



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
INSENERITEADUSKOND  
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**CO<sub>2</sub> ELEKTROLÜÜSI ABIL VALMISTATUD  
KATALÜSAATORID HAPNIKU  
ELEKTROKEEMILISEKS REDUTSEERUMISEKS**

**ELECTROCATALYSTS FOR OXYGEN REDUCTION  
REACTION DERIVED FROM CO<sub>2</sub>**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Anna-Liis Rimmel

Üliõpilaskood: 193411 EANB

Juhendaja: Sander Ratso, PhD

Ivar Kruusenberg, PhD

Keemilise ja Bioloogilise Füüsika

Instituut

Tallinn 2022

## **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.

"2" juuni 2022

Autor: allkirjastatud digitaalselt

Töö vastab bakalaureusetööle esitatud nõuetele

"2" juuni 2022

Juhendaja: allkirjastatud digitaalselt

Kaitsmisele lubatud

"2" juuni 2022

Kaitsmiskomisjoni esimees: allkirjastatud digitaalselt

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

Mina Anna-Liis Remmel

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „CO<sub>2</sub> elektrolüüsi abil valmistatud katalüsaatorid hapniku elektrokeemiliseks redutseerumiseks“,

mille juhendajad on Sander Ratso 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.

---

2.juuni 2022

---

<sup>1</sup> Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingu tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtjaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Anna-Liis Remmel, 193411  
Õppekava, peeriala: EANB, materjalitehnoloogia  
**Juhendajad:** teadur, Sander Ratso  
vanemteadur, Ivar Kruusenberg

### Lõputöö teema:

CO<sub>2</sub> elektrolüüsi abil valmistatud katalüsaatorid hapniku elektrokeemiliseks redutseerumiseks  
Electrocatalysts for oxygen reduction reaction derived from CO<sub>2</sub>

### Lõputöö põhieesmärgid:

1. CO<sub>2</sub>-st läbi liitiumhüdroksiidi sisaldava karbonaatsoolade segu süsiniknanomaterjali sünteesimine.
2. CO<sub>2</sub>-st läbi nikkeloksiidi sisaldava karbonaatsoolade segu süsiniknanomaterjali sünteesimine.
3. Anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi tõhusa katalüsaatori leidmine.

### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Lõputöö eesmärkide püstitamine	6.09.2021
2.	Vajalike eksperimentide teostamine	5.04.2022
3.	Kirjanduse ülevaate koostamine	5.04.2022
4.	Kogutud andmete analüüsimine ja järelduste tegemine	5.05.2022
5.	Lõputöö vormistamine	1.06.2022

**Töö keel:** eesti keel

**Lõputöö esitamise tähtaeg:** "2" juuni 2022

**Üliõpilane:** Anna-Liis Remmel

allkirjastatud digitaalselt "2" juuni 2022

**Juhendajad:** Sander Ratso

allkirjastatud digitaalselt "2" juuni 2022

Ivar Kruusenberg

allkirjastatud digitaalselt "2" juuni 2022

**Programmijuht:** Tiia Plamus

allkirjastatud digitaalselt "2" juuni 2022

# SISUKORD

EESSÖNA .....	6
Lühendite ja tähiste loetelu .....	7
1. SISSEJUHATUS.....	8
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	10
2.1 Kütuseelement.....	10
2.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine .....	11
2.3 Süsinikdioksiid .....	12
2.4 Süsinikanomaterjalid kütuseelemendis .....	12
2.5 Lämmastikuga dopeeritud süsinikanomaterjalid.....	13
2.6 CO <sub>2</sub> elektrokeemiline lõhustamine .....	14
2.6.1 LiOH lisandiga elektrolüüt .....	16
2.6.2 NiO lisandiga elektrolüüt.....	17
2.7 Pöörleva ketaselektroodi meetod.....	17
3. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	20
3.1 CO <sub>2</sub> elektrokeemiline lõhustamine .....	20
3.2 Süsinikanomaterjali lämmastikuga dopeerimine .....	21
3.3 Süsinikanomaterjali puhastamine .....	21
3.4 Pöörleva ketaselektroodi meetod.....	21
3.5 Materjalide füüsikaline karakteriseerimine .....	22
4. TULEMUSED JA ARUTELU .....	24
4.1 Elektrokeemilised mõõtmised.....	24
4.1.1 LiOH juuresolekul sünteesitud materjalid .....	24
4.1.2 NiO juuresolekul sünteesitud materjalid.....	27
4.2 Füüsikaline karakteriseerimine .....	31
4.2.1 Pulber-röntgendifraktsioonanalüüs .....	31
4.2.2 Eripinna ja poorsuse analüüs.....	33
4.2.3 Skaneeriv elektronmikroskoopia .....	35
KOKKUVÕTE .....	39
SUMMARY.....	41
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	43

## EESSÕNA

Käesoleva bakalaureusetöö teema algatati Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi (KBFI) teaduri Sander Ratso algatusel. Lõputöö eksperimentaalne osa viidi läbi KBFI laborites.

Soovin tänada oma juhendajaid Sander Ratsot ja Ivar Kruusenbergi lõputöö juhendamise eest. Lisaks vanemteadur Valdek Miklit Tallinna Tehnikaülikoolist, kes teostas skaneeriv elektronmikroskoopia analüüsi ning laborikaaslast, kes olid alati valmis abistama ning nõu andma.

Bakalaureusetöös viidi läbi CO<sub>2</sub> elektrokeemiline lõhustamine läbi Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - LiOH ja Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - NiO elektrolüüdi segu süsiniknanomaterjalideks. Sünteesitud materjalid pürolüüsiti nende lämmastikuga dopeerimiseks 800 °C juures ditsüaandiamiidi juuresolekul. Seejärel uuriti süsiniknanomaterjalide omadusi erinevate materjalide uurimismeetoditega.

Võtmesõnad: süsinikdioksiid, süsiniknanomaterjal, kütuseelement, elektrokatalüüs, elektrokeemia, bakalaureusetöö.

## Lühendite ja tähiste loetelu

$2\theta$  – difraktsiooninurk

AEMFC – anioonvahetusmembraaniga kütuseelement (ingl *anion exchange membrane fuel cell*)

BET – Brunauer-Emmett-Teller eripinna analüüs

CVD – keemiline sadestamine aurufaasist (ingl *chemical vapor deposition*)

DCDA – ditsüandiamiid (ingl *dicyandiamide*)

$F$  – Faraday konstant

HER – vesiniku evolutsiooni reaktsioon (ingl *hydrogen evolution reaction*)

$j$  – voolutihedus

$j_k$  – kineetiliselt limiteeritud voolutihedus

$j_d$  – difusiooniga limiteeritud voolutihedus

$k$  – reaktsiooni kiiruskonstant

$\lambda$  - lainepikkus

$n$  – ühe hapniku molekuli kohta üleminevate elektronide arv

$v$  - potentsiaali laotuskiirus

$\omega$  – elektroodi pöörlemiskiirus

OER – hapniku evolutsiooni reaktsioon (ingl *oxygen evolution reaction*)

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

PVP – polüvinüülpürrolidoon (ingl *polyvinylpyrrolidone*)

PEMFC – prootonvahetusmembraaniga kütuseelement (ingl *proton exchange membrane fuel cell*)

PTFE – polütetrafluoroetüleen (ingl *polytetrafluoroethylene*)

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

SEM – skaneeriv elektronmikroskoopia (ingl *scanning electron microscopy*)

SCCM – kuupsentimeetrit standardtingimustel

SCE – küllastatud kalomelektrood

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

# 1. SISSEJUHATUS

Aina kasvava populatsiooniga kasvab paratamatult ka inimkonna energiavajadus ja -kasutus. 2020. aasta seisuga tekitab transpordisektor pea viiendiku kogu globaalsest CO<sub>2</sub> emissioonist [1], mistõttu on kliimakatastroofi ärahoidmiseks ülimalt oluline leida sise põlemismootoritele keskkonnasõbralikumaid alternatiive. Üheks potentsiaalseks asenduseks on kütuseelemendid, täpsemalt polümeerelektrolüüt-kütuseelemendid, millega energia tootmine on oluliselt puhtam ja efektiivsem. Antud süsteemides muundatakse keemiline energia puhtalt elektriks ning ainsateks kõrvalproduktideks on soojus ja veeaur, võimaldades nii fossiilkütused asendada näiteks vesinikuga [2]. Kuigi sedasi toodetud energia on oluliselt puhtam, kasutatakse kütuseelementides aga katalüsaatorina peamiselt plaatina või muid väärismetalle, mille varud on piiratud, hind kallis ning keemiline stabiilsus madal. Plaatina moodustab pea 40% kogu kütuseelemendi hinnast ning lisaks ei ole väärismetalli kasutamine keskkonna aspektist kõige jätkusuutlikum [3], [4]. Alternatiivina väärismetallkatalüsaatoritele on suure tähelepanu all mitteväärismetallkatalüsaatorid ja heteroatomitega modifitseeritud suurepinnalised süsiniknanomaterjalid. Mitmed neist materjalidest on näidanud erakordseid elektrokatalüütilisi omadusi ja sobivust anioonvahetusmembraaniga kütuseelementidesse oma suure eripinna, hea elektrilise juhtivuse ja keemilise ning termilise stabiilsusega [4], [5]. Lisaks kütuseelementidele on antud süsiniknanomaterjalid potentsiaalsed katalüsaatorid ka elektrolüüseritesse, mis on vesinikutehnoloogia jätkusuutlikkust silmas pidades samuti olulise tähtsusega. Elektrolüüserites lõhustatakse vee molekul vesinikuks ja hapnikuks, võimaldades CO<sub>2</sub>-vabalt vesinikkütust toota [6].

Arendades sobivaid katalüsaatormaterjale tuleb aga tähelepanu pöörata ka CO<sub>2</sub> kontsentratsiooni vähendamisele atmosfääris, sest enam ei piisa lihtsalt õhku paisatava emissiooni vähendamisest. Hetkel peamiselt kasutatav süsinikkandja plaatina- ja mitteväärismetallkatalüsaatorites on väga suure CO<sub>2</sub> jalajäljega, näiteks 1 tonni süsiniknanomaterjali sünteesimisel CVD-meetodil (keemiline sadestamine aurufaasist) paiskub õhku ligikaudu 600 tonni CO<sub>2</sub> [7]. Kuna CO<sub>2</sub> on hinna mõttes väga mõistlik süsinikuallikas, siis tänu sellele on palju tähelepanu pööratud protsesside väljatöötamisele, kus CO<sub>2</sub> muundatakse kõrge lisandväärtusega produktideks, näiteks süsiniknanomaterjalideks, võimaldades nii asendada suure CO<sub>2</sub> jalajäljega analoogsed materjalid [4], [8].

Käesolevas lõputöös teostati CO<sub>2</sub> elektrolüüs läbi kahe erineva elektrolüüdi segu, varieerides sünteesi temperatuuri. Süsinikmaterjalid dopeeriti lämmastikuga ning



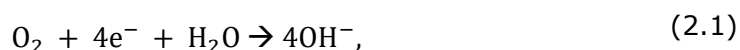
seejärel uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist katalüsaatoritega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel pöörleva ketaselektroodi meetodil (RDE). Analüüsimaks materjalide struktuuri ja koostist viidi läbi pulber-röntgendifraktsioon (PXRD), skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) ning N<sub>2</sub> adsorptsioon/desorptsioon analüüs.

## 2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

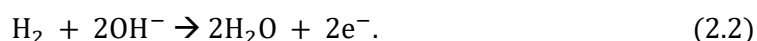
### 2.1 Kütuseelement

Kütuseelemendid on keskkonnasõbralikud energiaallikad, kus keemiline energia muundatakse puhtalt elektrienergiaks. Peamiselt liigitatakse kütuseelemente vastavalt opereerimistemperatuurile ning elektrolüüdi tüübile, mis omakorda määrab kütuseelemendile sobiva kasutusvaldkonna. Temperatuuridel alla 120 °C kasutatakse põhiliselt prootonvahetusmembraaniga (PEMFC) ning anioonvahetusmembraaniga (AEMFC) kütuseelemente. Antud kütuseelementide madal töötemperatuur võimaldab neid kasutada sisepõlemismootorite asemel, mis on ühed peamised kasvahoonegaaside õhukupaiskajad. Lisaks puudub mõlema kütuseelemendi puhul vajadus korrosiivsete komponentide järele (mida kasutatakse teistes kütuseelementides) nagu sulanud karbonaatsoolad, hüdroksiidid ja fosforhape, vähendades nii kogu süsteemi degradeerumist [2], [9].

Peamised elemendid kütuseelemendis on katood, anood, elektroode ühendav vooluahel ja reagente eraldav membraan (joonis 2.1). Käesolevas töös toetutakse leeliselise anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendis toimuvatele protsessidele, kus katoodil toimub puhta hapniku või õhuhapniku redutseerumine (ORR) hüdroksiidioonideks



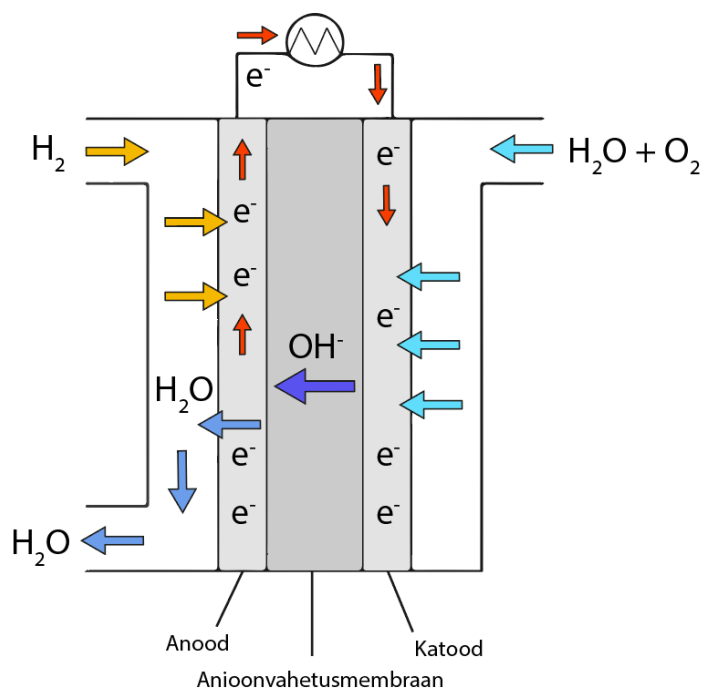
seejärel liiguvad tekkinud ioonid läbi polümeerse elektrolüüdi anoodile, kus toimub kütusena kasutatava vesiniku oksüdeerumine veeks



Protsessi tulemusena tekib elektronide vool mööda välist elektri ahelat anoodilt katoodile. Kokkuvõtlikult muundatakse toimuva reaktsiooni käigus vesinik ja hapnik elektriks, soojuseks ja veeks [10]. Kütuseelementide efektiivsus sõltub eelkõige hapniku redutseerumisreaktsioonist, kus hapniku molekul muundatakse nelja elektroni abil hüdroksiidanioonideks. ORR on kineetiliselt väga aeglane reaktsioon, sest O=O sideme dissotsiatsioonenergia on üpriski kõrge ning sellest tulenevalt on kaksikside hapniku molekulis väga stabiilne. Hetkel on kõige sobivam ORR katalüsaator plaatinal või plaatina sulamitel põhinev [11].

Tööpõhimõttelt on AEMFC ja PEMFC sarnased, nende kahe peamine erinevus seisneb tahkes membraanis, mis AEMFC-s juhib hüdroksiidioone ja PEMFC-s prootoneid, mistõttu on ka keskkond PEMFC puhul elektroodidel happeline ning AEMFC puhul aluseline. Aluselises keskkonnas on hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetika katoodil

kiirem ning sellega seoses saab kasutada väärismetallivabu katalüsaatoreid. Lisaks ei ole aluseline keskkond nii korrosiivne, vähendades nii kogu süsteemi degradeerumist ja võimaldades odavamate materjalide kasutust [10], [11].



Joonis 2.1 Leeliselise anioonvahetusmembraaniga kütuseelement [10]

## 2.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine on keeruline mitmeelektroniline protsess, mis sõltuvalt keskkonnast, elektroodimaterjalist ja katalüsaatorist võib kulgeda erinevaid teid pidi. Enamasti eelistatakse neljaelektronilist redutseerumisteed, mille käigus aluselises keskkonnas tekivad hüdroksiidioonid (võrrand 2.3). Teiseks variandiks on kaheelektroniline redutseerumine ehk peroksiidi reaktsioonitee (võrrand 2.4), millele järgneb täiendav redutseerumine hüdroksiidioonideks (võrrand 2.5) või disproportsioneerumine (võrrand 2.6) [12]. Standardpotentsiaali väärtused ( $E_0$ ) on toodud standardvesinikelektroodi (ingl *standard hydrogen electrode*, SHE) suhtes.



Neljaelektroniline redutseerumine on aeglane reaktsioon kuna hapnik-hapnik sideme dissotsiatsioonienergia hapnikumolekulis on üpriski kõrge. Antud reaktsioon saab seega toimuda ainult aktiivsetel katalüsaatoritel nagu plaatina. Vesinikperoksiidi dissotsiatsioonienergia on aga märgatavalt madalam, mistõttu enamikel elektrodmaterjalidel toimub kaheelektroniline ORR. Kütuseelementides eelistatakse aga neljaelektronilist redutseerumist, sest vesinikperoksiidi anioonid võivad põhjustada kütuseelemendi komponentide degradeerumist, vähendades märgatavalt kütuseelemendi eluiga [11], [12].

## 2.3 Süsinikdioksiid

Süsinikdioksiid ( $\text{CO}_2$ ) on lõhnatu ja värvitu kasvuhoonegaas, mis tekib peamiselt fossiilsete kütuste põletamisel. Antropogeense  $\text{CO}_2$  emissiooni pidev kasvamine on globaalselt väga suur probleem ning selle vähendamise suunas astutakse pidevalt suuri samme, näiteks Pariisi kliimakokkulepe ja erinevate tehnoloogiate väljatöötamine  $\text{CO}_2$  salvestuseks, utiliseerimiseks ja hoiustamiseks. Kuna  $\text{CO}_2$  on väga hea süsiniku- ja hapnikuallikas, siis  $\text{CO}_2$  muundamise käigus on võimalik toota kõrge lisandväärtusegaprodukte nagu metaan, metaanhape, metanool ja süsinikmaterjalid. Peamised tehnoloogiad  $\text{CO}_2$  väärimiseks on elektrokeemiline, termokeemiline ja fotokeemiline muundamine [13], [14].

## 2.4 Süsiniknanomaterjalid kütuseelemendis

Süsinik on üks mitmekülgsemaid elemente perioodilisustabelis, moodustades mitmeid allotroope tänu orbitaalide võimele hübridiseerida  $sp$ ,  $sp^2$  ja  $sp^3$  konfiguratsioone. Mitmetest vormidest on tuntuimad kolm looduslikult esinevat allotroopi grafiit, teemant ja amorfne süsinik ning lisaks sünteetiliselt toodetud süsiniknanomaterjalid, milleks on fullereenid, süsiniknanotorud (CNT) ja grafeen. Antud töös viidates sõnale süsinikmaterjal mõeldakse kooslust erinevatest vormidest, mitte lihtsalt üht kindlat süsiniku vormi [15].

Viimasel kümnendil on süsiniknanomaterjalid aina rohkem tähelepanu köitnud oma madala hinna, hea juhtivuse ja suure eripinnaga, sobides hästi plaatina asemel kütuseelemendi katalüsaatoriks või katalüsaatoritoeks. Katalüsaatormaterjaliks on

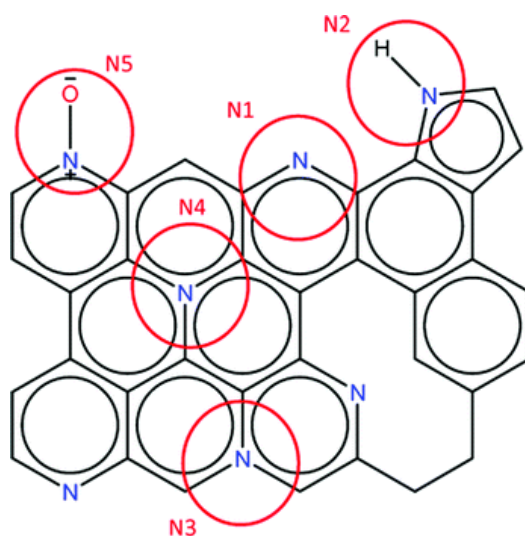
uuritud erinevaid süsiniku vorme: pürolüütiline grafiit, kõrgelt orienteeritud pürolüütiline grafiit, klaassüsinik [16], süsiniknanotorud [17] ja grafeen [18]. Erinevatel süsiniku vormidel on erinevad füüsikalised ja keemilised omadused ning katalüsaatoriks sobivuse juures on oluline, et materjalil oleks suur eripind ( $400\text{-}1000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), elektriline juhtivus, poorsus (mikro- ja mesopoorid) ning keemiline stabiilsus. Porne struktuur aitab kaasa massiülekandele, suur eripind on vajalik rohkemate aktiivtsentrite tekkimiseks, keemiline stabiilsus on vajalik korrosiivsete tingimuste talumiseks ning kõrge elektrijuhtivus aitab kaasa elektronide transpordile, mis on vajalik hapniku redutseerumiseks [15].

Süsiniknanomaterjalidel on küll suur eripind ja hea juhtivus, kuid aluselises keskkonnas katalüüsivad nad peamiselt vaid kaheelektronilist hapniku redutseerumist, mistõttu kütuseelemendi seisukohalt on nad katalüsaatoriks kehvad. Lihtne ja efektiivne viis parandamiseks süsiniknanomaterjalide aktiivsust ORR suhtes on materjalide dopeerimine heteroatomitega. Dopeeritud süsinikmaterjal on atraktiivne madala hinna, hea vastupidavusega kütuse ebapuhtuste suhtes, pikaajalise stabiilsuse, hea elektrokatalüütilise aktiivsuse ORR-i suhtes ning keskkonnasõbralikkuse tõttu. Peamiselt on uuritud N, P, S ja B-ga dopeerimist, sest antud elementide aatomite raadius on sarnane süsiniku aatomiga. Nendest neljast on kõige rohkem uuritud lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjale [19], [20].

## 2.5 Lämmastikuga dopeeritud süsiniknanomaterjalid

Lämmastikuga dopeeritud süsiniknanomaterjalid on üheks potentsiaalseks alternatiiviks kallitele plaatinal põhinevatele katalüsaatoritele kütuseelemendis, olles kõrge elektrokatalüütilise aktiivsusega ja vastupidav nii leeliselises kui happelises keskkonnas. Lämmastiku aatomi raadius ( $0,74\text{ \AA}$ ) on lähedane süsiniku aatomi raadiusele ( $0,77\text{ \AA}$ ), samas kui lämmastiku elektronegatiivsus ( $3,04$ ) on kõrgem kui süsinikul ( $2,55$ ) [19]. Kuna lämmastiku aatomi valentskihis on üks elektron rohkem, siis lämmastiku dopeerimine süsinikvõresse võimaldab modifitseerida elektrontihedust süsiniku aatomitel. Lämmastikuga dopeerimise efekt süsinikmaterjali elektrokatalüütilisele aktiivsusele sõltub suuresti dopandi asetusest süsinikvõres. Eristatakse nelja erinevat lämmastikuvormi, mis on märgitud joonisel 2.2: püridiinne (N1), pürroolne (N2), grafiitne (N3, N4) ja püridiinne lämmastikoksiid (N5). Püridiinne lämmastik on seotud kahe süsiniku aatomiga, asudes kuueliikmelises süsiniktsükliis, pürroolne lämmastik asub viieliikmelises, grafiitne lämmastik kuueliikmelises süsiniktsükliis, olles seotud

kolme süsinikuaatomiga ning püridiinne lämmastikoksiid on sarnaselt püridiinsega kuueliikmelises süsiniktsükliis kuid lämmastiku aatom on omakorda seotud veel hapnikuaatomiga [20]–[22].



Joonis 2.2 Erinevad lämmastikuvormid süsinikvõres [22]

Vaatamata sellele, et lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjale on viimasel kümnendil aktiivselt uuritud ei olda veel täpselt kindlad, milline lämmastikuvorm ning asetus võres mõjutab kõige rohkem aktiivsust ORR suhtes, sest puudub viis sünteesida selektiivselt dopeeritud materjale. Arvatakse, et püridiinse lämmastiku olemasolu süsinikmaterjalis on üks peamisi ORR aktiivsuse tõstjaid. Püridiinne lämmastik on võimeline annetama p-elektroni aromaatsesse  $\pi$ -elektronsüsteemi süsinikvõres, destabiliseerides nii süsiniku aatomeid oma kõrval, mis omakorda hõlpsustab hapniku adsorbeerumist. Samas on tõestatud, et ka grafiitne lämmastik, mis on tuntud oma kõrge elektronegatiivsuse poolest võrreldes süsinikuga, soodustab hapniku kemisorptsiooni naabersüsinikul ning tõstab sellega ORR aktiivsust N-dopeeritud süsinikmaterjalidel [23]–[25].

## 2.6 CO<sub>2</sub> elektrokeemiline lõhustamine

Kolm peamist viisi CO<sub>2</sub> elektrokeemiliseks lõhustamiseks on elektrokeemiline redutseerumine vesilahuses, toatemperatuursetes ioonsetes vedelikes ja sulasoolades. Vesilahuses toimuva elektrokeemilise lõhustamise miinuseks on CO<sub>2</sub> madal lahustuvus vees, konkureeriv vesiniku evolutsiooni reaktsioon, keerukate katalüsaatorite vajadus ja nende ebastabiilsus. Toatemperatuursetes ioonsetes vedelikes, millel on küll lai elektrokeemiline vahemik ja kõrge CO<sub>2</sub> absorptsiooni võime on väga kallid ja toksilised,

mis hetkel ongi peamiselt takistanud nende võimalikku kasutuselevõttu suuremas mastaabis [26].

Võrdlusena vesilahustele ja ioonsetele vedelikele on CO<sub>2</sub> elektrokeemiline redutseerumine sulasoolasegus eelistatum variant. Sulasooladest on kõige enam kasutatust leidnud karbonaat- ja halogeensoolad. Peamisteks kasuteguriteks sulasoolade puhul on madal hind ja toksilisus ning kõrge ioonjuhtivus. Lisaks on sulasooladel lai elektrokeemiline vahemik, mis tähendab, et CO<sub>2</sub> elektroredutseerumisel on vähe kõrvalreaktsioone ning sulasoolad on stabiilsed laias temperatuurivahemikus. Võrreldes vesilahustega ei toimu (hüdrosiidivabas) sulasoolas vesiniku evolutsiooni reaktsiooni, mis tõstab CO<sub>2</sub> muundamise efektiivsust. Oluliseks teguriks on ka see, et ei ole vajadust kallite katalüsaatorite järele, mis aitab kogu protsessi hinda alla tuua [26].

CO<sub>2</sub> elektrokeemilise konversiooni käigus lõhustatakse läbi karbonaatsoolade segu juhitud CO<sub>2</sub> tahkeks süsinikuks ja gaasiliseks hapnikuks (joonis 2.3). Lõhustamine sulasoolasegus algab CO<sub>2</sub> absorptsiooni reaktsiooniga



millele järgneb süsiniku ladestumine katoodil



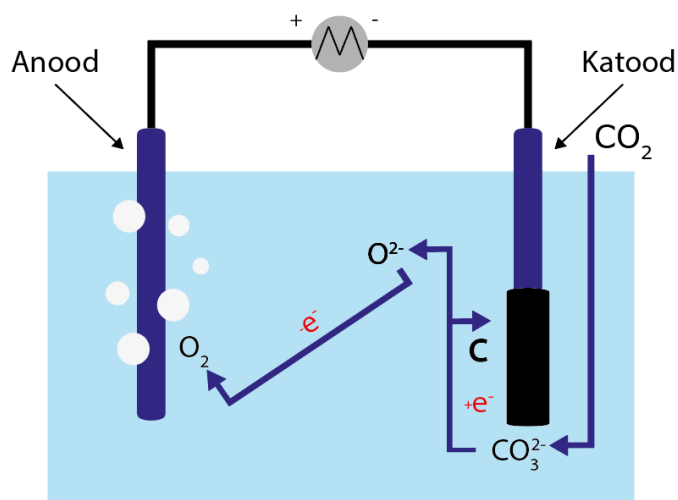
ja hapniku evolutsioon anoodil



Kuna sool on tasakaalus ümbritseva keskkonnaga, seob ta sealt CO<sub>2</sub> (võrrand 2.7) ning sool regenereeritakse, seega on võrrandeid 2.7, 2.8 ja 2.9 kombineerides võimalik kirjutada üldreaktsioon:



Järelikult süsinikku on võimalik toota õhust leiduva CO<sub>2</sub>-ga või lastes CO<sub>2</sub> gaasivoolu läbi või üle elektrolüüdi. Sünteesi tulemusena muundatakse CO<sub>2</sub> gaasiliseks hapnikuks ja tahkeks süsinikuks. Varasemate katsetega on saadud süsinikmaterjale erinevate morfoloogiatega nagu sfääriline süsinik [27], CNT [28], süsinikkiud [29] ja grafeen [30]. Üldjuhul on aga saadav süsinikmaterjal segu grafiitsest ja amorfsest süsinikust. Saadava süsinikmaterjali struktuuri ja morfoloogiat on võimalik kontrollida muutes elektrolüüsi tingimusi nagu elektrolüüt, rakendatav voolutihedus/pinge ja sünteesi temperatuur [8], [31].



Joonis 2.3 CO<sub>2</sub> elektrokeemiline lõhustamine [8]

### 2.6.1 LiOH lisandiga elektrolüüt

Üheks negatiivseks pooleks elektrolüüdina sulasoolade segu kasutamisel on kõrge opereerimistemperatuur, sest vajalik on soola sulamistemperatuuri saavutamine, mis võib küündida 700 °C-st 900 °C-ni. Lisaks pole elektrolüüt nii kõrgetel temperatuuridel pikas perspektiivis stabiilne ning seoses kõrgete opereerimistemperatuuridega võib protsess olla ohtlik. Ühekomponentsete leelismetallide karbonaatsooladel on üpriski kõrged sulamistemperatuurid (tabel 2.1). Eesmärgiks oleks aga leida võimalikult madala sulamistemperatuuriga sulasoolade segu, hoides nii energiat kokku ning vähendades korrosiooni teket sünteesi reaktoril ja elektroodidel. Üks lihtne viis sulamistemperatuuri vähendamiseks on mitmekomponentse soolasegude valmistamine ja sobiva eutektilise segu leidmine. Madalaima sulamistemperatuuriga (396 °C) karbonaatsoolade segu on Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, kus massiprotsentide suhe on 32,1 – 34,5 – 33,4 massi%. Sulamistemperatuuri on veel omakorda võimalik alandada lisades soolasegule LiOH [26], [32].

Tabel 2.1 Soolade ja soolasegude sulamistemperatuurid [26]

Sool	Sulamistemperatuur, °C
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	724°C
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	851°C
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	891°C
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	500°C
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	481°C
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	710°C
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	396°C
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 0,1 LiOH	390°C



## 2.6.2 NiO lisandiga elektrolüüt

Ni-põhinevaid materjale on laialdaselt uuritud elektrokeemilistes rakendustes, olles potentsiaalseks asenduseks Pt katalüsaatoritele oma keemilise stabiilsuse ja kõrge elektrokatalüütilise aktiivsuse poolest nii hapniku reduktsiooni (ORR), hapniku evolutsiooni (OER) kui vesiniku evolutsiooni reaktsiooni (HER) suhtes [33]. Viimased kaks on vastavalt elektrolüüseri anoodil ja katoodil toimuvad reaktsioonid, mis sarnaselt kütuselemendi katoodil toimuvale ORR-le vajavad efektiivseid katalüsaatoreid [6].

Erinevatest Ni-põhinevatest materjalideks on Ni/NiO heterostruktuur atraktiivne oma madala hinna ja kõrge elektrokatalüütilise aktiivsuse poolest, mille põhjuseks arvatakse olevat Ni- ja NiO-vaheline sünergism [33], [34]. Ni/NiO nanoosakeste kapseldamine süsinikstruktuuri aitab neid kaitsta akumulatsioonide, korrosiooni ja katalüsaatorikihist eemaldumise eest, parandades nii materjali stabiilsust [35]. Lisaks on leitud, et Ni<sup>+</sup> olemasolu elektrolüüdi segus aitab tõsta saadava süsinikmaterjali grafiitsust, soodustades nii süsiniknanotorude (CNT) moodustumist, mis on tuntud oma kõrge keemilise stabiilsuse, juhtivuse ning suure eripinna poolest [36], [37].

## 2.7 Pöörleva ketaselektroodi meetod

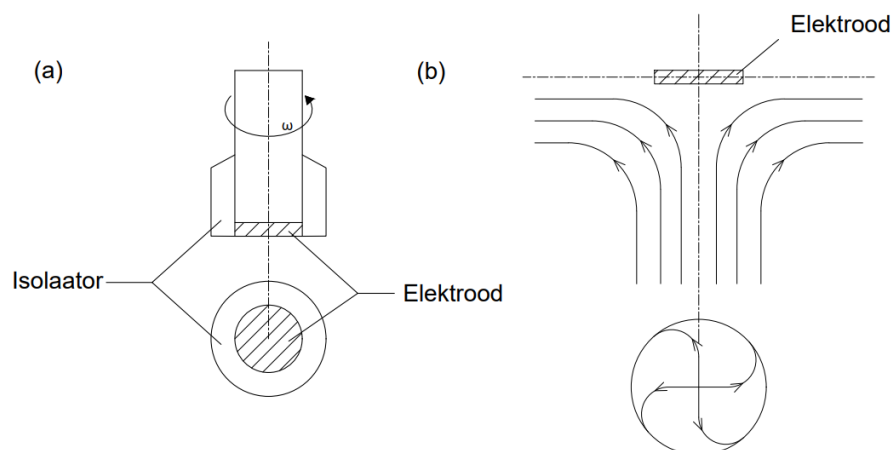
ORR kineetika uurimiseks on üheks kasutatavaimaks viisiks pöörleva ketaselektroodi (ingl *rotating disc electrode*, RDE) meetod, mis võimaldab kontrollida massitransporti elektroodi pinnale. Joonisel 2.4a on kujutatud pöörlev ketaselektrood, mis koosneb elektroodist ning seda ümbritsevast silindrikujulisest isolaatormaterjalist [38]. Mõõtmise ajal pöörleb elektrood ümber oma telje kontrollitud pöörlemiskiirusel ( $\omega$ ), tõmmates pidevalt ümbritsevat lahust oma pinnale, mis seal omakorda tsentrifugaaljõu mõjul radiaalselt elektroodipinnale laiali paisatakse (joonis 2.4b). Pöörlemise ajal on elektrood lahusele ühtlaselt ligipääsetav ning lahuse voog kogu elektroodi pinnale on ühtlane. Elektroodi pinnalähedases kihis, mida kutsutakse difusioonikihiks, liigub lahus koos elektroodiga ning seal on määratud massitranspordi kiirus vaid difusiooniga. Difusioonikihi paksus on määratud elektroodi pöörlemiskiirusega:

$$\delta_D = 1,61 \cdot D^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2}, \quad (2.10)$$

- kus  $\delta_D$  - difusioonikihi paksus  
 $D$  - aine difusioonikoefitsent,  
 $\nu$  - lahuse kinemaatiline viskoossus,

$\omega$  - ketta pöörlemiskiirus,  $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Suurema pöörlemiskiirusega on difusioonikihi paksus väiksem, sellisel juhul on elektroodi pinnal tekkivale voolule difusiooni mõju väiksem, massiülekanne intensiivsem ning mida kiirem massiülekanne, seda suurem ka voolutihedus [38], [39].



Joonis 2.4 (a) Pöörleva ketaselektroodi lihtsustatud skeem, (b) elektrolüüdi vooluprofiil küljelt vaadatuna [38]

Juhul kui elektroodi pinnal olev reaktsioon on aga niivõrd kiire, et reagentid tarbitakse ära sisuliselt koheselt ning nende kontsentratsiooni elektroodi pinnal võib lugeda nulliks, siis tekkiv vool on täielikult difusiooniga limiteeritud ning väljendatav Levichi võrrandiga [38], [39]:

$$j_d = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot D_{O_2}^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot c_{O_2}^b, \quad (2.11)$$

- kus
- $j_d$  - piiriline difusioonivoolu tihedus,  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,
  - $n$  - üleminevate elektronide arv  $\text{O}_2$  molekuli kohta,
  - $F$  - Faraday konstant ( $96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),
  - $D_{O_2}$  - hapniku difusioonikonstant ( $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [40],
  - $c_{O_2}^b$  - hapniku kontsentratsioon lahuses ( $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) [40].

Kuna kindla lahuse ja kontrollitud tingimuste puhul on ainus muutuja pöörlemiskiirus, siis saab võrrandi avaldada kujul:

$$j_d = B \cdot \omega^{1/2}. \quad (2.11)$$

Kui aga elektroodi pinnal tekkiv massiülekanne on aeglasem kui reagentide difusioon, siis voolutihedus on kineetiliselt limiteeritud ning elektroodi pöörlemiskiirusest ei sõltu. Kineetiliselt limiteeritud voolutihedus avaldub järgmiselt [39]:

$$j_k = n \cdot F \cdot k \cdot c_{O_2}^b, \quad (2.12)$$

- kus  $j_k$  - kineetiline voolutihedus,  $A \cdot cm^{-2}$ ,  
 $k$  - hapniku elektrokeemilise redutseerumise kiiruskonstant.

Üldjuhul on elektrodiprotsessid limiteeritud nii difusiooni kui kineetika poolt ning seda väljendab Koutecky-Levichi võrrand [38]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{n \cdot F \cdot k \cdot c_{O_2}^b} + \frac{1}{B \cdot \omega^{1/2}}, \quad (2.13)$$

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

Koutecky-Levichi sõltuvusgraafik  $j^{-1}$  vs  $\omega^{-1/2}$  annab sirge tõusuga  $B^{-1}$ , millest on võimalik arvutada ühe hapniku molekuli kohta üleminevate elektronide arv  $n$ .

## 3. EKSPERIMENTAALNE OSA

### 3.1 CO<sub>2</sub> elektrokeemiline lõhustamine

Süsiniknanomaterjali sünteesimine toimus alumiiniumoksiidist tiiglis, mis omakorda asetatati silindrikujulisse roostevabaterasest reaktorisse. Elektrolüüdina kasutati kaht erinevat soolasegu. Esimesel juhul täideti tiigel eutektilise soolaseguga, milleks oli Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99%, Lach-Ner) moolvahekorras 1,427:0,359:0,214, millele lisati veel 0,1 mooli LiOH iga mooli eutektilise soolasegu kohta. Teisel juhul täideti tiigel soolaseguga, milleks oli Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> moolvahekorras 0,62:0,38 ning millele lisati 10 massi% NiO (99%, Reahim). LiOH lisandiga soolasegu puhul viidi süntees läbi neljal erineval temperatuuril 450 °C, 500 °C, 550 °C ja 650 °C, et oleks võimalik analüüsida temperatuuri mõju süsiniknanomaterjali omadustele. NiO lisandiga soolasegu puhul viidi süntees läbi temperatuuril 540 °C.

Pärast soolasegu sulatamist ja kuumutamist soovitud temperatuurile sisestati elektrodid. Mõlema elektrolüüdi segu korral kasutati katoodina terast (DC01) ning anoodina LiOH lisandi puhul messingut ning NiO puhul grafiit anoodi. Läbi soolasegu juhitati CO<sub>2</sub> (99,999%, Elme Messer) gaasivoolu 20 SCCM. Elektrolüüs viidi läbi rakendatavat voolu ja potentsiaali kontrollides Twintex vooluallikaga. Elektrodidele rakendati LiOH lisandiga (98%, Lach-Ner) soolasegu korral 1 A suurune vool ning NiO lisandiga soolasegu korral 4 V suurune potentsiaal, pärast mida hakkas toimuma CO<sub>2</sub> lõhustamine tahkeks süsinikuks ja gaasiliseks hapnikuks. Soolasegu koostis ja rakendatav vool LiOH juuresolekul valiti kirjanduse andmete põhjal, kus antud tingimustel saadi produktiks süsiniknanomaterjali [32]. Sünteesi tingimused NiO juuresolekul valiti eesmärgiga saada suure eripinna ja poorsusega materjal.

Sünteesi kestvuseks oli kõikidel juhtudel 1 h, misjärel elektrodid tõsteti soolasegust välja ning lasti õhu käes maha jahtuda. Seejärel katood puhastati 5 M HCl (37%, Lach-Ner) lahuses, saadud suspensiooni vaakumfilteriti 0,2 µm poorisuurusega PTFE (polütetrafluoroetüleen) filtril (Agilent Technologies) ning pesti Milli-Q veega kuni saavutati neutraalne pH. Saadud materjal kuivatati ahjus 75 °C juures ning seejärel kaaluti (Kern & Sohn).

## 3.2 Süsiniknanomaterjali lämmastikuga dopeerimine

Süsiniknanomaterjali lämmastikuga dopeerimiseks kaaluti esmalt 100 mg materjali. Lämmastikuallikana lisati materjalile DCDA (99%, Sigma-Aldrich), mida oli massi järgi materjalist 20 korda rohkem ning dispergeeriva reagentina lisati PVP (Sigma-Aldrich), mida oli massi järgi 10 korda vähem. Segule lisati etanooli ning asetati 2 h ultrahelivanni (Bandelin). Seejärel segu kuivatati ahjus 75 °C juures. Kuivanud materjal asetati kvartslaevukesse ning pürolüüsi toruahjus 800 °C juures 1 h argoonivoolus (99,999%, Elme Messer). Pürolüüsi lõppedes jahutati ahi toatemperatuurile ning koguti laevukesest produkt kokku.

## 3.3 Süsiniknanomaterjali puhastamine

Peale sünteesi võivad katalüsaatormaterjalid sisaldada märkimisväärses koguses jääkmetalli, mis ei ole kaetud süsinikkihiga ning seetõttu võivad lahustuda ORR või HER ajal, langetades märgatavalt katalüsaatori aktiivsust. Eemaldamiseks nikkeloksiidi osakesed, mis ei ole kaetud grafiitse süsiniku kihiga, teostati happetöötlus läbi NiO lisandiga elektrolüüdi sünteesitud ning lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalile. Selleks kaaluti 100 mg materjali, millele lisati 50 ml 1:1 happesegu, mis sisaldas 0,5 M HNO<sub>3</sub> (65%, Fluka) ja 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%, Lach-Ner). Segu töödeldi magnetsegajal 50 °C juures 8 tundi. Peale töötlust vaakumfiltreeriti materjal ning pesti Milli-Q veega, millele järgnes pürolüüs 1 h 800 °C juures.

## 3.4 Pöörleva ketaselektroodi meetod

Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmiseks viidi läbi pöörleva ketaselektroodi meetod seitsmel erineval pöörlemiskiirusel: 3600, 2400, 1900, 1600, 1200, 800, 400 p·min<sup>-1</sup>. Kasutatav pöörleva ketta seade oli OrigaTrod (OrigaLys ElectroChem SAS) ning potentsiaali rakendati kasutades Gamry potentiostaati 1010E (Gamry Instruments). Polariseerimiskõverad mõõdeti vahemikus 0 kuni -1,2 V vs SCE. Lineaarlaotusega voltamperogrammid mõõdeti potentsiaalilaotusega 1,67 mV·s<sup>-1</sup>, salvestades punkte vahemikuga 25 mV, mis annab punktide vahemikuks ligikaudu 15 sekundit.

Mõõtmiseks kaaluti esmalt 2 mg dopeeritud materjali, millele lisati 997 ml etanooli ja 3 µl 2 m% aQAPS-S<sub>14</sub> ionomeeri lahust (Hephas Energy). Suspensioon asetati seejärel 30 sekundiks ultraheli sondi alla (sonotroodi maksimaalne võimsus 200 W, läbimõõt 5 mm, Hielscher) ja vähemalt 30 minutiks ultrahelivanni (maksimaalne võimsus 320 W, Bandelin). 20 µl katalüsaatormaterjali suspensiooni pipeteeriti seejärel ühtlase kihina 4 µl segmentidena klaassüsinikelektroodidele (Goodfellow Cambridge Ltd.). Lõplik katalüsaatorikogus elektroodi pinnal oli seega 0,2 mg·cm<sup>-2</sup>. Elektroodid poleeriti eelnevalt 1 µm ja 0,3 µm osakeste läbimõõduga alumiiniumoksiidi pulbriga (Buehler), peale mida töödeldi elektroode ultrahelivannis 5 min isopropanoolis ja 5 min Milli-Q vees. Elektroodide töötlemise eesmärgiks oli tagada äärmiselt puhas ning ühtlane pind, et saada usaldusväärsed mõõtmistulemused.

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi toatemperatuuril (23 ± 1 °C) viiekaelalises mõõterakus ning elektrolüüdina kasutati 0,1 M KOH (85%, VWR) lahust. Mõõtmiseks rikastati lahus eelnevalt hapnikuga (99,99%, Elme Messer) ning mõõtmise ajal gaasivool säilitati lahuse kohal. Võrdluselektroodina kasutati kalomelelektroodi (SCE, SI Analytics), mis oli töölahusest eraldatud Luggini kapillaariga ning abielektroodina grafiitpulka, mis oli eraldatud klaasfiltriga. Võrdluselektroodil on konstantne ja nõrkadest vooludest mittesõltuv potentsiaal, mistõttu saab seda kasutada võrdluspunktina teiste elektroodide potentsiaale mõõtes. Abielektroodina kasutatakse hea elektrijuhtivusega ja keemiliselt inertseid materjale, mille roll on juhtida vajalik vooluhulk läbi tööelektroodi [41].

Lisaks mõõdeti NiO lisandiga sünteesitud materjalide aktiivsust ka vesiniku evolutsiooni reaktsiooni suhtes (HER). Antud polarisatsioonikõverad mõõdeti vahemikus 0 kuni -1,6 V vs SCE, potentsiaalilaotusega 1,667 mV·s<sup>-1</sup>. Mõõtmised teostati eelnevalt lämmastikuga rikastatud 0,1 M KOH lahuses.

### **3.5 Materjalide füüsikaline karakteriseerimine**

Süsiniknanomaterjalide struktuuri ja kristallilisuse analüüsimiseks viidi läbi pulber-röntgendifraktsioonanalüüs (PXRD) Malven PANalytical Xpert<sup>3</sup> süsteemil, kasutades Cu Kα kiirgust (45 kV, 40 mA, λ = 0,154 nm), difraktsiooninurkade (2θ) vahemikus 5° kuni 90°. Tulemusi analüüsiti programmis HighScore Plus.

Pinnamorfoloogia uurimiseks viidi läbi skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) analüüs TalTechis päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris vanemteadur Valdek Mikliga koostöös. Analüüsil kasutati ZEISS FE-SEM Ultra 55 ja ZEISS Crossbeam 540 skaneeriv elektronmikroskoopi.

Süsiniknanomaterjalide pinda iseloomustav sorptsiooni isothermide mõõtmine viidi läbi madaltemperatuurisel  $N_2$  adsorptsioon/desorptsioon analüüsil (KELVIN 1042 Sorptometer, Costech Microanalytical SC). Esmalt toimus materjalide degaseerimine  $200\text{ }^\circ\text{C}$  juures 22 h. Selleks kaaluti umbes 30 mg süsiniknanomaterjali kolbidesse ning registreeriti kaal. Kolvid kinnitati degaseerimise jaamadesse ning käivitati programm. Peale degaseerimist kaaluti materjalid uuesti ja fikseeriti täpne materjali kaal. Seejärel kinnitati kolvid koos lisatud 9 mm klaaspulkadega analüüsi jaamadesse, dewari kolb koos vedela  $N_2$ -ga asetati süsteemi alusele ning käivitati programm. Analüüsi käigus kasutati kandegaasina heeliumit (99,999%, Elme Messer) ja adsorptiivse gaasina  $N_2$  (99,999%, Elme Messer).  $N_2$  adsorptsiooni andmed koguti suhtelisel rõhul ( $P/P_0$ ) vahemikus 0,025 kuni 0,93, vedela lämmastiku temperatuuril  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Vastavalt Brunauer-Emmet-Teller (BET) teooriale arvutati materjalide eripind ( $S_{\text{BET}}$ ), kumulatiivne eripind ( $S_{\text{DFT}}$ ), pooride ruumala ( $V_{\text{tot(DFT)}}$ ) ja mikropooride ruumala ( $V_{\mu}$ ). Poorijaotused arvutati programmis SAIEUS, kasutades mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooriat 2D-NLDFT.

## 4. TULEMUSED JA ARUTELU

Edaspidi nimetatakse sünteesitud materjale järgnevalt:

- 1-C - 450 °C juures läbi LiOH lisandiga elektrolüüdi sünteesitud materjal, lämmastikuga dopeeritud;
- 2-C - 500 °C juures läbi LiOH lisandiga elektrolüüdi sünteesitud materjal, lämmastikuga dopeeritud;
- 3-C - 550 °C juures läbi LiOH lisandiga elektrolüüdi sünteesitud materjal, lämmastikuga dopeeritud;
- 4-C - 650 °C juures läbi LiOH lisandiga elektrolüüdi sünteesitud materjal, lämmastikuga dopeeritud;
- 1-Ni - 540 °C juures läbi NiO lisandiga elektrolüüdi sünteesitud materjal;
- 2-NiN - lämmastikuga dopeeritud 1-Ni materjal;
- 3-NiNO<sub>x</sub> - happesegus töödeldud ja pürolüüsitud 2-NiN materjal.

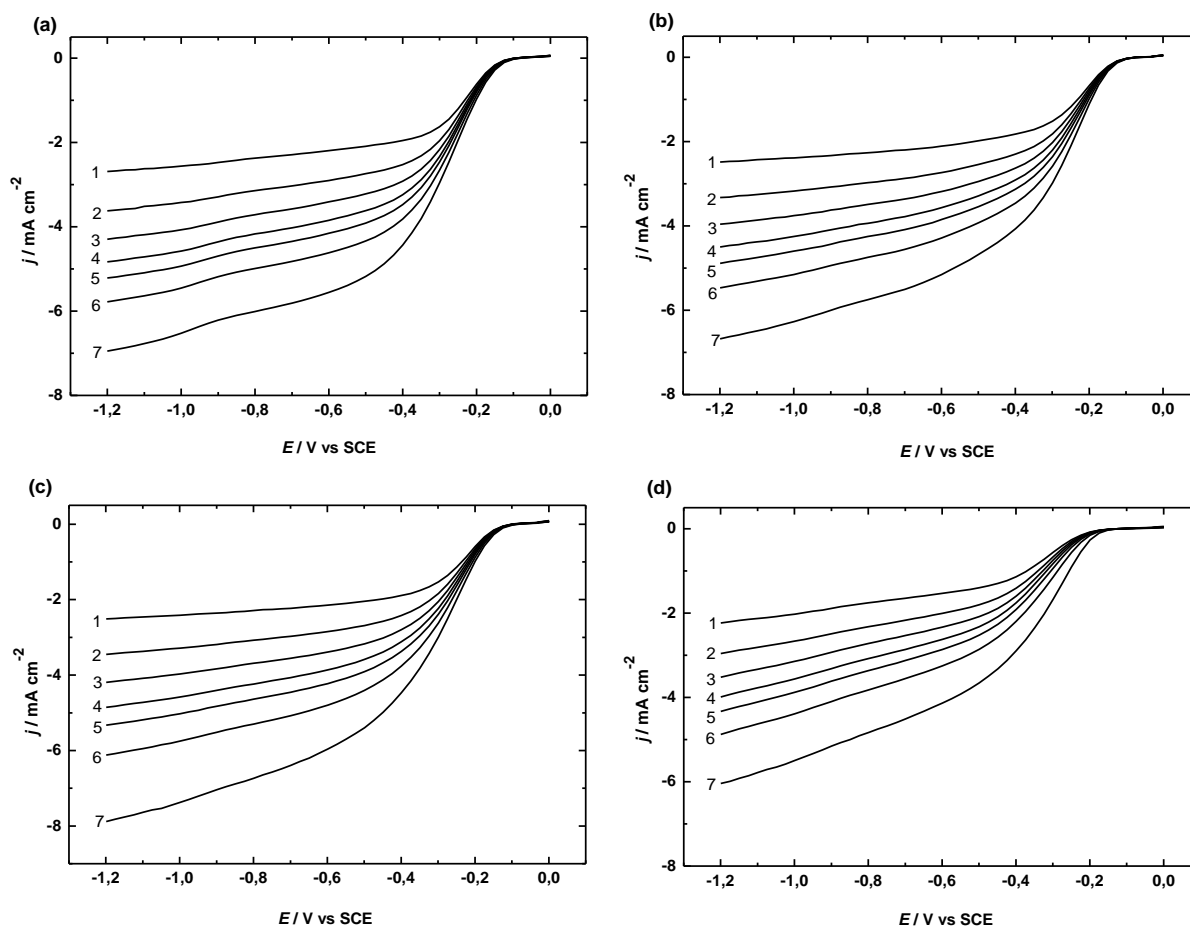
### 4.1 Elektrokeemilised mõõtmised

Süsiniknanomaterjalide elektrokatalüütiliste omaduste testimiseks viidi mõõtmised läbi 0,1 M KOH lahuses seitsmel erineval pöörlemiskiirusel. LiOH juuresolekul sünteesitud materjalide puhul viidi ORR analüüs läbi ainult dopeeritud materjalidega, sest varasemate katsete ja kirjanduse põhjal järeldati, et dopeerimata süsinikmaterjalid on madalama aktiivsusega hapniku elektrokatalüütilise redutseerumise suhtes.

#### 4.1.1 LiOH juuresolekul sünteesitud materjalid

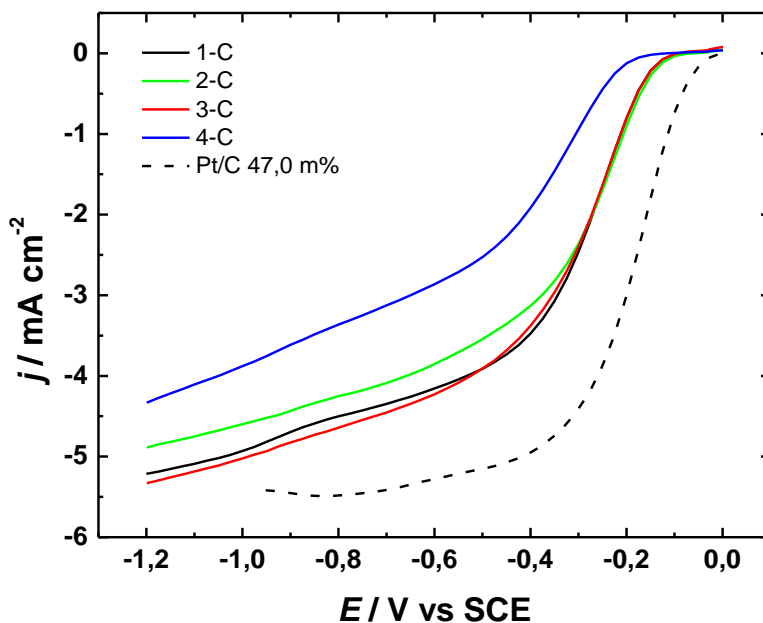
Joonisel 4.1 on toodud kõigi nelja läbi LiOH lisandiga elektrolüüdi sünteesitud ja lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide ORR polarisatsioonikõverad. Kõige suuremat aktiivsust hapniku redutseerumise suhtes näitas 500 °C sünteesitud materjal 2-C, mille hapniku redutseerumise lainealguspotsentsiaal on -99 mV vs SCE. Järgnevad materjalid 1-C ja 3-C, mille lainealguspotsentsiaalid on mõlemal -112 mV vs SCE. Kõige madalamat aktiivsust ORR suhtes näitas materjal 4-C lainealguspotsentsiaaliga -174 mV vs SCE.





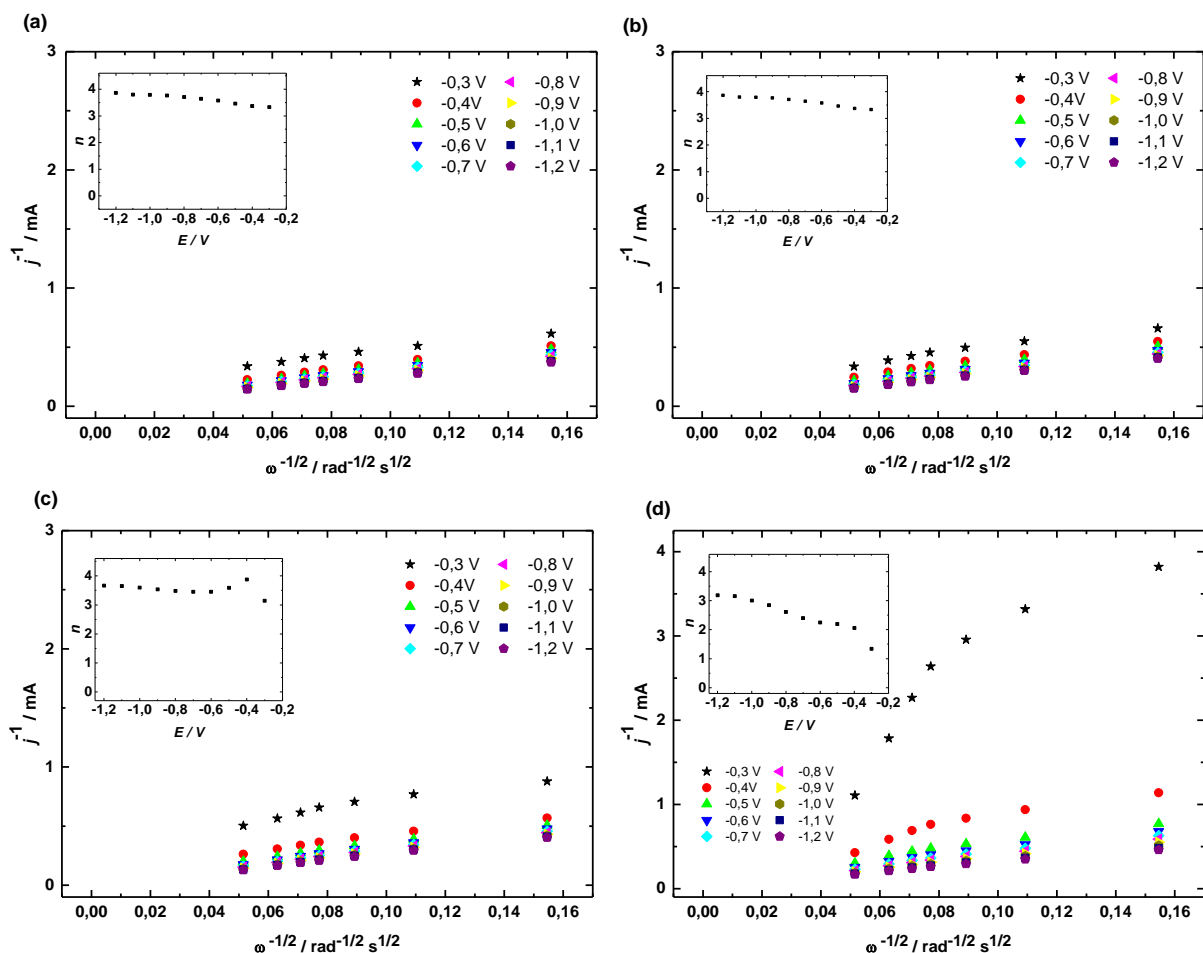
Joonis 4.1 Pöörleva ketaselektroodi meetodil mõõdetud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 1-C (a), 2-C (b), 3-C (c) ja 4-C (d) süsiniknanomaterjalidega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $v = 1,67 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\omega = (1) 400, (2) 800, (3) 1200, (4) 1600, (5) 1900, (6) 2400, (7) 3600 \text{ p}\cdot\text{min}^{-1}$

Joonisel 4.2 on toodud kõigi nelja materjali polarisatsioonikõverate võrdlus pöörlemiskiirusel  $1900 \text{ p}\cdot\text{min}^{-1}$ . Otsest seost sünteesi temperatuuri ja hapniku redutseerumise aktiivsuse suhtes ei täheldata. Asjaolu, et  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  sünteesitud materjal on aga konkureeriva aktiivsusega on ainult positiivne, sest suuremas mastaabis on süsiniknanomaterjali sünteesimine madalamal temperatuuril kuluefektiivsem. Võrdlusena on joonisele 4.2 lisatud ka kommertsiaalse Pt/C 47,0 massi% (Tanaka) katalüsaatormaterjali ORR polarisatsioonikõver. Plaatinal põhineval katalüsaatormaterjalil on võrreldes teiste materjalidega palju positiivsem lainedpotentsiaal  $-48 \text{ mV vs SCE}$ . Vaatamata sünteesitud materjalide negatiivsemale aktiivsusele ORR suhtes on nende tulemused siiski paljulubavad.



Joonis 4.2 Pöörleva ketaselektroodi meetodil mõõdetud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 1-C, 2-C, 3-C, 4-C ja 47,0 massi% Pt/C katalüsaatoriga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $v = 1,67 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\omega = 1900 \text{ p}\cdot\text{min}^{-1}$

Joonisel 4.3 toodud Koutecky-Levichi (K-L) sõltuvusgraafikud on arvutatud võrrandi 2.13 ja joonise 4.2 polarisatsioonikõverate andmete põhjal. K-L graafikute ekstrapoleerimisel saadav telglõik on materjalide 1-C, 2-C ja 3-C puhul nullilähedane, mis tähendab, et katalüsaatormaterjalide pinnal toimuv ORR on difusiooni poolt limiteeritud. Materjali 4-C puhul lõikub telglõik aga nullist kõrgemal, ehk ORR on nii kineetika kui difusiooni poolt limiteeritud. Sisemised graafikud joonisel 4.3 näitavad hapniku molekuli kohta üleminevate elektronide arvu  $n$  sõltuvust potentsiaalidest. Materjalide 1-C, 2-C ja 3-C puhul jääb  $n$  väärtus nelja ja kolme vahemikku, mis tähendab, et kõigil materjalidel tekib mingis koguses peroksiidi ja osaliselt toimub ka neljalelektroniline reaktsioonitee. Antud materjalid näitavad seega häid elektrokatalüütilisi omadusi hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel. Materjali 4-C puhul toimub positiivsematel potentsiaalidel hapniku redutseerumine vesinikperoksiidiks, mida negatiivsemaks läheb potentsiaal, seda enam hakkab aga aktiivsus kasvama ning mõõtmise lõpus, potentsiaalil  $-1,2 \text{ V}$ , toimub juba potentsiaalselt ka neljalelektroniline reaktsioonitee.



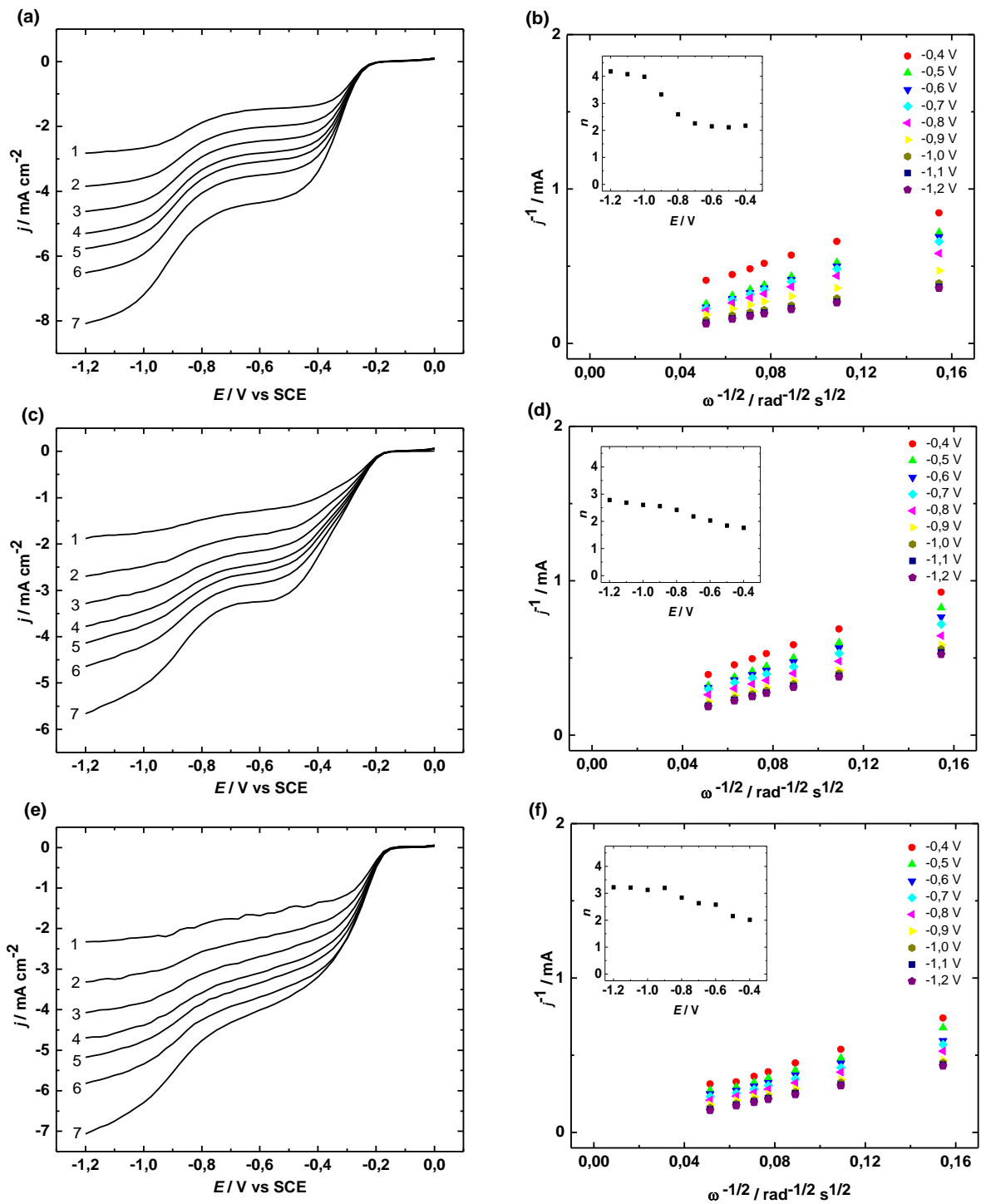
Joonis 4.3 Koutecky-Levichi sõltuvused 0,1 M KOH lahuses 1-C (a), 2-C (b), 3-C (c) ja 4-C (d) süsinikanomaterjalide puhul. Sisemisel joonisel on toodud üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalist

#### 4.1.2 NiO juuresolekul sünteesitud materjalid

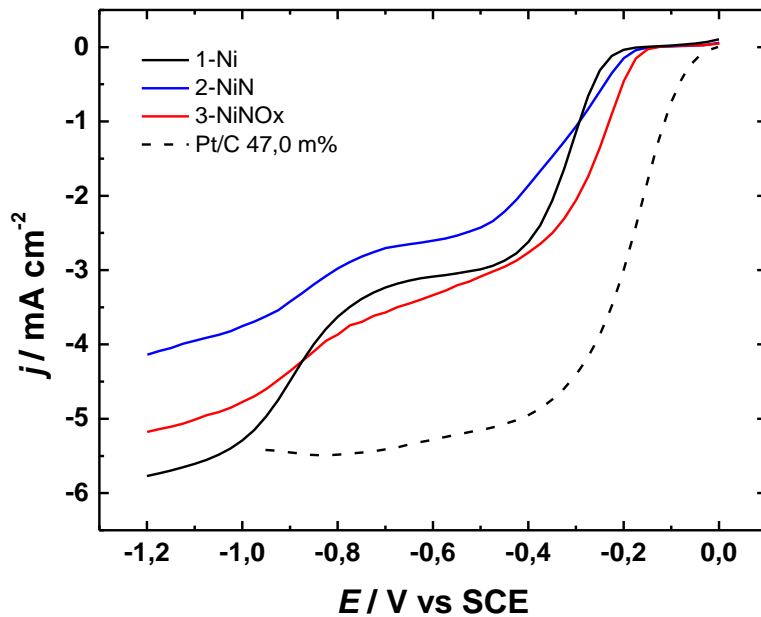
Joonisel 4.4 on toodud materjalide 1-Ni, 2-NiN ja 3-NiNO<sub>x</sub> polarisatsioonikõverad ning K-L sõltuvuse graafikud. Materjali 1-Ni lainepotentsiaal on -237 mV vs SCE, mis on mõnevõrra negatiivsem kui materjalidel 2-NiN ja 3-NiNO<sub>x</sub>, mille lainepotentsiaalid on vastavalt -186 mV vs SCE ja -163 mV vs SCE. Kõigi kolme materjali puhul on näha -0,7 V juures teist redutseerumislainet, mis viitab hapnikku sisaldavat kinoonset tüüpi funktsionaalrühmade olemasolule katalüsaatormaterjalil. Kinooni-tüüpi funktsionaalrühmad on potentsiaalsed tsentrid vesinikperoksiidi täiendavaks redutseerumiseks hüdroksiidionideks [42], mida toetavad ka Koutecky-Levichi graafikud (joonis 4.4), kus negatiivsematel potentsiaalidel  $n$  väärtus tõuseb üle kahe kõigi kolme materjali puhul.

Joonisel 4.4 ekstrapoleeritud K-L sirgete telglõik on kõigi kolme materjali puhul nulli lähedal, mis tähendab, et protsess oli peaaegu täielikult difusiooni poolt limiteeritud. Jooniselt 4.4b on näha materjali 1-Ni üleminevate elektronide arvu  $O_2$  molekuli kohta, mis potentsiaalidel enne teist redutseerumislainet ( $< -0,7$  V) on väärtusega 2, viidates vesinikperoksiidi moodustumisele. Ületades aga potentsiaali  $-0,7$  V,  $n$  väärtus kasvab ning alates potentsiaalist  $-1,0$  V toimub juba neljalelektroniline reaktsioonitee. Materjalide 2-NiN ja 3-NiNOx puhul  $n$  väärtus neljani ei küündi. Jooniselt 4.4d on materjali 2-NiN puhul näha, et positiivsematel potentsiaalidel on  $n$  väärtus alla kahe, mis võib olla põhjustatud aeglasest hapniku transpordist katalüsaatorikihi sees. Negatiivsematel potentsiaalidel  $n$  väärtus kasvab ületades lõpuks väärtuse kaks. Materjali 2-NiN madal  $n$  väärtus näitab, et peamiseks katalüsaatori ORR produktiks aluselises keskkonnas on  $HO_2^-$  ning hapniku täielikku redutseerumist hüdroksiidioonideks sisuliselt ei toimu. Arvestades, et see materjal saavutab üsna suured voolutihedused hea selektiivsuse juures ( $n$  püsib ligikaudu 2,5 juures ka suurtel voolutihedustel), oleks 2-NiN pigem sobilikum materjal vesinikperoksiidi tootmiseks kui kütuseelemendi katalüsaatoriks. Materjali 3-NiNOx üleminevate elektronide arv  $n$  on positiivsematel potentsiaalidel samuti 2, kuid potentsiaalil  $-0,9$  V tõuseb väärtuseni 3. Sarnaselt materjalile 2-NiN on positiivsematel potentsiaalidel peamiseks produktiks vesinikperoksiid, kuid mida negatiivsem potentsiaal, seda rohkem hakkavad katalüsaatori pinnal olevad hapniku rühmad samuti aktiivtsentritena reaktsioonis osalema, mistõttu hapnik redutseeritakse juba suuremal määral hüdroksiidionideks.

Joonisel 4.5 on toodud 1-Ni, 2-NiN ja 3-NiNOx polarisatsioonikõverate võrdlus pöörlemiskiirusel  $\omega = 1900$  p·min<sup>-1</sup>, lisatud on ka kommertsiaalse Pt/C 47,0 massi% andmed. Selgelt on näha, et materjal 3-NiNOx oli aktiivsem ORR suhtes, mis võib olla seotud läbi happetöötuse eemaldatud grafiitse katteta Ni-osakeste kontsentratsiooni vähenemisest. Vaatamata 1-Ni madalamale lainealguspotentsiaalile, saavutas antud materjal negatiivsematel potentsiaalidel suurima voolutiheduse, kuid kuna positiivsematel potentsiaalidel moodustunud vesinikperoksiidi kogus on võrdlemisi suur, siis kütuseelemendi katalüsaatoriks antud materjal siiski ei sobi. Võrreldes kommertsiaalse Pt/C 47,0 massi% katalüsaatoriga, mille lainealguspotentsiaal on  $-48$  mV vs SCE, on kõigil kolmel materjalil veel ruumi optimeerimiseks.

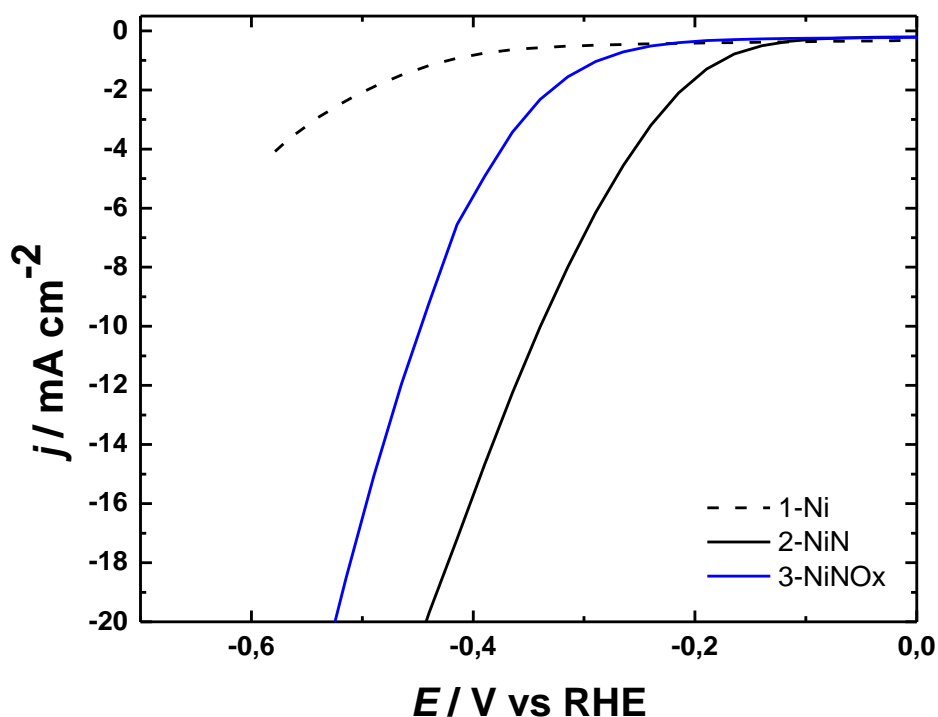


Joonis 4.4 Pöörleva ketaselektroodi meetodil mõõdetud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 1-Ni (a), 2-NiN (c), 3-NiNOx (e).  $v = 1,67 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\omega = (1) 400, (2) 800, (3) 1200, (4) 1600, (5) 1900, (6) 2400, (7) 3600 \text{ p}\cdot\text{min}^{-1}$ . Koutecky-Levichi sõltuvused 0,1 M KOH lahuses 1-Ni (b), 2-NiN (d), 3-NiNOx (f) süsiniknanomaterjalide puhul. Sisemisel joonisel on toodud üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalst



Joonis 4.5 Pöörleva ketaselektroodi meetodil mõõdetud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 1-Ni, 2-NiN, 3-NiNO<sub>x</sub> ja 47,0 m% Pt/C katalüsaatoriga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $\nu = 1,67 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\omega = 1900 \text{ p}\cdot\text{min}^{-1}$

Joonisel 4.6 on toodud kõigi kolme NiO-lisandiga materjali HER polarisatsioonikõverate võrdlus. Lämmastikuga dopeerimata 1-Ni materjali aktiivsus HER suhtes on suhteliselt madal ning mõõdetud potentsiaali vahemikus volutihedus katalüsaatori pinnal  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  ei küündinud. 2-NiN ja 3-NiNO<sub>x</sub> materjalid näitasid aga väga häid elektrokatalüütilisi aktiivsusi HER suhtes.  $E_{@10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}}$  väärtused on vastavalt  $-337 \text{ mV}$  ja  $-446 \text{ mV vs RHE}$ . Materjali 2-NiN suurem aktiivsus HER suhtes võib olla tingitud suuremast eripinnast ning kõrgemast NiO kontsentratsioonist.



Joonis 4.6 Pöörleva ketaselektroodi meetodil mõõdetud HER polarisatsioonikõverad 1-Ni, 2-NiN ja 3-NiNO<sub>x</sub> katalüsaatoriga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel lämmastikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $v = 1,67 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\omega = 1900 \text{ p} \cdot \text{min}^{-1}$

## 4.2 Füüsikaline karakteriseerimine

Loomaks seoseid elektrokatalüütilise aktiivsuse ORR-i suhtes ning materjalide füüsikaliste omaduste vahel teostati PXRD, N<sub>2</sub> adsorptsioon/desorptsioon ning SEM analüüsid.

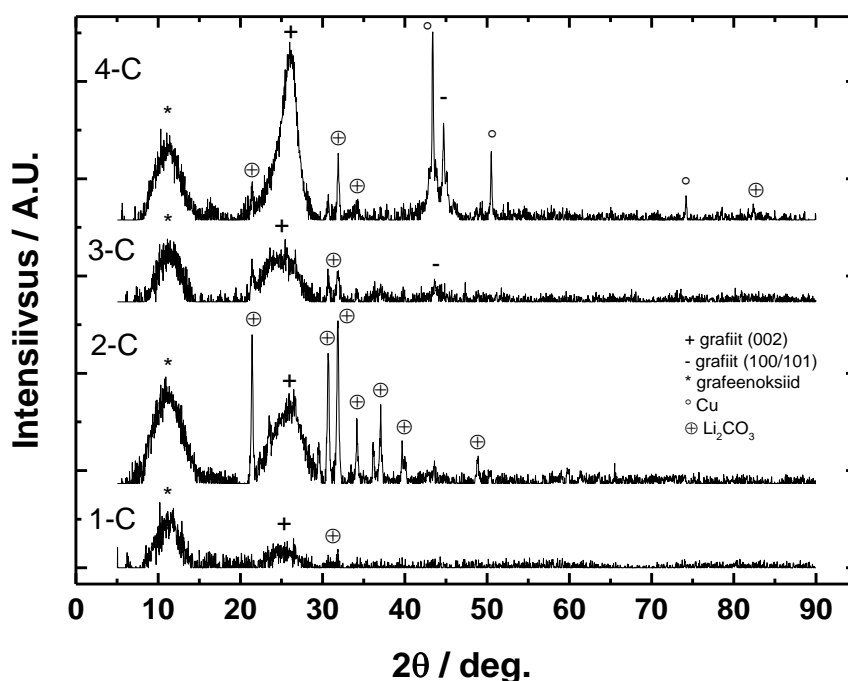
### 4.2.1 Pulber-röntgendifraktsioonanalüüs

Süsiniknanomaterjalide struktuuri ning kristallilisuse uurimiseks teostati PXRD analüüs, mille tulemused on esitatud graafikuna joonisel 4.7 ja 4.8.

Joonisel 4.7 on kõikide LiOH juuresolekul sünteesitud materjalide puhul näha  $\sim 25\text{-}26^\circ$  juures laia grafiidi (002) piiki, mis viitab grafiitsetele aladele materjalis, kus grafeenikihtide vaheline kaugus on suurem kui ideaalses grafiidis ( $> 0,335 \text{ nm}$ ). Suurem kihtide kaugus üksteisest tuleneb defektidest ja materjalide dopeerimisest. Grafiidi

(002) piigi laius on seotud grafiitsete alade suurusega, kus laiem piik vastab väiksematele grafiitsetele aladele. Kõrgematel sünteesi temperatuuridel on karbonaatioonide liikuvus elektrolüüdis suurem ning seeläbi tõuseb ka samal sadestamisepotentsiaalil nende lokaalne kontsentratsioon katoodil, mistõttu saab tekkida korrapärasem, grafiitsem materjal. Mida grafiitsem (ehk mida suuremad on grafiitsed kristalliidid) materjal seda kitsamaks ja intensiivsemaks grafiidi (002) piik muutub. Seega saab joonise 4.7 põhjal öelda, et sünteesi temperatuuri tõstmine soodustab grafiitsema materjali moodustumist.

Lisaks on kõikide materjalide puhul näha piik  $10^\circ$  juures, mis on iseloomulik grafeenoksiidile (001) ning viitab hapnikurühmadele (hüdrosüül, karbonüül, karboksüül ja epoksü), mis eraldavad grafeenikihte üksteisest kaugusele  $\sim 0,9$  nm. Lisaks on materjalide 3-C ja 4-C puhul on näha piik  $\sim 46^\circ$  juures, mis on iseloomulik grafiidile (100/101).

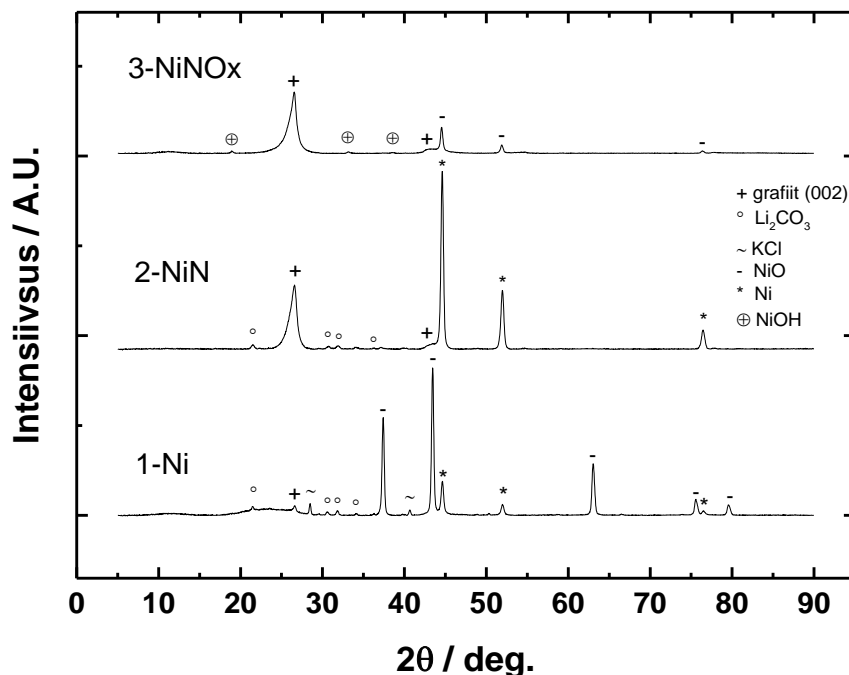


Joonis 4.7 XRD difraktsiooni diagrammid süsiniknanomaterjalidele 1-C, 2-C, 3-C ja 4-C

Joonisel 4.8 on materjali 1-Ni puhul näha, et kristalliline Ni esineb peamiselt NiO ühendina, mida oli ka eeldada, sest süsiniku ladestamisel kasutati NiO-d katalüsaatorina. Materjali 2-NiN puhul on näha, et dopeerides süsinikmaterjali DCDA-ga kaob NiO piik  $63^\circ$  juures täielikult, ning esile kerkib Ni piik  $45^\circ$  ja  $52^\circ$  juures, mis tähendab, et DCDA lagunemine soodustab ka Ni redutseerumist. Materjali 3-NiNOx puhul on näha, et peale happetöötlust on säilinud ainult väikene kogus grafiitse süsinikkihiga kaetud niklit, mis on kaitstud hapete eest. Võrreldes antud kolme materjali



grafiidi piiki 26,8° juures, saab järeldada, et Ni koguse vähenemisel muutub grafiidi piik intensiivsemaks, ehk iga järgneva kuumtöötusega muutub süsinik grafiitsemaks.



Joonis 4.8 XRD difraktsiooni diagrammid süsiniknanomaterjalidele 1-Ni, 2-NiN, 3-NiNOx

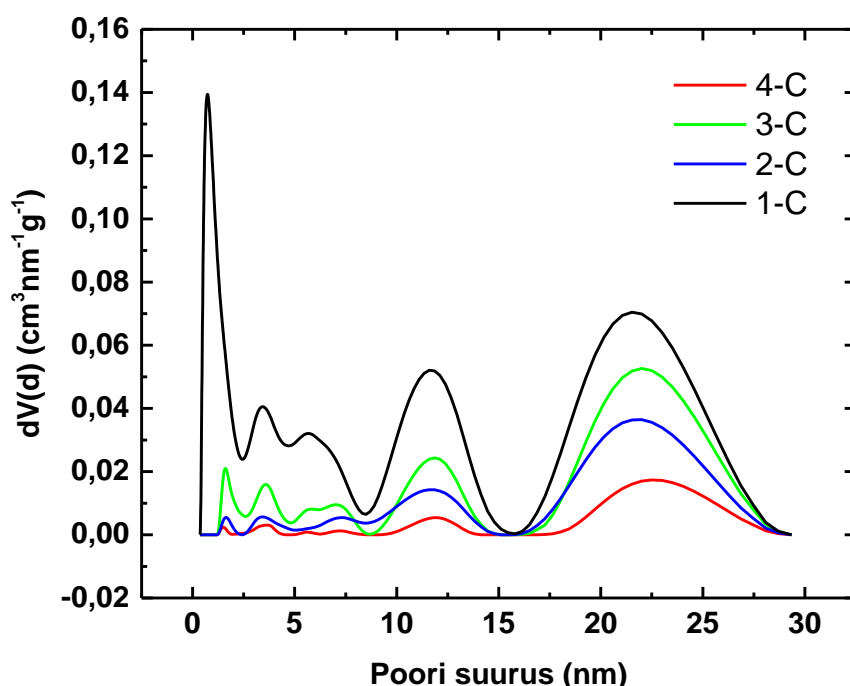
#### 4.2.2 Eripinna ja poorsuse analüüs

Efektiivse katalüsaatormaterjali juures on lisaks elementkoostisele ka väga tähtsad materjali eripind ja poorsus. Poorid jaotatakse IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) järgi mikro- ( $d < 2$  nm), meso- (2 nm – 50 nm) ja makropoorideks ( $d > 50$  nm) [43].

Kõigi nelja LiOH juuresolekul sünteesitud süsiniknanomaterjali poorsusandmed tulenevalt lämmastiku adsorptsioonist on toodud tabelis 4.1 ja poorsuuruse jaotus joonisel 4.9. Antud materjalide eripind on väga varieeruv. Kõige suurema eripinnaga on materjal 1-C, kus on ainsana leidub arvestatavas mahus mikropoorsust. Kõik materjalid on aga pigem mesopoorsed, nendest 1-C kõige rohkem. IUPAC põhjal loetakse mikropoorseks süsinikuks materjal, millel on täidetud kaks eeldust: BET teooria kaudu arvutatud eripind ületab  $200 - 300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ning enamus eripinda on mikropoorides [44]. Selle põhjal saab väita, et materjal 1-C, mille eripind on  $500,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , on mikropoorne. Ülejäänud kolme materjali 2-C, 3-C ja 4-C eripind jääb aga alla antud piiri, seega neid ei saa mikropoorseteks materjalideks nimetada. Seda on näha ka joonisel 4.9, kus 0 – 2 nm poorilaiuse juures on antud kolme materjali poorsus väga madal. Materjali 4-C

äärmiselt madal eripind on eeldatavasti ka põhjuseks, miks antud materjal näitas kõige madalamat aktiivsust ORR suhtes (joonis 4.2).

Sünteesiprotsessi temperatuuri tõusuga on märgata, et peale eripinna on ka teised materjalide teksturaalsete omaduste väärtused märkimisväärselt madalamad (tabel 4.1). Materjali 3-C puhul on näha õrna omaduste väärtuste tõusu võrreldes 2-C ehk 500 °C sünteesitud materjaliga, kuid väärtused jäävad siiski märgavalt madalamaks võrreldes materjaliga 1-C. Mikropoosuse kahanemise põhjuseks võib olla süsiniku grafiitsuse kasv sünteesi temperatuuri suurenedes.



Joonis 4.9 Süsinikkanomaterjalide 1-C, 2-C, 3-C, 4-C poorisuuruste jaotus

Tabel 4.1 LiOH süsinikkanomaterjalide tekstuuriomadused: BET eripind ( $S_{BET}$ ), eripind DFT põhjal ( $S_{DFT}$ ), pooride ruumala ( $V_{tot(DFT)}$ ), mikropooride ruumala ( $V_{\mu(DFT)}$ )

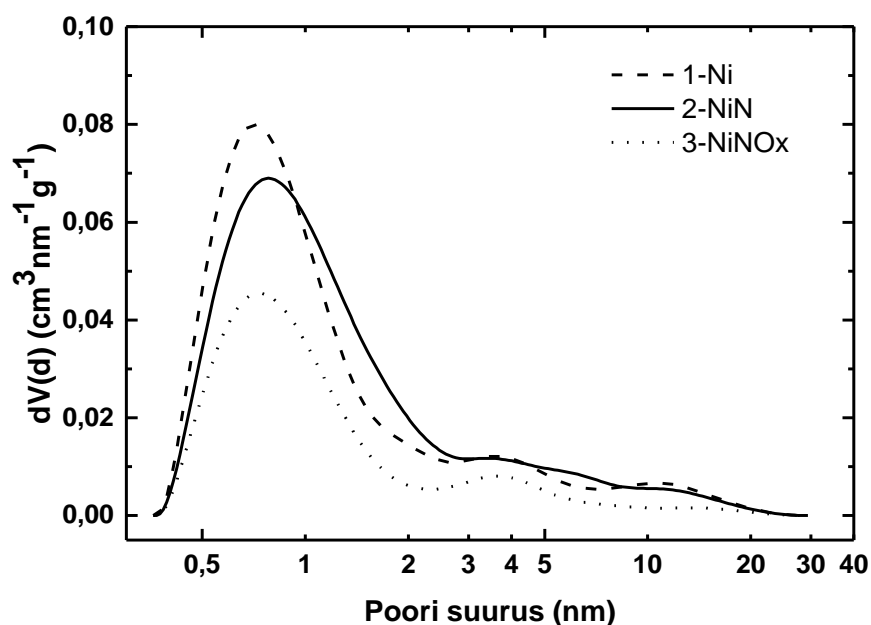
Katalüsaatormaterjal	$S_{BET}$ , $m^2 \cdot g^{-1}$	$S_{DFT}$ , $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{tot(DFT)}$ , $cm^3 \cdot g^{-1}$	$V_{\mu(DFT)}$ , $cm^3 \cdot g^{-1}$
1-C	500,7	463,2	1,047	0,091
2-C	58,3	52,3	0,337	0
3-C	116,0	95,2	0,497	0
4-C	20,2	17,9	0,128	0

NiO materjalide tekstuuriomaduste väärtused on toodud tabelis 4.2 ning pooride suurusjaotus joonisel 4.10. NiO juuresolekul sünteesitud materjalide eripind on võrreldav näiteks tuntud süsinikkandja Vulcan XC-72-ga, mille eripind on  $\sim 250 m^2 \cdot g^{-1}$ , kuid mikropoosus natukene väiksem [15]. 1-Ni ja 2-NiN eripinna väärtus ning poorisuuruse jaotus on väga sarnased. 2-NiN natukene kõrgem eripind võib olla tingitud

väljaulatuvatest söövitatud osadest, mis suurendab materjali poorsust (nähtaval ka SEM kujutisel joonisel 4.13b). 3-NiNOx puhul on eripind vähenenud peaaegu poole võrra, mille põhjuseks on mikropoorse süsiniku grafitiseerumine, tingituna kõrgel temperatuuril töötlemisele NiO juuresolekul ja eelnevale happetötlusele, mis soosib kõrge eripinnaga amorfse süsiniku ja vabade Ni-osakeste eemaldamist. Üldiselt seostatakse eripinna vähenemist elektrokatalüütilise aktiivsuse langusega, sest seeläbi langeb ka aktiivtsentrite kättesaadavus. 3-NiNOx materjali puhul see aga nii rangelt paika ei pea, sest happetötluse ja pürolüüsi tagajärjel moodustuvad uued aktiivtsentrid [45].

Tabel 4.2 NiO süsiniknanomaterjalide tekstuuriomadused: BET eripind ( $S_{BET}$ ), eripind DFT põhjal ( $S_{DFT}$ ), poride ruumala ( $V_{tot(DFT)}$ ), mikroporide ruumala ( $V_{\mu(DFT)}$ )

Katalüsaatormaterjal	$S_{BET}, m^2 \cdot g^{-1}$	$S_{DFT}, m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{tot(DFT)}, cm^3 \cdot g^{-1}$	$V_{\mu(DFT)}, cm^3 \cdot g^{-1}$
1-Ni	187,2	186,4	0,184	0,064
2-NiN	202,3	185,2	0,181	0,069
3-NiNOx	107,4	104,2	0,086	0,037

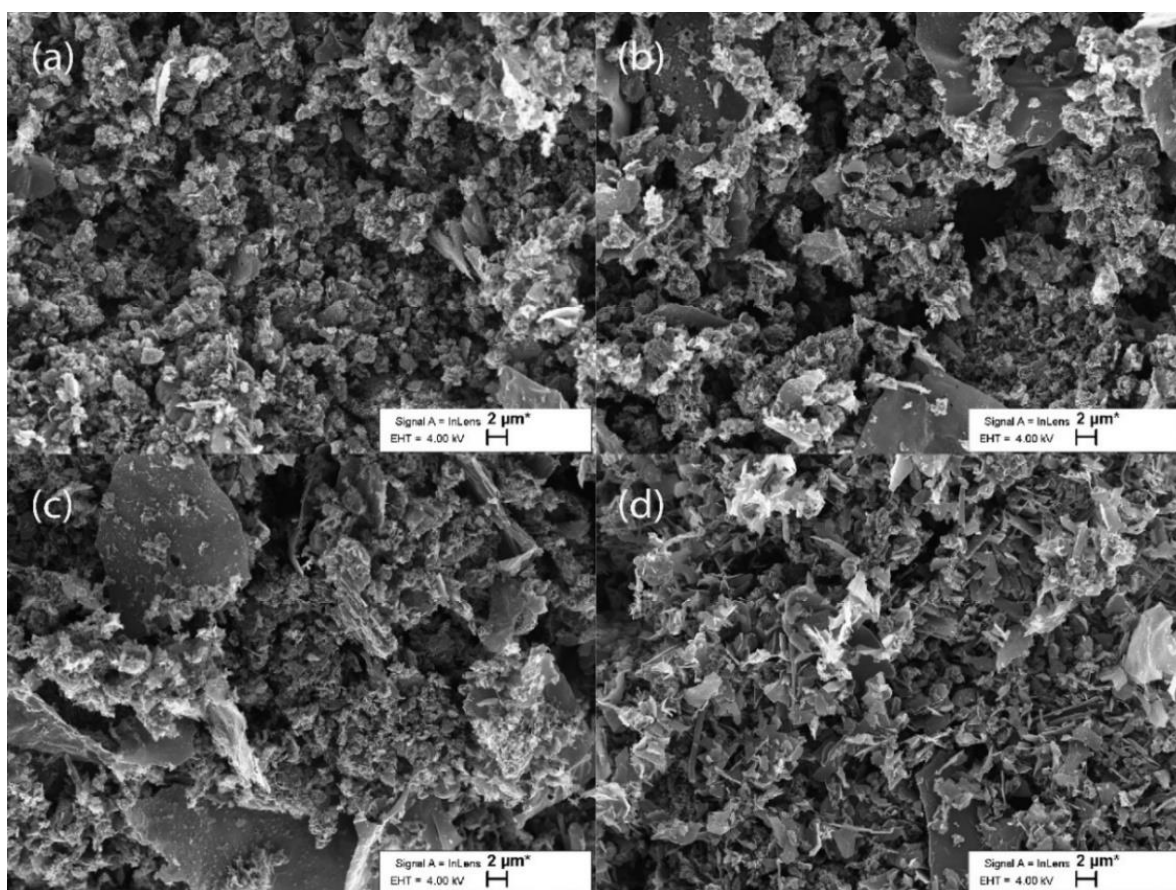


Joonis 4.10 Süsiniknanomaterjalide 1-Ni, 2-NiN ja 3-NiNOx poorisuuruste jaotus

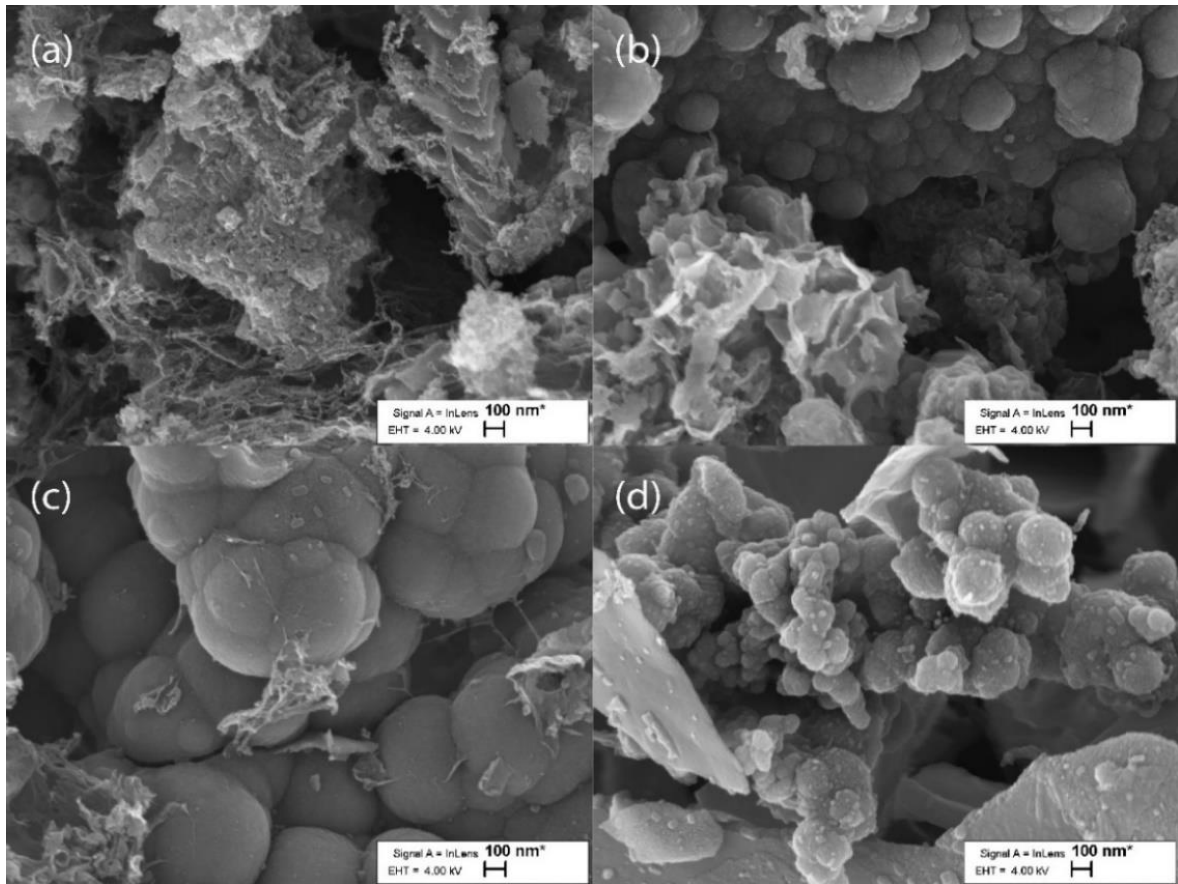
### 4.2.3 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Katalüsaatormaterjalide elektrokatalüütiliste omaduste paremaks seostamiseks nende füüsikalise-keemiliste omadustega uuriti ka materjalide pinna morfoloogiat SEM abil. Joonisel 4.11 ja 4.12 on toodud kõigi nelja LiOH juuresolekul sünteesitud ning lämmastikuga dopeeritud süsiniknanomaterjalide SEM mikrofotod, kus on pinna

morfoloogias näha ebaregulaarset struktuuri ja õõnsusi. Joonisel 4.11a on näha amorfset süsinikku, mis on peamine mikropoorsuse tekitaja. Materjalil 1-C olid ka lämmastiku adsorptsiooni mõõtmiste andmeil kõige suurem eripind (ületades teisi materjale mitmekordselt) ning mikropoorsus (tabel 4.1). Materjalid 2-C, 3-C ja 4-C puhul on võrreldes 1-C materjaliga näha ka suuremaid süsiniku osakesi, mis on palju ühtlasema pinnaga. Kõrglahutusega SEM mikrofotodelt (joonis 4.12) on selgesti näha kaht eristuvat süsiniku faasi, materjali 1-C puhul on näha vaid söövitatud pinnamorfoloogiaga poorset süsinikku, samas kui teiste materjalide puhul on tegemist seguga söövitatud pinnaga süsinikust ning siledast, sfäärilise osakeste kujuga materjalist. Tõenäoliselt on söövitatud faas oluliselt suurema eripinnaga, millest tuleneb ka materjali 1-C oluliselt suurem eripind võrreldes teiste materjalidega (tabel 4.1). Sõltuvalt temperatuurist on osakeste suurus ka varieeruv, materjali 3-C puhul kõige suuremad kuni 750 nm. Ühegi materjali puhul ei saa täheldada süsiniknanotorude olemasolu, mis üldiselt parandavad materjalide stabiilsust ning massitranspordi omadusi, olles olulised tegurid kütuseelemendi seisukohalt.

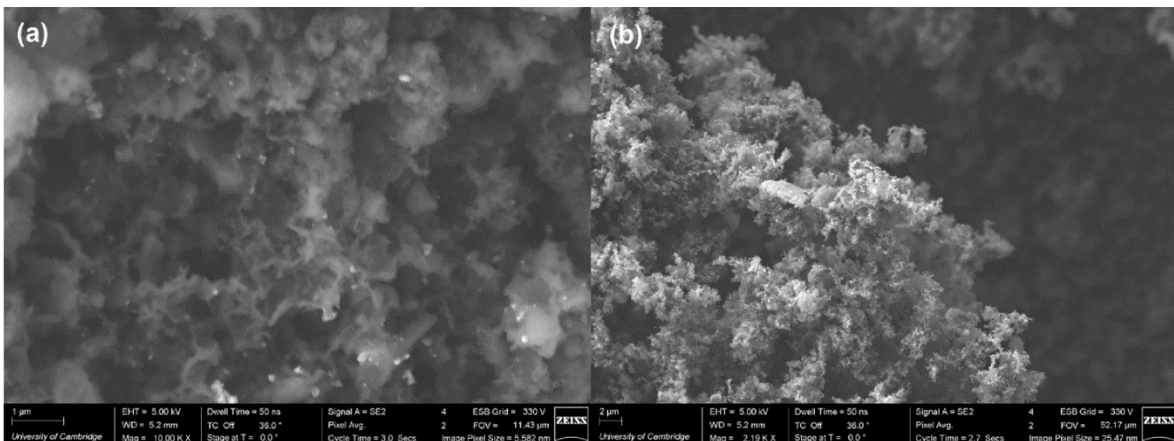


Joonis 4.11 1-C (a), 2-C (b), 3-C (c) ja 4-C (d) skaneeriva elektronmikroskoobi abil saadud kujutised



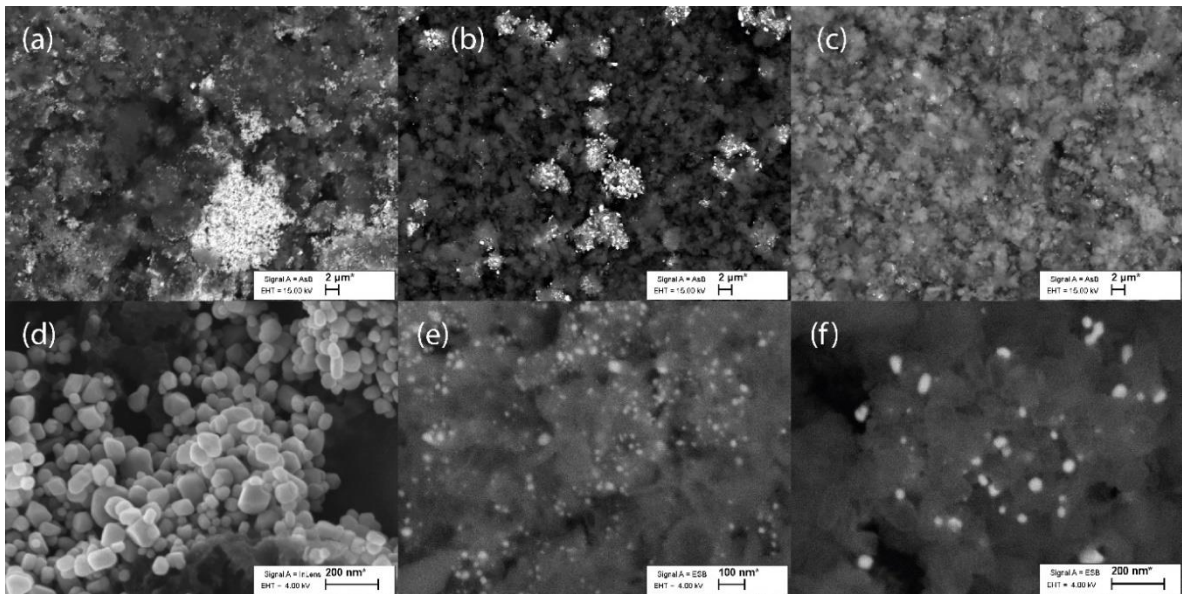
Joonis 4.12 1-C (a), 2-C (b), 3-C (c) ja 4-C (d) skaneeriva elektronmikroskoobi abil saadud kujutised

Joonisel 4.13.a on näha söövitatud väljaulatuvad osad dopeerimata materjalil 1-Ni. Lisaks paistavad välja heledad täpid, viidates Ni-osakestele. Peale lämmastikuga dopeerimist (4.13.b) on selgelt näha muutusi pinnastruktuuris, kus söövitatud väljaulatuvad osad on muutunud konkreetsemaks. Söövitatud faas on põhjustatud DCDA lõhustamisel tekkivate produktide ( $\text{NH}_3$ , süsinikntriidi radikaalid) söövitavast toimest.



Joonis 4.13 1-Ni (a) ja 2-NiN (b) skaneeriva elektronmikroskoobi abil saadud kujutised

Joonisel 4.14a on 1-Ni materjali pinnal näha suurematesse rümadesse kogunenud NiO osakesi. Suurendatud vaade NiO osakeste kogumikust on näha joonisel 4.14d, kus nende suurus on vahemikus  $\sim 50\text{-}100\text{ nm}$ . Peale lämmastikuga dopeerimist on näha materjali 2-NiN puhul (joonis 4.14b), kuidas töötlus kõrgel temperatuuril on soosinud Ni/NiO väiksemate osakeste edasist kogunemist suurematesse rühmadesse. Materjali 2-NiN puhul on näha, et kogu materjali pinda katab ühtlane Ni/NiO nanoosakeste kiht (joonis 4.14e). Happetöötuse läbinud materjali 3-NiNOx puhul on selgelt jooniselt 4.14c näha, kuidas enamus Ni/NiO kogumikest on eemaldatud, jättes järele ainult grafiitse süsinikkihiga kaetud Ni-osakesed (joonis 4.14f).



Joonis 4.14 1-Ni (a, d), 2-NiN (b, e), 3-NiNOx (c, f) skaneeriva elektronmikroskoobi abil saadud kujutised

## KOKKUVÕTE

Käesolevas bakalaureusetöös viidi läbi CO<sub>2</sub> elektrokeemiline lõhustamine läbi Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - LiOH ja Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - NiO elektrolüüdi segu süsiniknanomaterjalideks. Sünteesitud materjalid pürolüüsi nende lämmastikuga dopeerimiseks 800 °C juures DCDA (ditsüaandiamiid) juuresolekul ning lämmastikuga dopeeritud NiO-lisandiga materjalile teostati ka happetöötlus. Katalüsaatormaterjalide rakendatavust kütuseelementides ja elektrolüüserites uuriti pöörleva ketaselektroodi meetodiga, analüüsides hapniku elektrokeemilise redutseerumise (ORR) ja vesiniku evolutsiooni reaktsiooni (HER) toimumise aktiivsust. Elektrokeemilised mõõtmised teostati klaassüsinikelektroodidel 0,1 M KOH lahuses, seitsmel erineval elektroodi pöörlemiskiirusel. Materjalide elektrokatalüütilist aktiivsust võrreldi lisaks ka prima kättesaadava kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga. Pinna morfoloogiat uuriti skaneeriv elektronmikroskoopia ja N<sub>2</sub> adsorptsioon/desorptsioon analüüsi abil ning kristallstruktuuri pulber-röntgendifraktsioon analüüsiga, et luua seoseid materjalide morfoloogia, ORR ning HER aktiivsuse vahel.

LiOH juuresolekul sünteesitud materjalid olid küll pisut vähem aktiivsed, kui parim Pt/C katalüsaator, kuid see-eest oli aktiivne materjal võimalik sünteesida juba 450 °C juures. 450, 500 ja 550 °C juures sünteesitud materjalide puhul tekkis hapniku redutseerumisel mingis koguses peroksiidi ja osaliselt toimus ka neljalektroniline reaktsioonitee. 650 °C juures sünteesitud materjal näitas aga kõige madalamat aktiivsust ORR suhtes, mille eeldavaks põhjuseks on äärmiselt madal eripind. Korrelatsiooni sünteesi temperatuuri ja ORR aktiivsuse vahel välja ei saa tuua. Materjalide füüsikalise karakteriseerimisest selgus, et kõrgem sünteesi temperatuur soodustab grafiitsema materjali ning suuremate ja ühtlasema pinnaga osakeste moodustumist. Sellest tulenevalt oli näha ka järsku eripinna langust materjalide puhul, mille sünteesi temperatuur ületas 450 °C.

NiO juuresolekul sünteesitud materjalid näitasid häid elektrokatalüütilisi omadusi nii ORR kui HER suhtes. Lämmastikuga dopeerimine suurendas katalüsaatormaterjali elektrokatalüütilist aktiivsust mõlema reaktsiooni suhtes. Läbi happetöötluse eemaldati edukalt grafiitse katteta Ni-osakesed katalüsaatormaterjali pinnalt, mis parandas elektrokatalüütilist aktiivsust ORR suhtes kuid langetas aktiivsust HER suhtes. Materjalide füüsikalise karakteriseerimiseks selgus, et iga järgnev kuumtöötlus soodustas grafiitsema süsinikmaterjali moodustumist ning Ni redutseerumist.

Töö tulemusena sünteesiti uudsel meetodil katalüütiliselt aktiivsed materjalid anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi katoodile. Lisaks loodi seosed erinevate sünteesi tingimuste ja materjalide omaduste vahel.



## SUMMARY

In this Bachelor thesis, CO<sub>2</sub> electrochemical conversion into carbon nanomaterials was conducted through two different electrolyte mixtures: Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - LiOH and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - NiO. Synthesized materials were pyrolyzed at 800 °C for 1 h in Ar flow with the presence of DCDA (dicyandiamide) for nitrogen doping. Nitrogen doped material that was synthesized through NiO containing electrolyte was also treated with acid mixture for removal of bare Ni-particles. Oxygen reduction reaction (ORR) and hydrogen evolution reaction (HER) were studied on catalyst material modified glassy carbon electrodes to analyze their suitability into fuel cells and electrolyzers. Electrochemical measurements were performed in 0.1 M KOH solution *via* seven different rotation speeds using rotating disc electrode method. Catalyst materials electrocatalytic activity was also compared with a commercial Pt/C catalyst. In order to find connections between catalyst materials morphology and electrocatalytic activity towards ORR and HER, physical characterization methods were applied. The surface morphology of materials was analysed with scanning electron microscopy and N<sub>2</sub> adsorption/desorption analysis and phase structure was examined with powder X-ray diffraction analysis.

The electrochemical measurements demonstrated that materials synthesised *via* LiOH containing electrolyte mixture showed a bit lower activity towards ORR compared to commercial Pt/C catalyst. Nevertheless active catalyst material was already synthesized at 450 °C. During ORR on materials synthesized at 450, 500 and 550 °C both 2- and 4-electron pathway was observed. Material synthesized at 650 °C showed the lowest electrocatalytic activity, possibly because of extremely low surface area. Correlation between synthesis temperature and activity towards ORR cannot be brought out. The surface morphology analysis revealed that higher synthesis temperature enhances the degree of graphitization and formation of bigger particles with a smoother surface. This also reflected in materials textural properties, where surface area drastically decreased after synthesis temperature was raised above 450 °C.

Materials synthesised *via* NiO containing electrolyte mixture showed promising electrocatalytic activity towards ORR and HER. Nitrogen doping enhanced the activity towards both reactions. Through acid treatment bare Ni-particles were successfully removed, which enhanced materials catalytic activity towards ORR, but decreased the activity towards HER. Physical characterization of catalyst materials revealed that each subsequent heat treatment increases catalyst materials degree of graphitization and promotes the reduction of Ni.

As a result of this work, catalytically active catalyst materials for anion exchange membrane fuel cell cathode were synthesized *via* novel method. In addition, connections between synthesis conditions and material properties were created.

## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] H. Ritchie, "Cars, planes, trains: where do CO<sub>2</sub> emissions from transport come from?," 2020. Accessed: Mar. 17, 2022. [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/co2-emissions-from-transport>
- [2] M. Hren, M. Božič, D. Fakin, K. S. Kleinschek, and S. Gorgieva, "Alkaline membrane fuel cells: anion exchange membranes and fuels," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 5, no. 3, pp. 604–637, Feb. 2021, doi: 10.1039/d0se01373k.
- [3] P. C. K. Vesborg and T. F. Jaramillo, "Addressing the terawatt challenge: scalability in the supply of chemical elements for renewable energy," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 21, pp. 7933–7947, 2012, doi: 10.1039/c2ra20839c.
- [4] S. Ratso *et al.*, "CO<sub>2</sub> turned into a nitrogen doped carbon catalyst for fuel cells and metal–air battery applications," *Green Chem.*, vol. 23, no. 12, pp. 4435–4445, 2021, doi: 10.1039/d1gc00659b.
- [5] 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, Jan. 2018, doi: 10.1039/c7ta08690c.
- [6] M. A. Khan *et al.*, "Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis," *Electrochem. Energy Rev.*, vol. 1, no. 4, pp. 483–530, Dec. 2018, doi: 10.1007/s41918-018-0014-z.
- [7] V. Khanna, B. R. Bakshi, and L. J. Lee, "Carbon Nanofiber Production," *J. Ind. Ecol.*, vol. 12, no. 3, pp. 394–410, Jun. 2008, doi: 10.1111/j.1530-9290.2008.00052.x.
- [8] W. Weng, L. Tang, and W. Xiao, "Capture and electro-splitting of CO<sub>2</sub> in molten salts," *J. Energy Chem.*, vol. 28, pp. 128–143, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.jechem.2018.06.012.
- [9] R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, 3rd ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2016.
- [10] D. R. Dekel, "Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 375, pp. 158–169, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.117.
- [11] T. Maiyalagan and V. S. Saji, *Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells*, 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2017.
- [12] Y. Li, Q. Li, H. Wang, L. Zhang, D. P. Wilkinson, and J. Zhang, "Recent Progresses in Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Electrochemical Energy Applications," *Electrochem. Energy Rev.*, vol. 2, no. 4, pp. 518–538, Dec. 2019, doi: 10.1007/s41918-019-00052-4.

- [13] G. M. Kim *et al.*, "Transformation of carbon dioxide into carbon nanotubes for enhanced ion transport and energy storage," *Nanoscale*, vol. 12, no. 14, pp. 7822–7833, 2020, doi: 10.1039/c9nr10552b.
- [14] A. Saravanan *et al.*, "A comprehensive review on different approaches for CO<sub>2</sub> utilization and conversion pathways," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 236, p. 116515, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.ces.2021.116515.
- [15] R. C. Alkire, P. N. Bartlett, and J. Lipkowski, *Electrochemistry of Carbon Electrodes*, vol. 16. Berlin: John Wiley & Sons, Ltd, 2015.
- [16] B. Šljukić, C. E. Banks, and R. G. Compton, "An overview of the electrochemical reduction of oxygen at carbon-based modified electrodes," *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–25, Mar. 2005, doi: 10.1007/BF03245775.
- [17] 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, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.elecom.2010.04.021.
- [18] D. Higgins, P. Zamani, A. Yu, and Z. Chen, "The application of graphene and its composites in oxygen reduction electrocatalysis: a perspective and review of recent progress," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 2, pp. 357–390, Feb. 2016, doi: 10.1039/C5EE02474A.
- [19] Q. Lv *et al.*, "Selectively nitrogen-doped carbon materials as superior metal-free catalysts for oxygen reduction," *Nat. Commun. 2018 91*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-05878-y.
- [20] K. Gao *et al.*, "Efficient Metal-Free Electrocatalysts from N-Doped Carbon Nanomaterials: Mono-Doping and Co-Doping," *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 13, p. 1805121, Mar. 2019, doi: 10.1002/adma.201805121.
- [21] I. Y. Jeon, H. J. Noh, and J. B. Baek, "Nitrogen-Doped Carbon Nanomaterials: Synthesis, Characteristics and Applications," *Chem. – An Asian J.*, vol. 15, no. 15, pp. 2282–2293, Aug. 2020, doi: 10.1002/asia.201901318.
- [22] N. Daems, X. Sheng, I. F. J. Vankelecom, and P. P. Pescarmona, "Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 12, pp. 4085–4110, Feb. 2014, doi: 10.1039/c3ta14043a.
- [23] T. T. Gebremariam, F. Chen, Y. Jin, Q. Wang, J. Wang, and J. Wang, "Bimetallic NiCo/CNF encapsulated in a N-doped carbon shell as an electrocatalyst for Zn-air batteries and water splitting," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 10, pp. 2532–2542, May 2019, doi: 10.1039/c9cy00266a.
- [24] A. Ferre-Vilaplana and E. Herrero, "Why nitrogen favors oxygen reduction on

- graphitic materials," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 3, no. 9, pp. 2391–2398, Aug. 2019, doi: 10.1039/c9se00262f.
- [25] C. Tang, Q. Zhang, C. Tang, and Q. Zhang, "Nanocarbon for Oxygen Reduction Electrocatalysis: Dopants, Edges, and Defects," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 13, p. 1604103, Apr. 2017, doi: 10.1002/adma.201604103.
- [26] A. Yu, G. Ma, J. Ren, P. Peng, and F.-F. Li, "Sustainable Carbons and Fuels: Recent Advances of CO<sub>2</sub> Conversion in Molten Salts," *ChemSusChem*, vol. 13, no. 23, pp. 6229–6245, 2020, doi: 10.1002/cssc.202002060.
- [27] B. Deng, X. Mao, W. Xiao, and D. Wang, "Microbubble effect-assisted electrolytic synthesis of hollow carbon spheres from CO<sub>2</sub>," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 25, pp. 12822–12827, Jun. 2017, doi: 10.1039/c7ta03606.
- [28] M. Johnson *et al.*, "Carbon nanotube wools made directly from CO<sub>2</sub> by molten electrolysis: Value driven pathways to carbon dioxide greenhouse gas mitigation," *Mater. Today Energy*, vol. 5, pp. 230–236, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.mtener.2017.07.003.
- [29] J. Ren, F. F. Li, J. Lau, L. González-Urbina, and S. Licht, "One-Pot Synthesis of Carbon Nanofibers from CO<sub>2</sub>," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 9, pp. 6142–6148, Sep. 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02427.
- [30] L. Hu *et al.*, "Direct Conversion of Greenhouse Gas CO<sub>2</sub> into Graphene via Molten Salts Electrolysis," *ChemSusChem*, vol. 9, no. 6, pp. 588–594, Mar. 2016, doi: 10.1002/cssc.201501591.
- [31] D. Tang, H. Yin, X. Mao, W. Xiao, and D. H. Wang, "Effects of applied voltage and temperature on the electrochemical production of carbon powders from CO<sub>2</sub> in molten salt with an inert anode," *Electrochim. Acta*, vol. 114, pp. 567–573, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.10.109.
- [32] H. Wu *et al.*, "A New Technology for Efficient, High Yield Carbon Dioxide and Water Transformation to Methane by Electrolysis in Molten Salts," *Adv. Mater. Technol.*, vol. 1, no. 6, p. 1600092, 2016, doi: 10.1002/admt.201600092.
- [33] V. Vij *et al.*, "Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications: Oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 10, pp. 7196–7225, Oct. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01800.
- [34] M. Gong *et al.*, "Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis," *Nat. Commun. 2014 51*, vol. 5, no. 1, pp. 1–6, Aug. 2014, doi: 10.1038/ncomms5695.
- [35] X. Yan, M. Gu, Y. Wang, L. Xu, Y. Tang, and R. Wu, "In-situ growth of Ni nanoparticle-encapsulated N-doped carbon nanotubes on carbon nanorods for efficient hydrogen evolution electrocatalysis", doi: 10.1007/s12274-020-2727-7.
- [36] M. Johnson, J. Ren, M. Lefler, G. Licht, J. Vicini, and S. Licht, "Data on SEM, TEM

- and Raman Spectra of doped, and wool carbon nanotubes made directly from CO<sub>2</sub> by molten electrolysis," *Data Br.*, vol. 14, pp. 592–606, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.dib.2017.08.013.
- [37] W. Weng, L. Tang, and W. Xiao, "Capture and electro-splitting of CO<sub>2</sub> in molten salts," *J. Energy Chem.*, vol. 28, pp. 128–143, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.jechem.2018.06.012.
- [38] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. New York, USA: John Wiley & Sons, 2001.
- [39] W. Xing, G. Yin, and J. Zhang, *Rotating electrode methods and oxygen reduction electrocatalysts*, 1st ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2014.
- [40] 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, no. 3, pp. 287–297, Mar. 1967, doi: 10.1016/0013-4686(67)80007-0.
- [41] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry," *J. Chem. Educ.*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [42] K. Tammeveski, K. Kontturi, R. J. Nichols, R. J. Potter, and D. J. Schiffrin, "Surface redox catalysis for O<sub>2</sub> reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 515, no. 1–2, pp. 101–112, Nov. 2001, doi: 10.1016/S0022-0728(01)00633-7.
- [43] K. S. W. Sing *et al.*, "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, Jan. 1985, doi: 10.1351/pac198557040603.
- [44] E. Fitzer, K. H. Köchling, H. P. Boehm, and H. Marsh, "Recommended terminology for the description of carbon as a solid," *Pure Appl. Chem.*, vol. 67, no. 3, pp. 473–506, Jan. 1995, doi: 10.1002/9783527674046.ch4.
- [45] I. Kruusenberg *et al.*, "Effect of purification of carbon nanotubes on their electrocatalytic properties for oxygen reduction in acid solution," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 12, pp. 4031–4039, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.05.048.