

**Raua ja lämmastikuga dopeeritud
karbiidset päritolu süsinikmaterjalide
ja süsiniknanotorude komposiitidel
põhinevad katalüsaatorid
anioonvahetusmembraaniga
kütuseelementidele**

Kaido Tammeveski

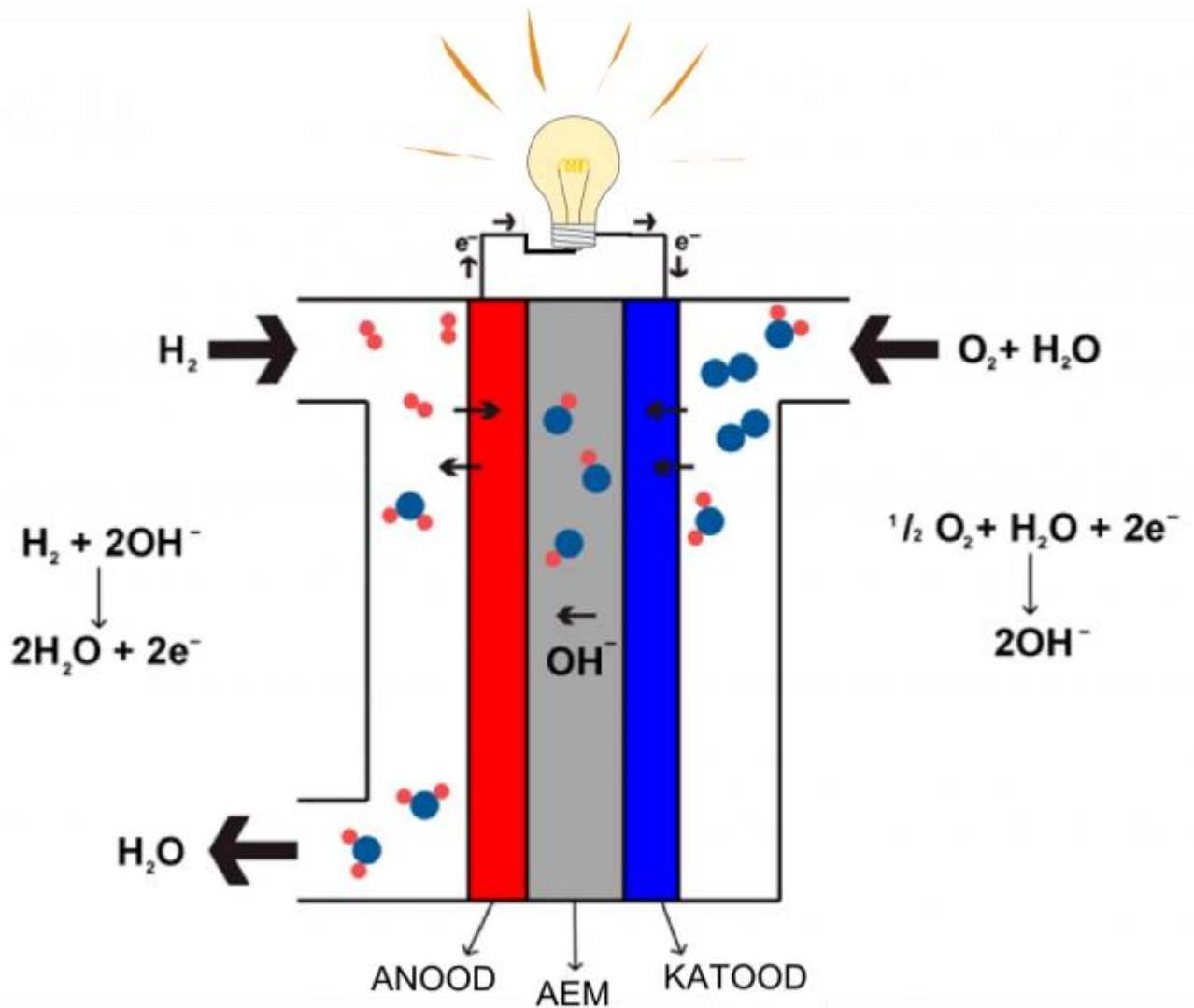
Keemia Instituut, Tartu Ülikool, Ravila 14a, 50411 Tartu

Keemiaseltsi 100. a teaduskonverents, Tallinn, 18. aprill 2019

Ettekande kava

- Raua ja lämmastikuga dopeeritud CDC/CNT komposiitmaterjalide (Fe-N-comp) süntees
- Materjalide pinnamorfoloogia ja elementsisaldus
- Fe-N-comp materjalide aktiivsus hapniku redutseerumisel aluselises keskkonnas
- Fe-N-comp materjalide aktiivsus anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi katoodina
- Kokkuvõte

Madalatemperatuurne kütuseelement



Toyota Mirai

35 g Pt auto kohta

162,6 tonni Pt

kaevandati 2015

4,6 milj. autole

Pt varud 40 ktonni

miljard autot

Pt kulu 35 ktonni

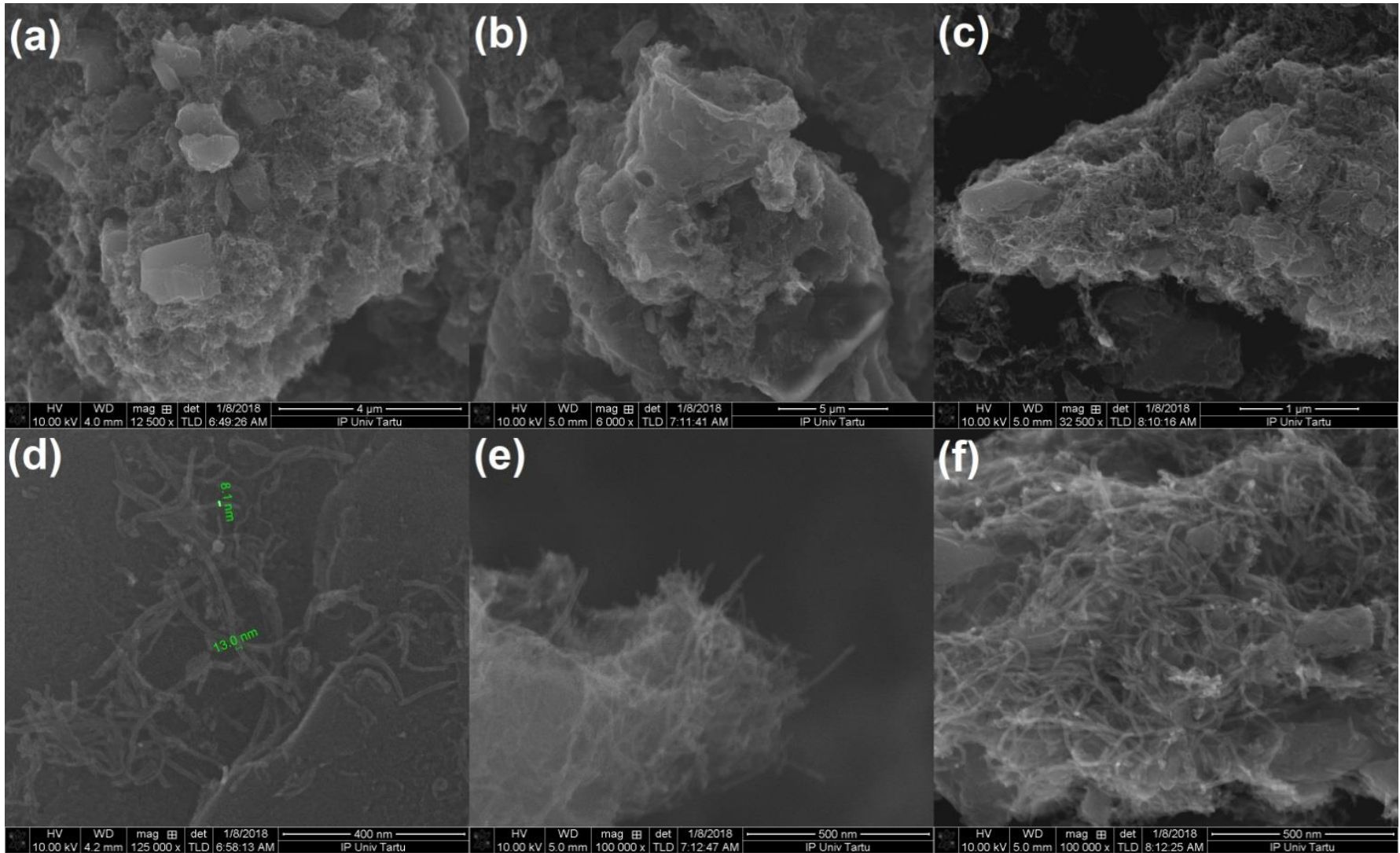
Anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi skeem.

Fe-N-comp materjalide süntees

- Mikro/mesopoorne karbiidset päritolu süsinikmaterjal (ingl k *carbide-derived carbon*, CDC) sünteesiti titaankarbiidist klooriga töödeldes ja aktiveeriti argooni ja veeauru seguga
- Skeleton Technologies CDC - $(\text{TiC} + 2\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_4 + \text{C})$
- CDC materjalid jahvatati kuulveskis koos 1,10-fenantroliini ja raud(II)atsetaadiga
- Pärast pürolüüsi 800 °C juures N_2 keskkonnas lisati ditsüaandiamiid, süsiniknanotorud (ingl k *carbon nanotubes*, CNT) ja uus kogus raud(II)atsetaati
- CDC ja CNT suhe oli kas 2:1 (**Fe-N-comp-2**), 1:1 (**Fe-N-comp-1**) või 1:2 (**Fe-N-comp-0.5**)
- Segu jahvatati ning pürolüüsi uuesti samades tingimustes

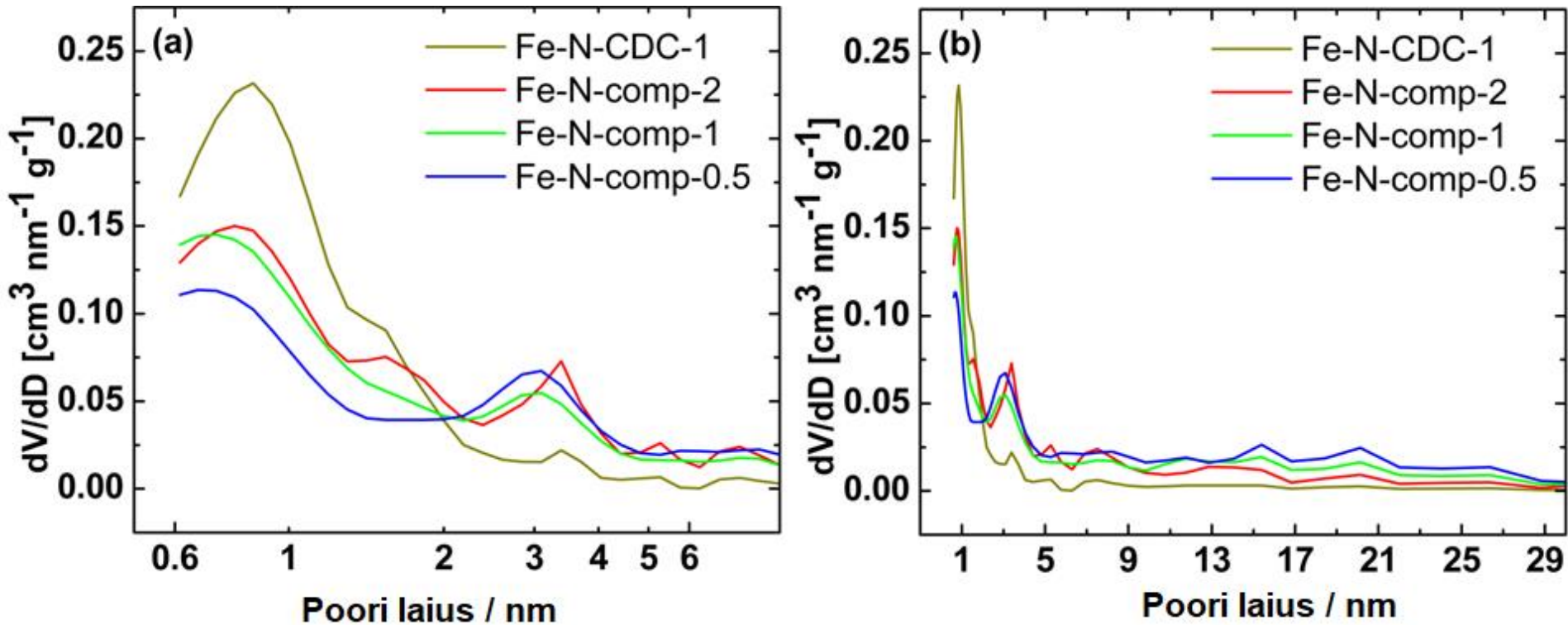
S. Ratso, M. Käärrik, M. Kook, P. Paiste, V. Kisand, S. Vlassov, J. Leis, K. Tammeveski, Iron and Nitrogen Co-doped Carbide-Derived Carbon and Carbon Nanotube Composite Catalysts for Oxygen Reduction Reaction, *ChemElectroChem* 5 (2018) 1827–1836.⁴

Fe-N-comp materialide pinnamorfoloogia



Madala (a,b,c) ja kõrglahutusega SEMi mikrofotod (d,e,f) vastavalt Fe-N-comp-1, Fe-N-comp-2 ja Fe-N-comp-0.5 materjalidest.

Fe-N-C materjalide pooride suurusjaotused



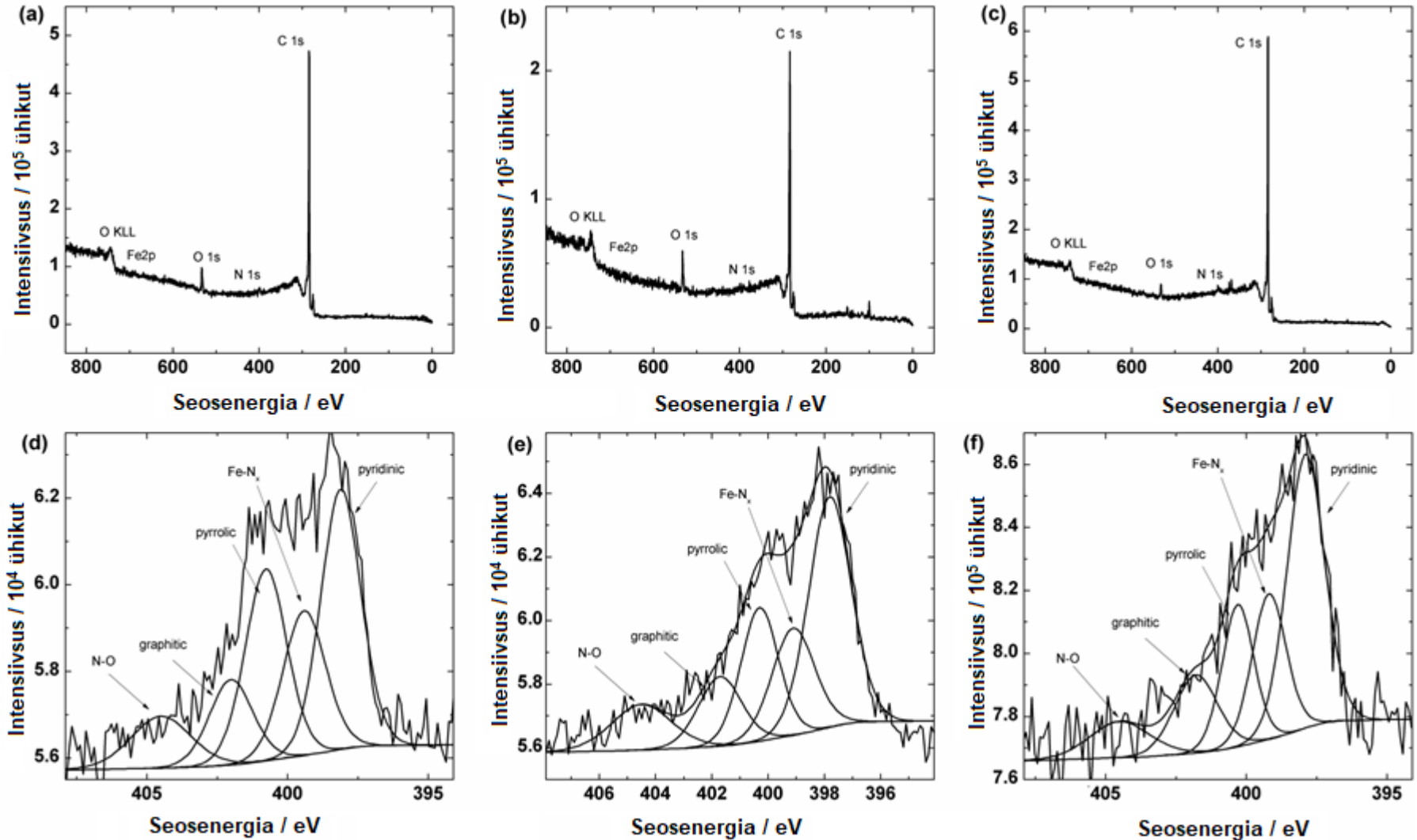
BETi meetodil määratud Fe-N-C katalüsaatorite pooride suurusjaotused.

Fe-N-C materjalide eripind ja poorsus

Katalüsaator	$S_{\text{DFT}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\mu}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{tot}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	d_p, nm
Fe-N-CDC-1	446	0.19	0.3	1.4
Fe-N-comp-2	415	0.14	0.49	2.4
Fe-N-comp-1	407	0.13	0.51	2.5
Fe-N-comp-0.5	365	0.10	0.56	3.1

Fe-N-comp materjalide QSDFT eripind (S_{DFT}), pooride ruumala (V_{tot}), mikropooride ruumala (V_{m}) ja keskmine poorilaius (d_p).

Fe-N-comp materjalide XPS analüüs

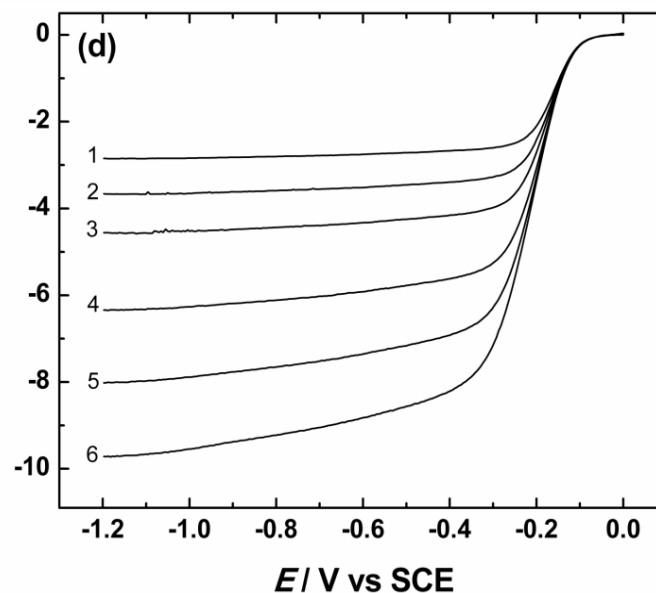
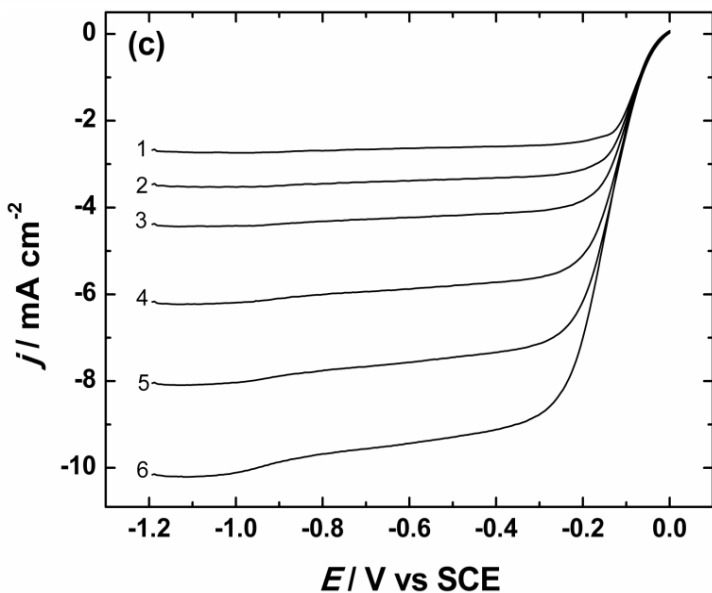
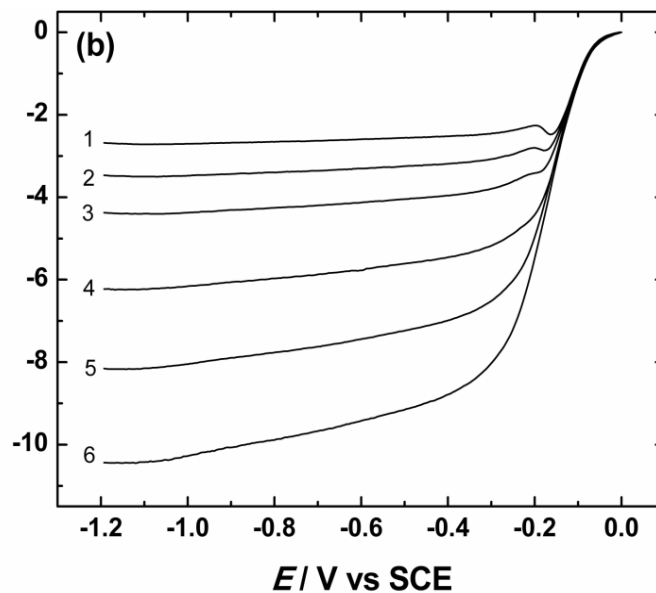
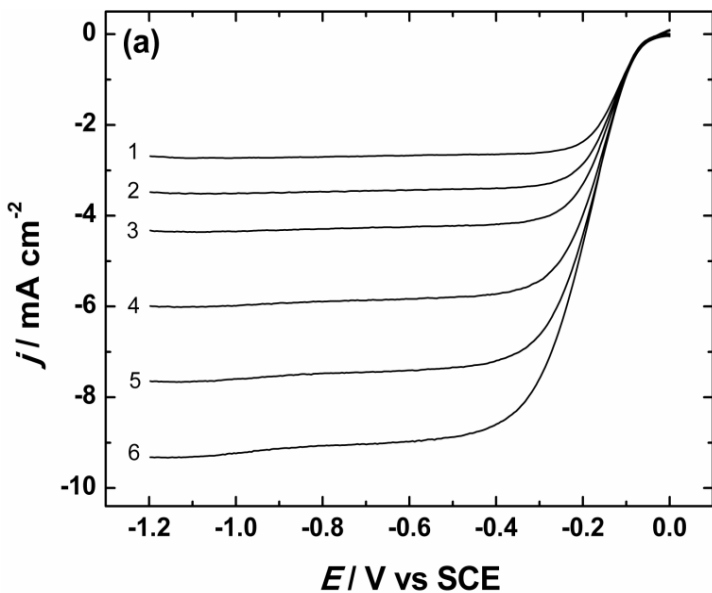


XPS ülevaate- ja N1s kõrglahutusspektrid (a,d) Fe-N-comp-1 (b,e) Fe-N-comp-2 ja (c,f) Fe-N-comp-0.5 materjalide jaoks.

XPSi abil määratud pinna elementkoostis ja lämmastikuvormide suhteline sisaldus

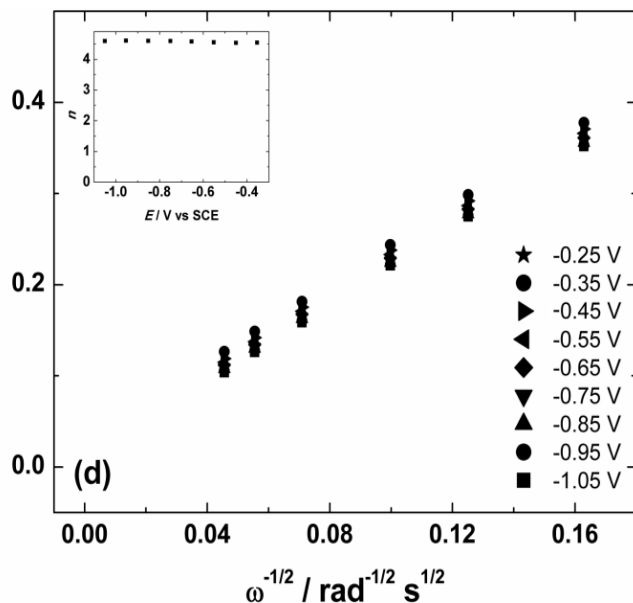
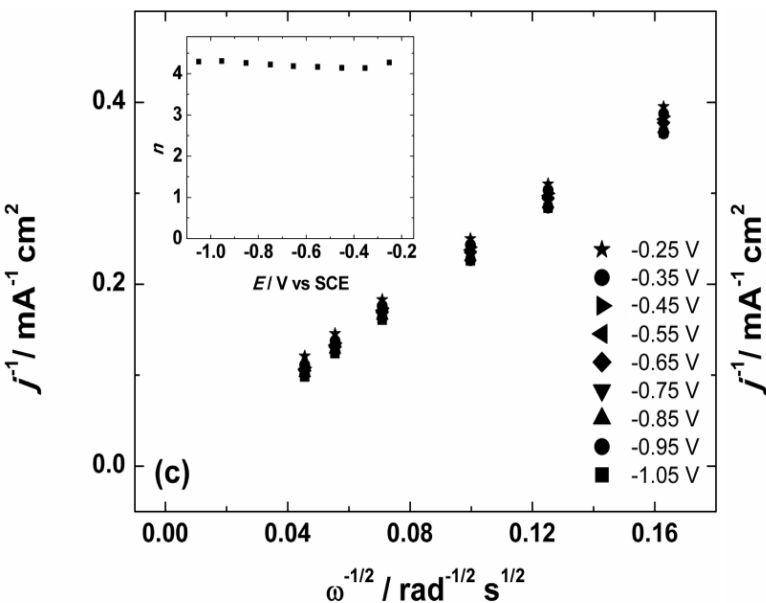
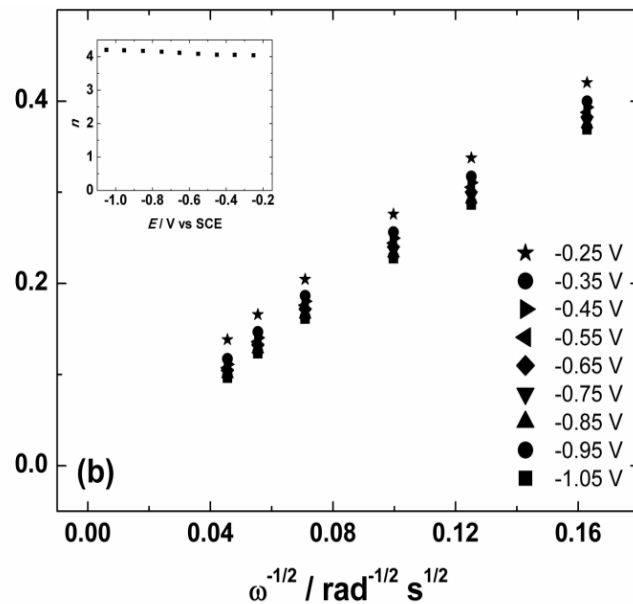
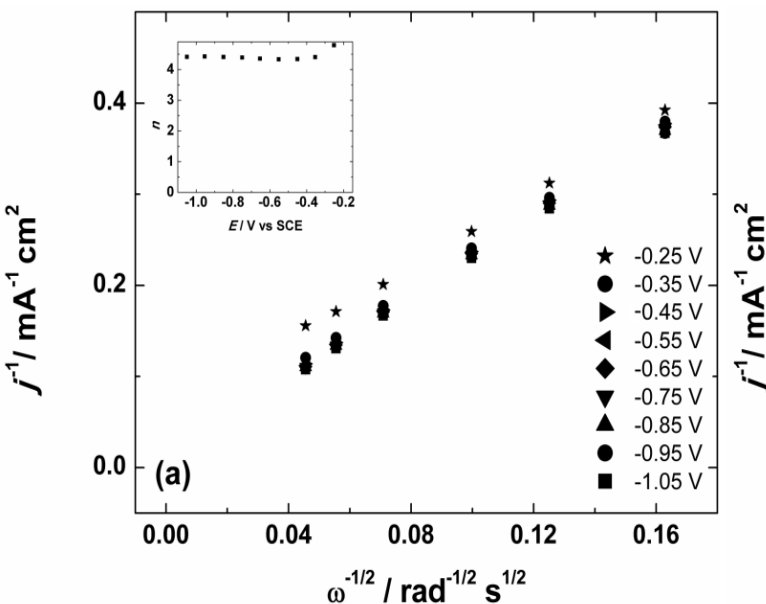
Materjal	Lämmastiku üldsisaldus	Fe-N _x %	N-O %	Grafiitne %	Püridiinne %	Pürroolne %
Fe-N- comp-2	1.8 at.%	18	11	12	39	20
Fe-N- comp-1	1.7 at.%	20	10	12	33	25
Fe-N- comp-0.5	1.5 at.%	20	9	13	41	18

Hapniku redutseerumine Fe-N-C katalüsaatoritel



O_2 redutseerumine
(a) Fe-N-CDC-1,
(b) Fe-N-comp-1,
(c) Fe-N-comp-2,
(d) Fe-N-comp-0.5
materjalidega
modifitseeritud
GC elektroodidel
 O_2 -küllastatud 0,1
M KOH lahuses.
(1) 360, (2) 610,
(3) 960, (4) 1900,
(5) 3100 ja (6)
4600 p min^{-1} . $v =$
10 mV s^{-1} .

Hapniku redutseerumine Fe-N-C katalüsaatoritel

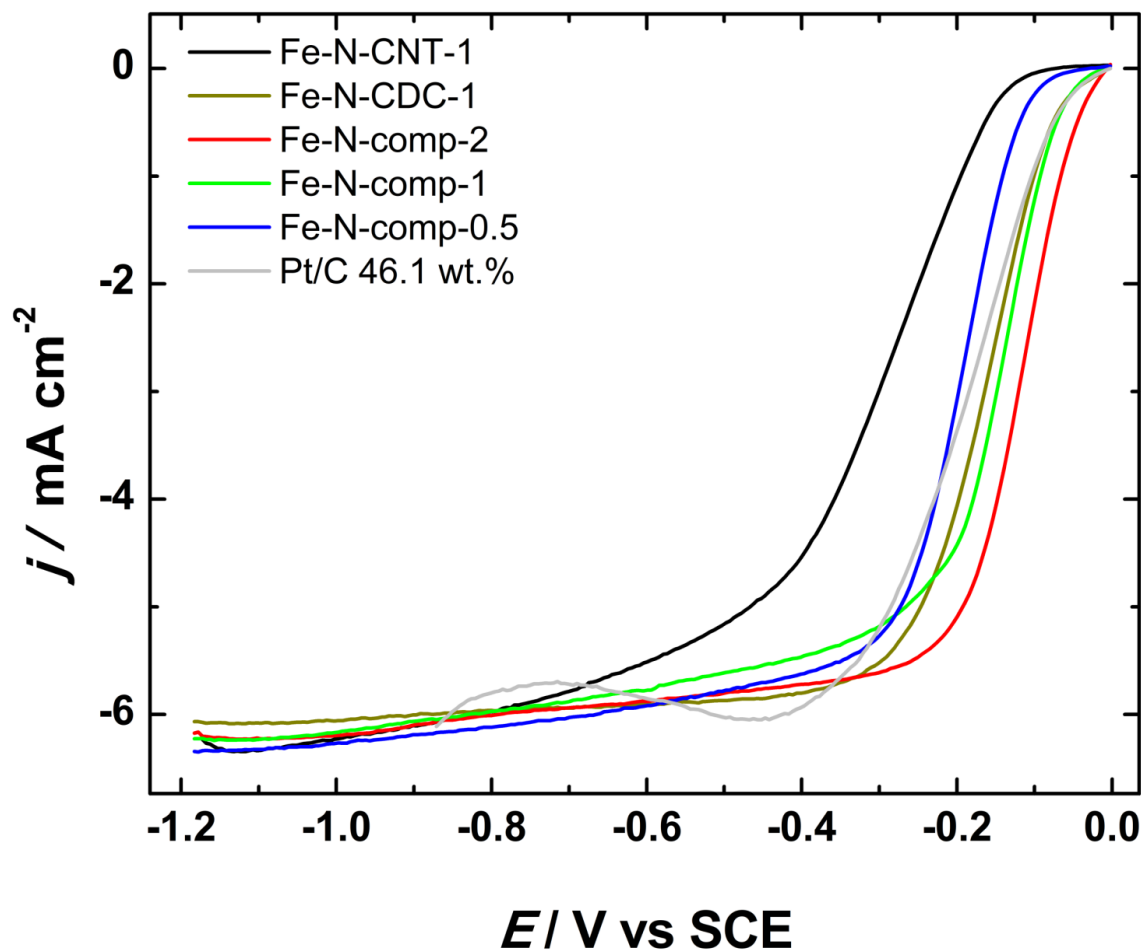


Koutecky-Levichi sõltuvused hapniku redutseerumisel:

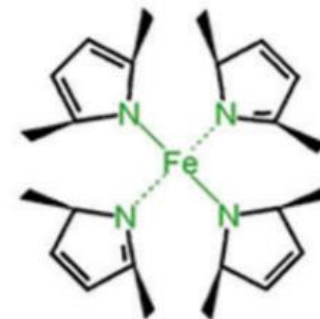
- (a) Fe-N-CDC-1,
- (b) Fe-N-comp-1,
- (c) Fe-N-comp-2 ja
- (d) Fe-N-comp-0.5

katalüsaatoritel 0,1 M KOH lahuses. K-L sõltuvused on arvutatud eelmisel slaidil toodud j - E kõverate andmetest. Sissepaigutatud joonised näitavad n - E sõltuvust.

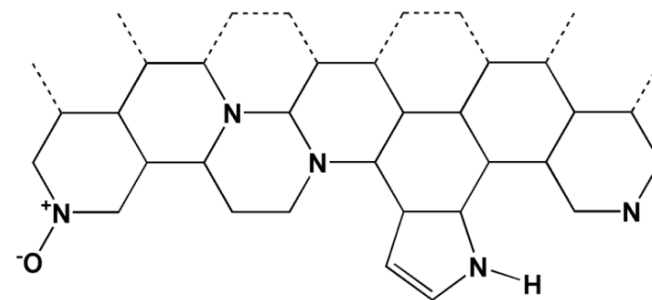
O₂ redutseerumise võrdlus Pt/C katalüsaatoriga



Aktiivsed tsentrid:



Fe-N_x tüüpi tsentrid



Lämmastikuga dopeerimisel
saadud aktiivsed tsentrid

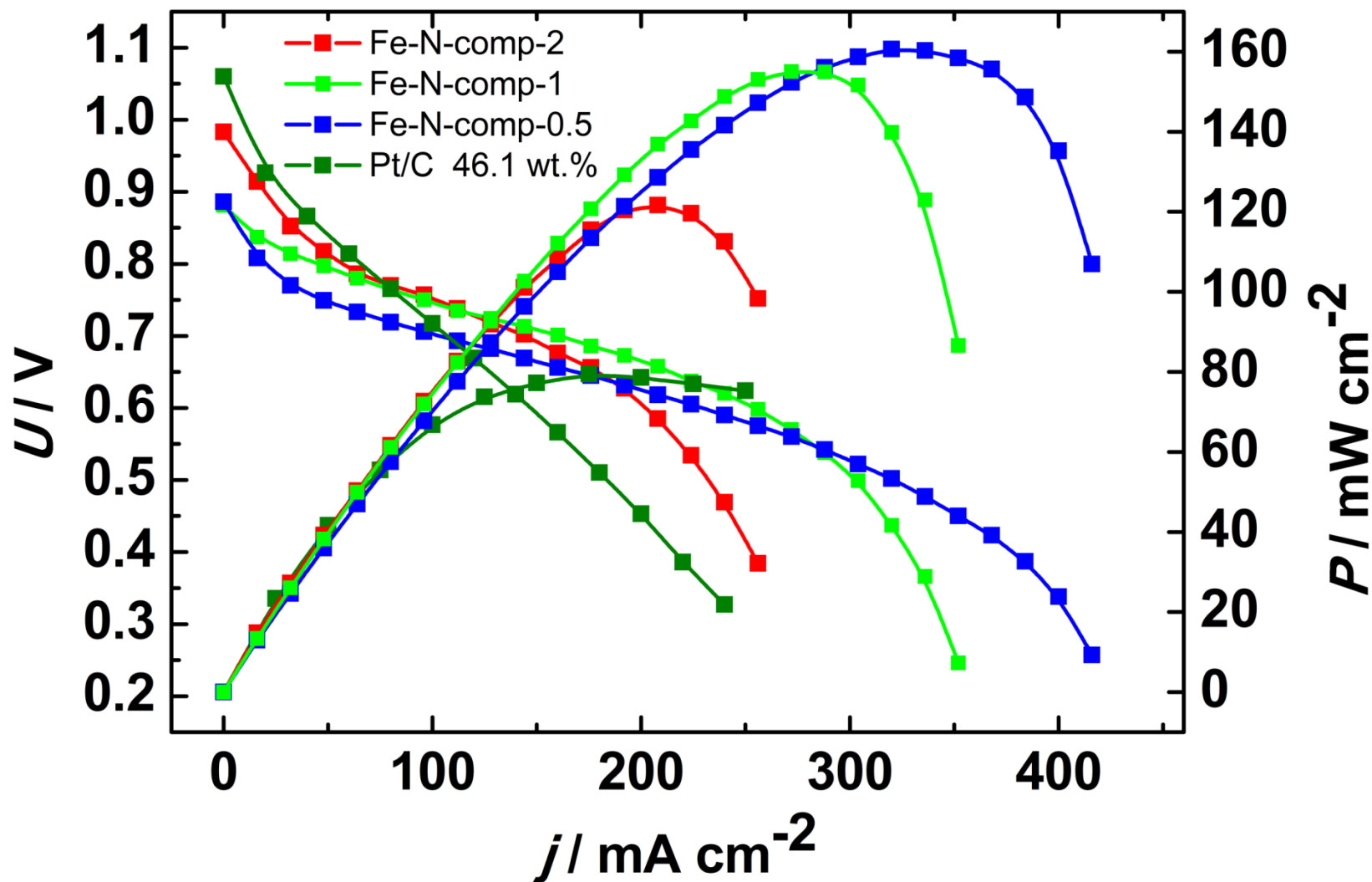
Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad Fe-N-CNT-1, Fe-N-CDC-1, Fe-N-comp-1, Fe-N-comp-2, Fe-N-comp-0.5 ja 46% Pt/C katalüsaatoritel O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $w=1900$ p min⁻¹. $v=10$ mV s⁻¹.

Kütuseelemendi valmistamine

- Katalüsaatori suspensioon valmistati vahekorras 100 mg katalüsaatorit 1 ml vee ja 0,75 ml Tokuyama AS-4 5% ionomeerilahuse kohta
- Suspensioon kanti Tokuyama A201 anioonvahetusmembraanile ning kuivatati 40 °C juures vaakumis
- Katalüsaatori kogus katoodil: $2,6 \pm 0,2 \text{ mg cm}^{-2}$
- Katalüsaatori kogus anoodil: $1,1 \pm 0,1 \text{ mg cm}^{-2}$
- Anoodi gaasidifusioonikiht: AvCarb P50
- Katoodi gaasidifusioonikiht: Sigracet 29-BC
- Kütuseelemendi töötemperatuur oli 50 °C, katoodil kasutati puhast O₂ ja anoodil H₂, vastavalt 100% ja 80% RH, gaasivoolukiirus oli 1 nlpm ja ülerõhk 20 kPa.

S. Ratso, M. Käärik, M. Kook, P. Paiste, V. Kisand, S. Vlassov, J. Leis, K. Tammeveski, Iron and Nitrogen Co-doped Carbide-Derived Carbon and Carbon Nanotube Composite Catalysts for Oxygen Reduction Reaction, *ChemElectroChem* 5 (2018) 1827–1836.¹³

Kütuseelemendi tulemused Fe-N-comp katalüsaatoritega



Tokuyama A201 anioonvahetusmembraaniga H_2/O_2 kütuseelementide polarisatsiooni- ja võimsustiheduskõverad. Anoodkatalüsaator oli Pt/C ja katoodkatalüsaatorid on toodud legendil. $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$.

Kokkuvõte

- Sünteesiti erinevate CDC ja CNT suhtega Fe-N-C komposiitmaterjale
- Pöörleva ketaselektroodi eksperimentis oli kõige aktiivsem suurima CDC kogusega komposiitmaterjal (Fe-N-comp-2), mille poollainepotentsiaal oli -0,12 V vs SCE
- Kütuseelemendis oli kõige aktiivsem suurima CNT kogusega komposiit (Fe-N-comp-0.5)
- Parima materjaliga saadi maksimaalne võimsustihedus 160 mW cm^{-2} , mis on kaks korda kõrgem kui kommertsiaalsel Pt/C katalüsaatoril

Ülevaateartikkel M-N-C ja CNx katalüsaatoritest anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendis

A. Sarapuu, E. Kibena-Põldsepp, M. Borghei, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal-nitrogen-carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 776-804.



Dr. Ave Sarapuu



Dr. Elo Kibena-Põldsepp



Dr. Maryam Borghei



Dr. Kaido Tammeveski

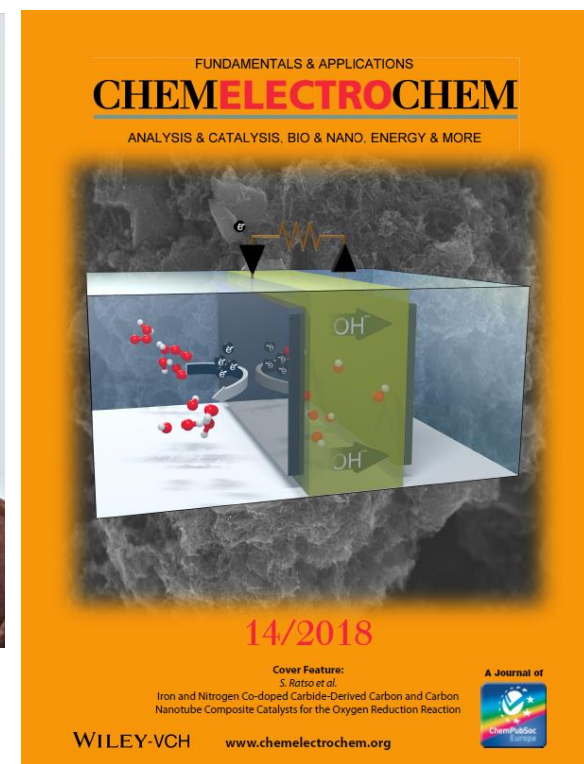
Erinumber: „Non-Precious-Metal Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis“



Dr. Kaido Tammeveski Prof. Jong-Sung Yu



Prof. Zhongwei Chen



ChemElectroChem
vol. 5, Issue 14, 2018

Tänuavaldus

Haridus- ja Teadusministeeriumile (IUT20-16 ja IUT34-14)
Eesti Teadusagentuurile (PUT1689)
Euroopa Regionaalarengu Fondile (TK141)

Sander Ratso, Maike Käärrik, Mati Kook, Päärn Paiste,
Vambola Kisand, Sergei Vlassov, Jaan Leis