

UUDSED NANOSTRUKTUURSED ELEKTRO- KATALÜSAATORID MADALATEMPERATUURSETELE KÜTUSEELEMENTIDELE JA TSINK-ÕHK AKUDELE

Kaido Tammeveski, Ave Sarapuu, Heiki Erikson, Marek Mooste,
Jaana Lilloja-Lensment ja Srinu Akula (Tartu Ülikool)

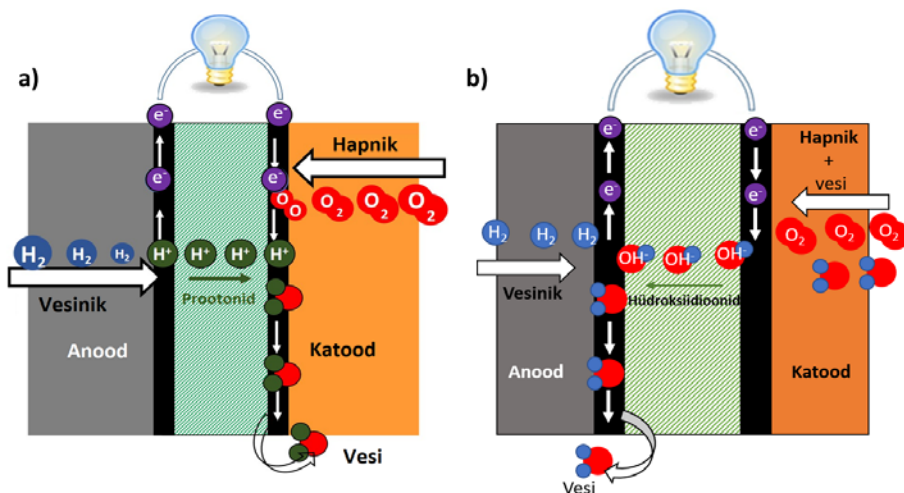
*Teaduspreemia loodusteaduste valdkonnas tööde tsükli
„Uudsed nanostruktuursed elektrokatalüsaatorid madala-
temperatuursetele kütuseelementidele ja tsink-õhk akudele“ eest*

Sissejuhatus

Kliima soojenemine ja vajadus vähendada sõltuvust fossiilkütustest on seadnud inimkonna ette vältimatu ülesande minna üle taastuvatele ja süsinikuneutraalsetele energiaallikatele. Tuule- ja päikeseenergia tootmine on viimastel aastakümnetel jõudsalt kasvanud ja see on toonud kaasa üha suurema vajaduse tõhusate energia salvestamise ja muundamise tehnoloogiate järele, mis suudaksid tasandada tootmise ja tarbimise vahelisi ebakõlasid.

Oluline roll tuleviku taastuvenergiail põhinevas majanduses on vesinikul kui mitmekesisel energiakandjal [1, 2]. Vesinik võimaldab taastuvenergia ülejäägi salvestada keemilise energiana: päikeselistel ja tuulistel päevadel toodetakse seda vee elektrolüüsi teel ja seejärel hoiustatakse, et see vajadusel uuesti elektrienergiaks muuta. Lisaks saab vesinikku kasutada mitmete oluliste ainete, näiteks ammoniaagi ja metanooli sünteesil, mis võimaldab muuta ka keemiatööstuse süsinikuneutraalseks ja vähendada selle sektori sõltuvust fossiilsest toormest [2].

Vesinikust elektrienergia saamiseks on kõige efektiivsemad seadmed kütuseelemendid, kus elektrivool tekib kütuse reageerimisel hapnikuga ilma põlemisprotsessita [3]. Kütuseelementide kasutegur on seetõttu kõrge ja jääkproduktiks vaid puhas vesi. Kütuseelemente on mitut tüüpi, vastavalt konkreetsele rakendusele on neis kasutusel erinevad elektroodimaterjalid, elektrolüüdid ja töötemperatuur. Transpordisektoris ja lokaalsetes energeetikalahendustes on kõige perspektiivsemad madalatemperatuurised ($< 100\text{ °C}$) kütuseelemendid (joonis 1), millest kõige küpsem tehnoloogia on prootonivahetusmembraaniga kütuseelemendid (ingl *proton-exchange membrane fuel cell*, PEMFC), mis on praegu kasutusel näiteks vesinikuautodes. Viimastel aastakümnetel on palju



Joonis 1. a) Prootonivahetusmembraaniga kütuseelemendi ja b) anioonivahetusmembraaniga kütuseelemendi ehitus ja tööpõhimõte.

tähelepanu pööratud ka anioonivahetusmembraaniga kütuseelementide (ingl *anion-exchange membrane fuel cell*, AEMFC) arendamisele. Mõlemas seadmes on keskne roll katalüsaatoriga kaetud elektrodidel: anoodil toimub vesiniku oksüdeerumine ja katoodil hapniku redutseerumine. Neid elektroode eraldab ionivahetusmembraan, kust saavad läbi minna PEMFC puhul vesinikioonid ja AEMFC puhul hüdroksiidioonid [4].

Kütuseelementide laiemat levikut piirab eelkõige katoodil toimuv hapniku elektrokeemiline redutseerumisreaktsioon, mis on väga aeglane ja kõrge aktivatsioonienergiaga protsess [5]. Selle reaktsiooni kiirendamiseks on vajalik tõhus katalüsaator, mis vähendab reaktsiooni ülepinget ja sellega aitab saavutada piisavalt kõrget kütuseelemendi väljundpinget ja võimsustihedust. Lisaks peab katalüsaator suunama hapniku redutseerumisreaktsiooni läbi neljalelektronilise reaktsioonitee, mis tagab maksimaalse energiatõhususe:

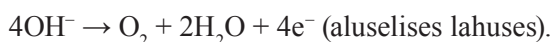
$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \text{ (happelises lahuses) või } \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^- \text{ (aluselises lahuses).}$$

Vähem efektiivse kaheelektronilise redutseerumise puhul tekib saadusena vesinikperoksiid:

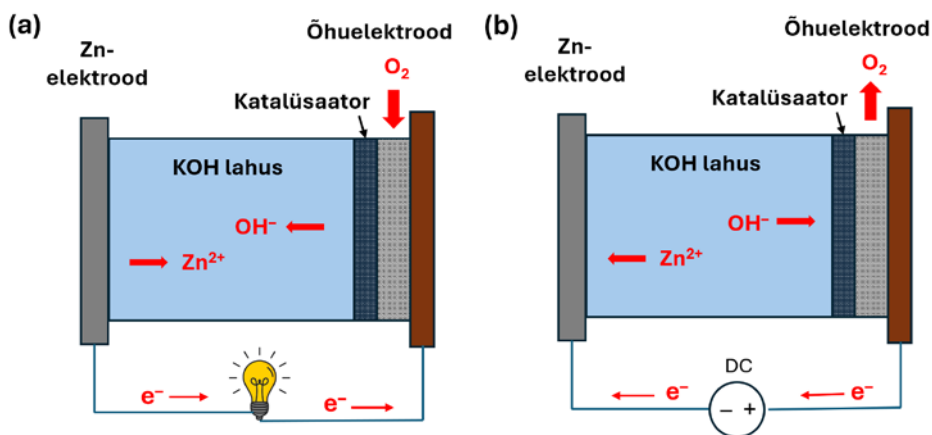
$$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (happelises lahuses) või } \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^- \text{ (aluselises lahuses).}$$

Ehkki vesinikperoksiid saab katalüsaatorikihis edasi veeks redutseeruda, võib see vaheproduktina oma oksüdeerivate omaduste tõttu kahjustada kütuseelemendi komponente, eelkõige polümeerset ionivahetusmembraani ja katalüsaatormaterjali.

Lisaks kütuseelementidele on hapniku elektrokeemilised reaktsioonid olulised uue põlvkonna salvestusseadmetes – metall-õhk akudes, näiteks tsink-õhk akudes (ingl *zinc-air battery*, ZAB) (joonis 2) [6–8]. Võrreldes tänapäeval levinud liitiumioonakudega on need ohutumad, hinnalt soodsamad ja suurema energiatihedusega, sest hapnik ammutatakse otse välisõhust. Tsink-õhk aku tühjenemisel toimub õhuelektroodil hapniku redutseerumine, sama elektrood peab aga olema laadimistsükli vältel võimeline katalüüsima ka vastupidist reaktsiooni – hapniku eraldumisreaktsiooni:



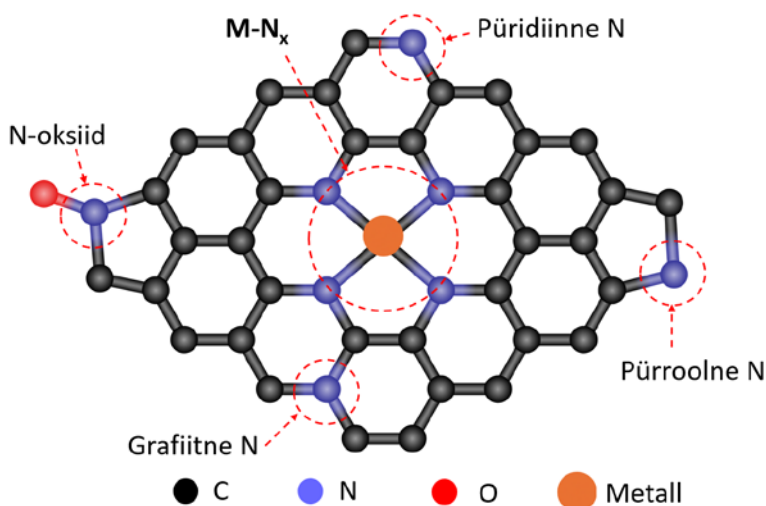
See tähendab, et õhuelektroodi katalüsaatorid peaksid olema bifunktsionaalsed, mis seab neile materjalidele veelgi kõrgemad nõudmised.



Joonis 2. Tsink-õhk aku ehitus ja tööpõhimõte (a) tühjenemistsükli ning (b) laadimistsükli.

Ajalooliselt on kõige efektiivsemad hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaatorid põhinenud plaatinarühma metallidel, peamiselt plaatinal endal. Kuna need metallid on kallid ja nende varud maakoos on piiratud, hoiab see ka madalatemperatuursete kütuseelementide hinna kõrge ja takistab nende laialdasemat rakendamist. Seetõttu on elektrokeemias üks olulisemaid teadustöö fookuseid olnud odavamate, kättesaadavamate ja jätkusuutlikumate katalüsaatormaterjalide arendamine. Siin on AEMFC tehnoloogial suur eelis PEMFC ees: kuna hapniku redutseerumisreaktsioon toimub aluselises keskkonnas kiiremini kui happelises, on AEMFC katoodil võimalik kasutada mitteväärismetallkatalüsaatoreid. Kõige paremaid tulemusi on saadud siirdemetalle (nt rauda või koobaltit) sisaldavate lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidega – M-N-C tüüpi katalüsaatoritega [9, 10]. Peamisteks aktiivtsentriteks on neis üksikud metalli aatomid, mis on koordineeritud süsinikvõrestikus paiknevate lämmastiku aatomitega (M-N_x tsentrid) (joonis 3). Esmalt mainiti M-N_x tsentrite olulisust juba 1964. aastal, mil Jasinski kasutas koobaltftalotsüaniini hapniku redutseerumise katalüsaatorina [11].

Viimasel kümnendil on $M-N_x$ makrotsüklitel põhinevad katalüsaatorid leidnud laialdast rakendust madalatemperatuursete kütuseelementide katoodematerjalina [12]. Lisaks $M-N_x$ tsentritele on aluselises keskkonnas üsna aktiivsed ka metallivabad lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalid, mille elektrokatalüütilist aktiivsust seostatakse erinevate lämmastiku vormidega. Hapniku eraldumisreaktsiooni elektrokatalüüsiks on samuti olulised $M-N_x$ tsentrid, aga lisaks parandavad katalüsaatormaterjali aktiivsust hapniku eraldumise jaoks ka siirde-metallide oksiidid ja nanoosakesed [13, 14].



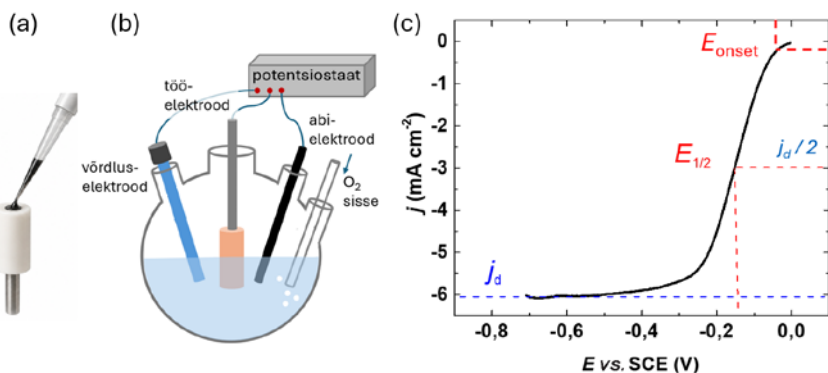
Joonis 3. Võimalikud hapniku redutseerumise aktiivtsentrid $M-N-C$ katalüsaatoris.

Katalüsaatori efektiivsus kütuseelemendis sõltub seega aktiivtsentrite hulgast ja nende loomusest. Lisaks on väga oluline, et need tsentrid oleksid hästi ligipääsetavad – sel juhul jõuab hapnik nendeni piisavalt kiiresti ja reaktsioonil tekkinud vesi pääseb minema. Seetõttu tuleb katalüsaatorite väljatöötamisel pöörata tähelepanu ka materjalide poorsusele. Kasuks tuleb eelkõige hierarhiline poorne struktuur – mikropoorid (läbimõõduga < 2 nm) ja väikesed mesopoorid annavad katalüsaatoritele suure eripinna, mis on vajalik kõrge aktiivtsentrite tiheduse saavutamiseks, suuremad mesopoorid ja makropoorid (> 50 nm) aga tagavad reagentide ja produktide kiire massiülekanne. Katalüsaatorite valmistamisel on alusmaterjalina kasutatud erineva poorsusega kommertsiaalseid süsinikmaterjale, näiteks suurepinnalisi süsinikpulbreid, süsiniknanotorusid, grafeeni jne. Lisaks on erineva poorsuse ja muude vajalike omadustega nanostruktuurseid süsinikmaterjale võimalik saada orgaaniliste lähteainete pürolüüsimisel kõrgel temperatuuril. Lähteaineteks sobib seejuures kõikvõimalik orgaaniline materjal, näiteks tselluloos, ligniin või isegi tööstusjäätmed. Sobiva poorsuse saavutamine nõuab aga spetsiaalseid meetodeid, üks võimalustest on lisada nende pürolüüsimisel erinevaid matriitse või poorimoodustajaid.

Süsinikmaterjalist aktiivsete M-N-C katalüsaatorite valmistamiseks on üks enim levinud meetodeid nende kõrgtemperatuurne pürolüüs lämmastiku ja siirde-metalli allikate juuresolekul. Orgaaniliste lähteainete puhul saab sünteesi läbi viia ka ühes etapis, kus pürolüüsil toimub samaaegselt nende karboniseerimisega ka lämmastikuga dopeerimine ja M-N_x tsentrite teke. Siirdemetall võib lisaks M-N_x tsentrite moodustamisele koguneda ka metalli sisaldavateks nanoosakesteks, mis aluselises keskkonnas võivad samuti katalüüsida nii hapniku redutseerumis- kui ka eraldumisreaktsiooni.

Lisaks kõrgele aktiivsusele on kütuseelementides ja metall-õhk akudes kasutatavate katalüsaatorite puhul väga oluline ka see, et need oleksid seadmete töötamisel pikaajaliselt stabiilsed. Praktikas on see just süsinikmaterjalidel põhinevate katalüsaatorite puhul üsna suur probleem: mitmed protsessid, näiteks süsinikkandja korrosioon, aktiivtsentrite degradatsioon ja metallide väljaleostumine, põhjustavad katalüsaatorite aktiivsuse olulist langust.

Katalüsaatorite arendamisel on peamine eesmärk saada materjale, mis oleksid samaaegselt kõrge elektrokatalüütilise aktiivsusega, stabiilsed ja mida oleks võimalik piisavalt odavalt toota. Katalüsaatori aktiivsuse esmaseks hindamiseks kasutatakse tsüklilist voltamperomeetriat või pöörleva ketaselektroodi meetodit, kus pulbrilisest materjalist valmistatakse suspensioon, mis kantakse tilkhaaval süsinikelektroodi pinnale ja lastakse kuivada (joonis 4a). Saadud elektroodi testitakse kolme-elektroodilises süsteemis hapnikuga küllastatud elektrolüütilahuses (joonis 4b) ja registreeritakse voolutugevuse sõltuvus potentsiaalst (E) (joonis 4c ja 4d). Potentsiaali mõõdetakse ja väljendatakse erinevate võrdluselektroodide, näiteks küllastunud kalomelelektroodi (ingl *saturated calomel electrode*, SCE) või pöörduva vesinikelektroodi (ingl *reversible hydrogen electrode*, RHE) suhtes. Materjali elektrokatalüütilise aktiivsuse iseloomustamiseks hapniku elektroredutseerumisel kasutatakse poollainepotentsiaali ($E_{1/2}$) ja lainealguspotentsiaali (E_{onset}) väärtusi (joonis 4), eelkõige väärismetallkatalüsaatorite puhul ka eriaktiivsust (ingl *specific activity*, SA) ja massaktiivsust (ingl *mass activity*, MA), mis väljendavad voolutugevust teatud potentsiaalil vastavalt katalüsaatori pindala- või massiühiku kohta. O₂ eraldumisreaktsiooni aktiivsust väljendatakse potentsiaali väärtusega $E_{j=10}$, kus voolutihedus (j) saavutab väärtuse 10 mA/cm². Bifunktsionaalset aktiivsust näitab parameeter $\Delta E = E_{j=10} - E_{1/2}$, mis peaks olema võimalikult madal. Kui pöörleva ketaselektroodi meetodiga saadud tulemused näitavad, et katalüsaator on piisavalt aktiivne, siis testitakse seda edasi kütuseelemendi või ZAB testsüsteemis, kus olulist rolli mängib katalüsaatori poorne struktuur. Kütuseelemendi jõudlust väljendatakse maksimaalse võimsustihedusega (P_{max}) ja voolutugevuse väärtusega teatud pingel, kuid tuleb silmas pidada, et neid parameetreid mõjutavad lisaks katalüsaatori omadustele ka teised kütuseelemendi komponendid (eelkõige ionivahetusmembraan ja anoodkatalüsaator) ning muud tingimused. ZAB eksperimentaalse arendustöö puhul kasutatakse õhuelektroodi kirjeldamiseks peamiste näitajatena maksimaalset tühjakslaadimise võimsustihedust (P_{max}) ja tühjaks-täislaadimise tsükleeritavust võimalikult kõrgele voolutihedusel.



Joonis 4. (a) Elektroodi katmine katalüsaatoriga; (b) mõõterakk kolme-elektroodilises süsteemis katalüsaatorite elektrokatalüütilise aktiivsuse määramiseks; (c) hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõver Pt/C katalüsaatoriga kaetud elektroodil; (d) hapniku eraldumisreaktsiooni polarisatsioonikõver RuO₂ katalüsaatoriga kaetud elektroodil 0,1 M KOH lahuses. Näidatud on elektrokatalüütilist aktiivsust kirjeldavate parameetrite (E_{onset} , $E_{1/2}$ ja $E_{j=10}$) väärtuste määramine.

Meie töörühma tegevus ongi valdavalt olnud seotud hapniku elektrokeemilise redutseerumisreaktsiooni uurimisega erinevatel materjalidel – nii metallide nanoosakestel kui ka M-N-C tüüpi katalüsaatormaterjalidel. Saadud teadmisi oleme rakendanud katalüsaatorite väljatöötamiseks AEMFC, PEMFC ja ZAB jaoks.

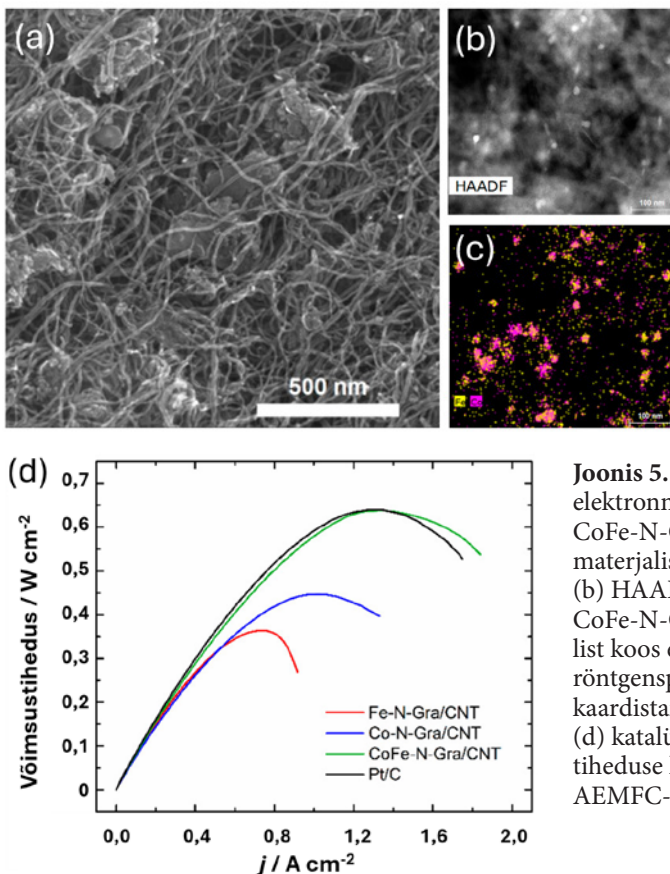
Katalüsaatormaterjalid anioonivahetusmembraaniga kütuseelemendile

Anioonivahetusmembraaniga kütuseelemendis liiguvad läbi membraani hüdroksiidioonid ning katalüsaatorikihi koostises kasutatakse samuti hüdroksiidioone juhtivat ionomeeri (joonis 1b). Seega toimub hapniku redutseerumine seal aluselises keskkonnas ning uuritavaid katalüsaatoreid testitakse seetõttu tavaliselt leeliselises lahuses, näiteks 0,1 M KOH-is.

Kuigi aluselises keskkonnas on ka dopeerimata süsinikmaterjalid teatud määral aktiivsed O₂ redutseerumisel, suureneb nende aktiivsus oluliselt heteroatomitega dopeerimisel. Kõige tüüpilisem dopant on lämmastik, kuid mõned uurimused näitavad, et mitme heteroatomi koosmõju võimaldab saavutada veelgi kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust. Meie töödes andis samuti metallivabadest katalüsaatoritest parima tulemuse karbiidset päritolu süsiniku (ingl *carbide-derived*

carbon, CDC) ja süsiniknanotorude (ingl *carbon nanotubes*, CNT) komposiidi lämmastiku ja fosforiga koosdopeerimisel saadud materjal, saavutades AEMFC-s $P_{\max}$ väärtuseks 538 mW/cm^2 , mis on maailmas üks parimaid metallivaba katoodekatalüsaatoriga saadud tulemusi [15].

Kõige paljulubavamad mitteväärismetallkatalüsaatorid O_2 redutseerumise jaoks on siirdemetalli ja lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalid (M-N-C), kus olulisteks aktiivtsentriteks on lisaks lämmastikurühmadele ka aatomdispergeeritud M- N_x tsentrid [9]. Siirdemetallidest on O_2 redutseerumisel kõrge aktiivsusega raud, koobalt ja mangaan ning kõiki neid, nii üksi kui mitut samaaegselt, kasutasime ka oma tööde tsükli jooksul, et uurida eri metallilisandite mõju kütuseelemendi jõudlusele. Kui pöörleva ketaselektroodi mõõtmistel on enamasti aktiivseimad rauda sisaldavad materjalid, siis AEMFC testides on kõrgemat jõudlust näidanud bimetaalsed, rauda ja koobaltit sisaldavad katalüsaatorid. Nii saime grafeeni/CNT komposiidi dopeerimisel nende kahe siirdemetalliga katalüsaatori CoFe-N-Gra/CNT, mis AEMFC-s andis $P_{\max}$ väärtuseks 638 mW/cm^2 , mis oli *ca* 1,5 korda kõrgem kui ainult ühte metalli, rauda või koobaltit, sisaldavate katalüsaatoritega saavutatu (joonis 5) [16].



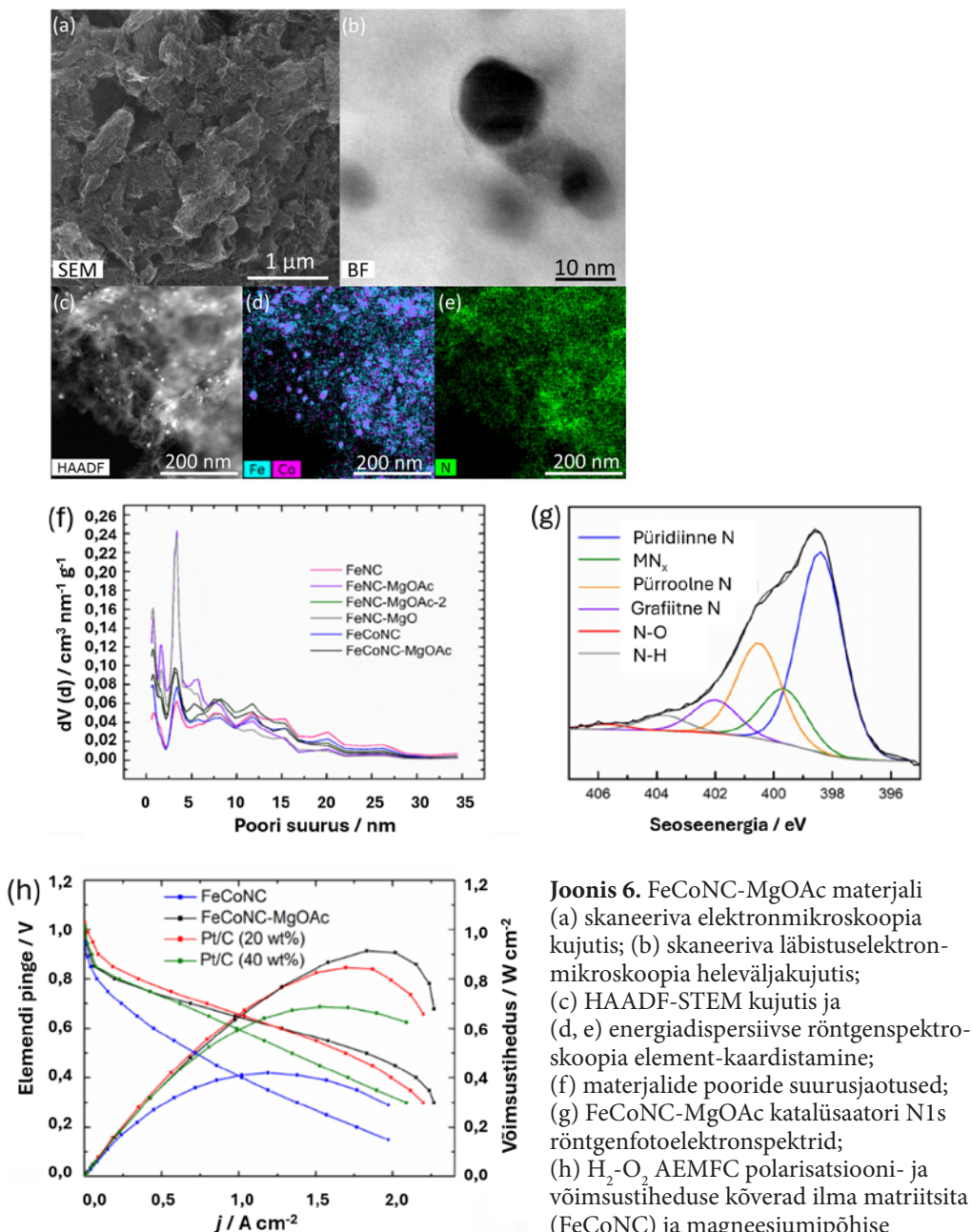
Joonis 5. (a) Skaneeriva elektronmikroskoopia kujutis CoFe-N-Gra/CNT katalüsaatormaterjalist; (b) HAADF-STEM kujutis CoFe-N-Gra/CNT materjalist koos energiadiispersiivse röntgenspektroskoopia elementkaardistamisega (c); (d) katalüsaatorite võimsustiheduse kõverad H_2/O_2 AEMFC-s [16].

Kuigi koobalti lisamine tõstab kütuseelemendi jõudlust, on koobaltit sisaldavate katalüsaatorite puuduseks see, et O_2 redutseerumine nende pinnal toimub osaliselt kaheelektronilise protsessina ja tekib vesinikperoksiid, mis võib kahjustada kütuseelemendi komponente. Seda kinnitasid kommertsiaalsest mesopoorsest süsinikust valmistatud raua, koobalti, mangaani ja bimetalsete M-N-C katalüsaatoritega saadud tulemused, kus koobaltit sisaldavatel katalüsaatoritel saadi HO_2^- tekkeprotsendiks 10–36% [17]. Rauda ja FeMn sisaldavate katalüsaatorite puhul tekkis HO_2^- alla 10% ning need katalüsaatorid olid aktiivsed nii pöörleva ketaselektroodi mõõtmistel kui ka AEMFC testides, kuid FeMn katalüsaator oli potentsiaali tsükleerimisel veidi stabiilsem [17]. Meie tööde tsükli tulemustest selgus seega, et aktiivse O_2 redutseerumise katalüsaatori saamiseks tuleb süsinikmaterjalidele lisada lämmastikku ning kahte siirdemetalli, eelistatult raua ja koobaltit, mis juba väikeses koguses (*ca* 1 massiprotsent) annavad suure efekti.

Oluline fookus meie uurimistöös on olnud katalüsaatorite poorse struktuuri varieerimisel ja selle mõju uurimisel kütuseelemendi jõudlusele. Kütuseelemendi jaoks on vajalik, et materjal oleks hierarhilise poorsusega – rohkete mesopooride ja suure eripinnaga. Kui katalüsaatorite valmistamisel lähtuda kommertsiaalsest süsinikmaterjalidest, on sobiva struktuuri saavutamiseks võimalik kasutada erinevate omadustega nanomaterjalide segusid. Seetõttu oleme alusmaterjalina kasutanud CNT/grafeeni [16] või CNT/CDC komposiite [15], kus süsiniknanotorude võrgustik moodustab mesopoorse struktuuri ning grafeen või CDC tagavad suure eripinna rohkete mikropooridega. Nende komposiitidega saime AEMFC testides väga häid tulemusi [15, 16].

Lisaks kommertsiaalsetel süsiniknanomaterjalidel põhinevate katalüsaatorite uurimisele oli tööde tsükli fookuses ka sobiva struktuuriga süsiniknanomaterjalide valmistamine orgaanilistest lähteainetest. Kontrollitud poorsuse saavutamiseks on üks enim levinud meetod matriitside kasutamine. „Kõva“ matriitsina rakendatakse peamiselt anorgaaniliste ainete nanoosakesi, mis jäävad pärast lähteainete pürolüüsist moodustuva süsinikmaterjali sisse, seejärel need lahustatakse ning moodustuvad vastava suurusega poorid. Kõige sagedamini on matriitsina kasutatud ränidioksiidi nanoosakesi, kuid nende eemaldamiseks on vaja materjali töödelda vesinikfluoriidhappe või kontsentreeritud leelise lahusega [18]. Meie oleme oma töös matriitsina kasutanud magneesiumoksiidi, mille lahustamiseks piisab lahjast happelahusest. MgO võib pürolüüsisegusse lisada nanoosakestena, aga teine võimalus on lisada magneesiumisooli, näiteks magneesiumatsetaati, mille lagunemisel pürolüüsi käigus tekib MgO ning lämmastikurikaste lähteainete juuresolekul ka muud magneesiumiühendid [19]. Oleme näidanud, et selle meetodiga saab poorset süsinikku valmistada väga erinevatest lähteainetest: Viru Keemia Grupi toodetud alküülresortsinoolide segust [19], ligniinist [20] ja rapsiõli tootmisel jääkproduktina moodustuvast rapsikoogist [21]. Saadud katalüsaatormaterjalid olid ilma matriitsita valmistatud materjalidega võrreldes suurema eripinnaga ja ka pöörleva ketaselektroodi testides veidi kõrgema elektrokatalüütilise aktiivsusega hapniku redutseerumisel. Suurem mõju oli matriitside kasutamisel aga materjalide AEMFC tulemustele: alküülresortsinoolidest valmistatud FeCoNC-MgOAc katalüsaatoriga saadi $P_{\max}$

väärtuseks 920 mW/cm^2 , mis oli üle kahe korra kõrgem kui ilma matriitsita valmistatud materjalil (joonis 6) [19]. Sarnane efekt saadi ka ligniinist [20] ja rapsikoogist [21, 22] valmistatud katalüsaatormaterjalidega, näidates seega, et katalüsaatorite poorsel struktuuril on kütuseelemendis oluline roll.



Joonis 6. FeCoNC-MgOAc materjali (a) skaneeriva elektronmikroskoopia kujutis; (b) skaneeriva läbistuselektronmikroskoopia heleväljakujutis; (c) HAADF-STEM kujutis ja (d, e) energiadispersiivse röntgenspektroskoopia element-kaardistamine; (f) materjalide pooride suurusjaotused; (g) FeCoNC-MgOAc katalüsaatori N1s röntgenfotoelektronspektrid; (h) H_2 - O_2 AEMFC polarisatsiooni- ja võimsustiheduse kõverad ilma matriitsita (FeCoNC) ja magneesiumipõhise matriitsiga (FeCoNC-MgOAc) valmistatud M-N-C katalüsaatoritel ja kommertsiaalsel Pt/C katalüsaatoril [19].

Alternatiivina „kõvadele“ matriitsidele saab süsinikmaterjalide valmistamisel orgaanilistest polümeersestest lähteainetest kasutada ka n-ö „pehmeid“ matriitse, milleks on pindaktiivsetest ainetest või kopolümeeridest moodustunud iseorganiseerunud struktuurid ehk mitsellid [23]. Pürolüüsi käigus need lagunevad, jättes tekkinud süsinikmaterjali vastava suurusega poorid. Kuigi need matriitsid on hinna poolest kallimad, on selle meetodi eeliseks see, et ei ole vaja täiendavat töötlemist matriitsi eemaldamiseks. Saadud materjalides (ingl *ordered mesoporous carbon*, OMC) on pooride suurusjaotus väga kitsas ja määratud kasutatava matriitsiga, näiteks Pluronic F127 kasutamisel on nende läbimõõt *ca* 7 nm. Pooride suurusjaotuse mõju uurimiseks valmistasime lisaks katalüsaatormaterjalid OMC ja CNT ning OMC ja CDC komposiitidest, tuues materjali sisse vastavalt rohkem makro- või mikropoore. Neist kõrgeimat AEMFC jõudlust võimaldas OMC/CNT komposiitmaterjal [23]. See näitab, et kütuseelemendis kasutamisel on reagentide ja saaduste efektiivsuseks massitranspordiks vajalik ka suuremate pooride olemasolu. Teine võimalus suuremate pooride lisamiseks on kasutada korraga kaht matriitsi, näiteks lisaks „pehmele“ matriitsile veel MgO nanoosakesi (diameeter > 40 nm). Sel viisil valmistatud süsinikust saadud koobaltit ja rauda sisaldava N-dopeeritud materjaliga saime AEMFC-s $P_{\max}$ väärtuseks 513 mW/cm², mis oli lähedane kommertsiaalse mesopoorse Fe-N-C katalüsaatoriga saadud väärtusele [24].

Süsteemaatiliselt oleme uurinud O₂ redutseerumist leeliselises lahuses M-N-C katalüsaatoritel, mis valmistati lähtudes melamiin-floroglutsinool-formaldehüüdi (MPF) polümeersest võrestikust, mida seejärel dopeeriti siirdemetallidega (Fe, Co, Mn ja Cu) [25]. Pärast kuumtöötlemist olid need materjalid hierarhilise poorse struktuuriga. Kõige aktiivsemad katalüsaatorid $E_{1/2}$ väärtuse alusel olid MPF/Fe (0,81 V vs. RHE) ja MPF/Co (0,80 V vs. RHE). Ka elektrokeemilise stabiilsuse testis osutusid need katalüsaatorid kõige vastupidavamateks ($E_{1/2}$ vähenes kõigest 10 mV pärast 10 000 tsüklit potentsiaalide vahemikus 0,6–1,0 V). Kõigi uuritud materjalidega olid võimsustihedused 300–350 mW/cm² [25]. Seega õnnestus polümeersest võrestikust sünteesida vajalike omadustega katalüsaatormaterjalid AEMFC jaoks.

Poorseid süsinikmaterjale on orgaanilistest lähteainetest võimalik valmistada ka ionotermilisel meetodil, pürolüüsides neid sulasoolade keskkonnas. Hapniku redutseerumise katalüsaatorite valmistamiseks sobib selleks soolaks eriti hästi Mg(NO₃)₂, mille lagunemisel tekkivate gaaside toimet saadakse väga poorne ja juba lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjal. Lagunemisel tekivad ka MgO nanoosakesed, mis toimivad „kõva“ matriitsina ja selle lahustamisel saadakse mesopoorseid materjalid, mille poorne struktuur sõltub Mg(NO₃)₂ ja orgaanilise lähteaine massisuhtest. Need materjalid sisaldavad rohkelt lämmastikuga koordineeritud magneesiumi ioone, millest onioonivahetuse käigus võimalik saada O₂ redutseerumisel aktiivsed Fe-N_x tsentrid [26].

Samas võib sel viisil saadud süsinikku kasutada ka alusmaterjalina järgneval siirdemetallide ja lämmastikuga dopeerimisel. Tsüklodekstriinist ionotermilisel meetodil saadud süsinikust valmistatud Fe-N-C katalüsaatorid olid väga aktiiv-

sed O_2 redutseerumisel leeliselises lahuses ($E_{1/2} = 0,9$ V vs. RHE) ning AEMFC testides saavutasid kõrge jõudluse ($P_{\max} = 600$ mW/cm²) [27].

Tööde tsükli tulemuste põhjal võib öelda, et M-N-C materjalid on väga perspektiivikad ja jätkusuutlikud AEMFC katoodekatalüsaatorid, mida saab toota küllaltki lihtsate meetoditega odavatest lähteainetest ja mis võiksid asendada plaatina põhiseid katalüsaatoreid. Leidsime, et nende arendamisel on aga lisaks katalüsaatori koostisele väga oluline disainida ka katalüsaatori poorset struktuuri.

Lisaks mitteväärismetallkatalüsaatoritele oleme uurinud ka pallaadiumi ja hõbeda nanoosakestel põhinevate katalüsaatorite rakendamise võimalusi AEMFC-s. Pallaadium on sarnaselt plaatinaga aktiivne O_2 redutseerumise katalüsaator, kuid maakooses on seda *ca* 50 korda rohkem [28]. Kuna pallaadium, nagu ka plaatina, on kallis väärismetall, siis vähendamaks selle vajaminevat kogust uurisime pallaadiumi sulameid plii, tina ja vismutiga, et leida võimalusi selle koguse vähendamiseks [29]. Võrdluses puhta Pd/C katalüsaatoriga saavutasime valmistatud pallaadiumisulamitega kõrgemad eriaktiivsused. Kahekordne massaktiivsuse kasv saavutati pallaadiumi ja vismuti sulamiga ja ka PbPd/C katalüsaator näitas suuremat massaktiivsust kui samal meetodil valmistatud Pd/C [29].

Hõbe on võrreldes plaatina ja pallaadiumiga väga odav metall ja sobib aluselises keskkonnas hapniku redutseerumise elektrokatalüsaatoriks. Sellest tulenevalt valmistasime pallaadiumiga kaetud hõbeda nanoosakesed, kasutades galvaanilist vahetusreaktsiooni [30]. Selle käigus osa hõbedat lahustus ja pallaadium sadenes nanoosakeste pinnale ning tulemuseks olid poorsed kuukujulised osakesed. Selliselt valmistatud katalüsaatorite eriaktiivsus kasvas osakeste suurenedes, massaktiivsus aga kasvas osakeste suuruse ja pallaadiumi sisalduse vähenemisel [30].

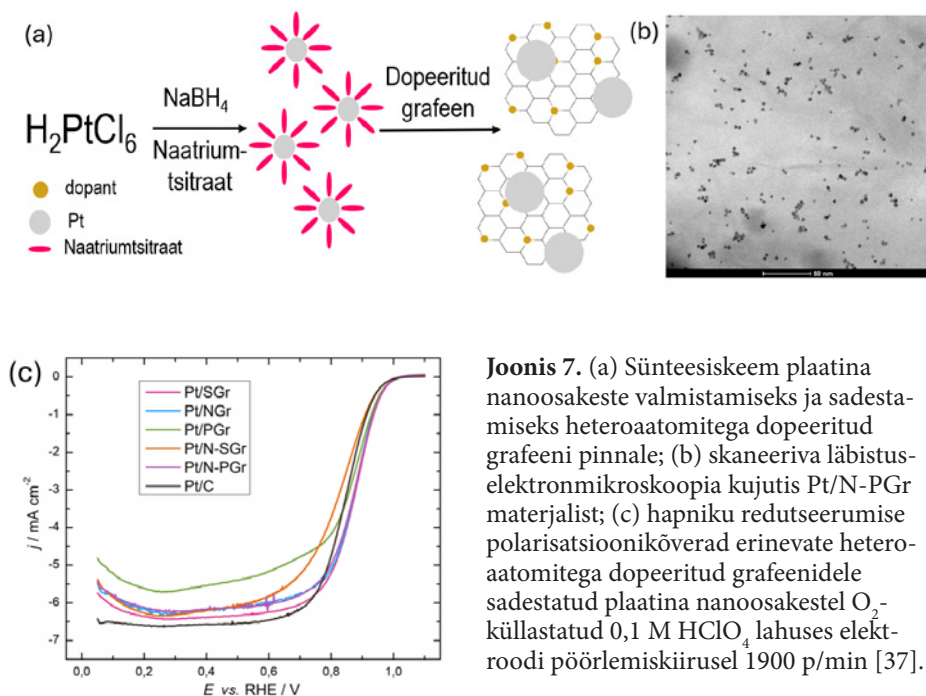
Oleme uurinud ka katalüsaatorikandja mõju hõbedal põhinevate katalüsaatorite omadustele [31]. Selleks valmistasime hõbeda nanoosakesi erinevatele süsinikmaterjalidele (mesopoorne süsinik, süsiniknanotorud, süsinikpulber Vulcan XC-72R) nii süsiniku juuresolekul kui ka lisades osakesed süsinikule pärast sünteesi. Elektrokeemiline testimine näitas, et süsiniknanotorudele sadestamisel on kriitilise tähtsusega see hetk, millal süsinikmaterjal lisada, sest umbes kolm korda suurem massaktiivsus saavutati juhul, kui esmalt valmistasime hõbeda nanoosakesed ja seejärel lisasime katalüsaatorikandja. Olulised on ka katalüsaatorikandja omadused: suurim aktiivsus saavutati mesopoorsele süsinikule sadestatud hõbeda katalüsaatoriga [31]. Katalüsaatorikandja mõjutab ka seda, kui võrd hõbe katalüsaatorist välja lahustub: mesopoorsele süsinikule sadestatud hõbeda stabiilsus oli *ca* 2–3 korda suurem kui Vulcan XC-72R kandjale sadestatud hõbedal [32]. Ka nanoosakeste valmistamisel kasutatud redutseerija mõjutab katalüsaatori aktiivsust, sest tekkivate metalliosakeste suurus sõltub metalliioonide redutseerumise kiirusest [33]. AEMFC testides jäi Ag/C katalüsaatori $P_{\max}$ veidi alla Pt/C väärtusele, kuid hõbeda madalam hind teeb sellel metallil põhinevad katalüsaatorid igati sobivaks kütuseelemendis kasutamiseks [33].

Katalüsaatormaterjalid prootonivahetusmembraaniga kütuseelemendile

Erinevalt anioonivahetusmembraaniga kütuseelementidest on prootonivahetusmembraaniga kütuseelemendid tänapäeval juba tootmises ja kasutusel, näiteks vesinikusõidukites. Kahjuks on need seadmed üsna kallid, kuna sisaldavad väärismetallkatalüsaatoreid. Seega toimub ka PEMFC alal aktiivne uurimistöö eesmärgiga vähendada katalüsaatorites kasutatavat väärismetallide kogust või leida sobivaid mitteväärismetallkatalüsaatoreid. Kuna PEMFC ioonivahetusmembraan ja katalüsaatorikihi sisalduv ionomeer juhivad vesinikioone, on sealne keskkond happeline ja elektrokatalüsaatoreid uuritakse seetõttu happelises lahuses. PEMFC testimisega seotud meetodiliste aspektide parendamiseks viisime läbi uurimistöö kommertsiaalsete Fe-N-C katalüsaatoritega (Pajarito Powder LLC, USA), mille mesopooride suurus on 7–8 nm [34]. Nende materjalide suurim $P_{\max}$ väärtus oli 837 mW/cm² ja edaspidi saime võrrelda omavalmistatud katalüsaatormaterjalide ning kommertsiaalselt saadaval olevate materjalide kasutamisel saadud tulemusi.

Esimene võimalus väärismetalli koguse vähendamiseks katalüsaatoris on metalli nanoosakeste suuruse optimeerimine. On leitud, et kõrgeim massaktiivsus on 2–3 nm plaatinaosakestel [35]. Teisalt on oluline ka osakeste kuju, millest sõltuvalt võib osakeste optimaalne suurus varieeruda. Koostöös Alicante Ülikooli teadlastega leidsime, et süsinikule kantud kuubikujuliste plaatina nanoosakeste O₂ redutseerumise eriaktiivsus on suurim katalüsaatoril, mille keskmine osakeste suurus oli 4,6 nm [36]. Teiseks mõjutab katalüsaatorite aktiivsust ja stabiilsust alusmaterjali struktuur ja koostis. Erinevate heteroaatomitega (lämmastik, väävel, fosfor, boor) dopeeritud grafeeni liistakute kasutamine katalüsaatorikandjana plaatinapõhiste katalüsaatorite valmistamisel tsitraadi meetodil võimaldas 2–3 korda suurendada plaatina eriaktiivsust võrreldes dopeerimata kommertsiaalsest süsinikpulbrist alusmaterjaliga (joonis 7) [37]. Lämmastiku ja väävliga koosdopeeritud grafeeni kasutamisel katalüsaatorikandjana saadi lausa viis korda kõrgem eriaktiivsus kui Pt/C katalüsaatoril [37]. Platinakatalüsaatorite aktiivsus sõltub ka nende valmistamise meetodist: võrreldes tsitraadi meetodil valmistatud katalüsaatoritega saadi elektrokeemiliselt plaatina sadestamisel mõnevõrra väiksema eriaktiivsusega materjalid [38]. Saadud tulemused näitavad, et süsinikalusmaterjali modifitseerimisega on võimalik muuta Pt/C katalüsaator märkimisväärselt aktiivsemaks ja seega vähendada kütuseelemendis vajamineva plaatina kogust.

Lisaks plaatina koguse vähendamisele püütakse leida ka täiesti väärismetallivabu katalüsaatoreid PEMFC jaoks. Happelises keskkonnas on peamiseks elektrokatalüütiliselt aktiivseteks tsentriteks lämmastikuga koordineeritud aatomdispergeeritud metallitsentrid (M-N_x). M-N-C katalüsaatorite väljatöötamisel PEMFC jaoks oleme optimeerinud nii materjalide koostist kui ka poorset struktuuri. Sobiva poorse struktuuri saavutamiseks kasutati dopeerimisel süsiniknanomaterjalina CDC/CNT komposiiti [39] ja elektrokedratud süsiniknanofiibreid [40]. Uudsel keemilise aurufaasist sadestamise (ingl *chemical vapor deposition*, CVD) meetodil valmistati Fe-N-C katalüsaator koostöös tead-

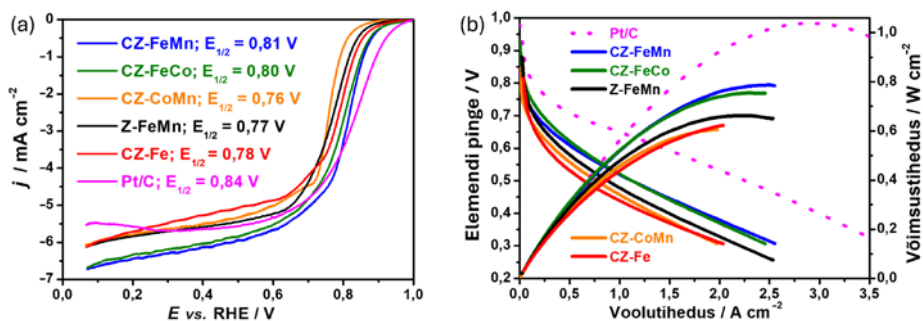


Joonis 7. (a) Sünteesiskeem plaatina nanoosakeste valmistamiseks ja sadestamiseks heteroatomitega dopeeritud grafeeni pinnale; (b) skaneeriva läbistuselektronmikroskoopia kujutis Pt/N-PGr materjalist; (c) hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevate heteroatomitega dopeeritud grafeenidele sadestatud plaatina nanoosakestel O_2 -küllastatud 0,1 M HClO_4 lahuses elektrooti pöörlemiskiirusel 1900 p/min [37].

lastega Max Plancki Instituudist (Saksamaa). Rakendades madalat rõhku CVD puhul, mis võimaldas vältida metalliklastrite või nanoosakeste teket, saadi selles materjalis väga kõrge aatomdispergeeritud Fe-N_x aktiivtsentrite tihedus. Mitmesuguste füüsikaliste meetodite kombineeritud kasutamisega näidati, et tõepoolest on tegemist üksikaatomiliste katalüsaatoritega. Sellest tulenevalt osutusid need materjalid väga aktiivseteks katalüsaatoriteks O_2 redutseerumisel happelises lahuses ($E_{1/2} = 0,84$ V), mis on üks kõrgemaid, mida on saavutatud Fe-N-C katalüsaatoriga. Parim katalüsaator andis ka PEMFC testis suurepärase võimsustiheduse 870 mW/cm^2 [41].

Kõrgtemperatuurse pürolüüsi meetodil valmistati efektiivseid tseoliitse imidasoolvõrestiku (ingl *zeolitic imidazolate framework*, ZIF) põhiseid M-N-C katalüsaatoreid, eriti kasulik oli lisada ZIF-ist saadud süsinikule CNT-sid, muutes materjali poorse struktuuri hierarhilisemaks [42]. ZIF-8 impregneeriti kahe siirdemetalli kombinatsiooniga (Fe-Mn, Fe-Co ja Co-Mn). Need bimetaalsed katalüsaatorid näitasid küllaltki kõrget aktiivsust O_2 redutseerumisel 0,5 M H_2SO_4 lahuses (CZ-FeMn ja CZ-FeCo materjalide $E_{1/2}$ väärtused olid 0,81 ja 0,80 V), mida võib põhjendada sünergilise efektiga bimetaalse süsteemi komponentide vahel (joonis 8a). Samas oli H_2O_2 tekkeprotsent nendel materjalidel väga madal (1–2%). Nende katalüsaatoritega saadi suur PEMFC jõudlus (787 ja 754 mW/cm^2), mis jääb ikkagi alla Pt/C jõudlusele (joonis 8b).

Katalüsaatori hierarhilise poorse struktuuri olulisust kõrge PEMFC jõudluse saavutamiseks näidati alküülresortsinoolidest valmistatud katalüsaatorite puhul,



Joonis 8. (a) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad mitteväärismetall- ja Pt/C katalüsaatoril O_2 -küllastatud 0,5 M H_2SO_4 lahuses elektroodi pöörlemiskiirusel 1900 p/min; (b) PEMFC polarisatsiooni- ja võimsustiheduse kõverad mitteväärismetall- ja Pt/C katoodkatalüsaatoritel [42].

kus magneesiumil põhineva matriitsi abil valmistatud Fe-N-C katalüsaatoriga saadi kaks korda kõrgem maksimaalne võimsustihedus kui ilma matriitsita valmistatud materjaliga [43]. Lisaks selgus, et mangaani lisamine Fe-N-C materjalile suurendab katalüsaatormaterjali jõudlust ning parendab stabiilsust [43]. Tööde tulemustest saab järeldada, et sarnaselt AEMFC-ga on ka PEMFC-s kõrge jõudluse saavutamiseks lisaks katoodkatalüsaatori koostisele oluline ka selle poorne struktuur.

Tsink-õhk aku (ZAB) õhuelektroodi katalüsaatorid

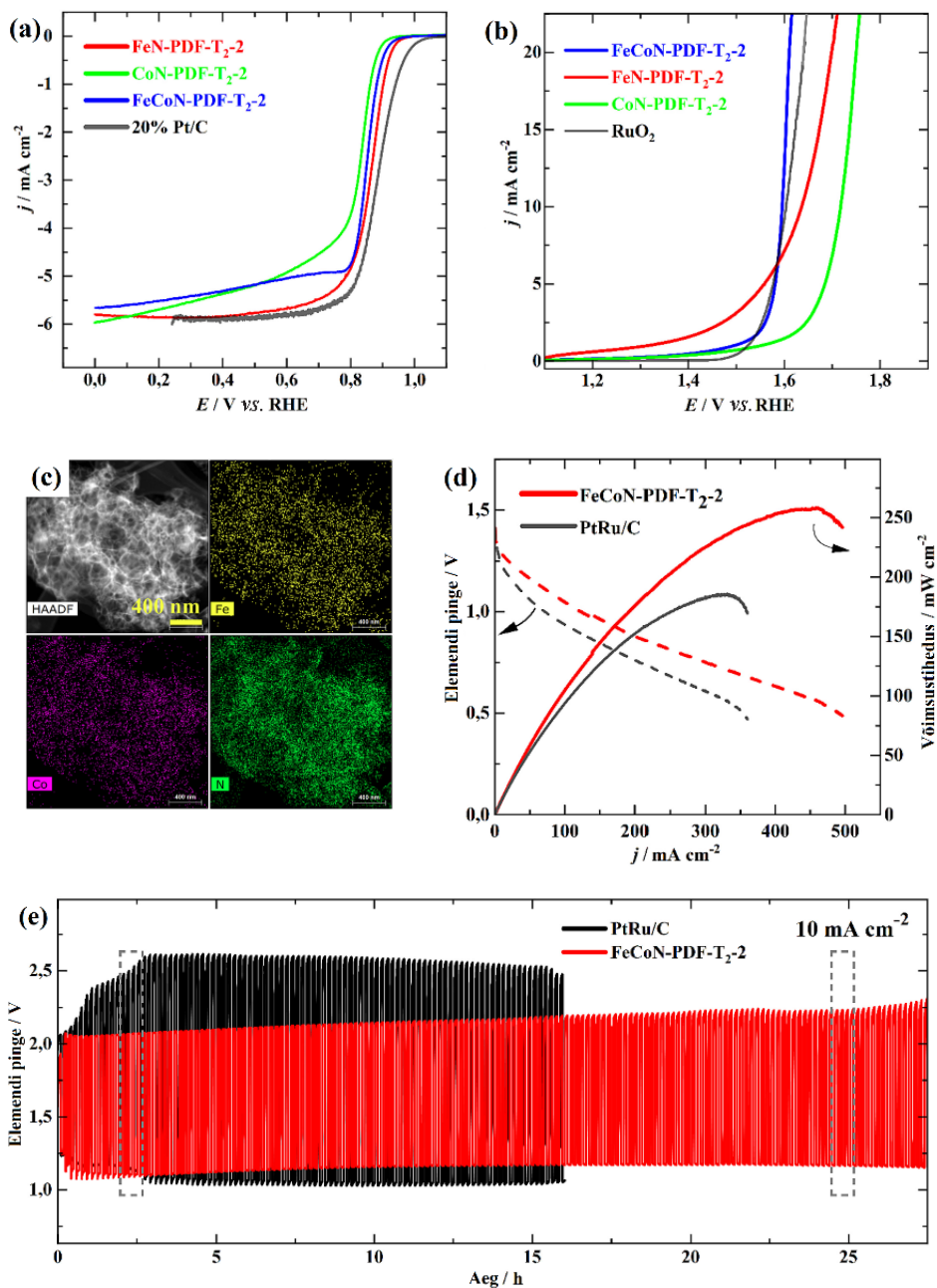
Tsink-õhk akude praktiliseks kasutuselevõtuks on vajalik välja töötada väärismetallivabu õhuelektroodi katalüsaatoreid, mis oleksid bifunktsionaalsed, st katalüüsiks nii hapniku redutseerumise- kui ka eraldumisreaktsiooni. Mitmed kütuseelemendi katoodkatalüsaatorite tarbeks arendatud sünteesimeetodid on hõlpsalt kohandatavad, et tekitada lisaks ka hapniku eraldamisreaktsiooniks vajalikud aktiivtsentrid, näiteks raua, koobalti ja nikli nanoosakesed. Kuna ZAB-s on elektrolüüdiks kontsentreeritud leelise lahus, testitakse bifunktsionaalseid katalüsaatoreid samuti leeliselises lahuses.

Meie uurimisrühmas on ZAB õhuelektroodi materjalide arendustöö üks põhisuundi olnud mitme siirdemetalli kombinatsiooni koosmõju uurimine M-N-C katalüsaatorites. Parimad tulemused on saadud rauda ja niklit sisaldavate erinevat tüüpi süsinikkandjatega katalüsaatoritega, mille ΔE väärtused olid vahemikus 0,70–0,78 V ning samuti näitasid need materjalid väga head pikaajalist stabiilsust [44]. ZAB õhuelektroodil rakendades saadi $P_{\max}$ väärtus 80 mW/cm^2 ja aku tsükleeritavus $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ puhul kuni 290 tsüklit [44]. Lisaks mitme siirdemetalliga M-N-C tüüpi katalüsaatorite valmistamisele uurisime USA-s Oak Ridge'i riiklikus laboris valmistatud Fe-N-C katalüsaatoreid [45]. Nende materjalidega saavutati seni uuritud Fe-Ni kaasdopeeritud nanosüsinikel põhinevate katalüsaatoritega võrreldes kõrgem $P_{\max}$ väärtus (150 mW/cm^2)

ZAB õhuelektroodil. Ka pikaajalisel tsükleerimisel ZAB seadmes näitasid need Fe-N-C materjalid juba märkimisväärset vastupidavust $j = 5 \text{ mA/cm}^2$ puhul kuni 1000 tsükli [45]. Kannustatuna Fe-N-C edust uurisime koostöös Tallinna Tehnikaülikooli teadlastega grafeeniga kaetud Al_2O_3 nanokiududest kandjal põhinevat katalüsaatorit, mis oli kaasdopeeritud raua ja koobaltiga. Selles töös saavutati eelmiste Fe-N-C katalüsaatoritega sarnane P_{max} väärtus (150 mW/cm^2) ja samaväärne pikaajaline tsükleeritavus: $j = 5 \text{ mA/cm}^2$ juures kuni 900 tsükli [46]. Uuriti ka rauda ja koobaltit sisaldavaid M-N-C katalüsaatoreid, mille süsinikkandja põhines polümeersel võrestikul [47]. Need katalüsaatorid sisaldasid kõrge elektrokatalüütilise aktiivsusega aatomdispergeeritud aktiivtsentreid ning olid kõrge bifunktsionaalse aktiivsusega ($\Delta E = 0,75 \text{ V}$). ZAB õhuelektroodil rakendamisel saadi võrreldes seniste tulemustega nii erakordselt kõrge P_{max} väärtus 258 mW/cm^2 kui ka hea aku tsükleeritavus: kõrge $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ puhul kuni 275 tsükli (joonis 9) [47].

Kuna senised uurimistulemused olid näidanud, et Fe-Ni kombinatsioon andis parimaid tulemusi erinevat tüüpi nanosüsinikkandjaga M-N-C katalüsaatorite puhul, sai edasi uuritud uudet grafeenipõhist nanostruktuurset rauda ja niklit sisaldavat katalüsaatorit. Seekord kasutati Fe-N_x aktiivtsentrite valmistamiseks raudftalotsüaniini kombineeritult Ni-Fe nanoosakestega, et saavutada kõrge bifunktsionaalne aktiivsus hapnikureaktsioonides. Saadud katalüsaator näitas tagasihoidlikku bifunktsionaalset aktiivsust ($\Delta E = 0,81 \text{ V}$), aga samas ZAB-d õhuelektroodil rakendades saadi senisest kõrgem P_{max} väärtus 171 mW/cm^2 ja märkimisväärne pikaajaline aku tsükleeritavus 1080 tsükli kasutades $j = 5 \text{ mA/cm}^2$ [48]. Lisaks valmistasime ka analoogseid Fe-Ni põhiseid M-N-C katalüsaatoreid, kus uuriti lisaks poorimoodustajast metallorgaanilise võrestiku ZIF-8 mõju materjali poorsuse optimeerimisele [49]. Antud töö tulemused näitasid nii alusuuringutes kui ka ZAB õhuelektroodil madalamat jõudlust ($\Delta E = 0,86 \text{ V}$, $P_{\text{max}} = 152 \text{ mW/cm}^2$) võrreldes ilma ZIF-8 lisandita valmistatud materjalidega. See on näide sellest, et vaatamata teoreetilistele eeldustele parema materjali saavutamiseks poorimoodustaja kaasamisega ei pruugi katalüsaatorite sünteesi teadustöö alati soovitud sihile viia. ZAB puhul võrdlesime ka kolme erineva siirdemetalli kombinatsiooniga (Fe-Co, Fe-Mn, Fe-Cu) M-N-C materjale, kasutades katalüsaatorikandjana uudet kõrge keemilise ja termilise vastupidavusega ränioksükarbiidi [50]. Parimad tulemused saadi Fe-Co katalüsaatoriga. Lisaks leidsime, et ZAB mõõteraku disainil ja mõõteparameetritel oli oluline mõju aku elueale ja P_{max} väärtusele.

Eeltoodud uurimistöö põhjal saame järeldada, et oluline roll on M-N-C materjalides kasutatud nanosüsinikkandjal – peamiselt mesopoorne struktuur parandab võimsustihedust ning suurem alusmaterjali grafiitsus (nt kasutades süsinikkanotorusid) parandab stabiilsust. Parimate väärismetallivabade katalüsaatoritega saavutatud maksimaalne võimsustihedus tsink-õhk akus oli pea poolteist korda kõrgem kui Pt-Ru/C katalüsaatoril [47]. Veelgi olulisem tulemus on, et Fe-Co ja Fe-Ni bimetalsed materjalid olid pikaajaliselt stabiilsed ZAB rakenduses, võimaldades tsükleerimise käigus 2–3 korda pikemat aku kestvust, kui oli võimalik Pt-Ru/C materjaliga [44, 46, 49]. Uurimused näitavad, et on



Joonis 9. (a) Hapniku redutseerumisreaktsiooni ja (b) hapniku eraldumisreaktsiooni polarisatsioonikõverad erinevate katalüsaatoritega kaetud elektroodidel 0,1 M KOH lahuses; (c) HAADF-STEM kujutis ja EDX kaardistamine raua, koobalti, lämmastiku elementidele FeCoN-PDF-T₂-2 katalüsaatoril; (d) ZAB polarisatsioonikõverad ja arvutatud võimsustiheduse kõverad ning (e) järjestikused 10-minutilised aku täis- ja tühjakslaadimine tsüklid erinevate katalüsaatoritega [47].

võimalik valmistada odavaid ja jätkusuutlikke väärismetallivabasid elektro-katalüsaatoreid tsink-õhk aku õhuelektroodi jaoks, mis töötavad paremini kui praegu rakendatav Pt-Ru/C. See loob eeldused ZAB tehnoloogia laialdasemaks kasutuselevõtuks energia salvestamisel ja seda taskukohasema hinnaga võrreldes laialt levinud liitiumioonaku ja pliiaku tehnoloogiatega.

Töörühma tööde tsükkel päädis 40 teaduspublikatsiooni avaldamisega nelja aasta vältel (2022–2025). Tehti viljakat teaduskoostööd mitmete töörühmadega eri riikides (prof Steven Holdcrofti rühmaga Simon Fraseri Ülikoolis (Kanada), prof Dario R. Dekeli rühmaga Technionis (Iisrael), prof Jose H. Zagali rühmaga Santiago Ülikoolis (Tšiili) ja dr Alexey Serovi rühmaga Oak Ridge'i riiklikus laboris (USA)).

Tulevikuperspektiivid

Võib arvata, et tulevikus keskendutakse madalatemperatuursete kütuseelementide ja tsink-õhk akude valdkonnas jätkuvalt eelkõige mitteväärismetallkatalüsaatorite täiustamisele, et suurendada nende aktiivsust ja stabiilsust sedavõrd, et neid saaks rakendada praktilistes seadmetes. Praegu tehakse üleilmselt väga intensiivset uurimistööd sel eesmärgil, et jõuda juba lähiajal tulemusteni, mis võimaldaks asendada väärismetallkatalüsaatoreid odavamate alternatiividega. Tegemist on väga konkurentsitiheda valdkonnaga ja ka meie töörühm annab oma panuse, et täita need eesmärgid elektrokeemilise energiatehnoloogia edendamise alal. Heaks näiteks on kõrgtemperatuurse AEMFC testimisel hiljuti saadud tulemused, mis osutavad meie poolt arendatud katalüsaatormaterjalide rakendatavusele ka selles seadmes [51].

VIITED

1. Nazir, H., Louis, C., Jose, S., Prakash, J., Muthuswamy, N., Buan, M. E. M., Flox, C., Chavan, S., Shi, X., Kauranen, P., Kallio, T., Maia, G., Tammeveski, K., Lymperopoulos, N., Carcadea, E., Veziroglu, E., Iranzo, A., Kannan, A. M. Is the H₂ economy realizable in the foreseeable future? Part I: H₂ production methods. *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020), 13777–13788, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.092>
2. Nazir, H., Muthuswamy, N., Louis, C., Jose, S., Prakash, J., Buan, M. E. M., Flox, C., Chavan, S., Shi, X., Kauranen, P., Kallio, T., Maia, G., Tammeveski, K., Lymperopoulos, N., Carcadea, E., Veziroglu, E., Iranzo, A., Kannan, A. M. Is the H₂ economy realizable in the foreseeable future? Part III: H₂ usage technologies, applications, and challenges and opportunities. *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020), 28217–28239, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.256>
3. Hossen, Md. M., Hasan, Md. S., Sardar, Md. R. I., Haider, J. B., Mottakin, Tammeveski, K., Atanassov, P. State-of-the-art and developmental trends in

- platinum group metal-free cathode catalyst for anion exchange membrane fuel cell (AEMFC). *Appl. Catal. B Environ.* 325 (2023), 121733, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121733>
4. Hyun, J., Kim, H-T. Powering the hydrogen future: current status and challenges of anion exchange membrane fuel cells. *Energy Environ. Sci.* 16 (2023), 5633–5662, <https://doi.org/10.1039/D3EE01768K>
 5. Shao, M., Chang, Q., Dodelet, J-P., Chenitz, R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Rev.* 116 (2016), 3594–3657, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>
 6. Ahmed, Z., Mooste, M., Tammeveski, K. Transition metal MN₄ macrocycle-derived bifunctional ORR/OER electrocatalysts for air electrodes in rechargeable zinc-air batteries. *Curr. Opin. Electrochem.* 55 (2026), 101783, <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2025.101783>
 7. Li, J., Miao, D., Guo, X., Luo, D., Ren, J., Chen, Z. Sustainable Zinc–Air Batteries: Innovations, Challenges, and Pathways to Commercialization. *Small* 21 (2025), e08482, <https://doi.org/10.1002/sml.202508482>
 8. Kumar, Y., Mooste, M., Tammeveski, K. Recent progress of transition metal-based bifunctional electrocatalysts for rechargeable zinc–air battery application. *Curr. Opin. Electrochem.* 38 (2023), 101229, <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2023.101229>
 9. Sarapuu, A., Lilloja, J., Akula, S., Zagal, J. H., Specchia, S., Tammeveski, K. Recent Advances in Non-Precious Metal Single-Atom Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Low-Temperature Polymer-Electrolyte Fuel Cells. *ChemCatChem* 15 (2023), e202300849, <https://doi.org/10.1002/cctc.202300849>
 10. Sarapuu, A., Kibena-Pöldsepp, E., Borghei, M., Tammeveski, K. 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, <https://doi.org/10.1039/C7TA08690C>
 11. Jasinski, R. A New Fuel Cell Cathode Catalyst. *Nature* 201 (1964), 1212–1213, <https://doi.org/10.1038/2011212a0>
 12. Ahmed, Z., Muñoz-Becerra, K., Akula, S., Zagal, J. H., Tammeveski, K. Recent progress on MN₄ macrocycle-derived oxygen reduction reaction electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cell applications. *Chem. Commun.* 62 (2026), 7680–7697, <https://doi.org/10.1039/D5CC07438J>
 13. Qiu, D., Wang, H., Ma, T., Huang, J., Meng, Z., Fan, D., Bowen, C. R., Lu, H., Liu, Y., Chandrasekaran, S. Promoting Electrocatalytic Oxygen Reactions

Using Advanced Heterostructures for Rechargeable Zinc–Air Battery Applications. *ACS Nano* 18 (2024), 21651–21684, <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c02289>

14. Zhang, W., Chao, Y., Zhang, W., Zhou, J., Lv, F., Wang, K., Lin, F., Luo, H., Li, J., Tong, M., Wang, E., Guo, S. Emerging Dual-Atomic-Site Catalysts for Efficient Energy Catalysis. *Adv. Mater.* 33 (2021), 2102576, <https://doi.org/10.1002/adma.202102576>
15. Palm, I., Kibena-Pöldsepp, E., Mooste, M., Kozlova, J., Käärik, M., Kikas, A., Treshchalov, A., Leis, J., Kisand, V., Tamm, A., Holdcroft, S., Atanassov, P., Tammeveski, K. Nitrogen and Phosphorus Dual-Doped Silicon Carbide-Derived Carbon/Carbon Nanotube Composite for the Anion-Exchange Membrane Fuel Cell Cathode. *ACS Appl. Energy Mater.* 5 (2022), 2949–2958, <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03627>
16. Lilloja, J., Kibena-Pöldsepp, E., Sarapuu, A., Konovalova, A., Käärik, M., Kozlova, J., Paiste, P., Kikas, A., Treshchalov, A., Aruväli, J., Zitolo, A., Leis, J., Tamm, A., Kisand, V., Holdcroft, S., Tammeveski, K. Transition-Metal and Nitrogen-Doped Carbon Nanotube/Graphene Composites as Cathode Catalysts for Anion-Exchange Membrane Fuel Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* 6 (2023), 5519–5529, <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00613>
17. Lilloja, J., Kibena-Pöldsepp, E., Sarapuu, A., Käärik, M., Kozlova, J., Paiste, P., Kikas, A., Treshchalov, A., Leis, J., Tamm, A., Kisand, V., Holdcroft, S., Tammeveski, K. Transition metal and nitrogen-doped mesoporous carbons as cathode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells. *Appl. Catal. B Environ.* 306 (2022), 121113, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121113>
18. Gianola, G., Cosenza, A., Roiron, C., Pirri, C. F., Specchia, S., Atanassov, P., Zeng, J. Effect of silica leaching treatment during template-assisted synthesis on the performance of FeNC catalysts for oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta* 525 (2025), 146085, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.146085>
19. Kisand, K., Sarapuu, A., Douglin, J. C., Kikas, A., Treshchalov, A., Käärik, M., Piirsoo, H.-M., Paiste, P., Aruväli, J., Leis, J., Kisand, V., Tamm, A., Dekel, D. R., Tammeveski, K. Templated Nitrogen-, Iron-, and Cobalt-Doped Mesoporous Nanocarbon Derived from an Alkylresorcinol Mixture for Anion-Exchange Membrane Fuel Cell Application. *ACS Catal.* 12 (2022), 14050–14061, <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03683>
20. Sajjad, U., Sarapuu, A., Douglin, J. C., Kikas, A., Treshchalov, A., Käärik, M., Kozlova, J., Aruväli, J., Leis, J., Kisand, V., Kukli, K., Dekel, D. R., Tammeveski, K. Lignin-Derived Precious Metal-Free Electrocatalysts for Anion-Exchange Membrane Fuel Cell Application. *ACS Catal.* 14 (2024), 9224–9234, <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c02136>

21. Juvanen, S., Sarapuu, A., Kisand, K., Käärrik, M., Kikas, A., Kozlova, J., Treshchalov, A., Aruväli, J., Leis, J., Kisand, V., Kukli, K., Tammeveski, K. Templated Rapeseed-Press-Cake-Based Materials as Efficient Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts. *ACS Sustain. Resour. Manage.* 2 (2025), 446–454, <https://doi.org/10.1021/acssusresmgt.4c00444>
22. Juvanen, S., Sarapuu, A., Mooste, M., Käärrik, M., Mäeorg, U., Kikas, A., Kisand, V., Kozlova, J., Treshchalov, A., Aruväli, J., Leis, J., Tamm, A., Tammeveski, K. Electroreduction of oxygen on iron- and cobalt-containing nitrogen-doped carbon catalysts prepared from the rapeseed press cake. *J. Electroanal. Chem.* 920 (2022), 116599, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116599>
23. Lilloja, J., Mooste, M., Kibena-Pöldsepp, E., Sarapuu, A., Kikas, A., Kisand, V., Käärrik, M., Kozlova, J., Treshchalov, A., Paiste, P., Aruväli, J., Leis, J., Tamm, A., Holdcroft, S., Tammeveski, K. Cobalt-, iron- and nitrogen-containing ordered mesoporous carbon-based catalysts for anion-exchange membrane fuel cell cathode. *Electrochim. Acta* 439 (2023), 141676, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141676>
24. Piir, J. K., Lilloja, J., Käärrik, M., Kozlova, J., Kikas, A., Treshchalov, A., Aruväli, J., Kisand, V., Leis, J., Kukli, K., Tammeveski, K. Mesoporous carbon materials doped with Co, Fe and nitrogen as oxygen reduction reaction electrocatalysts for anion-exchange membrane fuel cell. *Electrochim. Acta* 527 (2025), 146226, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.146226>
25. Akula, S., Mooste, M., Kozlova, J., Käärrik, M., Treshchalov, A., Kikas, A., Kisand, V., Aruväli, J., Paiste, P., Tamm, A., Leis, J., Tammeveski, K. Transition metal (Fe, Co, Mn, Cu) containing nitrogen-doped porous carbon as efficient oxygen reduction electrocatalysts for anion exchange membrane fuel cells. *Chem. Eng. J.* 458 (2023), 141468, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141468>
26. Kisand, K., Sarapuu, A., Douglin, J. C., Kikas, A., Käärrik, M., Kozlova, J., Aruväli, J., Treshchalov, A., Leis, J., Kisand, V., Kukli, K., Dekel, D. R., Tammeveski, K. Hierarchically Porous Fe–N–C Single-Atom Catalysts via Ionothermal Synthesis for Oxygen Reduction Reaction. *ChemSusChem* 18 (2025), e202401332, <https://doi.org/10.1002/cssc.202401332>
27. Ibrahim, F. O., Kisand, K., Douglin, J. C., Sarapuu, A., Kikas, A., Käärrik, M., Kozlova, J., Aruväli, J., Treshchalov, A., Leis, J., Kisand, V., Kukli, K., Yassin, K., Dekel, D. R., Tammeveski, K. Ionothermal synthesis of mesoporous FeNC electrocatalysts for high-performance anion-exchange membrane fuel cells. *Chem. Eng. J.* 510 (2025), 161560, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.161560>
28. Antolini, E. Palladium in fuel cell catalysis. *Energy Environ. Sci.* 2 (2009), 915–931, <https://doi.org/10.1039/B820837A>

29. Lüsü, M., Erikson, H., Piirsoo, H-M., Paiste, P., Aruväli, J., Kikas, A., Kisand, V., Tamm, A., Tammeveski, K. Oxygen reduction reaction on PdM/C (M = Pb, Sn, Bi) alloy nanocatalysts. *J. Electroanal. Chem.* 917 (2022), 116391, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116391>
30. Lüsü, M., Erikson, H., Piirsoo, H-M., Aruväli, J., Kikas, A., Kisand, V., Tamm, A., Tammeveski, K. Oxygen reduction reaction on AgPd nanocatalysts prepared by galvanic exchange. *Appl. Surf. Sci.* 636 (2023), 157859, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157859>
31. Linge, J. M., Erikson, H., Kozlova, J., Kukli, K., Tammeveski, K. Oxygen reduction reaction on Ag nanocatalysts prepared by the microemulsion method. *Electrochim. Acta* 507 (2024), 145098, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.145098>
32. Linge, J. M., Briega-Martos, V., Hutzler, A., Fritsch, B., Erikson, H., Tammeveski, K., Cherevko, S. Stability of Carbon Supported Silver Electrocatalysts for Alkaline Oxygen Reduction and Evolution Reactions. *ACS Appl. Energy Mater.* 6 (2023), 11497–11509, <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c01717>
33. Linge, J. M., Erikson, H., Mooste, M., Piirsoo, H-M., Kaljuvee, T., Kikas, A., Aruväli, J., Kisand, V., Tamm, A., Kannan, A. M., Tammeveski, K. Ag nanoparticles on mesoporous carbon support as cathode catalyst for anion exchange membrane fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* 48 (2023), 11058–11070, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.138>
34. Akula, S., Mooste, M., Zulevi, B., McKinney, S., Kikas, A., Piirsoo, H-M., Rähn, M., Tamm, A., Kisand, V., Serov, A., Creel, E. B., Cullen, D. A., Neyerlin, K. C., Wang, H., Odgaard, M., Reshetenko, T., Tammeveski, K. Mesoporous textured Fe-N-C electrocatalysts as highly efficient cathodes for proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* 520 (2022), 230819, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230819>
35. Shao, M., Peles, A., Shoemaker, K. Electrocatalysis on Platinum Nanoparticles: Particle Size Effect on Oxygen Reduction Reaction Activity. *Nano Lett.* 11 (2011), 3714–3719, <https://doi.org/10.1021/nl2017459>
36. Erikson, H., Antoniassi, R. M., Solla-Gullón, J., Torresi, R. M., Tammeveski, K., Feliu, J. M. Oxygen electroreduction on small (< 10 nm) and {100}-oriented Pt nanoparticles. *Electrochim. Acta* 403 (2022), 139631, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139631>
37. Chambers, R., Piirsoo, H-M., Tamm, A., Kozlova, J., Kukli, K., Ritslaid, P., Treshchalov, A., Erikson, H., Tammeveski, K. Heteroatom-Doped Graphene-Supported Pt Nanoparticles as Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *ACS Appl. Nano Mater.* 7 (2024), 5943–5955, <https://doi.org/10.1021/acsnm.3c05713>

38. Chambers, R., Hussain, S., Kozlova, J., Kukli, K., Ritslaid, P., Kikas, A., Kisand, V., Erikson, H., Tammeveski, K. Pt Nanoparticles Electrochemically Deposited onto Heteroatom-Doped Graphene Supports as Electrocatalysts for ORR in Acid Media. *J. Electrochem. Soc.* 171 (2024), 096506, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad7296>
39. Lilloja, J., Fetuga, O. E., Kibena-Pöldsepp, E., Kikas, A., Käärrik, M., Aruväli, J., Kozlova, J., Treshchalov, A., Kisand, V., Leis, J., Kukli, K., Tammeveski, K. Iron- and Nitrogen-Containing Carbon Nanotube/Carbide-Derived Carbon-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Conditions. *ChemElectroChem* 11 (2024), e202400341, <https://doi.org/10.1002/celec.202400341>
40. Muuli, K., Mooste, M., Akula, S., Gudkova, V., Otsus, M., Kikas, A., Aruväli, J., Treshchalov, A., Kisand, V., Tamm, A., Krumme, A., Cavaliere, S., Tammeveski, K. Electrospun Carbon Nanofibre-Based Catalysts Prepared with Co and Fe Phthalocyanine for Oxygen Reduction in Acidic Medium. *ChemElectroChem* 10 (2023), e202300131, <https://doi.org/10.1002/celec.202300131>
41. Al-Hilfi, S. H., Jiang, X., Heuer, J., Akula, S., Tammeveski, K., Hu, G., Yang, J., Wang, Hai. I., Bonn, M., Landfester, K., Müllen, K., Zhou, Y. Single-Atom Catalysts through Pressure-Controlled Metal Diffusion. *J. Am. Chem. Soc.* 146 (2024), 19886–19895, <https://doi.org/10.1021/jacs.4c03066>
42. Akula, S., Piirsoo, H-M., Kikas, A., Kisand, V., Käärrik, M., Leis, J., Treshchalov, A., Aruväli, J., Kukli, K., Tammeveski, K. ZIF-8-derived nanocarbon composite-based highly active platinum group metal-free bimetallic electrocatalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim. Acta* 498 (2024), 144691, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144691>
43. Kisand, K., Sarapuu, A., Akula, S., Kikas, A., Treshchalov, A., Käärrik, M., Piirsoo, H-M., Kozlova, J., Aruväli, J., Leis, J., Kisand, V., Kukli, K., El Chawich, G., Jaouen, F., Cavaliere, S., Tammeveski, K. Iron and manganese co-doped mesoporous carbon-based catalysts via template-assisted synthesis for proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* 618 (2024), 235166, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235166>
44. Kumar, Y., Kibena-Pöldsepp, E., Mooste, M., Kozlova, J., Kikas, A., Aruväli, J., Käärrik, M., Kisand, V., Leis, J., Tamm, A., Holdcroft, S., Zagal, J. H., Tammeveski, K. Iron and Nickel Phthalocyanine-Modified Nanocarbon Materials as Cathode Catalysts for Anion-Exchange Membrane Fuel Cells and Zinc-Air Batteries. *ChemElectroChem* 9 (2022), e202200717, <https://doi.org/10.1002/celec.202200717>

45. Muuli, K., Lyu, X., Mooste, M., Käärrik, M., Zulevi, B., Leis, J., Yu, H., Cullen, D. A., Serov, A., Tammeveski, K. Outstanding platinum group metal-free bifunctional catalysts for rechargeable zinc-air batteries. *Electrochim. Acta* 446 (2023), 142126, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142126>
46. Mooste, M., Ahmed, Z., Kapitulskis, P., Ivanov, R., Treshchalov, A., Piirsoo, H-M., Kikas, A., Kisand, V., Kukli, K., Hussainova, I., Tammeveski, K. Bifunctional oxygen electrocatalyst based on Fe, Co, and nitrogen co-doped graphene-coated alumina nanofibers for Zn-air battery air electrode. *Appl. Surf. Sci.* 660 (2024), 160024, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160024>
47. Kumar, Y., Akula, S., Kozlova, J., Kikas, A., Aruväli, J., Käärrik, M., Treshchalov, A., Leis, J., Kisand, V., Kukli, K., Kibena-Pöldsepp, E., Tammeveski, K. Zinc-assisted synthesis of polymer framework-based atomically dispersed bimetal catalysts for efficient oxygen electrocatalysis in rechargeable zinc-air batteries. *J. Energy Storage* 86 (2024), 111164, <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.111164>
48. Ahmed, Z., Kozlova, J., Kukli, K., Kikas, A., Kisand, V., Treshchalov, A., Käärrik, M., Leis, J., Aruväli, J., Tammeveski, K. Boosting bifunctional oxygen electrocatalysis by integrating Fe–Nx moieties and FeNi nanoparticles for highly efficient and long-life rechargeable zinc–air batteries. *Sustain. Energy Fuels* 9 (2025), 2098–2108, <https://doi.org/10.1039/D5SE00072F>
49. Ahmed, Z., Kozlova, J., Kikas, A., Kisand, V., Treshchalov, A., Käärrik, M., Leis, J., Aruväli, J., Kukli, K., Tammeveski, K. Iron phthalocyanine assisted bifunctional oxygen electrocatalyst for high-performance and long-life rechargeable zinc–air batteries. *Mater. Chem. Front.* 9 (2025), 3149–3160, <https://doi.org/10.1039/D5QM00589B>
50. Mooste, M., Kumar, R., Juvanen, S., Kozlova, J., Kikas, A., Treshchalov, A., Käärrik, M., Aruväli, J., Leis, J., Kisand, V., Kukli, K., Schonvogel, D., Wagner, P., Wilhelm, M., Tammeveski, K., Friedrich, K. A. Binary Transition Metal and Nitrogen Functionalised Silicon Oxycarbide Electrocatalysts for Zn–Air Battery Air Electrode Application. *Int. J. Energy Res.* 2025 (2025), 4252866, <https://doi.org/10.1155/er/4252866>
51. Zahan, S. M., Baranov, A. A., Yassin, K., Zhong, J., Douglin, J. C., Willdorf-Cohen, S., Bhowmick, S., Lilloja, J., Tammeveski, K., Tsur, Y., Dekel, D. R. Can Anion-Exchange Membrane Fuel Cells Operate with Ambient Air? *ACS Energy Lett.* 11 (2026), 1688–1695, <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.5c03124>



Vasakult: Kaido Tammeveski, Jaana Lilloja-Lensment, Marek Mooste, Ave Sarapuu ja Heiki Erikson. Foto: Erlend Štaub

Srinu Akula.
Foto: erakogu

Kaido Tammeveski

Sündinud 13. märtsil 1964 Tartus

1982	Antsla Keskkool
1989	Tartu Ülikool, keemia
1993	Tartu Ülikool, keemia (MSc)
1998	Tartu Ülikool, keemia (PhD)
1999–2000	järel doktor Liverpooli Ülikoolis (Ühendkuningriik)

Alates 2001 Tartu Ülikooli keemia instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia õppe-
tooli juhataja.

2001–2021	kolloid- ja keskkonnakeemia kaasprofessor, aastast 2021 professor.
-----------	---

2014 pälvinud riigi teaduspreemia keemia ja molekulaarbioloogia alal, 2026
riikliku teaduspreemia loodusteaduste valdkonnas.

2024. aastal saanud Tartu ülikooli medali.

Juhendanud 29 magistri- ja 16 doktoritööd.

Avaldanud üle 260 teaduspublikatsiooni (Web of Science'i andmebaasides indekseeritud ajakirjades).

Peamised uurimisvaldkonnad: hapniku redutseerumis- ja eraldumisreaktsioon, elektrokatalüüs, anioonivahetus- ja prootonivahetusmembraaniga kütuseelemendid, tsink-õhk akud, vee elektrolüüs.

Elektrokatalüüsi alal on uurinud mitmesuguseid katalüsaatormaterjale: õhukesekilelised metallektroodid (Au, Pt, Pd, Ag), metalli nanoosakesed (Au, Pt, Pd, Ag), keemiliselt modifitseeritud elektroodid, süsiniknanotorud ja grafeen, heteroatomitega dopeeritud süsiniknanomaterjalid ja grafeenipõhised materjalid ning süsinikmaterjalidele kantud metalli nanoosakesed. Viimasel ajal on põhilist tähelepanu pälvinud siirdemetallide ja lämmastikuga dopeeritud süsiniknanomaterjalid (M-N-C tüüpi katalüsaatorid). Töö eesmärk on olnud uudsete väärismetallivabade katalüsaatorite väljatöötamine elektrokeemilise energiatehnoloogia seadmete jaoks, eelkõige madalatemperatuursetele kütuseelementidele ja tsink-õhk akudele.

Ave Sarapuu

Sündinud 21. detsembril 1975 Viljandis

1994	Nõo Reaalgümnaasium
1998	Tartu Ülikool, keemia
2001	Tartu Ülikool, keemia (MSc)
2008	Tartu Ülikool, keemia (PhD)
2006–2013	Tartu Ülikool, kolloid- ja keskkonnakeemia teadur,
2013–2020	vanemteadur, alates 2021 kaasprofessor.

2026 riiklik teaduspreemia loodusteaduste valdkonnas.

Juhendanud 4 magistri- ja 3 doktoritööd.

Avaldanud 60 teaduspublikatsiooni (Web of Science'i andmebaasides indekseeritud ajakirjades).

Peamised uurimisvaldkonnad: elektrokatalüüs, hapniku elektrokeemiline redutseerumine, nanostruktuursete süsinikmaterjalide valmistamine, madalatemperatuursete kütuseelemendid.

Põhiliselt on Ave Sarapuu tegelenud hapniku redutseerumise elektrokatalüüsi uurimisega eri tüüpi materjalidel, nii väärismetallidel (Pt, Pd, Au) kui ka mitmesugustel dopeeritud süsiniknanomaterjalidel. Viimastel aastatel on fookuses olnud eelkõige uute meetodite väljatöötamine mitteväärismetallkatalüsaatorite valmistamiseks polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelementide jaoks, kasutades odavaid ja jätkusuutlikke lähteaineid, näiteks biomassi.

Heiki Erikson

Sündinud 12. oktoobril 1986 Uuemõisas

2003	Kiltsi Põhikool
2006	Väike-Maarja Gümnaasium
2009	Tartu Ülikool, keemia (BSc)
2011	Tartu Ülikool, keemia (MSc)
2015	Tartu Ülikool, keemia (PhD)
2019–2021	järeldoktor Alicante Ülikoolis (Hispaania)

Alates 2015 Tartu Ülikooli keemia instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia teadur.

Heiki Eriksoni on mitmeid kordi tunnustatud üliõpilaste teadustööde riiklikul konkursil loodusteaduste ja tehnika valdkonnas: 2009. aastal diplomiga bakalaureusetöö, 2011. aastal I preemiaga magistritöö ning 2015. aastal I preemiaga doktoritöö eest.

2026. aastal pälvis ta riikliku teaduspreemia loodusteaduste valdkonnas.

Juhendanud 2 magistri- ja 3 doktoritööd.

Avaldanud 53 teaduspublikatsiooni (Web of Science'i andmebaasides indekseeritud ajakirjades).

Peamine uurimistöö fookus on olnud hapniku redutseerumisreaktsiooni uurimine metallkatalüsaatoritel (Au, Pd, Ag ja Pt). On uurinud metalli nanoosakeste kuju mõju elektrokatalüütilisele aktiivsusele ja katalüsaatorikandja mõju. Viimastel aastatel on nendele lisandunud hapniku eraldumisreaktsiooni uurimine nii prootonivahetusmembraaniga elektrolüüseri jaoks kui ka anioonivahetusmembraaniga elektrolüüserile. Töö eesmärk on olnud nii fundamentaalne, kirjeldamaks katalüsaatorikandja ja metalli nanoosakeste vahelisi vastastikmõjusid, kui ka praktiline, et vähendada väärismetallide kasutust nii madalatemperatuursetes kütuseelementides kui ka vee elektrolüüserites.

Marek Mooste

Sündinud 24. juulil 1990 Pärnus

2009 Pärnu Ühisgümnaasium

2012 Tartu Ülikool, keemia (BSc)

2014 Tartu Ülikool, keemia (MSc)

2019 Tartu Ülikool, keemia (PhD)

2022–2025 järeldoktor Saksamaa Kosmoseagentuuris (DLR) (Saksamaa)

Alates 2019 Tartu Ülikooli keemia instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia teadur.

2014 üliõpilaste teadustööde riiklikul konkursil 1. preemia loodusteaduste ja tehnika valdkonnas (magistriõppe astmes).

2019 üliõpilaste teadustööde riiklikul konkursil valdkondade ülene peapreemia (doktoriõppe astmes).

2022 DLR-DAAD järeldoktori stipendium.

2026 riiklik teaduspreemia loodusteaduste valdkonnas.

Juhendanud 4 bakalaureuse- ja 1 magistritööd.

Avaldanud 43 teaduspublikatsiooni (Web of Science'i andmebaasides indekseeritud ajakirjades).

Uurimistöö põhisuunaks on siirdemetallide ja lämmastikuga dopeeritud süsiniknanomaterjali (M-N-C) tüüpi Pt-rühma metallivabade elektrokatalüsaatorite arendamine hapniku katoodseks redutseerumiseks aniooni-vahetusmembraaniga kütuseelemendis ja hapniku elektrokeemiliste reaktsioonide jaoks tsink-õhk aku õhuelektroodil, sealhulgas nende praktilise rakendamise uurimine laboriskaala seadmetes. Lisaks on tsink-õhk aku puhul üks uurimistöö eesmärgid tehniliste lahenduste väljatöötamine praktiliselt kasutatava tsink-õhk aku prototüübi loomiseks. Paralleelselt on viimastel aastatel arendanud M-N-C tüüpi katoodkatalüsaatoreid kõrgetemperatuurse prootonivahetusmembraaniga kütuseelemendi jaoks.

Jaana Lilloja-Lensment

Sündinud 20. augustil 1994 Võrus

2013 Nõo Reaalgümnaasium

2016 Tartu Ülikool, materjaliteadus

2018 Tallinna Tehnikaülikool, puidu-, plasti- ja tekstiilitehnoloogia
(MSc, *cum laude*)

2022 Tartu Ülikool, keemia (PhD)

Alates 2022 Tartu Ülikooli keemia instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia teadur.

Alates 2024 Rahvusvahelise Elektrokeemiaühingu (International Society of Electrochemistry) Eesti piirkondlik esindaja.

2022. aastal sai üliõpilaste teadustööde riiklikul konkursil 1. preemia loodus-
teaduste valdkonnas (doktoriõppe astmes).

2026 riiklik teaduspreemia loodusteaduste valdkonnas.

Peamised uurimisvaldkonnad: elektrokatalüüs, hapniku elektrokeemiline
redutseerumine, nanostruktuursete süsinikmaterjalide valmistamine, madala-
temperatuursed kütuseelemendid.

Teadustöö peamine eesmärk on uudsete ja jätkusuutlike väärismetallivabade
katalüsaatorite arendamine madalatemperatuurse kütuseelemendi katoodile.
Peamine fookus on olnud metallilisandi (nt Fe, Co, Mn) ning süsinikkandja
poorse struktuuri mõju uurimisel hapniku redutseerumise elektrokatalüüsile.
Oma töödes on kasutanud erinevaid kommertsiaalseid süsiniknanomaterjale
ja nende komposiite, kuid viimastel aastatel on olnud eesmärk eri matriitsi-
meetodeid kasutades valmistada ise sobivate omadustega süsiniknanomaterjale
orgaanilistest lähteainetest.

Srinu Akula

Sündinud 20. juunil 1989 Indias Andhra Pradeshi osariigis

2005 ZP kõrgem kool, Konuru, Vizianagaram, Andhra Pradesh, India

2007 keskhariidus, M.S.N. Jr. kolledž, Vizianagaram, Andhra Pradesh,
India

2010 Andhra Pradeshi kolledž, Nagarjunasagar, Acharya Nagarjuna
Ülikool, Guntur, India (BSc)

2013	Pondicherry Ülikool, Puducherry, India (MSc)
2020	Teadus- ja Innovatsiooniakadeemia – CSIR, keskse elektro-keemiauuringute instituudi (CECRI) Madrase üksus, India (PhD)
2021–2023	järel doktor Tartu Ülikooli keemia instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia õppetoolis.
2023–2024	külalisteadur Tartu Ülikooli keemia instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia õppetoolis.

Alates 2025 Tartu Ülikooli keemia instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia teadur.

2018 pälvis maineka CSIR-i vanemteaduri uurimisgrandi teadus- ja rakendus-uuringute nõukogult (New Delhi, India).

2026 sai riikliku teaduspreemia loodusteaduste valdkonnas.

Juhendanud ühte doktoritööd.

Avaldanud 34 teaduspublikatsiooni (Web of Science'i andmebaasides indekseeritud ajakirjades).

Peamised uurimisvaldkonnad hõlmavad hapniku redutseerumis- ja eraldumisreaktsioone, elektrokatalüüsi ning aniooni- ja prootonivahetusmembraaniga kütuseelemente. Srinu Akula uurimistöö keskendub uudsete katalüsaatormaterjalide, eriti heteroaatomitega dopeeritud süsiniknanomaterjalide, näiteks grafeeni, süsiniknanokiudude, süsiniknanotorude ja poorsete süsinikmaterjalide, aga ka süsinikupõhistele alusmaterjalidele kantud metalli nanoosakeste disainile ja arendamisele. Viimastel aastatel on suurt tähelepanu pööranud siirdemetall-lämmastik-süsinik (M-N-C) tüüpi katalüsaatoritele tänu nende kõrgele elektrokatalüütilisele aktiivsusele ja stabiilsusele madalatemperatuuriliste kütuseelementide rakendustes. Need materjalid on näidanud suurt potentsiaali oluliste alternatiividena väärismetallidel põhinevatele katalüsaatoritele. Töö peamine eesmärk on arendada tõhusaid, vastupidavaid ja aatomdispergeeritud M-N_x tsentritega mitteväärismetallkatalüsaatoreid elektrokeemilise energiamuundamise seadmete jaoks, pöörates erilist tähelepanu madalatemperatuuriliste kütuseelementide jõudluse parandamisele.