninurk

ads – osakese adsorbeerunud olek

$c_{O_2}^b$  – hapniku lahustuvus elektrolüüdis

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – koobalt(II,III)oksiid

DCDA – ditsüandiamiid (ingl *dicyandiamide*)

$D_{O_2}$  – hapniku difusioonitegur elektrolüüdis

DWCNT – kaheseinaline süsiniknanotoru (ingl *double-walled carbon nanotube*)

$F$  – Faraday konstant

fcc – tahkeskendatud kuupvõre (ingl *face-centred cubic lattice*)

HOR – vesiniku oksüdeerumise reaktsioon (ingl *hydrogen oxidation reaction*)

HR-TEM – kõrglahutusega transmissioonelektronmikroskoopia (ingl *high-resolution transmission electron microscopy*)

$j$  – difusiooni ja kineetikaga limiteeritud voolutihedus

$j_d$  – difusiooniga limiteeritud voolutihedus

$j_k$  – kineetiliselt limiteeritud voolutihedus

$k$  – reaktsiooni kiiruskonstant

K-L – Koutecký-Levich

KE – kütuseelement

KOH – kaaliumhüdrosiid

$\lambda$  – lainepikkus

M/N/C – siirdemetalli ja lämmastikuga kaasdopeeritud süsinikmaterjal

M–N<sub>x</sub> – metalli osakesega seotud lämmastiku aatom(id), kus  $x$  on naturaalarv

MWCNT – mitmeseinaline süsiniknanotoru (ingl *multi-walled carbon nanotube*)

$\nu$  – elektrolüüdi kinemaatiline viskoossus

$v$  – laotuskiirus

$n$  – ühe hapniku molekuli kohta üle minevate elektronide arv

NO – nanoosake

$\omega$  – elektroodi pöörlemiskiirus

ORR – hapniku redutseerumise reaktsioon (ingl *oxygen reduction reaction*)

PVP – polüvinüülpürrolidoon (ingl *polyvinylpyrrolidone*)

PXRD – pulber-röntgendifraktsioonanalüüs (ingl *powder X-ray diffraction*)

RDE – pöörlev ketaselektrood (ingl *rotating disc electrode*)

SCE – küllastatud kalomelelektrood (ingl *saturated calomel electrode*)

SHE – standardvesinikelektroodi (ingl *standard hydrogen electrode*)

SiO<sub>2</sub> – ränidioksiid

STEM-EDX – skaneeriv transmissioonelektronmikroskoopia koos energiadispersiivse röntgenspektroskoopiaga (ingl *scanning transmission electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy*)

SWCNT – üheseinaline süsiniknanotoru (ingl *single-walled carbon nanotube*)

TEOS – tetraetüülortosilikaat (ingl *tetraethyl orthosilicate*)

XPS – röntgenfotoelektronspektroskoopia (ingl *X-ray photoelectron spectroscopy*)



# 1 SISSEJUHATUS

Suur osa elektrienergiast toodetakse tänapäeval taastumatutest ja keskkonnale kahjulikest fossiilkütustest [1]. Kuna aga energia tarbimine on kasvutrendis, taastumatute kütuste, nagu nafta ja kivisüsi, varud kahanevad ning keskkonna seisund halveneb selle tagajärjel liialt, on vajalik välja töötada alternatiivseid tehnoloogiaid, mille abil oleks energiat võimalik toota taastuvatest energiaallikatest ning millel oleks väiksem süsiniku jalajälg. Üheks paljulubavaimaks uurimisvaldkonnaks on kütuseelemendid, mis kasutavad kütusena vesinikku, alkohole või süsivesinikke ning mis on tänu keemilise energia otsesele muundamisele elektrienergiaks kõrge kasuteguriga. Kui kütuseelemendi kütuseks on puhas vesinik, on energia tootmise ainukesteks emissioonideks veeaur ja jääksoojus [2], [3].

Üheks takistuseks kütuseelementide laialdasemale levikule on katoodil toimuva hapniku elektrokeemilise redutseerumise kineetika aeglus [4]. Reaktsiooni kiirendamiseks kasutatakse peamiselt plaatinal põhinevaid katalüsaatoreid. Plaatinal põhinevad katalüsaatorid on väga heade elektrokatalüütiliste omadustega, kuid need on kallid, elektrokeemiliselt ebastabiilsed ja halva metanooli taluvusega [5]–[8]. Seetõttu uuritakse katalüsaatoreid, mis oleksid plaatinaga võrreldava elektrokeemilise aktiivsusega, kuid odavamad ja vastupidavamad.

Laialdaselt uuritakse erinevaid materjale, mis ei sisalda väärismetalle. Katalüsaatori eripinna, kus hapniku elektroredutseerumine saab toimuda, maksimeerimiseks kasutatakse tihti erinevaid süsinikmaterjale (nt süsiniknanotorusid [9], karbiidset päritolu süsinikku [10], süsinikkiudusid [11], grafeenoksiidi [12]). Katalüütilise aktiivsuse tõstmiseks dopeeritakse süsinikkandja heteroatomite (nt N, P, S, B), siirdemetallide (nt Co, Fe, Ni) või mõlemaga. Siirdemetalli ja lämmastikuga kaasdopeeritud süsinikmaterjale peetakse aluselises keskkonnas paljulubavateks hapniku elektroredutseerumise katalüsaatoriteks [13].

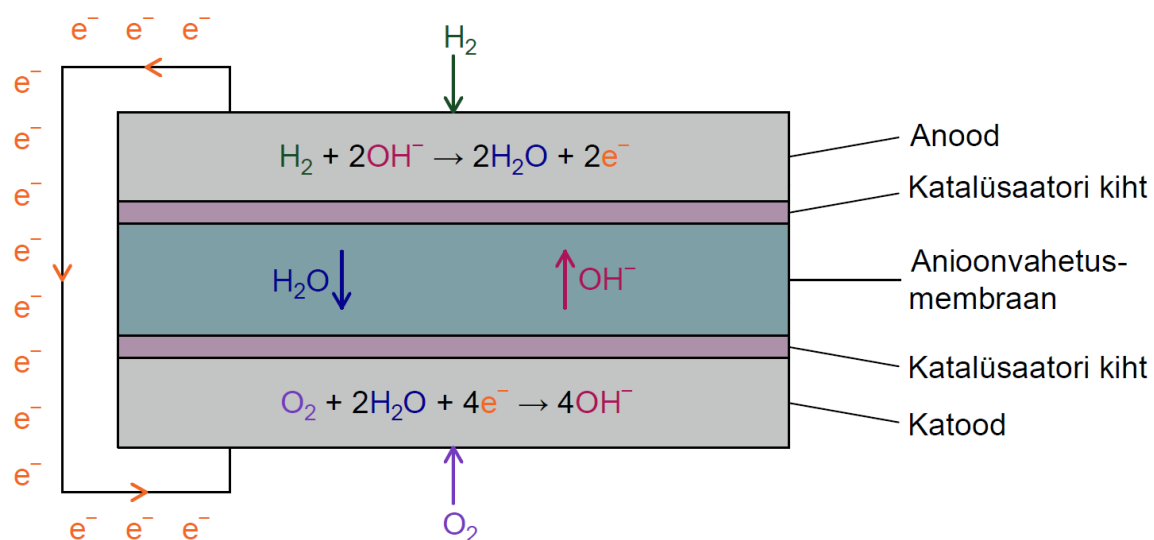
Antud töös uuriti siirdemetalli ja lämmastikuga kaasdopeeritud süsinikmaterjali, milles süsinikkandjana kasutati mitmeseinalisi süsiniknanotorusid. Süsinikmaterjalile lisati koobalti nanoosakesed, mis olid kaetud poorse ränidioksiidi kihiga. Lämmastiku allikana kasutati ditsüaandiamiidi ning katalüsaatori sünteesimiseks pürolüüsi materjali 800 °C juures. Katalüsaatori aktiivsust hapniku elektroredutseerumise suhtes uuriti leeliselises keskkonnas pöörleva ketaselektroodi meetodil. Struktuuri ja koostise analüüsimiseks kasutati röntgendifraktsioonanalüüsi, transmissioonelektronmikroskoopiat, energiadiispersiivset röntgenspektroskoopiat ning röntgenfotoelektronspektroskoopiat.

## 2 KÜTUSEELEMENT

Kütuseelement (KE) on seade, mis võimaldab elektrokeemiliste reaktsioonide abil kütuses peituvat keemilist energiat muundada otse elektrienergiaks. Lisaks elektrienergiat tekitab protsessi käigus soojust ja vesi [14]. Paljudes teistes energiamuundurites saadakse keemilisest energiast kõigepealt soojusenergia, mis muundatakse mehaaniliseks energiaks ning alles seejärel elektrienergiaks. Tänu vaheetappide puudumisele on KE-ga võimalik saavutada suurem kasutegur [14].

KE koosneb peamiselt katoodist, anoodist, neid ühendavast vooluahelast ja reagentide eraldavast membraanist (joonis 2.1). Membraan laseb läbi ioonid ja vee, kuid takistab elektronide liikumist, mistõttu on elektronid reaktsiooni lõpuni viimiseks sunnitud liikuma mööda reagentide ühendavat välist vooluahelat, milles tekib elektronide liikumise tõttu elektrivool [14].

Antud töös toetutakse leeliselise anioonvahetusmembraaniga KE-s toimuvatele protsessidele. Summaarse reaktsioonina toimub vesiniku oksüdeerumine:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ . Reaktsiooni saab omakorda vaadelda kahe poolreaktsioonina (joonis 2.1). Katoodil toimub hapniku redutseerumise reaktsioon (ingl *oxygen reduction reaction*, ORR):  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ . Anoodil toimub vesiniku oksüdeerumise reaktsioon (ingl *hydrogen oxidation reaction*, HOR):  $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$  [14].



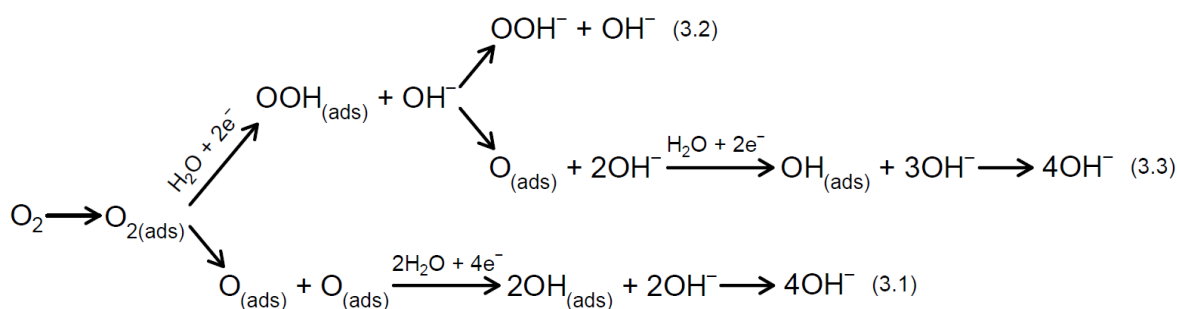
Joonis 2.1 Leeliselise anioonvahetusmembraaniga KE skeem [14]

### 3 HAPNIKU ELEKTROREDUTSEERUMINE

ORR võib kulgeda nelja- või kaheelktronilise reaktsioonitee kaudu (joonis 3.1). Aluselises keskkonnas tekivad neljaelektronilise tee puhul hüdroksiidioonid (võrrand (3.1)). Kaheelktronilise tee puhul tekib lisaks hüdroksiidioonile ka vesinikperoksiidi anioon (võrrand (3.2)), mis võib täiendaval redutseerumisel anda samuti hüdroksiidione (võrrand (3.2)) [15]. Alternatiivselt võib vesinikperoksiidi anioon deprotoneeruda (võrrand (3.4)) [13]. Potentsiaalid on antud standardtingimustel standardvesinikelektroodi (ingl *standard hydrogen electrode, SHE*) suhtes.



Energeetiliselt on soositud kaheelktroniline reaktsioonitee [14]. KE-s aga eelistatakse neljaelektronilist teed, kuna selle puhul on seadme tootlikkus suurem ega teki vesinikperoksiidi anioone, mis vähendavad KE efektiivsust ning võivad ka selle komponente kahjustada [13], [15]. Joonisel 3.1 on toodud ORR mehhanism aluselises keskkonnas.



Joonis 3.1 Võrrandeid (3.1), (3.2) ja (3.3) näitlikustav skeem [15]:  
ads – osakese adsorbeerunud olek

### 3.1 Katalüsaatori vajalikkus

KE abil saadav elektrivool on võrdeline elektrokeemiliste poolreaktsioonide kiirustega, mistõttu on oluline, et mõlemad reaktsioonid kulgeksid võimalikult kiiresti. ORR kineetika on võrreldes HOR kineetikaga väga aeglane ning kuna kogureaktsiooni kiiruse määrab selle aeglaseim staadium, on tootlikkuse suurendamiseks oluline parandada ORR kineetikat [14]. Reaktsiooni kiirus kasvab koos aktivatsioonibarjääri ületamise tõenäosusega, mis omakorda kasvab aktivatsioonienergia vähenemisega – see on võimalik saavutada kasutades katalüsaatorit [4], [14].

ORR toimub vaid hapnikuga küllastunud elektrolüüdi ja katalüsaatori piirpinnal, seega on efektiivne katalüsaator suure eripinnaga (poorne, nanostruktureeritud). Lisaks on efektiivne katalüsaator hea katalüütilise aktiivsusega, mehaanilise tugevusega ja elektrijuhtivusega, korrosioonikindel ning kergesti ja soodsalt valmistatav [14].

### 3.2 Süsinikmaterjalid

Süsiniku erinevaid vorme, näiteks süsiniknanotorusid [9], karbiidset päritolu süsinikku [10], süsinikkiudusid [11] ja grafeenoksiidi [12], saab rakendada nii katalüsaatorina kui ka katalüsaatori kandjana. Tänu erakordsele elektrijuhtivusele, suurepärasele elektrokatalüütilisele aktiivsusele, mehaanilisele tugevusele, keemilisele ja termilisele stabiilsusele on süsiniknanotorud laialdaselt kasutatavad. Neil on suur eripind ja neid on suhteliselt kerge dopeerida erinevate funktsionaalsete rühmade ja nanoosakestega (NO) [9], [16]. Samuti aitavad nanotorude kumerad seinad alandada hapniku molekuli dissotsiatsiooniga seotud aktivatsioonienergiat [17].

Süsiniknanotoru on põhimõtteliselt silindrisse keeratud grafeenileht, mis koosneb  $sp^2$  hübriidiseerunud süsiniku aatomitest, mis asuvad omakorda kuusnurkses võrestikus. Selle diameeter ulatub paari nanomeetrini ja pikkus mitme mikro- või millimeetrini. Üldiselt peetakse elektrokeemiliselt aktiivseteks nende servi ja pinnal paiknevaid hapnikku sisaldavaid rühmi. Seinte arvu järgi jaotatakse need üheseinalisteks süsiniknanotorudeks (ingl *single-walled carbon nanotubes*, SWCNTs), kaheseinalisteks süsiniknanotorudeks (ingl *double-walled carbon nanotubes*, DWCNTs) ja mitmeseinalisteks süsiniknanotorudeks (ingl *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNTs) [15], [16].

### 3.3 Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalid

Lämmastiku aatomid muudavad muidu hapniku molekuli adsorbeerumise suhtes üpriski inertse  $sp^2$  hübridiseerunud süsiniku suurepäraseks ORR katalüsaatoriks. Lämmastikuga dopeerimine muudab süsiniku korrosioonikindlamaks, tõstab selle elektrokatalüütilist aktiivsust, alandab ORR lainealguspotentsiaali ja tõstab üle minevate elektronide arvu. Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjal suudab lisaks hapniku molekuli redutseerimisele lõhustada ka tekkivat vesinikperoksiidi aniooni [15].

Lämmastiku aatomil on kõrgem elektronegatiivsus kui süsiniku aatomil, mistõttu muutub lämmastiku aatomi naabruses oleva süsinikmaatriksi spinnide ja laengute jaotus ning paranevad elektronide loovutamise omadused. Lämmastiku aatomi kõrval paiknevate süsiniku aatomite laeng muutub positiivsemaks ning seetõttu on need suutelised efektiivsemalt hapniku molekuli adsorbeerima. Aktiivseteks tsentriteks ongi lämmastiku aatomite lähedal paiknevad süsiniku aatomid [4], [18], [19].

Pürolüüsi käigus võib süsinikmaterjali maatriksisse lisaks dopantidele lisanduda ka defekte (servad, topoloogilised defektid). Defektid mõjutavad maatriksi konjugeeritud süsteemi sarnaselt lämmastiku aatomitele ning seetõttu tõstavad samuti ORR aktiivsust [4], [20].

#### 3.3.1 Püridiinne ja pürroolne lämmastik

Süsinikmaterjali maatriksisse lisatud lämmastiku aatomid omavad vastavalt asukohale erinevaid elektrokatalüütilisi omadusi. Süsinikmaterjali dopeerimisel moodustuvad tüüpilised lämmastiku vormid on püridiinne, pürroolne ja grafiitne. Püridiinne ja pürroolne lämmastik moodustuvad maatriksi servadel, grafiitne lämmastik on aga igast küljest süsiniku aatomitega ümbritsetud [4], [21].

Püridiinne lämmastik moodustab koos viie süsiniku aatomiga kuuelülilise tsükli ning loovutab ühe p-alakihi elektroni aromaatsesse n-süsteemi. Pürroolne lämmastik aga moodustab viielülilise tsükli ja loovutab kaks p-alakihi elektroni aromaatsesse n-süsteemi [21]. Tänu tasapinnalisele struktuurile ei katkesta püridiinne ega pürroolne lämmastik süsinikmaterjali konjugeeritud süsteemi ning seetõttu on ka nendega kaasnev elektrijuhtivuse kadu väiksem [18], [19].

Siinkohal on oluline märkida, et ORR erinevat tüüpi lämmastikstruktuuridel pole üheselt mõistetav ning kirjanduses leidub mitmeid erinevaid tõlgendusi. Arvatakse, et püridiinse ja pürroolse lämmastiku olemasolu süsinikmaterjalis muudab hapniku molekuli ots-ees adsorbeerumise külge-ees adsorbeerumiseks [18]. Külge-ees adsorbeerumine nõrgestab O=O sidet efektiivsemalt ja seega soodustab hapniku täielikku redutseerumist hüdroksiidiooniks [22]. Artyushkova jt on leidnud, et pürroolse lämmastiku aktiivne tsenter katalüüsib hapniku redutseerumist peroksiidiks, mis redutseeritakse edasi püridiinse lämmastiku tsentris. Seega peab peroksiidi tekke miinimumi viimiseks püridiinse ja pürroolse lämmastiku suhe olema suur [20].

### 3.4 Koobalti ja lämmastikuga kaasdopeeritud süsinik

Siirdemetalli ja lämmastikuga kaasdopeeritud süsinikmaterjal (M/N/C) on aluselises keskkonnas suurepärase elektrokatalüütiliste omadustega [13]. Siirdemetalli lisamine lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjali maatriksisse suurendab aktiivsete tsentrite arvu katalüsaatoris. Pürolüüsi käigus tekivad metalli ja lämmastikku sisaldavad M–N<sub>x</sub> aktiivsed tsentrid (alaindeks x näitab metalli osakesega seotud lämmastiku aatomite arvu) [13], [20], [23]. Koobalt on selles valdkonnas üheks enim uuritud siirdemetalliks. See on soodne, keemiliselt stabiilne, hea elektrijuhtivusega ja sellel on suurepärase võime ORR aktiivsust tõsta [23]–[25].

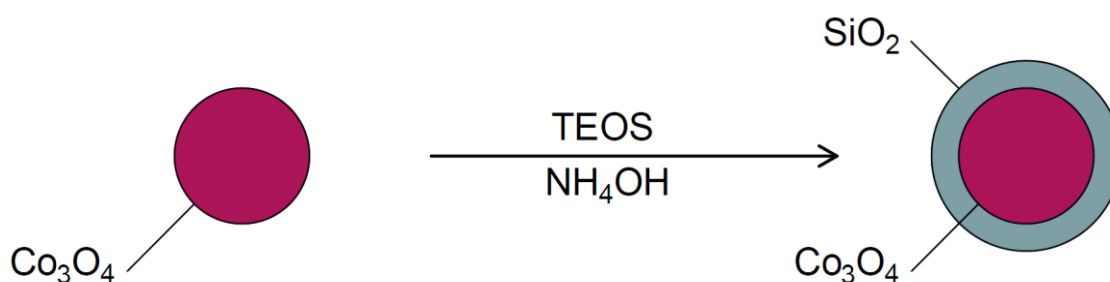
Kattel jt leidsid, et koobalti ja lämmastikuga kaasdopeerimisel moodustuvad Co–N<sub>4</sub> ja Co–N<sub>2</sub> aktiivsed tsentrid, millest mõlemad on suutelised hapniku redutseerumist katalüüsima. Co–N<sub>4</sub> vastastikmõju peroksiidiga on aga suhteliselt nõrk ning seetõttu on vaja vesinikperoksiidi aniooni hüdroksiidiooniks redutseerimiseks lisaks mõnd teist tüüpi tsentrit. Co–N<sub>2</sub> interaktsioon peroksiidiga on tugevam ning toetab seetõttu 2e<sup>-</sup> + 2e<sup>-</sup> ORR reaktsiooniteed [13], [22]. Co–N<sub>4</sub> tsentris toimub hapniku ots-ees adsorptsioon, Co–N<sub>2</sub> tsentris aga külge-ees adsorptsioon [22].

Co–N<sub>2</sub> tsentritel on paremad katalüütilised omadused, kuid need on ebastabiilsemad kui Co–N<sub>4</sub> tsentrid, eriti kõrgematel potentsiaalidel [22]. Co–N<sub>2</sub> ja Co–N<sub>4</sub> suhe kasvab kõrgematel pürolüüsi temperatuuridel [22]. Lisaks võib moodustuda kompleksseid tsentreid, mis sisaldavad rohkem kui üht koobalti tuuma ning need on võimelised katalüüsima ka neljalektronilist reaktsiooniteed [15].

Enamasti põhjendatakse Co/N/C katalüsaatorite aktiivsust Co–N<sub>x</sub> ja lämmastiku tsentrite olemasoluga, kuid koobalt ja koobaltoksiid on ka ise elektrokatalüütilist aktiivsust näidanud [23], [25]. Seega tuleneb Co/N/C katalüsaatorite suurepärase katalüütiline aktiivsus erinevate aktiivsete tsentrite sünergismist [23], [26].

### 3.5 Ränidioksiidi kestaga kaetud koobaltoksiidi nanoosakesed

Metalli (sh koobalti) NO-tel on kombeks suurematel pürolüüsitemperatuuridel aglomeeruda [25]. Selle vältimiseks saab kasutada tuum-kest-struktuuriga NO-si. Antud töös kasutati koobalt(II,III)oksiidi (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) NO-si, mis olid kaetud ränidioksiidi (SiO<sub>2</sub>) kihiga (joonis 3.2).



Joonis 3.2 Tuum-kest-struktuuri piltlikustav skeem, kus Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NO-se ümber sünteesitakse SiO<sub>2</sub> kest

SiO<sub>2</sub> kest vähendab aglomeratsiooni ning seeläbi takistab elektrokeemiliselt aktiivse pinna vähenemist ja parandab ka osakeste disperseeritavust [6]–[8], [24], [27]. Kest suurendab metalli NO-te stabiilsust samal ajal elektrokatalüütilisi omadusi vähendamata [6]–[8], [24], [27]. Teatud uurimistöodes on SiO<sub>2</sub>-ga kaetud koobaltoksiidi NO-sed näidanud isegi paremat katalüütilist aktiivsust kui katmata NO-sed [24].

Poorid SiO<sub>2</sub> kesta tagavad reagentide ligipääsu metallist tuumani ja produktide naasmise elektrolüüdi tuuma [6]–[8], [24], [27]. Samas pole poorid suurematele osakestele, nagu metalli ionid, läbitavad ja seega takistab kest metalli NO-te solvatatsiooni. Sellegi poolest on oluline optimeerida kesta paksust, kuna liiga paks SiO<sub>2</sub> kiht võib toimida reaktsiooni inhibiitorina [6], [8]. Kogu süsinikkandja katmine SiO<sub>2</sub>

kihiga on samuti ebamõistlik, kuna see suurendab nii elektrilist kui ka massivahetuse takistust [6].

SiO<sub>2</sub> kest, mis on sünteesitud kasutades tetraetüülortosilikaati (ingl *tetraethyl orthosilicate*, TEOS), on amorfne ning koosneb tetraeedrilistest SiO<sub>4</sub> ehitusplokkidest, mis jagavad omavahel hapniku aatomit, moodustades Si–O–Si struktuure [7]. SiO<sub>2</sub> kihis leidub hüdrofiilseid Si–OH rühmasid, mis parandavad vee molekulide juurdepääsetavust NO-teni [6], [7].

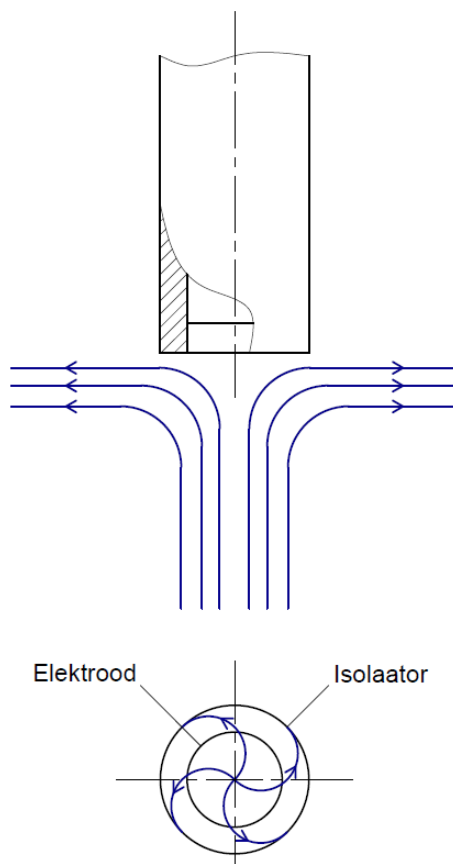
Lisaks on leitud, et räni ise soodustab süsinikmaterjali dopeerimisel defektide tekkimist ja mõjutab laengute jaotust ning on seetõttu suuteline suurendama üle minevate elektronide arvu [28], [29].



## 4 PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETOD

ORR kineetikat uuriti pöörleva ketaselektroodi (ingl *rotating disc electrode*, RDE) meetodil, millega on võimalik määratleda elektroodi pinnal tekkivat elektrivoolu piiravaid mõjusid. Elektrood pannakse kontrollitud kiirusel pöörlema ning selle pinnale tekib pöörlemiskiirusele iseloomuliku paksusega piirkiht, kus massiülekanne toimub vaid difusiooniga. Pöörlemiskiiruse tõstmisel piirkihi paksus väheneb ning konvektsiooni osakaal kasvab, mistõttu on difusiooni piirav mõju elektroodi pinnal tekkivale voolule väiksem ja massiülekanne intensiivsem. Erinevatel pöörlemiskiirustel mõõdetakse tekkiva voolu sõltuvus rakendatavast potentsiaalist kindlaks määratud vahemikus [15], [30].

RDE tõmbab pööreldes enda pinnal oleva elektrolüüdi lahuse kaasa ning paiskab selle radiaalselt endast eemale vastavalt hõõrde- ja tsentrifugaaljõu tõttu (joonis 4.1). Selle asemele liigub faasi tuumast normaalselt elektroodi pinnale värske lahus, mistõttu pole reagendi kontsentratsioon elektroodil ajast sõltuv. Vastasel juhul tarbitaks piirpinnal olevad reagendid ära ning reaktsioon ei saaks edasi toimuda [30].

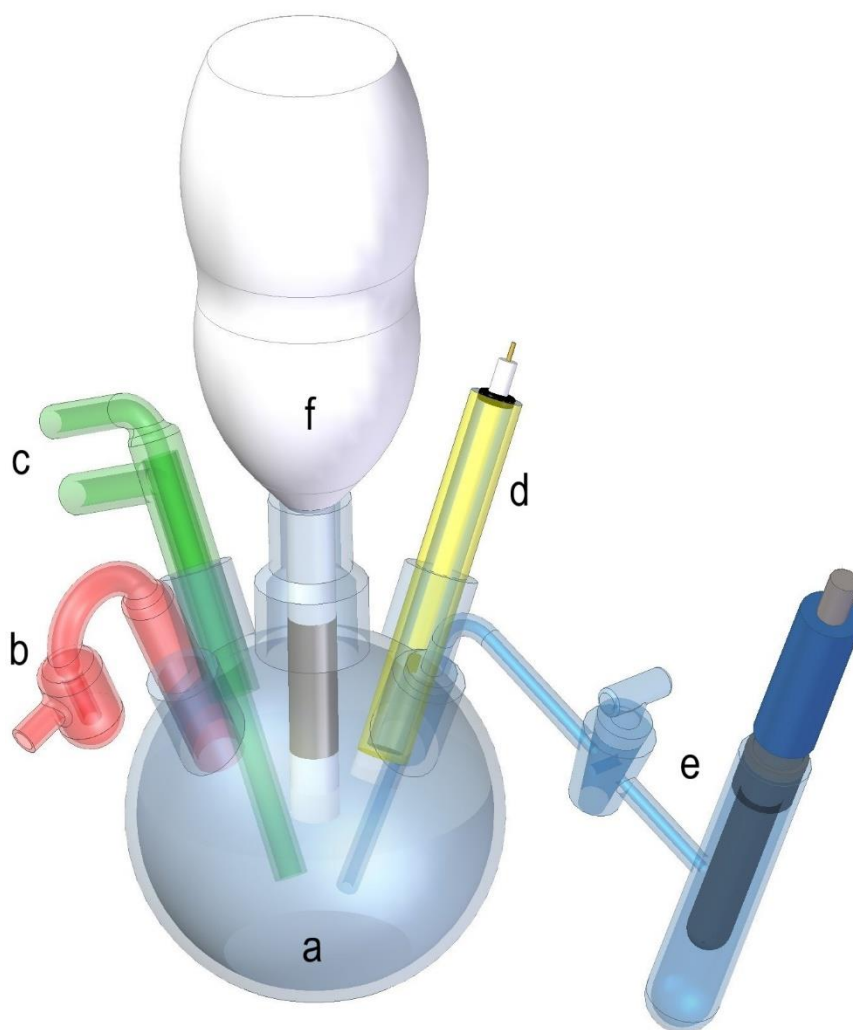


Joonis 4.1 Elektroodi pinnal tekkiva elektrolüüdivoolu kuju [30]

## 4.1 Katseseade

Katseseade koosnes elektrolüüdiga täidetud viiekaelisest rakust (a), vesilukust (b), gaasi juurdevoolust (c), klaasfiltriga eraldatud abielektroodist (d), sillaga süsteemi ühendatud võrdluselektroodist (e), RDE-st koos mootoriga (f), mootori kiiruse regulaatorist, potentsiostaadist ning arvutist. Elektrolüüdina kasutati 0,1 M kaaliumhüdroksiidi (KOH) vesilahust, abielektroodina plaatinaelektroodi ning võrdluselektroodina küllastatud kalomelektroodi (ingl *saturated calomel electrode*, SCE) (joonis 4.2).

RDE koosnes isoleerivast materjalist hülsist ja selle sisse surutud elektroodimaterjalist valmistatud kettast (joonis 4.1) [30]. Hüls on vajalik, et elektrivool tekiks ainult elektroodi horisontaalsel pinnal [15]. Antud töös kasutati isoleeriva materjalina teflonit ning elektroodimaterjalina klaassüsinikku, mis kaeti uuritava katalüsaatormaterjaliga.



Joonis 4.2 Katseseadme skeem

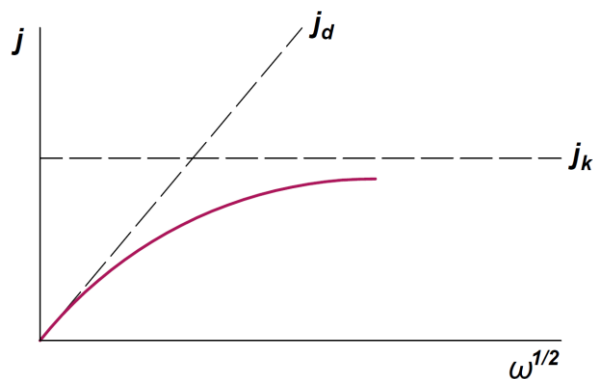
## 4.2 Koutecký-Levichi võrrand

Olukorras, kus elektronide üle minemine toimub kiiremini kui reagentide difusioon elektroodi pinnale ja elektroodi pinnal olevad reagentid tarbitakse kiiresti ära, on tekkiv vool piiratud täielikult massiülekanedega. Difusiooniga limiteeritud voolutihedust väljendab Levichi võrrand [15], [30]:

$$j_d = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot D_{O_2}^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c_{O_2}^b \cdot \omega^{1/2}, \quad (4.1)$$

- kus  $j_d$  – difusiooniga limiteeritud voolutihedus,  $A \cdot cm^{-2}$ ,  
 $n$  – ühe hapniku molekuli kohta üle minevate elektronide arv,  
 $F$  – Faraday konstant ( $96\,485\ C \cdot mol^{-1}$ ),  
 $D_{O_2}$  – hapniku difusioonitegur 0,1 M KOH vesilahuses ( $1,9 \cdot 10^{-5}\ cm^2 \cdot s^{-1}$ ) [31],  
 $\nu$  – 0,1 M KOH vesilahuse kinemaatiline viskoossus ( $0,01\ cm^2 \cdot s^{-1}$ ) [32],  
 $c_{O_2}^b$  – hapniku lahustuvus 0,1 M KOH vesilahuses ( $1,2 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot cm^{-3}$ ) [31],  
 $\omega$  – elektroodi pöörlemiskiirus,  $rad \cdot s^{-1}$ .

Levichi võrrandi järgi konstrueeritud  $j_d$  vs.  $\omega^{1/2}$  graafik tõusuga  $0,62 \cdot n \cdot F \cdot D_{O_2}^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c_{O_2}^b$  on nullpunkti läbiv sirge (joonis 4.3). Kui tekib kõrvalekalle Levichi sirgest, on voolutihedus lisaks difusioonile ka kineetikaga piiratud [30].



Joonis 4.3. Elektroodil tekkiva voolutiheduse sõltuvus pöörlemiskiiruse ruutjuurest. Sirge  $j_d$  näitab difusiooniga limiteeritud voolutiheduse sõltuvust (Levichi sirget) ja  $j_k$  kineetiliselt limiteeritud voolutiheduse sõltuvust. Värvilise joonega on märgitud voolutihedus, mis on limiteeritud nii difusiooni kui ka kineetikaga [30]

Ainult kineetiliselt limiteeritud voolutiheduse puhul on reagentide difusioon elektroodi pinnale kiirem kui elektronide üle minemine. Seega on massiülekanne piisavalt

intensiivne, et hoida reagentide kontsentratsioon elektroodi pinnal sama, mis faasi tuumas. Kineetiliselt limiteeritud voolutihedus pole sõltuv elektroodi pöörlemiskiirusest ning avaldub järgmiselt [15], [30]:

$$j_k = n \cdot F \cdot k \cdot c_{O_2}^b, \quad (4.2)$$

kus  $j_k$  – kineetiliselt limiteeritud voolutihedus,  $A \cdot cm^{-2}$ ,  
 $k$  – ORR kiiruskonstant,  $cm \cdot s^{-1}$ .

Üldjuhul on voolutihedus limiteeritud nii difusiooni kui ka kineetikaga. Seetõttu liigub reaalselt olukorda väljendav joon kineetiliselt piiratud voolutiheduse poole samal ajal, kui ruutjuur pöörlemiskiirusest läheneb lõpmatusele (joonis 4.3) [30]. Mida aeglasema kineetikaga on reaktsioon, seda rohkem kaldub reaalselt voolutihedust väljendav joon Levichi sirgest kõrvale. Voolutihedust, mis on limiteeritud nii difusiooni kui ka kineetikaga, väljendab Koutecký-Levichi (K-L) võrrand [30]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{n \cdot F \cdot k \cdot c_{O_2}^b} + \frac{1}{0,62 \cdot n \cdot F \cdot D_{O_2}^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c_{O_2}^b \cdot \omega^{1/2}}, \quad (4.3)$$

kus  $j$  – difusiooni ja kineetikaga limiteeritud voolutihedus,  $A \cdot cm^{-2}$ .

K-L võrrandi järgi konstrueeritud  $j^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  graafik (K-L sõltuvusgraafik) tõusuga  $(0,62 \cdot n \cdot F \cdot D_{O_2}^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c_{O_2}^b)^{-1}$  on abiks kineetiliselt limiteeritud voolutiheduse ja ühe hapniku molekuli kohta üle minevate elektronide arvu määramisel. Kui pöörlemiskiiruse ruutjuure pöördväärtus läheneb nullile, on voolutihedus piiratud vaid kineetiliselt [15].

## 5 EKSPERIMENTAALNE OSA

### 5.1 SiO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ja Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoosakeste süntees

Antud töös kasutatud SiO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ja Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> NO-sed sünteesisid KBFI nooremteadur Maria Volokhova ja vanemteadur Liis Seinberg. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NO-sed sünteesiti ja kaeti vastavalt Volokhova jt kirjeldatud protseduurile [33]. SiO<sub>2</sub> kihiga kaetud Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NO-sed märgiti nimetusega Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> allikaks oli koobalt(II)nitraat heksahüdraat ja SiO<sub>2</sub> allikaks TEOS. SiO<sub>2</sub> NO-sed sünteesiti vastavalt Xie jt kirjeldatud protseduurile [24].

### 5.2 Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT ja teiste katalüsaatorite süntees

MWCNT-dega (95%, NC3100, Nanocyl) segati Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> NO-sed, mis moodustasid 5% nanotorude massist. Sellele lisati nanotorude massist 20 korda rohkem ditsüaandiamiidi (ingl *dicyandiamide*, DCDA, 99%, Sigma-Aldrich) ja 10 korda vähem polüvinüülpürrolidooni (ingl *polyvinylpyrrolidone*, PVP, Sigma-Aldrich). DCDA-d kasutati lämmastiku allikana ning PVP-d disperseeriva aienena. Segu disperseerimiseks lisati sellele piisav kogus isopropanooli ning asetati tunniks ultrahelivanni. Seejärel aurustati 75 °C juures välja üleliigne osa isopropanoolist. Materjali pürolüüsi toruahjus 2 h 800 °C juures voolava lämmastiku (99,999%, Elme Messer) keskkonnas.

Sünteesitud materjali märgitakse edaspidi nimetusega Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT. Kasutades eelnevalt kirjeldatud protseduuri, sünteesiti võrdluseks Co/N/MWCNT ja SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT katalüsaatormaterjalid, mille puhul kasutati Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> NO-te asemel vastavalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NO-si või SiO<sub>2</sub> NO-si. Co@SiO<sub>2</sub>/MWCNT ja N/MWCNT katalüsaatormaterjalide sünteesimiseks ei lisatud segusse vastavalt lämmastiku allikat või Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> NO-si. Lisaks sünteesiti Co@SiO<sub>2</sub>/N, mille puhul segati kokku Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> NO-sed, nende massist 20 korda rohkem DCDA-d ja 10 korda vähem PVP-d.

## 5.3 Füüsikaline karakteriseerimine

Katalüsaatormaterjali kristallstruktuuri uurimiseks kasutati pulber-röntgendifraktsioonanalüüsi (ingl *powder X-ray diffraction*, PXRD) rakendades X'Pert<sup>3</sup> Powder (Malvern Panalytical) röntgendifraktomeetrit, millel pinge oli seatud 45 kV ja vool 40 mA ning mis töötab Cu K $\alpha$  röntgenkiirguse allikaga (lainepikkus  $\lambda = 0,154$  nm). PXRD difraktogramm mõõdeti difraktsiooninurkade ( $2\theta$ ) vahemikus  $20^\circ$  kuni  $90^\circ$ , analüüsiti HighScore Plus (Malvern Panalytical) [34] tarkvaraga ning võrreldi andmebaasis olevate spektritega. Analüüsi teostasid koostööpartnerid KBFI-st.

Katalüsaatormaterjali pinna morfoloogia uurimiseks kasutati kõrglahutusega transmissioonelektronmikroskoopiat (ingl *high-resolution transmission electron microscopy*, HR-TEM) ja elementkoostise uurimiseks skaneerivat transmissioonelektronmikroskoopiat koos energiadispersiivse röntgenspektroskoopiaga (ingl *scanning transmission electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy*, STEM-EDX). Uuringute läbi viimiseks kasutati seadmeid JEOL JEM-2200FS ja JED-2300T ning rakendati kiirenduspinget 200 kV. STEM-EDX elementkaartide saamiseks detekteeriti igale elemendile iseloomulik röntgenkiirguse emissioon aatomi K-elektronkihist elektroni välja löömisel. Uuringud viisid läbi koostööpartnerid Kyōto Ülikoolist.

Katalüsaatori pinna elementkoostist uuriti kasutades röntgenfotoelektron-spektroskoopiat (ingl *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS). Mõõtmised viidi läbi kahekambrilise Thermo Scientific K-Alpha XPS süsteemiga, mis kasutas monokromatiseeritud Al K $\alpha$  röntgenkiirguse allikat (energiaga 1486,6 eV). Kiirgus fookustati proovi pinnal 400  $\mu\text{m}$  läbimõõduga alale. Mõõtmised teostasid koostööpartnerid University College Londonist.

## 5.4 Elektrokeemilised mõõtmised

Katalüsaatori aktiivsust ORR suhtes uuriti kasutades RDE meetodit. Eksperimentide teostamiseks kasutati RDE süsteemi OrigaTrod Kit (Orignalys). Elektroodi pöörlemiskiirust varieeriti vahemikus 400 kuni 4400  $\text{p}\cdot\text{min}^{-1}$ . Mõõtmised viidi läbi toatemperatuuril ( $23 \pm 1$  °C) 0,1 M KOH (85%, VWR Chemicals) vesilahuses kasutades kolme elektroodiga elektrokeemilist raku. ORR polarisatsioonikõverate mõõtmiseks

küllastati lahus hapnikuga (99,999%, Elme Messer). Fooni mõõtmiseks oli vaja lahus muuta hapnikuvabaks ning seetõttu küllastati see lämmastikuga (99,999%, Elme Messer). Peale küllastumist hoiti lahuse kohal ühtlast gaasivoolu, et takistada gaasi kontsentratsiooni muutumist lahuses mõõtmiste ajal.

Potentsiaali rakendati kasutades Interface 1010E (Gamry Instruments) potentsiostaati ja mõõtmisi kontrolliti Gamry Framework 7.07 (Gamry Instruments) tarkvaraga. Mõõtmistel kasutati potentsiaali laotuskiirust  $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Kõik potentsiaalid mõõdeti SCE suhtes. Platinast lehekest kasutati abielektroodina ning see oli lahusest eraldatud klaasfiltril abil. Tööelektroodina kasutati klaassüsinikust (Sigma-Aldrich) ketast ristlõikepindalaga  $0,2 \text{ cm}^2$ .

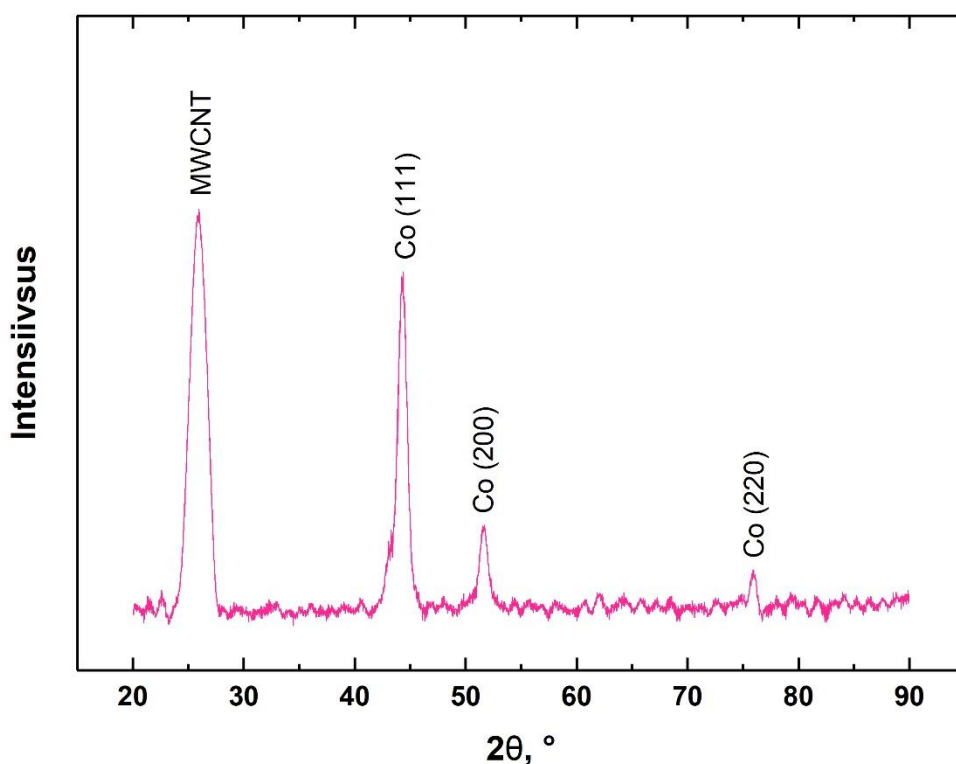
Klaassüsinikust ketast poleeriti 1 ja  $0,3 \text{ }\mu\text{m}$  alumiiniumoksiidi pulbriga (Buehler). Elektroodid puhastati ultrahelivannis asetades need esmalt 5 min isopropanooli ning seejärel Milli-Q vette. Klaassüsinik kaeti suspensiooniga, milles oli 4 mg katalüsaatorit 1 ml isopropanooli kohta, mis sisaldas 0,25% Fumion FAA-3-SOLUT-10 anioonvahetusioonomeeri (FuMA-Tech). Saavutamaks ühtlast katalüsaatormaterjali suspensiooni, hoiti seda eelnevalt 1 h ultrahelivannis.  $20 \text{ }\mu\text{l}$  suspensiooni kanti elektroodi pinnale  $5 \text{ }\mu\text{l}$  osade kaupa. Peale igat katmist lasti elektroodil kuivada.

## 6 TULEMUSED JA ARUTELU

### 6.1 Füüsikaline karakteriseerimine

#### 6.1.1 Röntgendifraktsioonanalüüs

Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT katalüsaatori kristallstruktuuri uurimiseks kasutati PXRD-d. Co (111), Co (200) ja Co (220) piigid viitavad tahkkeskendatud kuupvõrega (ingl *face-centred cubic lattice, fcc*) koobalti olemasolule (joonis 6.1). See näitab, et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-st tuum redutseerus pürolüüsi käigus metalliliseks koobaltiks (joonis L1.1). Lisaks ei tuvastatud Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kristallstruktuuri piike, mis viitab sellele, et koobalti taasoksüdeerumist polnud praktiliselt toimunud. Esimene piik, mis asub 26° juures, vastab süsiniknanotorude kristallilisele süsinikule.



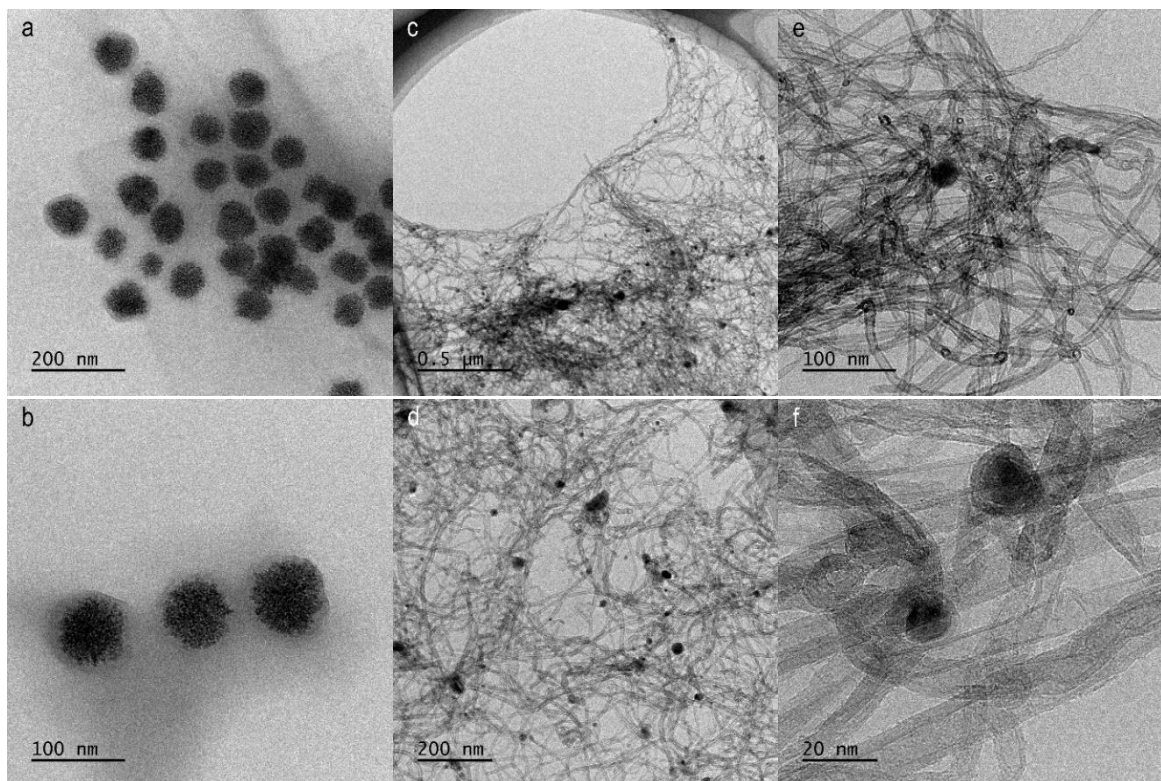
Joonis 6.1 Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT katalüsaatori PXRD difraktogramm



### 6.1.2 Transmissioonelektronmikroskoopia

HR-TEM-i kasutati  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  NO-te ja  $\text{Co}@\text{SiO}_2/\text{N}/\text{MWCNT}$  katalüsaatormaterjali pinna morfoloogia uurimiseks. Katalüsaatori uurimisel osutati erilist tähelepanu MWCNT-dele ja  $\text{Co}@\text{SiO}_2$  NO-tele.  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  NO-te tuum ja kest on kergesti eristatavad:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tuum on tumedamat värvi ja  $\text{SiO}_2$  kest heledamat värvi (joonis 6.2 a–b). Tuum ja kest on nähtavad ka katalüsaatorist tehtud piltidel (joonis 6.2 e–f).

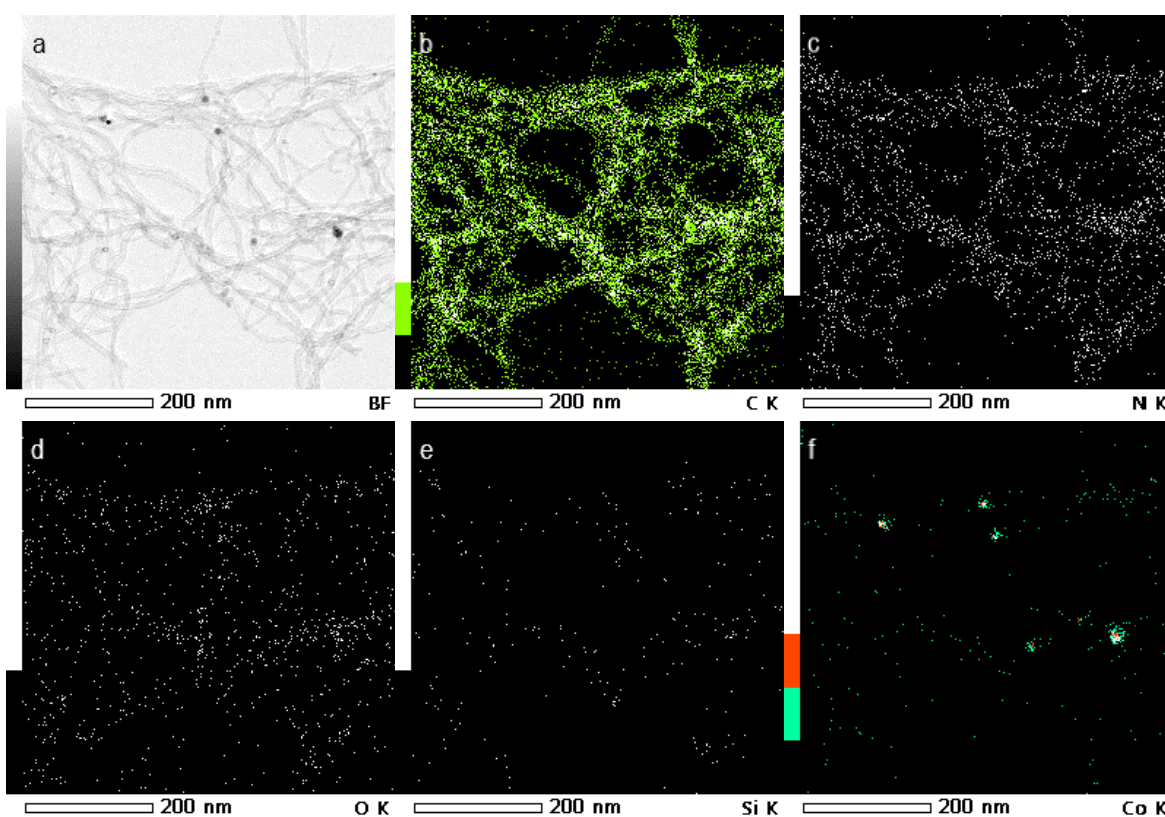
MWCNT-d ja  $\text{Co}@\text{SiO}_2$  NO-sed on selgelt nähtavad ning  $\text{Co}@\text{SiO}_2$  NO-sed paistavad olevat üpris hästi disperseerunud (joonis 6.2 c–f). On teada, et  $\text{SiO}_2$  kest vähendab metalli NO-te aglomeerumist, kuid kõrgematel temperatuuridel see omadus väheneb [6], [27]. Joonisel 6.2 c vaadeldav tume piirkond võib peita endas aglomeratsioonikoldeid, kuid tõenäolisemalt on see tingitud nanotorude kuhjumisest, nagu on näha joonisel 6.2 e. Fotodelt on näha, et NO-te tuum on peale pürolüüsi väiksemate mõõtmetega (joonis 6.2). Seda saab seletada sellega, et kõrgetel temperatuuridel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  redutseerub ning saadakse Co [27]. See kinnitab PXRD analüüsil saadud tulemusi.



Joonis 6.2 HR-TEM fotod  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  NO-test (a–b) ja  $\text{Co}@\text{SiO}_2/\text{N}/\text{MWCNT}$  katalüsaatorist (c–f)

### 6.1.3 Energiadispersiivne röntgenspektroskoopia

STEM-EDX meetodil uuriti Co@SiO<sub>2</sub> NO-te paiknemist MWCNT-del Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT katalüsaatormaterjalis ja analüüsiti katalüsaatori elementkoostist. Mõõdeti C, N, O, Si ja Co elementkaardid (joonis 6.3 b–f). Proovi samast piirkonnast saadud koostise analüüs näitas, et katalüsaatoris on 94,03 massiprotsenti C, 2,84 massiprotsenti N, 1,94 massiprotsenti O, 0,25 massiprotsenti Si ja 0,9 massiprotsenti Co. Saadud tulemused näitavad, et süsiniknanotorude dopeerimine lämmastiku ja Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> NO-tega oli edukas.



Joonis 6.3 STEM foto Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT katalüsaatorist (a) ja EDX C (b), N (c), O (d), Si (e) ja Co (f) elementkaardid

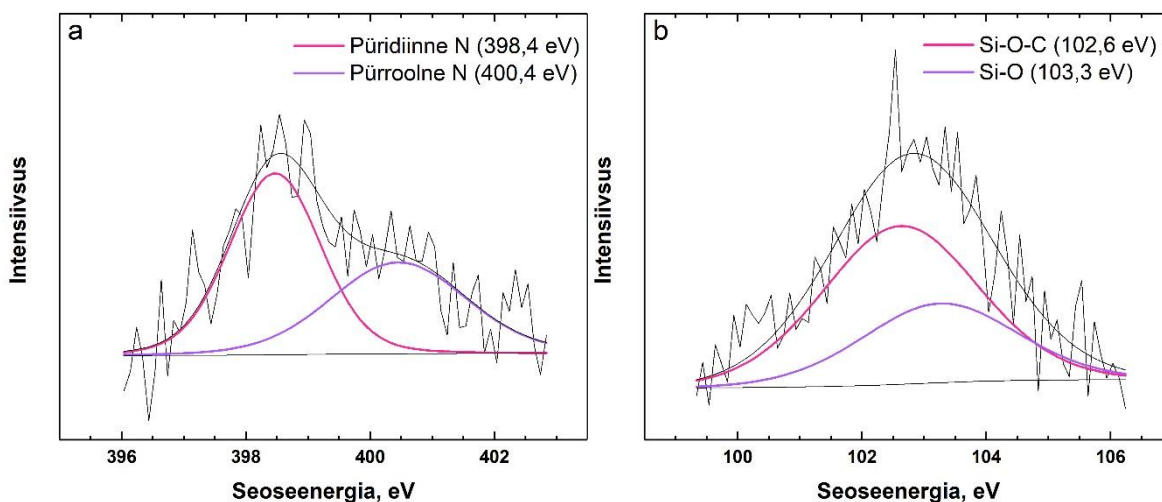
### 6.1.4 Röntgenfotoelektronspektroskoopia

XPS-i kasutati Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT katalüsaatormaterjali pinna elementkoostise uurimiseks. Materjali pinnal leiduvate N, Si, O ja C vormide määramiseks mõõdeti vastavalt N 1s, Si 2p, O 1s ja C 1s spektrid. Co 2p spektrit ei olnud võimalik mõõta, kuna koobalti NO-sed on kaetud umbes 20 nm paksu SiO<sub>2</sub> kihiga, mistõttu asusid need

XPS analüüsi jaoks liiga sügaval. Katalüsaatori pinnal tuvastati 0,4 aatomiprotsenti N, 0,6 aatomiprotsenti Si, 3,4 aatomiprotsenti O ja 95,5 aatomiprotsenti C.

N 1s spektril tuvastati kahte tüüpi lämmastikku: püridiinne lämmastik, mille piigi maksimum asub 398,4 eV juures [21], [35], ning pürroolne lämmastik, mille piigi maksimum asub 400,4 eV juures [21], [35] (joonis 6.4 a). Kogu lämmastikust moodustab püridiinne lämmastik 57 ja pürroolne lämmastik 43 aatomiprotsenti. On leitud, et SiO<sub>2</sub> võib tõsta pürolüüsi käigus moodustuva püridiinse lämmastikku kogust [28]. XPS-iga tuvastatud lämmastiku kogus on palju väiksem kui STEM-EDX-iga tuvastatud kogus, mis oli 2,48 aatomiprotsenti. See näitab, et lämmastiku sisaldus kogumaterjalis on tunduvalt suurem kui pinnal.

Si 2p spekter viitab erinevate räni sidemete olemasolule (joonis 6.4 b). Piik maksimumiga 102,6 eV juures vastab kõige tõenäolisemalt Si–O–C sidemetele [36], [37]. Sama piik võib sisaldada ka N–Si–O sidemeid [38] ning nendele vastav N 1s piik võib olla peidetud intensiivse püridiinse lämmastiku piigi alla [35]. Kuna Si–C sidemeid ei tuvastatud Si 2p ega C 1s spektril, võib oletada, et Co@SiO<sub>2</sub> nanoosakesed kinnituvad MWCNT-dele läbi hapniku aatomi. Piik, mille maksimum asub 103,3 eV lähedal, kuulub SiO<sub>2</sub> kihis paiknevatele Si–O sidemetele [38], [39]. Seda kinnitab ka O 1s piik 533,2 eV läheduses [36], [39].



Joonis 6.4 XPS N 1s (a) ja Si 2p (b) spektrid

## 6.2 Elektrokeemilised mõõtmised

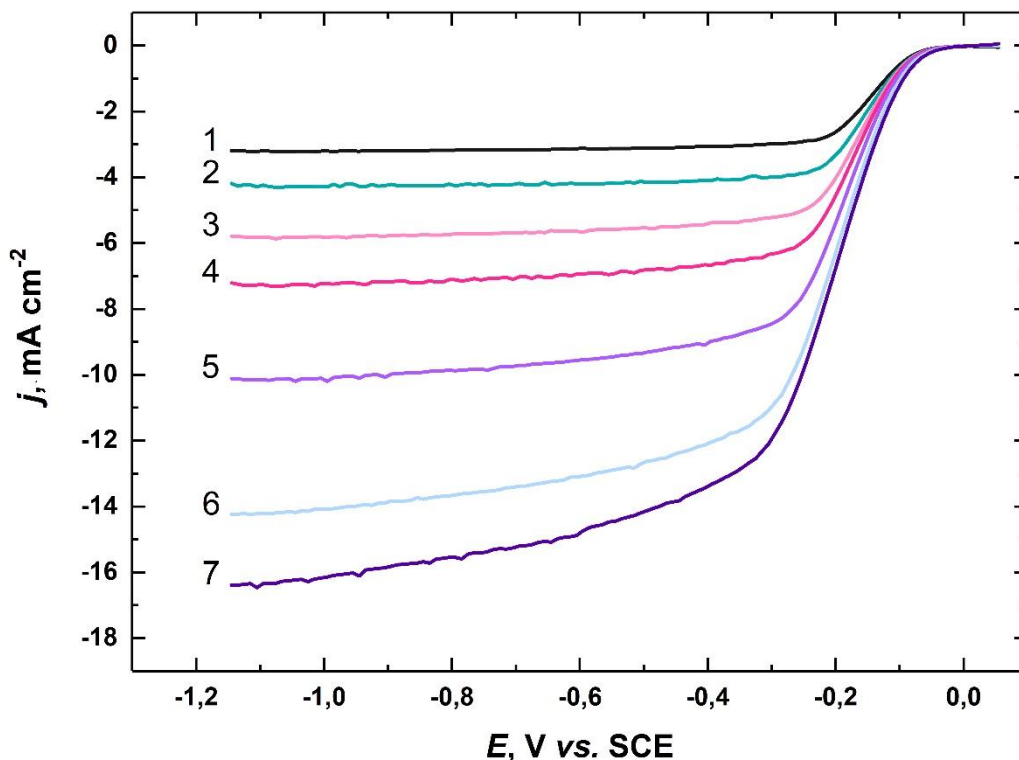
### 6.2.1 Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT polarisatsioonikõverad

katalüüsitud

ORR

ORR aktiivsust mõõdeti RDE meetodil 0,1 M KOH vesilahuses. Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT katalüüsitud ORR polarisatsioonikõverad erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel on toodud joonisel 6.5. Lainealguspotsentiaal, mis on defineeritud kui voolutihedusele  $j = -0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  vastava potentsiaali väärtus, on kõikidel pöörlemiskiirustel praktiliselt sama, jäädes  $-0,04 \text{ V}$  lähedale. See näitab, et mõõtmiste ajal ei vähenenud elektroodil olev katalüsaatori hulk ning katalüsaatoriga ei toimunud märkimisväärseid muutusi. Sarnaseid tulemusi on saadud ka varasemates uuringutes [10], [23], [25], [26].

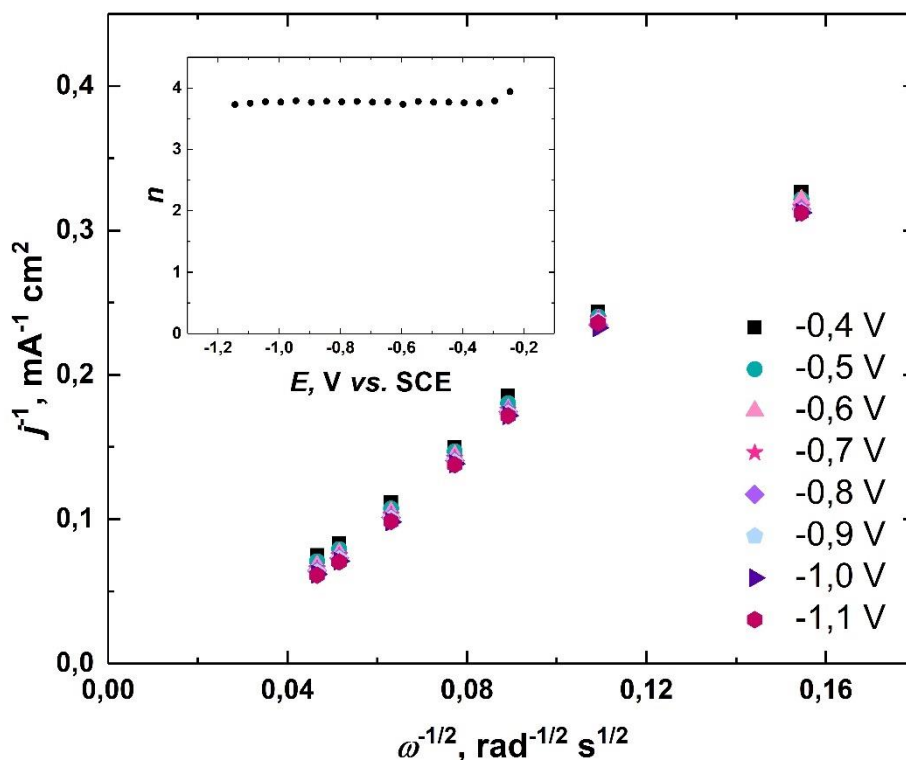
Joonisel 6.5 on selgelt näha, kuidas voolutihedus kasvab koos elektroodi pöörlemiskiiruse tõstmisega. See on tingitud sellest, et suurematel pöörlemiskiirustel difusioonse piirkihi paksus väheneb ning massiülekanne intensiivistub – difusiooni limiteeriv mõju voolutihedusele väheneb. Samuti on jooniselt näha, et igal polarisatsioonikõveral moodustub platoo. Platoo näitab, et difusiooniga limiteeritud režiim on saavutatud. Suurematel pöörlemiskiirustel on platood vähem defineeritud kui väiksematel kiirustel, mis võib viidata sellele, et elektroodi pinnal ei tarbita kogu hapnikku täielikult ära ning selle kontsentratsioon ei jõua nullini.



Joonis 6.5 Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT katalüüsitud ORR polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH vesilahuses pöörlemiskiirustel  $\omega = 400$  (1), 800 (2), 1200 (3), 1600 (4), 2400 (5), 3600 (6) ja 4400 (7) p·min<sup>-1</sup> ning laotuskiirusel  $v = 10$  mV·s<sup>-1</sup>

### 6.2.2 Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT katalüüsitud ORR Koutecký-Levich'i sõltuvused

K-L sõltuvusgraafikute koostamisel kasutati valemit (4.3) ja andmeid, mis on näidatud joonisel 6.5. Ekstrapoleeritud K-L graafikud on peaaegu sirged ja üksteise suhtes paralleelsed, millest saab järeldada, et reaktsiooni kineetika on peaaegu täielikult difusiooniga piiratud (joonis 6.6). Valemit (4.3) kasutati ka üle minevate elektronide arvu leidmiseks. Joonisel 6.6 sisemisel joonisel on toodud ühe hapniku molekuli kohta üle minevate elektronide arv erinevatel potentsiaalidel. Üle minevate elektronide arv on üle kogu vaadeldud potentsiaalide vahemiku ligilähedane neljale, mis näitab, et suurem osa hapniku molekule redutseeritakse hüdroksiidioonideks. K-L analüüsi järgi ei saa kindlalt väita, kas ORR kulgeb neljalelektronilise või  $2e^- + 2e^-$  reaktsioonitee kaudu, kuid kirjanduse põhjal võib järeldada, et ka  $2e^- + 2e^-$  protsess annab oma panuse.



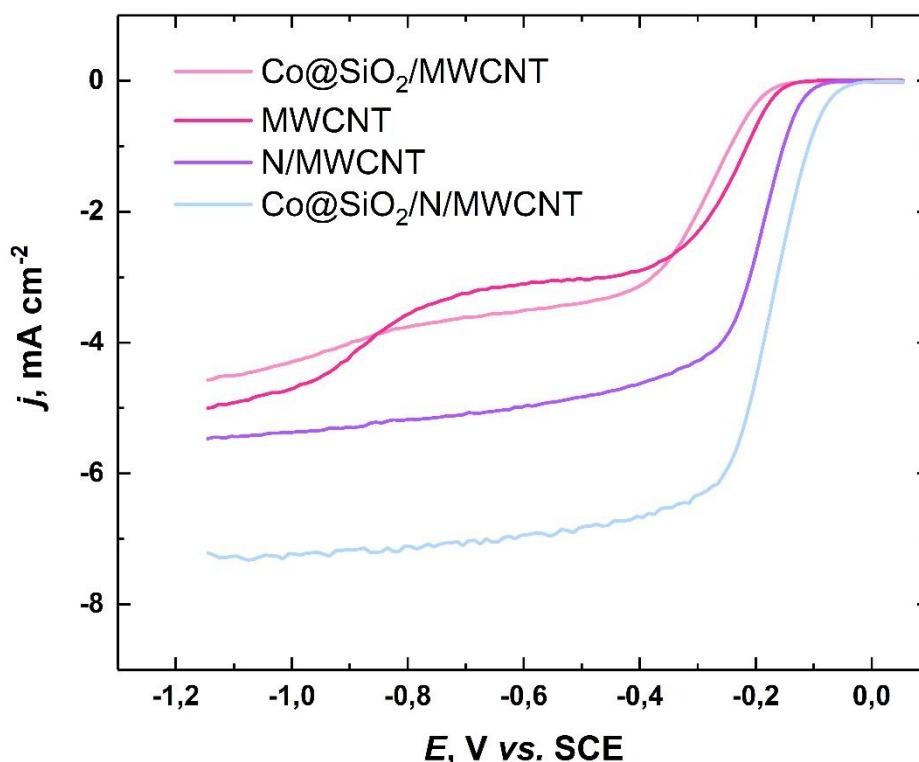
Joonis 6.6 Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT katalüüsitud ORR K-L sõltuvusgraafikud hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH vesilahuses. Sisemine joonis näitab ühe hapniku molekuli kohta üle minevate elektronide arvu sõltuvust potentsiaalidest

### 6.2.3 Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT võrdlus teiste katalüsaatoritega

Jooniselt 6.7 on näha, et MWCNT-de modifitseerimine Co@SiO<sub>2</sub> NO-tega ei avalda süsiniknanotorude katalüütilisele aktiivsusele suurt mõju. Sellegi poolest oli märgata keskmiselt ühe hapniku molekuli kohta üle minevate elektronide arvu tõusu 2,74 pealt 3,24 peale. Erinevus üle minevate elektronide arvus on suurem positiivsete potentsiaalide juures, kus on vaadeldav ka eellaine tekkimine (joonis 6.7). Eellaine tekkimine on seotud nanotorude pinnal olevate hapnikku sisaldavate rühmadega, mis katalüüsivad ORR-i peamiselt kaheelektronilise reaktsioonitee kaudu [9]. On võimalik, et Co@SiO<sub>2</sub> NO-sed vähendavad pürolüüsi käigus MWCNT-de pinnal olevate hapnikku sisaldavate rühmade hulka või moodustavad tsentrid, kus peroksiid saab edasi redutseeruda hüdroksiidiooniks.

MWCNT-de lämmastikuga dopeerimine tõstab oluliselt limiteerivat voolutihedust ja lükkab lainealguspotentsiaali positiivsemate väärtuste poole (joonis 6.7). Keskmiselt ühe hapniku molekuli kohta üle minevate elektronide arv tõuseb 3,96-ni, mis kinnitab, et lämmastikuga dopeerimisel moodustuvad aktiivsed tsentrid toetavad hapniku molekuli redutseerumist hüdroksiidiooniks.

MWCNT-d, mis on dopeeritud nii Co@SiO<sub>2</sub> NO-te kui ka lämmastikuga, näitavad ORR suhtes suurepärasest katalüütilisest aktiivsusest. Ka varasemates uuringutes on leitud, et koobalti osakeste ja lämmastiku vahel esineb sünergism [23], [26]. Co@SiO<sub>2</sub> NO-sed vajavad sünteesil lämmastiku abi, et tekitada süsinikmaatriksisse aktiivseid tsentreid. Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT lainealguspotsentsiaal on võrreldes puhaste MWCNT-dega 110 mV võrra positiivsem ning selle limiteeriv voolutihedus küündib väärtuseni  $-7,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (joonis 6.7). Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT puhul on üle minevate elektronide arv mõnevõrra madalam kui N/MWCNT puhul.



Joonis 6.7 ORR polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH vesilahuses pöörlemiskiirusel  $\omega = 1600 \text{ p}\cdot\text{min}^{-1}$  ning laotuskiirusel  $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

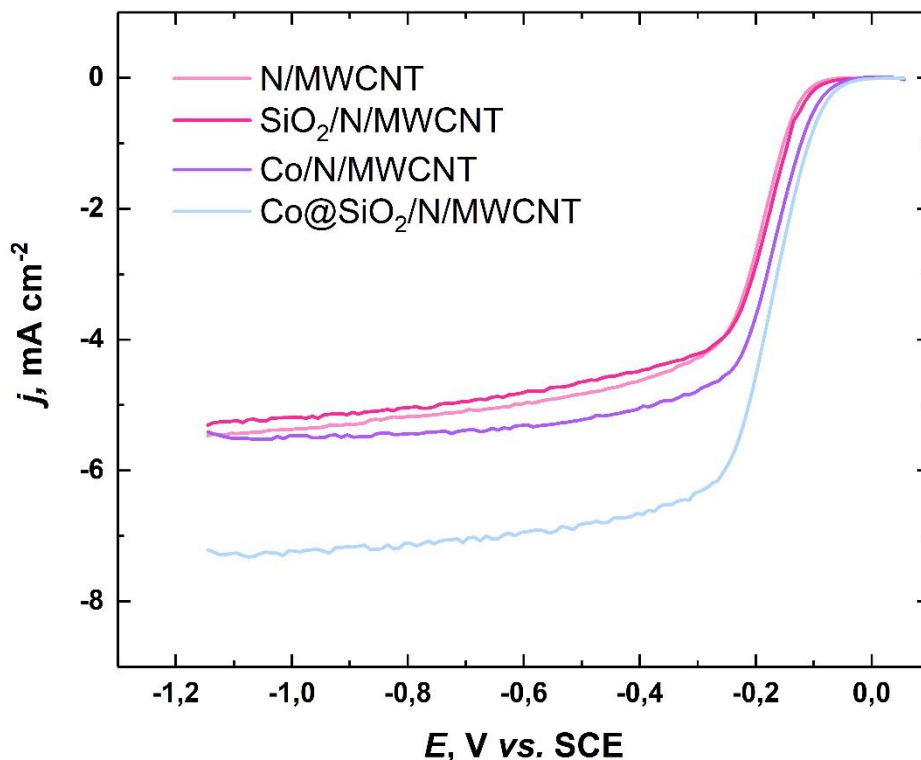
Joonisel 6.8 saab vaadelda erinevate NO-te mõju lämmastikuga dopeeritud MWCNT-dele. Kõige väiksemat mõju avaldavad SiO<sub>2</sub> NO-sed. SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT elektrokatalüütiline aktiivsus on üpris sarnane N/MWCNT-ga, kuid SiO<sub>2</sub> olemasolu nihutab lainealguspotsentsiaali kergelt positiivsemate väärtuste poole ja vähendab limiteerivat voolutihedust. Keskmine üle minevate elektronide arv on mõlema katalüsaatori puhul põhimõtteliselt sama, kuid SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT puhul on väärtused suuremad positiivsematel potentsiaalidel ja N/MWCNT puhul vastupidi – negatiivsematel potentsiaalidel. Ka eelnevalt on leitud, et räni võib olla suuteline lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjali maatriksis laengute jaotust muutma ja defekte lisama ning sellega katalüsaatori ORR aktiivsust tõstma [28], [29].

SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT katalüsaatoriga võrreldes on Co/N/MWCNT katalüsaatoril parem katalüüsivõime, mis näitab, et koobalti NO-sed on ORR aktiivsuse tõstmises efektiivsemad kui SiO<sub>2</sub> NO-sed. Samas on Co/N/MWCNT katalüsaatori keskmine üle minevate elektronide arv hapniku molekuli kohta madalam. Olemasolevate andmete põhjal võib oletada, et vähemalt mõned aktiivsed tsentrid, mis kaasnevad koobalti NO-te katalüsaatorisse lisamisega, vähendavad üle minevate elektronide arvu ning soodustavad sellega vesinikperoksiidi anioonide tekkimist. Nendeks võivad olla Co-N<sub>4</sub> tsentrid, mis teadupärast katalüüsivad vaid kaheelektronilist reaktsiooniteed, kuna nende interaktsioon peroksiidiga on väga nõrk [13], [22].

Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT lainealguspotsentsiaal on Co/N/MWCNT katalüsaatoriga võrreldes 19 mV võrra positiivsem ja tõstab limiteeriva voolutiheduse väärtuselt  $-5.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  väärtusele  $-7.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (joonis 6.8). Saab oletada, et koobalti ja SiO<sub>2</sub> kesta sünergiline efekt tõstab ORR aktiivsust. SiO<sub>2</sub> kest on hüdrofiilne ning muudab koobalti NO-sed vee molekulidele kergemini ligipääsetavaks [6], [7]. Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT puhul on keskmine üle minevate elektronide arv kõrgem, mis näitab, et SiO<sub>2</sub> kest aitab vähendada tekkivate vesinikperoksiidi anioonide kogust.

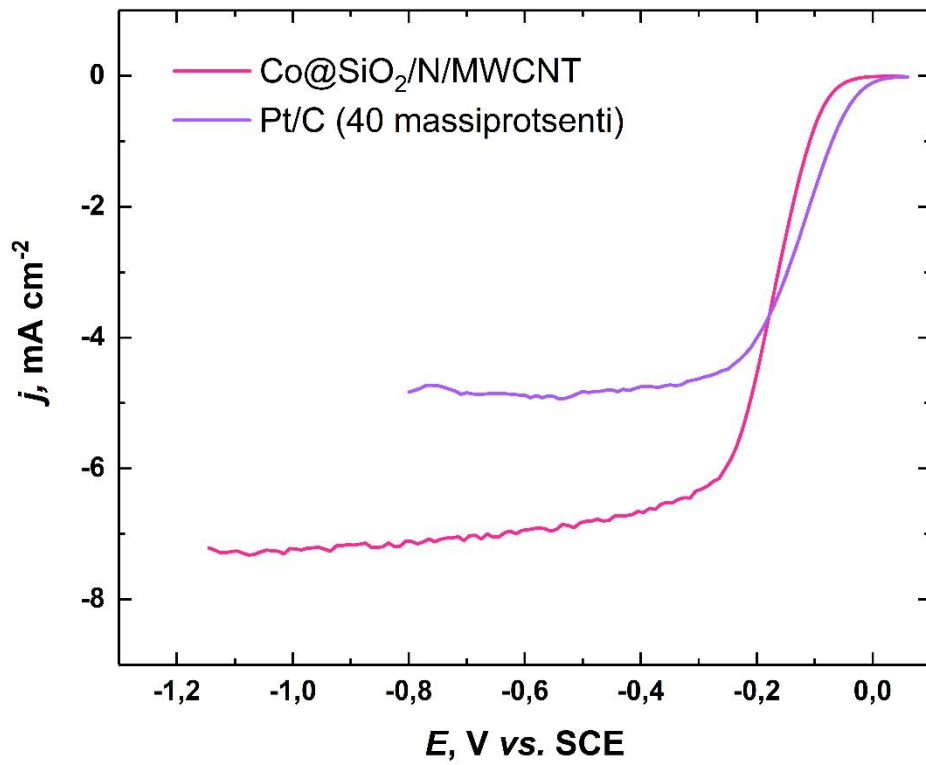
Lämmastikuga õnnestus dopeerida ka töötlemata Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> NO-si. Pärast Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> NO-te pürolüüsi DCDA juuresolekul NO-te elektrokatalüütilised omadused paranesid (joonis L2.1). Sellest võib järeldada, et DCDA laguproduktid kas moodustasid sidemeid SiO<sub>2</sub> kesta pinnaga või pääsesid SiO<sub>2</sub> kesta leiduvate pooride kaudu koobaltist tuumani ning moodustasid sellega sidemeid, muutes seeläbi nanoosakese elektrontiheduse jaotust ORR jaoks soodsamaks.





Joonis 6.8 ORR polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH vesilahuses pöörlemiskiirusel  $\omega = 1600 \text{ p}\cdot\text{min}^{-1}$  ning laotuskiirusel  $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Joonisel 6.9 võrreldakse Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT katalüsaatori elektrokatalüütilisi omadusi kommertsiaalse Pt/C (40 massiprotsenti, HiSPEC 4000) katalüsaatoriga. Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT lainealguspotentsiaal on 45 mV võrra negatiivsem. Poollainepotentsiaal on Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT puhul -0,17 V ja Pt/C puhul -0,15 V, limiteeriv voolutihedus aga vastavalt -7,3 mA·cm<sup>-2</sup> ja -5,1 mA·cm<sup>-2</sup>. Lisaks on üle minevate elektronide arv Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT katalüüsitud ORR puhul kõrgem kui Pt/C katalüüsitud reaktsiooni puhul. Kõikide töös analüüsitud katalüsaatorite lainealgus- ja poollainepotentsiaalide väärtused on toodud tabelis L3.1.



Joonis 6.9 ORR polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH vesilahuses pöörlemiskiirusel  $\omega = 1600 \text{ p}\cdot\text{min}^{-1}$  ning laotuskiirusel  $\nu = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

## KOKKUVÕTE

Antud bakalaureusetöö peamiseks eesmärgiks oli sünteesida hapniku elektroredutseerumise katalüsaator, millele oleks potentsiaali asendada praegusel ajal anioonvahetusmembraaniga kütuseelementides laialdaselt kasutatavad plaatinakatalüsaatorid, ning uurida selle elektrokatalüütilisi omadusi leeliselises keskkonnas pöörleva ketaselektroodi meetodil. Uuritud katalüsaatormaterjaliks oli siirdemetalli ja lämmastikuga kaasdopeeritud süsinikmaterjal.

Mitmeseinalised süsiniknanotorud dopeeriti pürolüüsi käigus ränidioksiidi kapseldatud koobaltoksiidi nanoosakeste ja lämmastikuga ning saadud katalüsaatormaterjal nimetati Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT-ks. Füüsikaline karakteriseerimine näitas, et nanoosakesed on katalüsaatoris küllaltki hästi disperseerunud ning koobaltoksiidist nanoosakese tuum redutseerus pürolüüsi käigus. Samuti leiti, et nanoosakesed kinnitusid süsiniknanotorudele tõenäoliselt läbi hapniku aatomi ning peamiseks lämmastiku vormideks katalüsaatormaterjali pinnal on püridiinne ja pürroolne lämmastik.

Elektrokeemilised mõõtmised näitasid, et Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT on suurepärase hapniku elektroredutseerumise katalüsaator, millel toimub hapniku neljalektroniline redutseerumine. Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT lainealguspotentsiaal on võrreldes modifitseerimata mitmeseinaliste süsiniknanotorudega 110 mV võrra positiivsem ning limiteeriv voolutihedus 2,2 mA·cm<sup>-2</sup> võrra kõrgem. Katalüsaatormaterjali head elektrokatalüütilised omadused tulenevad selle komponentide sünergismist, mida kinnitas katalüsaatormaterjalide, millest puudus kas Co, SiO<sub>2</sub> ja/või N, katalüütiliste omaduste analüüsimine ning omavaheline võrdlemine.

Läbiviidud eksperimentide põhjal võib järeldada, et Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT katalüsaatori aktiivsuse saavutamisel on olulised süsiniknanotorude pinnal tekkivad lämmastiku vormid ning Co@SiO<sub>2</sub> nanoosakesed, mille ränidioksiidist kestaga lämmastik sidemeid moodustab. Samuti võib lämmastik tungida läbi ränidioksiidist kesta nanoosakese tuumani ning moodustada sidemeid tuumaks oleva koobaltiga. Kõige tõenäolisemalt katalüüsib Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT hapniku elektroredutseerumist neljalektronilise kui ka 2e<sup>-</sup> + 2e<sup>-</sup> reaktsioonitee kaudu.

Lõputöös sünteesitud Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT katalüsaatormaterjal on leeliselises keskkonnas kommertsiaalse Pt/C (40 massiprotsenti) katalüsaatoriga võrreldavate katalüütiliste omadustega. Selle lainealguspotentsiaal on Pt/C katalüsaatorist vaid 45

mV võrra negatiivsem ning limiteeriv voolutihedus on lausa  $2,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  võrra kõrgem. Seetõttu on võimalik, et täiendavate uuringute ja optimeerimise järel on Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT katalüsaatoril potentsiaali asendada anioonvahetusmembraaniga kütuseelementides väärismetalli sisaldavad katalüsaatorid.

## SUMMARY

The main purpose of this bachelor's thesis was to synthesise an oxygen reduction reaction catalyst which could have the potential to replace commercial platinum catalysts in the fuel cell industry and to study its electrocatalytic properties in alkaline environment using rotating-disc electrode method. The studied catalyst material was composed of transition metal and nitrogen co-doped multi-walled carbon nanotubes.

Multi-walled carbon nanotubes were doped with silica encapsulated cobalt nanoparticles and nitrogen via pyrolysis. The material obtained was designated as Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT. Physical characterisation of the synthesised catalyst showed that the nanoparticles are quite well-dispersed all over the material and that the cobalt oxide core was reduced to cobalt during the pyrolysis. The characterisation also showed that the bonding of nanoparticles onto the carbon support probably occurred through oxygen atoms and the main nitrogen species are pyridinic-N and pyrrolic-N.

The electrochemical measurements demonstrated excellent catalytic activity of Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT catalyst material towards oxygen reduction reaction. The number of electrons transferred per oxygen molecule was calculated to be around four. Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT displays a positive shift of onset potential of 110 mV compared to bare multi-walled carbon nanotubes and increased limiting current density by 2,2 mA·cm<sup>-2</sup>. To investigate the contribution of different catalyst components to the electrocatalytic activity, different materials were synthesised without providing Co, SiO<sub>2</sub> and/or N. This made it possible to compare these materials and the contribution of components. The results indicated that the excellent oxygen reduction activity of Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT comes from the synergic effect of different active sites.

Inferring from the results of the experiments, the excellent catalytic activity of Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT arises from different nitrogen species and Co@SiO<sub>2</sub> nanoparticles incorporated onto the carbon support. It is possible that the pores in silica shell are passable for nitrogen and thereby nitrogen is capable of forming bonds with the cobalt core. There is also a possibility that nitrogen forms bonds with the surface of the shell. The modification of nanoparticles with nitrogen further increases the electrocatalytic activity of the catalyst. It is assumed that the oxygen reduction on a Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT modified electrode occurs via four electron pathway as well as via 2e<sup>-</sup> + 2e<sup>-</sup> mechanism.

The Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT catalyst material synthesised in this work displayed comparable electrocatalytic activity to commercial Pt/C (40 weight percent) catalyst towards ORR in

alkaline media. Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT displayed only a 45 mV negative shift of onset potential compared to Pt/C catalyst and 2,2 mA·cm<sup>-2</sup> higher limiting current density. Thereby there is a chance that after performing additional experiments and optimisation, Co@SiO<sub>2</sub>/N/MWCNT has potential to replace noble metal catalysts in anion exchange membrane fuel cells.

## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] "BP statistical review of world energy 2019," BP, London, UK, 2019. Accessed: May 31, 2020. [Online]. Available: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>
- [2] H. Mohammed, A. Al-Othman, P. Nancarrow, M. Tawalbeh, and M. El Haj Assad, "Direct hydrocarbon fuel cells: A promising technology for improving energy efficiency," *Energy*, vol. 172, pp. 207–219, 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.01.105.
- [3] R. Rath, P. Kumar, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "Recent advances, unsolved deficiencies, and future perspectives of hydrogen fuel cells in transportation and portable sectors," *Int. J. Energy Res.*, vol. 43, no. 15, pp. 8931–8955, 2019, doi: 10.1002/er.4795.
- [4] R. Ma *et al.*, "A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts," *npj Comput. Mater.*, vol. 5, no. 1, 2019, Art. no. 78, doi: 10.1038/s41524-019-0210-3.
- [5] W. Song *et al.*, "Carbon-coated, methanol-tolerant platinum/graphene catalysts for oxygen reduction reaction with excellent long-term performance," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 3, pp. 1049–1057, 2015, doi: 10.1039/c4ta04371e.
- [6] N. Aoki, H. Inoue, H. Kawasaki, H. Daimon, T. Doi, and M. Inaba, "Durability improvement of Pd core-Pt shell structured catalyst by porous SiO<sub>2</sub> coating," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 10, pp. F737–F747, 2018, doi: 10.1149/2.0131810jes.
- [7] S. Takenaka, H. Miyamoto, Y. Utsunomiya, H. Matsune, and M. Kishida, "Catalytic activity of highly durable Pt/CNT catalysts covered with hydrophobic silica layers for the oxygen reduction reaction in PEFCs," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 2, pp. 774–783, 2014, doi: 10.1021/jp407928m.

- [8] N. Y. Labrador *et al.*, "Hydrogen evolution at the buried interface between Pt thin films and silicon oxide nanomembranes," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 3, pp. 1767–1778, 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b02668.
- [9] I. Kruusenberg, L. Matisen, H. Jiang, M. Huuppola, K. Kontturi, and K. Tammeveski, "Electrochemical reduction of oxygen on double-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in acid and alkaline solutions," *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 7, pp. 920–923, 2010, doi: 10.1016/j.elecom.2010.04.021.
- [10] S. Ratso *et al.*, "Highly efficient transition metal and nitrogen co-doped carbide-derived carbon electrocatalysts for anion exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 375, pp. 233–243, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.046.
- [11] M. Weber *et al.*, "Enhanced electrocatalytic performance triggered by atomically bridged boron nitride between palladium nanoparticles and carbon fibers in gas-diffusion electrodes," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 257, 2019, Art. no. 117917, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.117917.
- [12] H. W. Kim *et al.*, "Carbon defect characterization of nitrogen-doped reduced graphene oxide electrocatalysts for the two-electron oxygen reduction reaction," *Chem. Mater.*, vol. 31, no. 11, pp. 3967–3973, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b00210.
- [13] A. Sarapuu, E. Kibena-Pöldsepp, M. Borghei, and 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*, vol. 6, no. 3, pp. 776–804, 2018, doi: 10.1039/c7ta08690c.
- [14] R. O'Hayre, S. Cha, W. G. Colella, and F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, 3rd ed. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2016.
- [15] W. Xing, G. Yin, and J. Zhang, *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, 1st ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2014.



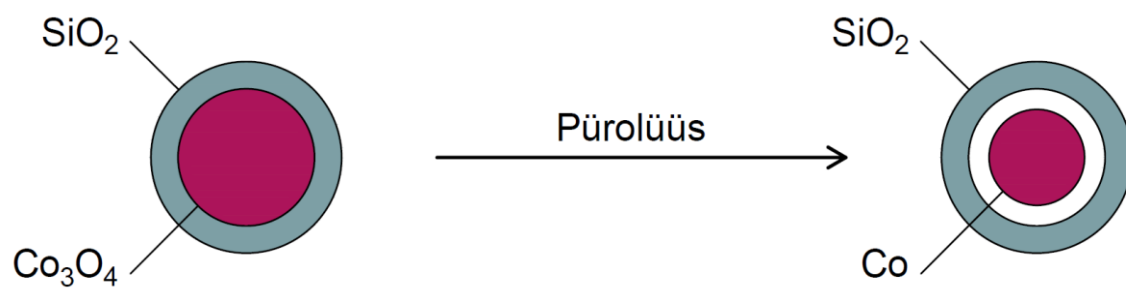
- [16] R. C. Alkire, P. N. Bartlett, and J. Lipkowski, Eds. *Electrochemistry of Carbon Electrodes*, vol. 16, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2015.
- [17] D. Srivastava, T. Susi, M. Borghei, and L. Kari, "Dissociation of oxygen on pristine and nitrogen-doped carbon nanotubes: A spin-polarized density functional study," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 29, pp. 15225–15235, 2014, doi: 10.1039/c3ra47784c.
- [18] L. Feng *et al.*, "Pyridinic and pyrrolic nitrogen-rich ordered mesoporous carbon for efficient oxygen reduction in microbial fuel cells," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 24, pp. 14669–14677, 2017, doi: 10.1039/c7ra00807d.
- [19] J. Zheng *et al.*, "High content of pyridinic- and pyrrolic-nitrogen-modified carbon nanotubes derived from blood biomass for the electrocatalysis of oxygen reduction reaction in alkaline medium," *Electrochim. Acta*, vol. 168, pp. 386–393, 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.03.173.
- [20] K. Artyushkova, A. Serov, S. Rojas-Carbonell, and P. Atanassov, "Chemistry of multitudinous active sites for oxygen reduction reaction in transition metal-nitrogen-carbon electrocatalysts," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 46, pp. 25917–25928, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b07653.
- [21] Z. Huang *et al.*, "Different types of nitrogen species in nitrogen-doped carbon material: The formation mechanism and catalytic role on oxygen reduction reaction," *Electrochim. Acta*, vol. 245, pp. 957–966, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.06.026.
- [22] S. Kattel, P. Atanassov, and B. Kiefer, "Catalytic activity of Co-N<sub>x</sub>/C electrocatalysts for oxygen reduction reaction: A density functional theory study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 1, pp. 148–153, 2013, doi: 10.1039/c2cp42609a.
- [23] H. Zhao *et al.*, "Synthesis of cobalt and nitrogen co-doped carbon nanotubes and its ORR activity as the catalyst used in hydrogen fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 46, pp. 25180–25187, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.271.

- [24] R. C. Xie *et al.*, "Electrocatalytic oxidation of hydroxide ions by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanoparticles both at particle ensembles and at the single particle level," *ChemElectroChem*, vol. 7, no. 5, pp. 1261–1276, 2020, doi: 10.1002/celec.202000230.
- [25] P. Yu *et al.*, "Co nanoislands rooted on Co–N–C nanosheets as efficient oxygen electrocatalyst for Zn–air batteries," *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 30, 2019, Art. no. 1901666, doi: 10.1002/adma.201901666.
- [26] I. Kruusenberg *et al.*, "Cobalt–nitrogen co-doped carbon nanotube cathode catalyst for alkaline membrane fuel cells," *ChemElectroChem*, vol. 3, no. 9, pp. 1455–1465, 2016, doi: 10.1002/celec.201600241.
- [27] S. Yamamoto *et al.*, "Transformation of nano- to mesosized iron oxide cores to  $\alpha$ -Fe within organic shells preserved intact," *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 6, pp. 1564–1569, 2011, doi: 10.1021/cm103412h.
- [28] X. Yang *et al.*, " $\text{SiO}_2$ -Fe/N/C catalyst with enhanced mass transport in PEM fuel cells," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 264, 2020, Art. no. 118523, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118523.
- [29] Z. Liu *et al.*, "Novel silicon-doped, silicon and nitrogen-codoped carbon nanomaterials with high activity for the oxygen reduction reaction in alkaline medium," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 7, pp. 3289–3293, 2015, doi: 10.1039/c4ta05937a.
- [30] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. New York, USA: John Wiley & Sons, 2001.
- [31] R.E. Davis, G.L. Horvath, and C.W. Tobias, "The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 12, pp. 287–297, 1967.
- [32] D. R. Lide, Ed. *Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2004.

- [33] M. Volokhova, A. Boldin, J. Link, M. Tujimoto, R. Stern, and L. Seinberg, "Synthesis of Ni<sup>0</sup>@SiO<sub>2</sub> and Co<sup>0</sup>@SiO<sub>2</sub> nanomagnets by using calcium hydride as a reducing agent," *Chem. Commun.*, to be published.
- [34] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, and G. Nénert, "The HighScore suite," *Powder Diffr.*, vol. 29, no. S2, pp. S13–S18, 2014, doi: 10.1017/S0885715614000840.
- [35] V. L. Nguyen, N. B. Laidani, and G. D. Sorarù, "N-doped polymer-derived Si(N)OC: The role of the N-containing precursor," *J. Mater. Res.*, vol. 30, no. 6, pp. 770–781, 2015, doi: 10.1557/jmr.2015.44.
- [36] Y. L. Khung, S. H. Ngalim, A. Scaccabarozzi, and D. Narducci, "Formation of stable Si-O-C submonolayers on hydrogen terminated silicon(111) under low-temperature conditions," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 19–26, 2015, doi: 10.3762/bjnano.6.3.
- [37] S. Roualdes, R. Berjoan, and J. Durand, "<sup>29</sup>Si NMR and Si2p XPS correlation in polysiloxane membranes prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 25, no. 1–3, pp. 391–397, 2001, doi: 10.1016/S1383-5866(01)00067-3.
- [38] W. Ding, L. Li, L. Zhang, D. Ju, S. Peng, and W. Chai, "An XPS study on the chemical bond structure at the interface between SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> and N doped polyethylene terephthalate," *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 10, 2013, Art. no. 104706, doi: 10.1063/1.4794782.
- [39] D. M. K. Abro, P. Dablé, F. Cortez-Salazar, V. Amstutz, and H. Girault, "Characterization of surface state of inert particles: Case of Si and SiC," *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 62–72, 2016, doi: 10.4236/jmmce.2016.41007.

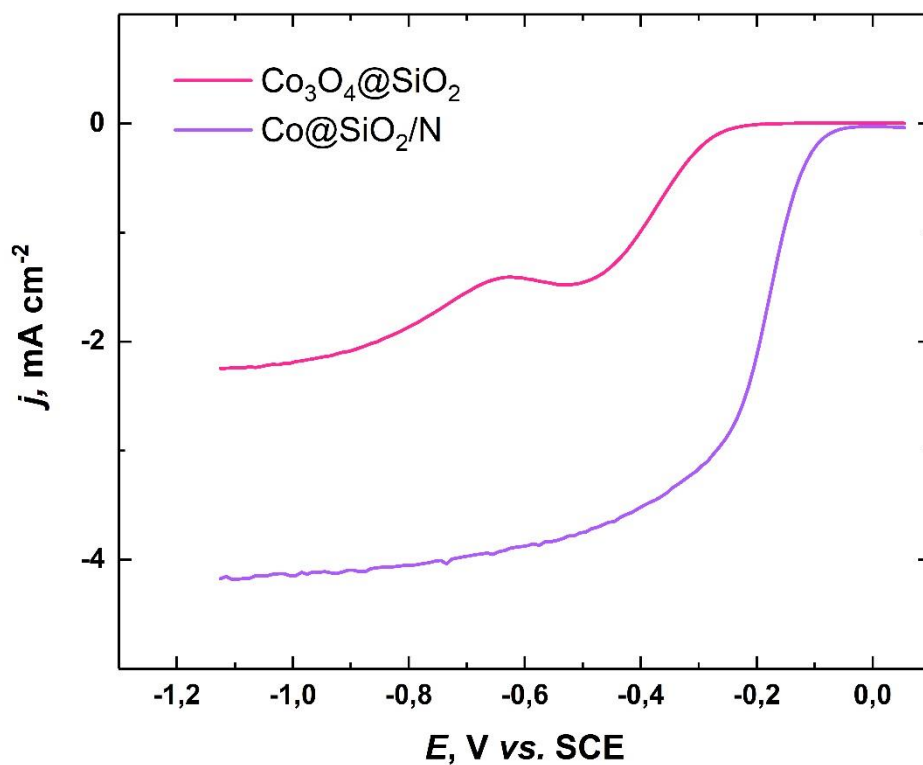
**LISAD**

### Lisa 1 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoosakese tuuma redutseerumine



Joonis L1.1  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  NO-se tuuma redutseerumine pürolüüsi käigus [27]

Lisa 2  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  nanoosakeste ja  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{N}$  polarisatsioonikõverad



Joonis L2.1 ORR polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH vesilahuses pöörlemiskiirusel  $\omega = 1600 \text{ p}\cdot\text{min}^{-1}$  ning laotuskiirusel  $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

### Lisa 3 Katalüsaatorite lainelgus- ja poollainepotentsiaalid

Tabel L3.1 Kõikide töös analüüsitud katalüsaatorite lainelgus- ja poollainepotentsiaalide väärtused

<b>Jrk nr</b>	<b>Katalüsaator</b>	<b>Lainelguspotentsiaal, V vs. SCE</b>	<b>Poollainepotentsiaal, V vs. SCE</b>
1	Pt/C (40 massiprotsenti)	+0,00	-0,13
2	Co@SiO <sub>2</sub> /N/MWCNT	-0,04	-0,17
3	Co/N/MWCNT	-0,06	-0,17
4	SiO <sub>2</sub> /N/MWCNT	-0,08	-0,19
5	N/MWCNT	-0,09	-0,20
6	MWCNT	-0,15	-0,32
7	Co@SiO <sub>2</sub> /MWCNT	-0,16	-0,31
8	Co@SiO <sub>2</sub> /N	-0,07	-0,19
9	Co@SiO <sub>2</sub>	-0,26	-0,42