

Tartu Ülikool
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Keemia instituut

Ekke Krüüner

**Lämmastikuga dopeeritud redutseeritud grafeenoksiidi
rakendamine kütuseelemendi katalüsaatori alusmaterjalina**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Materjaliteadus

Juhendajad: Jaak Nerut, PhD
Karl-Ander Kasuk, MSc
Thomas Thomberg, PhD

Tartu
2025

Infoleht

Lämmastikuga dopeeritud redutseeritud grafeenoksiidi rakendamine kütuseelemendi katalüsaatori alusmaterjalina

Töös uuriti lämmastikuga dopeeritud redutseeritud grafeenoksiidile sadestatud plaatina katalüsaatoril hapniku redutseerumisreaktsiooni (ORR). Võrdluseks teostati mõõtmised lämmastikuga dopeeritud kommertsiaalsele süsinikule sadestatud plaatina katalüsaatoril. Röntgendifraktsioonanalüüsi põhjal oli katalüsaatorites Pt kristalliidi suuruseks 2,2-2,7 nm. Madaltemperatuurse lämmastiku sorptsioonanalüüsi tulemused näitasid, et kommertsiaalsete süsiniku põhiste materjalide eripind ja pooriruumala olid suuremad kui grafeenoksiidi põhistel materjalidel. Termogravimeetrilise analüüsiga määrati Pt sisalduseks katalüsaatorites 44-49%. Materjalide ORR aktiivsuse määramiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit ja materjalide elektrokeemiliselt aktiivne pindala määramiseks tsüklilist voltamperomeetriat. Leiti, et grafeenoksiidi dopeerimine ja redutseerimine suurendasid katalüsaatori ORR aktiivsust. Kommertsiaalse süsiniktahma lämmastikuga dopeerimine aga vähendavad selle eripinda liialt, mille tõttu katalüsaatori ORR aktiivsus langeb.

Märksõnad: hapniku redutseerumisreaktsioon, plaatina, N-rGO, komposiitkatalüsaator, prootonvahetusmembraaniga kütuseelement

CERCS: P401 Elektrokeemia, T152 Komposiitmaterjalid, T140 Energeetika

Application of Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide as a Catalyst Support in Fuel Cells

The aim of this study was to investigate the oxygen reduction reaction (ORR) on nitrogen-doped graphene oxide Pt-based catalyst. Pt deposited onto commercial carbon was also studied and characterised as a reference. X-ray diffraction analysis showed that the crystallite size of Pt is between 2,2 and 2,7 nm. Low-temperature nitrogen sorption analysis gave us the pore distribution of our catalysts and showed that the commercial carbon-based materials had higher specific surface area than the graphene oxide-based materials. The electrochemical characterisation was done with the rotating disc electrode to measure the ORR activity of the catalyst. Cyclic voltammetry was used to measure the electrochemically active surface area of the material. As a result, it was found that nitrogen doping and the reduction of graphene oxide increased the catalysts ORR activity. However, the doping of commercial carbon-based Pt catalyst decreased its specific surface area and thus decreased its ORR activity.

Keywords: Oxygen Reduction Reaction, Platinum, N-rGO, Composite catalyst, Proton-Exchange Membrane Fuel Cell.

CERCS: P401 Electrochemistry, T152 Composite materials, T140 Energy research

Sisukord

Kasutatud lühendid.....	5
1. Sissejuhatus	6
2. Kirjanduse ülevaade	8
2.1. Taastuenergeetikale üleminek	8
2.2. Kütuseelemendi tööpõhimõte	9
2.3. Hapniku redutseerumisreaktsiooni platinapõhised katalüsaatorid.....	10
2.3.1. Lämmastikuga dopeeritud redutseeritud grafeenoksiid	11
2.4. Pöörleva ketaselektroodiga hapniku redutseerimisreaktsiooni uurimine	12
2.5. Tsükliline voltamperomeetria.....	13
2.5.1 Elektrokeemiliselt aktiivse pindala arvutamine	14
3. Eksperimentaalne osa	16
3.1. Süsinikmaterjalide jahvatamine.....	16
3.2. Plaatina nanoosakeste sadestamine süsinikalusmaterjalile.....	16
3.3. Füüsikaline karakteriseerimine.....	17
3.3.1. Osakese suuruse mõõtmine kasutades dünaamilist valguse hajumist.....	17
3.3.2. Termogravimeetiline analüüs	18
3.3.3. SEM ja SEM-EDS mõõtmised.....	18
3.3.4. Röntgendifraktsioonanalüüs	18
3.3.5. Madaltemperatuurne lämmastiku sorptsioon.....	18
3.4. Elektrokeemilised mõõtmised	19
3.4.1. Elektroodide katmine katalüsaatoriga ja ettevalmistused mõõtmisteks.....	19
3.4.2. Pöörleva ketaselektroodi mõõtmised	20
4. Tulemused	22
4.1. Termogravimeetiline analüüs	22
4.2. Röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused.....	24
4.3. Skaneeriv elektronmikroskoopia koos elementanalüüsiga.....	25

4.4. Osakese suuruse määramine kasutades dünaamilist valguse hajumist.....	25
4.5. Madaltemperatuurse lämmastiku sorptsiooni tulemused	27
4.6. Pöörleva ketaslektroodi mõõtmistulemused.....	29
5. Kokkuvõte	32
Kasutatud kirjandus.....	33
Tänuavaldused.....	39
Lisa. Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	

Kasutatud lühendid

CV – tsükliline voltamperomeetria (ingl *cyclic voltammetry*)

ECSA – elektrokeemiliselt aktiivne pindala (ingl *electrochemically active surface area*)

EKK – elektriline kaksikkiht (ingl *electrical double layer*)

GO – grafeenoksiid (ingl *graphene oxide*)

MA – massiaktiivsus (ingl *mass activity*)

N-SF – lämmastikuga dopeeritud redutseeritud grafeen oksiid (ka N-rGO)

N-TNK – lämmastikuga dopeeritud redutseeritud kommertsiaalne süsiniktahm

ORR – hapniku redutseerumisreaktsioon (ingl *oxygen reduction reaction*)

PEM – prootonvaetusmembraan (ingl. *proton-exchange membrane*)

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

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

RHE – pöörduv vesinikelektrood (ingl *reversible hydrogen electrode*)

SA – eriaktiivsus (ingl *specific activity*)

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

SEM-EDS – skaneeriv elektronmikroskoopia koos elementanalüüsiga (ingl *scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy*)

SF – grafeenoksiid

TGA – termogravimeetriline analüüs (ingl *thermogravimetric analysis*)

TNK – kommertsiaalne süsiniktahm

UH – ultraheli

XRD – röntgendifraktsioonanalüüs (ingl *X-ray diffraction*)

YSZ – ütriumiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid (ingl *yttria stabilised zirconia*)

1. Sissejuhatus

Roheenergeetika on tänapäeval üks enim kajastamist saav teema ning enamik inimesi teavad, et fossiilsetel energiaallikatel enam kaua tugineda ei saa. Seetõttu on parimaks alternatiiviks taastuvad energiaallikad: hüdro-, tuule- ja päikeseenergia. Teisest küljes, toodavad aastaringselt tuulikud 35-50% oma tööajast elektrit ja päikesepaneelid vaid 12%, seepärast on oluline maksimaalselt kasutada ära aeg, millal nad töötavad [1]. Alati pole see aga nii lihtne, sest näiteks soojal päikesepaistelisel suvepäeval, kui paneelid energiat toodavad, on nõudlus madal, ja talvel, kui nõudlus on suurem, ei paista Eestis päikest. Seetõttu on oluline salvestada energiat, et see ei läheks kaduma. Energiasalvestamiseks on kaks elektrokeemilist lahendust: toota rohevesinikku või salvestada taastuvenergia akupankadesse ja kondensaatoritesse [2]. Rohevesinikku saab kasutada keemiatööstuses näiteks ammoniaagi tootmiseks, millest toodetakse põllumajanduse tarvis väetisi. Alternatiivselt saab rohevesinikku kasutada elektri tootmiseks transpordisektoris, näiteks elektriautod ja -bussid, milles kasutatakse prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendi (PEMFC). Kütuseelemendiga elektri tootmine on vaikne ja oluliselt efektiivsem kui vesiniku põletamine, rääkimata fossiilkütuste kasutamisest sisepõlemismootoris [3].

PEMFC on pidevalt arenev roheline elektrienergia allikas, kus kontrollitud tingimustes reageerivad elektroodidel vesinik ja hapnik ning saadakse elekter ja vesi. PEMFC efektiivsust limiteerib hapniku redutseerumisreaktsioon (ORR) katoodil. ORR-i kiiremaks toimumiseks arendatakse välja uusi katalüsaatoreid. Katalüsaator koosneb tavaliselt katalüütiliselt aktiivsest aineist, näiteks platinast, ja alusmaterjalist, näiteks süsinikust. Katalüsaatormaterjalide disainimisel on arenguruumi alusmaterjalide osas, kuna ka alusmaterjali omadused võivad kaasa aidata katalüütiliste omaduste paranemisele [4].

Töö põhieesmärk oli uurida innovaatilise süsinikmaterjali, lämmastikuga dopeeritud redutseeritud grafeenoksiidi (N-SF) kasutamist PEMFC-s ORR platinapõhise katalüsaatori alusmaterjalina. Võrdluseks kasutati lämmastikuga dopeerimata materjalist (SF) valmistatud platinapõhist katalüsaatorit ning kommertsiaalsest süsiniktahmast (TNK) ja lämmastikuga dopeeritud kommertsiaalsest süsiniktahmast (N-TNK) valmistatud platinapõhiseid katalüsaatoreid. Põhieesmärkide saavutamiseks seati järgmised alaeesmärgid:

- alusmaterjalide SF ja N-SF jahvatamine eesmärgiga saavutada osakesed, mille mõõtmed on alla 10 μm ;
- plaatina nanoosakeste sadestamine alusmaterjalidele (SF, N-SF, TNK ja N-TNK); ning
- sünteesitud katalüsaatorite füüsikaline ja elektrokeemiline karakteriseerimine.

Materjalide füüsikaliseks karakteriseerimiseks kasutati järgmisi meetodeid: dünaamiline valguse hajumine osakese suuruse määramiseks, skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM), skaneeriv elektronmikroskoopia koos elementanalüüsiga (SEM-EDS), madaltemperatuurne lämmastiku sorptsioonanalüüs, röntgendifraktsioonanalüüs (XRD) ja termogravimeetriline analüüs (TGA).

Materjalide elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks kasutati järgmisi meetodeid: pöörleva ketaselektroodiga mõõtmine, tsükliline voltamperomeetria ja elektrokeemiline impedantsspektroskoopia.

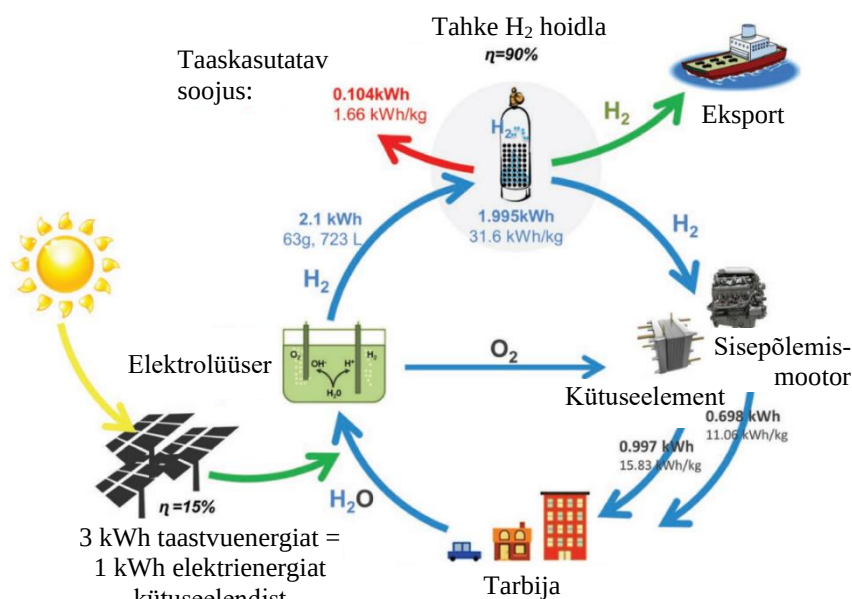
Lõputöö viidi läbi koostöös ettevõttega Sea Further SARL (Monaco). Ettevõtte Sea Further SARL on välja töötanud lämmastikuga dopeeritud redutseeritud grafeenoksiidi bakteriaalse sünteesi tehnoloogia, mis on patenteeritud [5].

2. Kirjanduse ülevaade

2.1. Taastuvenergeetikale üleminek

Fossiilkütuste kasutamine on jõudnud kriitilise olukorrani. Fossiilkütuste tarneahela igas etapis eraldub kasvuhoonegaase ja õhusaastet - see algab kaevandamisest ja lõppeb fossiilkütuse põletamisega [7]. Kasvuhoonegaasid toovad kaasa kliima soojenemise ja põlemisel tekkiv õhusaaste toob kaasa terviseprobleemid. Seetõttu on taastuvenergeetika oluline inimkonna tervise ja looduse heaolu

jaoks. Taastuvenergeetika on ülimalt tähtis jätkusuutliku arengu jaoks, kuna taastuvat energiat õigesti kasutades ei saa see praktiliselt kunagi otsa [8]. Roheenergia on juhtimatu energiaallikas ja selle põhiprobleem on nõudluse tagamine õigel ajal. Ühe päeval seda võib

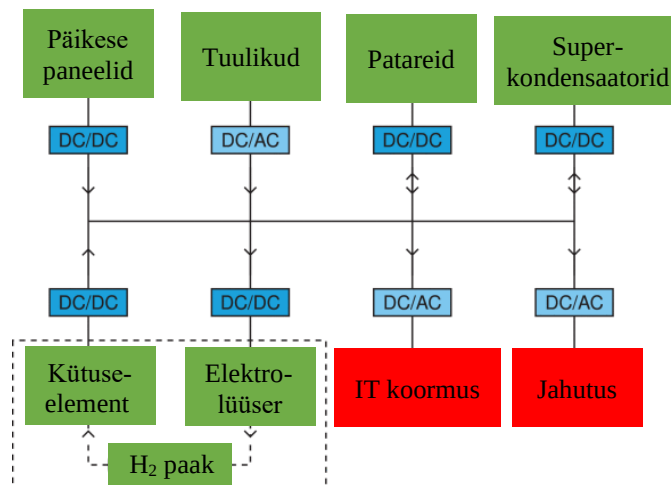


Joonis 1. Vesinikuenergia ringlus [6]

olla ja teisel mitte ning elektrinõudluse tagamine on seetõttu keeruline. Kui nõudlus on kaetud puhtalt taastuvenergiaga igal hetkel, siis see tähendab seda, et päikeselisel ja/või tuulisel päeval võib tekkida elektrivõrgus ülekoormus, millest lahti saamine on keeruline ja tihtilugu seotud elektrienergia raiskuminemisega. Üheks lahenduseks on taastuvenergia salvestamine vesinikuna, mis vähendab kasutamata elektrienergia raiskuminemise probleemi [9]. Vesinikku saab hiljem kasutada uuesti elektrienergia tootmiseks või muudeks rakendusteks: ammoniaagi ja metanooli tootmine, nafta töötlemine, vesinikul töötavad autod, laboratoorsed rakendused ja toiduainetööstus (hüdrogeenimine) [10]. Vesinikuenergia elutsükel on kujutatud **joonisel 1** [6]. Taastuvenergia allikana võib kasutada nii päikese-, hüdro-, tuule-, biomassi- kui ka geotermiaenergia.

Pilveteenuste suur kasv on kaasa toonud andmekeskuste hüppelise arengu. Ühe biti andme saatmiseks üle interneti kulub 500 μJ energiat ja 2020. aastal saadeti üle 30 exabaidi (exabait = 10¹⁸ baiti, 1 bait = 8 bitti) sõnumeid, mis teeb kokku üle 500 TWh energiat [11]. Kuna andmekeskused on väga suured energia tarbijad, siis püütakse enamuses neist osaliselt

kasutada taastuvenergiat. Täielikult taastuvenergiat töötavaid andmekeskuseid on vähe. Välja töötatud on mudeleid, milles rakendatakse energia vesinikku salvestamist ühe komponendina, et saavutada täielikult taastuvenergiat töötav andmekeskus (**Joonis 2**), näiteks DATAZERO andmekeskus [12]. DATAZERO teoreetilises mudelis tagavad põhilise andmekeskuse elektritootmise tuulepark ja päikesepaneelid. Liigne elektrienergia on võimalik lühiajaliselt salvestada patareidesse ja superkondensaatoritesse, pikaajalisemaks salvestamiseks kasutatakse vesinikku. Vesinik toodetakse kohapeal vett elektrolüüsides. Hiljem saab vastavalt vajadusele tööle panna PEMFC, et vesinikust taas elektrienergiat toota.

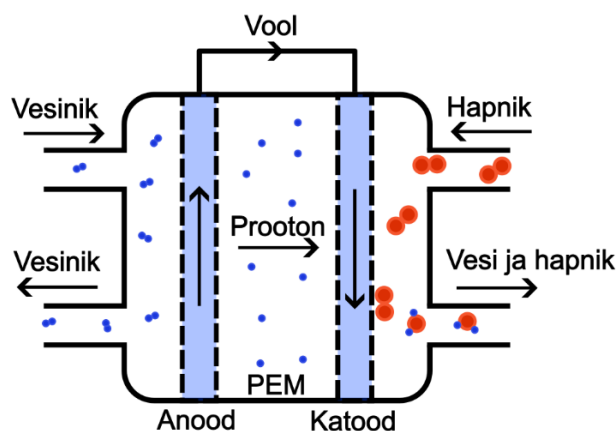


Joonis 2. DATAZERO mudel täielikult taastuvenergiat töötava andmekeskuse jaoks [12].

2.2. Kütuseelemendi tööpõhimõte

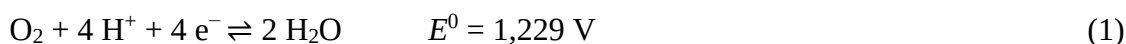
Bakalaureusetöös keskendutakse PEMFC kütuseelemendi ORR katalüsaatorite arendamisele. Kütuseelemente on mitmeid: PEMFC, aluseline kütuseelement, fosforhappe kütuseelement, sulakarbonaat kütuseelement ja tahkeoksiidne kütuseelement [13]. PEMFC (**Joonis 3**) on elektrivooluallikas, mis muundab vesiniku ja hapniku vahelise reaktsiooni keemilise energia elektrienergiaks. PEMFC omapära seisneb prootonvahetusmembraanis (PEM_i), mis juhib vesinikioone. PEMFC tööpõhimõte on lihtne, vesinik ja hapnik liiguvad mööda bipolaarse plaadi kanaleid elektrokeemilises rakus kahele poole prootonjuhtmembraani (Nafion). Bipolaarsel plaadil on gaasivoolukanalid kummalgi pool, st ühel pool voolab vesinik ja teisel pool hapnik, ja selline süsteem võimaldab jadamisi ühendada mitu üksikut kütuseelemendi raku. Seejärel liigub gaas läbi gaasidifusioonikihi ja jõuab katalüsaatori kihini. Vesinik laguneb anoodil vesinikioonideks H^+ ja elektronideks, elektronid liiguvad mööda välist ahelat katoodile, vesinikioonid (prootonid) samal ajal läbivad PEM_i (**Joonis 3**). Katoodil kombineeruvad vesinikioonid ja elektronid hapnikuga, moodustades vee (**valem 1**) [14]. Elektronid, mis läbivad välist ahelat annavad kasutatava elektrienergia. PEMFC-l on hea

energiatihedus (kWh kg^{-1}), see töötab vaikselt ja kütuseelemendi on võimalik käivitada lihtsasti, kiirelt ja vastavalt nõudlusele [15]. Kuna kütuseelemendi ainuke saadus on vesi ja elektrienergia, saab kütuseelemendi kasutada ka siseruumides.



Joonis 3. Prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendi ülesehitus. PEM – prootonvahetusmembraan

ORR reaktsioon limiteerib kütuseelemendi efektiivsust, ning on teada, et platinapõhiste katalüsaatoritel kulgeb protsess 4-elektronseks [16].



Katoodsematel pingetel võib ORR kulgeda ka kahe-elektronse protsessina, mille saaduseks on vesinikperoksiid [16]. Sellist reaktsiooni proovitakse aga vältida, kuna peroksiid kahjustab kütuseelemendi membraani ja kiirendab kütuseelemendi degradeerumist [17].



Anoodil toimub vesiniku oksüdeerimisreaktsioon.



2.3. Hapniku redutseerimisreaktsiooni platinapõhised katalüsaatorid

ORR reaktsiooni kiiremaks toimumiseks kasutatakse kütuseelementides katalüsaatoreid. Katalüsaatorid koosnevad tavaliselt alusmaterjalist ja katalüütiliselt aktiivsest ainest. Tüüpiliselt koosneb PEMFC katalüsaator süsinikalusmaterjalist, millele on sadestatud platinanaanoosakesed. Platinapõhised katalüsaatorid on enim kasutust leidnud just platinanahea elektrokatalüütilise aktiivsuse tõttu hapniku redutseerimise reaktsioonis [18]. Lisaks on platinana keemiliselt väga stabiilne ja hea elektrijuht. Platinana on aga kallis väärismetall, mis tõstab PEMFC kütuseelementide hinda. Seetõttu on uuritud ka alternatiivseid võimalusi, kas platinana sisalduse vähendamiseks või täiesti eemaldamiseks. Alternatiividena on uuritud teisi platinanarühma kuuluvaid metalle (Pd, Rh, Ir), siirdemetalle (Metall-N-C, Metall = Fe, Co, Mn, Ni) [19,20], metallide sulameid (PtPd, PtCo, FeNiCo), ja metall-orgaanilisi raamistikke (MOF –

ingl *metal organic framework*) [21]. Plaatina on siiski endiselt kasutuses kuna selle suurepärane ORR aktiivsus ja stabiilsus on praktikas olulisem kui hind. Ennustatakse, et kui toota aastas 500 000 kütuseelementi moodustaks plaatina selle hinnast 25% [22].

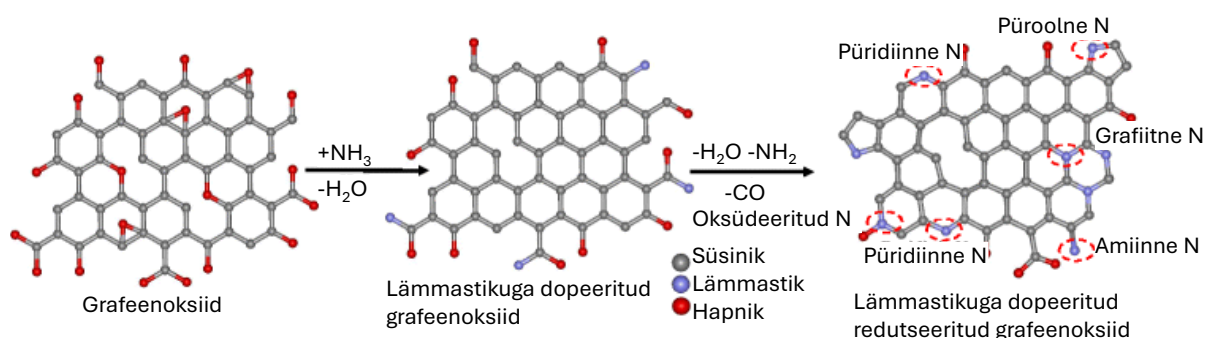
Hea katalüsaatormaterjali saamiseks ei ole vaja ainult kõrge elektrokeemilise aktiivsusega ainet (Pt). Liigne katalüütiline aktiivsus võib kaasa tuua hapniku vaheühendite liiga tugeva kinnitumise katalüsaatorile nii, et edasine reaktsioon toimub aeglasemalt [23]. Seetõttu on oluline, et katalüsaatori ja hapniku sidumisenergia ei oleks liiga suur ning, et hapnikku oleks võimalik protoneerida. Katalüütilist aktiivsust mõjutab ka katalüütiliselt aktiivse aine osakeste suurus – mida väiksem on plaatina osake, seda suurem on selle eripind ja seda rohkem on katalüütiliselt aktiivseid tsentreid katalüsaatori massi kohta. Uuringud aga näitavad, et optimaalne plaatina nanoosakese suurus ORR jaoks happelises keskkonnas jääb suurusjärku 2 nm [24]. Veel väiksema osakese suuruse korral hakkab katalüsaator kaotama aktiivsust, sest väiksematel osakestel on suurem pinnaenergia, mille tulemusena plaatina nanoosakesed lahkuvad elektroodilt suspensiooni, moodustades suuremaid aglomeraate [24]. Väiksemad Pt osakesed võivad lahustuda ja liituda suuremate Pt osakestega (Ostwaldi vananemine) või sadenevad Pt ioonid membraanis [25]. Platinapõhiste katalüsaatorite aktiivsust mõjutab ka kristallograafiline orientatsioon ning aktiivsus langeb 0,1 M HClO₄ lahuses vastavalt plaatina tahule: (110) > (111) > (100) [26]. Lisaks mõjutab aktiivsust katalüsaatori morfoloogia – keerulised 3D struktuurid võivad anda suurema katalüütiliselt aktiivse pindala ja hoida plaatina osakesi paremini kinni, sest katalüsaatoril on rohkem kontaktpunkte difusioonikihi. Platinaga kaetud süsiniknanotorud on näidanud head stabiilsust ja aktiivsust ORR korral, kuna sellises struktuuris jääb välispinnaks Pt(111) tasand, mis on hea hapniku redutseerumise jaoks [27] ja nanotorud kinnituvad difusioonikihi mitmest kohast. Kuna alusmaterjali morfoloogia mängib olulist rolli plaatina stabiilsuse ja ORR aktiivsuse saavutamisel on oluline hea alusmaterjali väljatöötamine.

Katalüsaatori alusmaterjalina kasutatakse tavaliselt erinevaid süsinikmaterjale, olgu selleks siis Vulcan [28], Ketjenblack [29], aktiveeritud süsinik, karbiidset päritolu süsinik või hoopis mõni juhtiv metall. Süsinikmaterjalid on eelistatud nende hea eripinna ja elektrijuhtivuse tõttu.

2.3.1. Lämmastikuga dopeeritud redutseeritud grafeenoksiid

Töös uuritakse firma SeaFurther SARL toodetud lämmastikuga dopeeritud redutseeritud grafeenoksiidi ja lämmastikuga dopeeritud kommertsiaalset süsiniktahma. Grafeenoksiid on

grafiidi oksüdeerimisel saadud grafeenilaadne struktuur, mis sisaldab hapnikku sisaldavaid funktsionaalrühmasid (**Joonis 4**). Grafeenoksiid on vees hästi lahustuv, kuid kahjuks halb elektrijuht. Redutseeritud grafeenoksiid on rohkem grafeenilaadne materjal, millel on parem elektrijuhtivus ja mehhaaniline tugevus. [30] Lämmastikuga dopeerimine võimaldab metallidel tugevamini seostuda süsinikmaterjaliga läbi Pt-N-C sideme, mis muudab katalüsaatori stabiilsemaks. Lämmastikuga dopeeritud alusmaterjalidest tehtud katalüsaatorid on varasemalt näidanud paremat ORR aktiivsust ja ajalist stabiilsust [31]. Lämmastiku kontsentratsiooni ja erinevate lämmastiku ühendite täpne mõju pole veel kirjanduses üheselt kajastatud [32]. **Joonisel 4** on toodud üks viis lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidi saamiseks. Töös uuritud materjal oli dopeeritud lämmastikuga kasutades mikroorganisme.



Joonis 4. Grafeen oksiidist lämmastikuga dopeeritud redutseeritud grafeenoksiidi saamine [33].

Redutseeritud grafeenoksiidile sadestatud plaatina katalüsaatorit on kasutatud metanooli oksüdeerimisreaktsiooni katalüsaatorina. Redutseeritud grafeenoksiidi dopeerimine funktsionaalrühmadega (N, S, F) on vajalik, et tagada plaatina kinnitumine süsinikalusmaterjalile. [34] Antud töös uuritud katalüsaatorit saaks ka potentsiaalselt kasutada metanooli oksüdeerimisreaktsiooni katalüsaatorina.

2.4. Pöörleva ketaselektroodiga hapniku redutseerimisreaktsiooni uurimine

Selleks, et uurida materjali ORRi omadusi viiakse läbi RDE mõõtmised. RDE on laialt levinud meetod elektrokeemiliste reaktsioonide uurimiseks [35–37]. Elektroodi pöörlemisel liigub lähteaine lahus ühtlase laminaarse voona elektroodi poole ja saadus sealt minema ja seda saab muuta pöörlemiskiiruse muutmisega. Suurema pöörlemiskiirusega kasvab aine voog elektroodile, sest suuremal pöörlemiskiirusel väheneb difusioonilise kihi paksus ja kontsentratsiooni gradient elektroodi pinnalähedases alas kasvab. Levichi võrrandiga on võimalik leida teoreetiline maksimaalne voolutihedus, kui protsessi limiteerib massiülekanne, ja:

$$j_d = -0.620nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C \quad (4)$$

kus n on reaktsioonis üleminevate elektronide arv, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ on Faraday konstant, $D = 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ on hapniku difusioonikoefitsient (0.1 M HClO_4), $\omega = 2\pi f/60$ on elektroodi nurkkiirus, kus f on elektroodi pöörlemise sagedus, ν on elektrolüüdi kinemaatiline viskoossus ja C on hapniku kontsentratsioon lahuses (0.1 M HClO_4). Töös on ORR korral massiülekanne poolt limiteeritud vool $j_d = -59,8 \text{ A m}^{-2}$ ($n = 4$, 1600 pöör/min, $\nu = 0.01009 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C = 1,26 \text{ mol m}^{-3}$).

Kui reaktsiooni limiteerib nii laenguülekanne kui ka massiülekanne saame leida süsteemi kineetilise voolutiheduse j_{kin} Koutecký–Levichi valemist:

$$1/j_c = 1/j_{\text{kin}} + 1/j_d, \quad (5)$$

kus j_c on ORR voolutihedus erinevatel elektroodi potentsiaalidel [38].

Avaldades Koutecký–Levichi võrrandist (**valem 4**) kineetilise voolutiheduse, saab arvutada materjali massiaktiivsuse (MA) (ingl *mass activity*) (A/g_{Pt}), mis leitakse kineetilise voolu jagamisel elektroodil kasutatud Pt massiga, m_{Pt} :

$$\text{MA} = j_{\text{kin}}A/m_{\text{Pt}}. \quad (6)$$

MA on oluline just katalüsaatorite rakendamise puhul, kuna näitab palju voolu saadakse plaatina massi kohta. Teine suurus aktiivsuse kirjeldamiseks on eriaktiivsus SA (ingl *special activity*) (A/m^2_{Pt}), mis leitakse kineetilise voolutiheduse jagamisel plaatina elektrookeemiliselt aktiivse pindalaga ECSA ($m_{\text{Pt}}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$) (ingl *electrochemical active surface area*):

$$\text{SA} = j_{\text{kin}}/\text{ECSA}. \quad (7)$$

SA kirjeldab, milline on katalüsaatori pinna tõeline aktiivsus [39].

Kui ORR korral lahutada hapnikuga küllastatud lahuses mõõdetud voolutihedusest, j_{O_2} , maha argooniga küllastatud lahuses mõõdetud voolutihedus, j_{Ar} , (peamiselt mahtuvuslik vool) saadakse ainult ORR voolutihedus, j_c , mida saab kasutada kineetilise voolu arvutamisel (**valem 5**):

$$j_c = j_{\text{O}_2} - j_{\text{Ar}}. \quad (8)$$

Kui elektrod on kaetud ühtlaselt õhukese kihiga saab kvantitatiivset analüüsi läbi viia Levichi võrrandiga [32]. Elektroodide ühtlaselt õhukese kihiga katmine on oluline standard, mida jälgida selleks, et tulemusi oleks võimalik võrrelda kirjandusega ja reprodutseerida [40].

2.5. Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria CV (ingl *cyclic voltammetry*) on laialtlevinud meetod elektrookeemilistes süsteemides oksüdeerumis- ja redutseerumisprotsesside ning mahtuvusliku

käitumise uurimiseks [41]. CV mõõtmiste korral rakendatakse süsteemile lineaarselt muutuvat potentsiaali ja mõõdetakse tekkinud voolu, mida põhjustavad süsteemi mahtuvuslik käitumine ja Faraday protsessid. Mahtuvusliku protsessi korral elektrivool elektroodi piirpinda tegelikult ei läbi - vool on põhjustatud elektrilise kaksikkihi (EKK) laadumisest. EKK võib esimeses lähenduses vaadelda kui laetud elektroodi, mille lähedal elektrolüüdis paikneb vastasmärgilise laenguga ionide kiht. Faraday protsesside korral läbib elektron elektroodi piirpinda ning vool on põhjustatud laenguülekandest.

2.5.1 Elektrokeemiliselt aktiivse pindala arvutamine

Plaatina katalüsaatorite CV kõver on argooniga küllastatud lahuses hantli kujuga (**Joonis 5**), hantli vasakus pooles tekkiv vool on tingitud vesiniku adsorptsioonist ja desorptsioonist ning parem hantli osa hapniku adsorptsioonist ja desorptsioonist. ECSA leidmiseks kasutatakse hantli vasakut osa ja leitakse sealt adsorbeerunud vesiniku laeng.

Integreerides mahtuvust, C , hantli vasakus osas vesiniku adsorptsiooni ja desorptsiooni potentsiaalide vahemikus E_1 kuni E_2 saab leida summaarse laengu (q_{tot}) selles alas:

$$q_{\text{tot}} = \int_{E_1}^{E_2} C dE. \quad (9)$$

Kuna mahtuvuslik vool, I , on võrdeliselt seotud laotuskiirusega, v :

$$I = Cv, \quad (10)$$

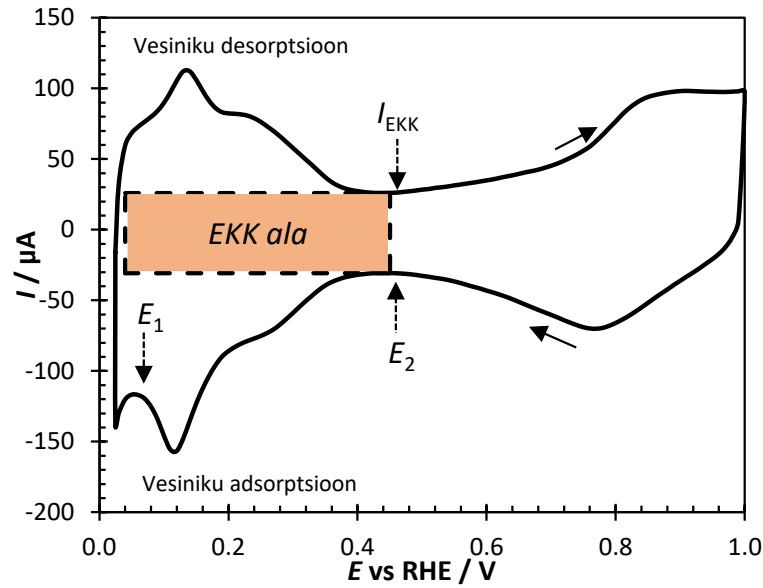
siis asendades **valemist 9** mahtuvuse **valemisse 8**, saab leida q_{tot} integreerides vahetult IE -kõverat:

$$q_{\text{tot}} = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} I dE \quad (11)$$

EKK laadimiseks kulunud laeng, q_{EKK} , vesiniku adsorptsiooni/desorptsiooni alas leitakse valemist:

$$q_{\text{EKK}} = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} I_{\text{EKK}} dE = \frac{I_{\text{EKK}}}{v} (E_2 - E_1), \quad (12)$$

kus I_{EKK} võetakse plaatina katalüsaatori EKK alast ja eeldatakse, et see on konstantne kogu vesiniku adsorptsiooni ja desorptsiooni alas ($I_{\text{EKK}} = \text{const}$).



Joonis 5. Näidis plaatina katalüsaatori *IE*-kõverast, millest arvutatakse plaatina elektrokeemiliselt aktiivne pindala (ECSA).

Vesiniku adsorbeerumiseks ja desorbeerumiseks kulunud laeng, $q_{H,ads}$, saadakse, kui summaarsest laengust lahutatakse EKK laadimiseks kulunud laeng:

$$q_{H,ads} = q_{tot} - q_{EKK} \quad (13)$$

Leitud $q_{H,ads}$ (**valem 12**) kasutatakse ECSA arvutamiseks:

$$ECSA(m^2_{Pt} g_{Pt}^{-1}) = \frac{q_{H,ads}}{q_{ref}AL}, \quad (14)$$

kus q_{ref} on ideaalselt siledale plaatina monokristalli tahule adsorbeerunud vesiniku hulk $q_{ref} = 2,1 \text{ C m}^{-2}$ [42], A elektroodi pindala ja L elektroodi katmisel kasutatud plaatina kogus pindalaühiku kohta (töös $L = 18 \mu\text{g cm}^{-2}$).

3. Eksperimentaalne osa

3.1. Süsinikmaterjalide jahvatamine

Materjalide SF ja N-SF osakesed olid liiga suured, mistõttu otsustati materjale jahvatada enne plaatina sadestamist (osakese suuruse määramisest räägitakse füüsikalise karakteriseerimise peatükis). Sel juhul on suurem tõenäosus saavutada ajas stabiilne katalüsaatori suspensioon ja see on ka eelduseks plaatina nanoosakeste paremaks disperseerimiseks katalüsaatori alusmaterjali pinnal.

Jahvatamine toimus ütriumiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidist (YSZ) 80 cm³ uhmris kasutades 5 mm läbimõõduga YSZ kuulikesi (250 tk) (Inframat Advanced Materials). Uhmrisse kaaluti ligikaudu 3 g materjali SF või N-SF ja pipetiga mõõdeti propaan-2-ooli (8 cm³ Lach-Ner, 99.99%) kuni tekkiv segu oli mootoriõli konsistentsiga. Uhmer asetati planetaarveskisse (FRITSCH pulverisette 6). Veski tegi kokku 8 tsükli, millest igaüks kestis 15 min, ning iga tsükli tagant vahetus pöörlemise suund. Pöörlemiskiiruseks oli 300 pööret min⁻¹.

Jahvatatud materjal, uhmer ja kuulid loputati propaan-2-ooliga. Suspensioon vaakumfiltreeriti kasutades filterpaberit (0.45 µm poorisuurus, Durapore, Merck Millipore Ltd). Katalüsaator kuivatati üleöö vaakumkuivatuskapis (Memmert, VO 400, temperatuuril 50 °C, 50 mbar).

3.2. Plaatina nanoosakeste sadestamine süsinikalusmaterjalile

Süntees põhineb Inaba *et al.* artiklil [43]. Töös on välja toodud ühes sünteesis kasutatud näitlikud kaalutised. Esmalt kaaluti sobiv kogus plaatina kompleksi H₂PtCl₆·6H₂O ($m_{\text{kompleks}}=0,457$ g, thermo scientific, 99,9%), nii et arvutuslik katalüsaatori kogus oleks piisav (umbes 0,3 g). Kompleks lahustati etüleenglükoolis ($V = 44$ cm³, Lach-Ner, 99,98%), nii et kompleksi kontsentratsioon oleks 0,02 M. Seejärel lahustati etüleenglükoolis ($V = 44$ cm³) NaOH ($m_{\text{NaOH}} = 0,35$ g, Merck, 99%), saades 0,2 M NaOH lahuse. NaOH paremaks lahustumiseks kasutati ultraheli (UH) vanni (Elmasonic P 30 H, võimsus: 100%, toatemperatuur, 37 kHz) ja klaaspulka. Plaatina kompleksi ja NaOH lahused valati kokku 250 cm³ ümarkolbi, lisati magnetsegaja pulk ning pandi kolb õlivanni, mis asetati kuumutusplaadiga varustatud magnetsegajale (ONilAB, MS7-H550-Pro). Lahust kuumutati temperatuurini 160 °C ning seejärel hoiti temperatuuri 90 min, temperatuuri mõõdeti termomeetriga otse lahusest. Pärast lahuse jahtumist jaotati lahus võrdselt laiali kolme 50 cm³ tsentrifuugi tuubi vahel. Kõiki lahuseid tsentrifuugiti (Domel centric 250) 5 min 5000 pööret/minutis. Pt nanoosakesed sadenesid tsentrifuugi tuubi küljele ja lahus dekanteeriti.

Pt nanoosakesi pesti 3 korda 50 cm³ 1 M HCl (lahuse valmistamisel lähtuti: HCl, Honeywell Fluka, ≥37%) lahusega tsentrifuugides. Seejärel kaaluti sobiv kogus süsinikmaterjali ($m_c = 0,171$ g) ja kanti see atsetooni (Profix atsetoon) (ca 100 cm³) abil rotaatorauruti kolbi. Lahust hoiti 1 min UH vannis ja seejärel lisati atsetooniga Pt osakesed. Atsetooniga (ca 100 cm³) puhastati tsentrifuugi tuube kuniks suurem osa Pt oli käes. Suspensiooni loksutati kolvis käsitsi ja viidi seejärel rotaatoraurutisse (BUCHI rotavapor R-215) kuivama. Rotaatorauruti veevanni (BUCHI Heating Bath B-491) temperatuur oli 40 °C, rõhk umbes 300 mbar ja pöörlemiskiirus 85 pööret/minutis. Rõhu alandamiseks kasutati vaakumpumpa (BUCHI Vacuum Pump V-710). Kolb jäeti seejärel üleöö vaakumkuivatuskappi kuivama (50 °C, 50 mbar). Järgmine päev vaakumfiltreeriti saadud materjal ja pesti suure koguse (ca 300 cm³) Milli-Q⁺ veega. Kui materjal ei tulnud rotaatorauruti kolvi küljest lahti, kasutati UH vanni niikaua kuni enamus materjal oli käes. Filterpaber sünteesisaadusega viidi Petri tassil vaakumkuivatuskappi kuivama (50 °C, 50 mbar), järgneval päeval kaaluti materjal ja määrati sünteesi saagis (**Tabel 1**).

Tabel 1. Katalüsaatori sünteesi saagised

Katalüsaator	Pt-SF	Pt-N-SF	Pt-TNK	Pt-N-TNK
Sünteesi saagis	84%	98%	105%	100%

3.3. Füüsikaline karakteriseerimine

Meetodid materjalide füüsikaliseks karakteriseerimiseks olid: osakese suuruse määramine kasutades dünaamilist valguse hajumist, SEM ja SEM-EDS mõõtmised, et näha materjali morfoloogiat ja teha elementanalüüs, XRD, et uurida katalüsaatormaterjalides esinevaid faase ja määrata kristalliidi suurus, madaltemperatuurine lämmastiku sorptsioon, et teha kindlaks materjalide eripind ja TGA, et määrata alusmaterjalides lisandite hulk ja katalüsaatorites plaatina sisaldus.

3.3.1. Osakese suuruse mõõtmine kasutades dünaamilist valguse hajumist

Osakese suurus mõõtmiseks kasutati dünaamilist valguse hajumist (Microtrac Inc, S3500 SDC). Spaatliga võeti uuritavat ainet (ca 2-5 mg) ja lisati mõnele milliliitrile propaan-2-oolile. Lahust segati mehaaniliselt ja seejärel 5 min UH vannis. Pärast UH töötlust hinnati visuaalselt suspensiooni stabiilsust. Seejärel tehti osakese suuruse mõõtmisseadmega kolm mõõtmist, mis toimusid kõik propaan-2-oolis. Üldjuhul need mõõtmistulemused langesid üksteisega kokku ja töös on esitatud keskmistatud tulemused. Seejärel töödeldi proovi masinas veelkord UH-ga ja teostati uuesti osakeste suuruse mõõtmine. Kuna UH töötlus masinas vähendab aglomeraatide hulka veelgi, siis on töös esitatud need tulemused.

3.3.2. Termogravimeetriline analüüs

Kõikidele uuritud materjalidele teostati TGA, et määrata alusmaterjalides olev tahke jääk ja läbi selle määrata katalüsaatormaterjalides plaatina sisaldus. Mõõtmisi teostati termogravimeetrilise analüsaatoriga (Netzsch, STA 449 F3 Jupiter). Enne ja pärast iga proovi mõõdeti baasijoon tühja Al_2O_3 tiiglga. Mõõtmised toimusid sünteetilise õhu keskkonnas: 80% N_2 (AS Linde Gas, 99,999%) ja 20% O_2 (AS Linde Gas, 99,999%) (gaasivool $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Temperatuuride vahemik oli $25^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$ ja temperatuuri tõstmise kiirus $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Uuritavat materjali kaaluti ligikaudu 10 mg.

3.3.3. SEM ja SEM-EDS mõõtmised

Materjalid SF ja N-SF kanti söeteibile, mis oli kinnitatud proovihoidjale. Seejärel eemaldati suruõhuga mitte-kinnitunud tükid söeteibilt. SEM-i mõõtmisteks kaeti proovid plaatina kihiga (ca 20 nm; 120 s 30 mA; LEICA EM SCD 500), et ei toimuks materjali elektrostaatilist laadumist ja pildi moonutumist proovi elektronidega kiiritamisel. Ühest proovist tehti pilte kahest erinevast asukohast ja üldjuhul kolmel erineval suurendusel: 500x, 1500x ja 6000x. Pilte tehes valiti sobilik lahutus ja heledus, et pilt oleks võimalikult terav ja kõik objektid selgesti eristatavad. Mõõtmised teostati TÜ ökoloogia ja maateaduste instituudi geoloogia osakonna SEM-iga (Zeiss EVO MA15). Elementanalüüsiks kasutati SEM-EDS-i (Oxford X-MAX 80 energiat hajutavat detektori). Mõõtmisi aitas läbi viia Marian Külaviir.

3.3.4. Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgenkiirguse difraktogrammid mõõdeti difraktomeetri süsteemiga (Bruker D8 Advance), mis oli ühendatud Ni-filtreeritud $\text{Cu K}\alpha$ kiirgusallikaga. Süsteem koosneb 0,6 mm laiusest paralleelsest kiirest, kahest $2,5^\circ$ Soller'i pilust ja LynxEye joonedetektorist. Katseid viidi läbi skaneerimissammuga $0,020^\circ 2\theta$ vahemikus 3° kuni 90° . Iga sammu lugemisaeg oli 576 sekundit. Mõõtmised teostas ja difraktogrammid modelleeris Jaan Aruväli TÜ ökoloogia ja maateaduste instituudi geoloogia osakonnast.

3.3.5. Madaltemperatuurne lämmastiku sorptsioon

Mõõtmised teostati masinatega Triflex (Micrometrics, versioon 5.02) ja ASAP (Micrometrics, ASAP 2020). Enne mõõtmisi Triflexiga proovid degaseeriti (24 h, 300°C , 0,05 mbar; VacPrep pump; Micrometrics), et pooridest eemaldada niiskus ja seal olevad gaasid. N-SF proovide

puhul oli märgata süsinikust lisandite eraldumist – kolvi seinad värvusid pruuniks (**Joonis 6**). Mistõttu korraliti degaseerimist uute proovidega temperatuuril 100 °C. Sel juhul proovist lisandeid nähtavalt ei eraldunud. ASAP masinaga mõõtes degaseeriti proovid masinas (100 °C, 0,05 mbar). Sorptsiooni mõõtmiseks kasutati lämmastikku (AS Linde Gas, 99,9999%), mõõtmine toimus temperatuuril –196 °C. Summaarne pooride ruumala, V_{tot} , arvutati adsorbeerunud lämmastiku hulgast suhteliselt rõhul $p/p^\circ = 0.95$. Eripinna väärtused, S_{BET} , arvutati vastavalt Brunauer-Emmett-Teller teooriale suhteliste rõhkude p/p° vahemikus 0,05 kuni 0,2. Mikropooride pindala, S_{mikro} , ja ruumala, V_{mikro} , määrati kasutades t -plot meetodit. Mõõtmistulemuste analüüsi aitasid teostada Egert Möller ja Rasmus Palm. Andmete modelleerimiseks kasutati mudelit 2D-NLDFT-HS ja tarkvara SAIEUS.



Joonis 6. Temperatuuril 300 °C degaseerimisel eraldunud lisandid kolvi seintel

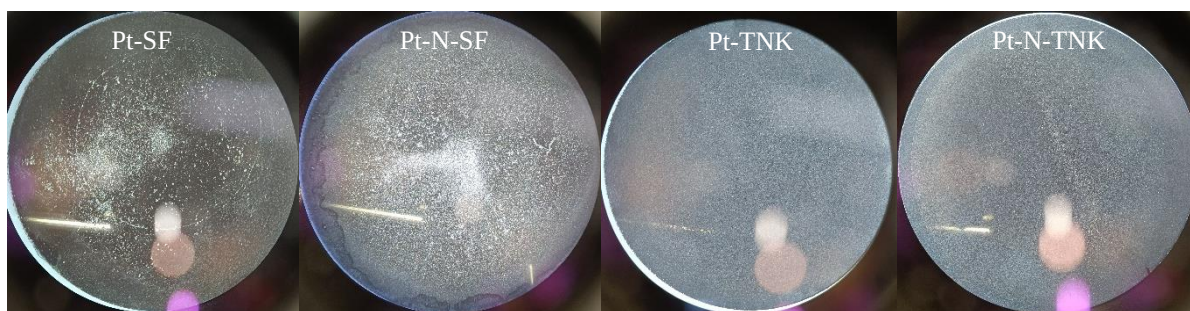
3.4. Elektrokeemilised mõõtmised

3.4.1. Elektroodide katmine katalüsaatoriga ja ettevalmistused mõõtmisteks

Klaassüsinikelektroodide katmiseks katalüsaatoriga valmistati katalüsaatoritest suspensioon. Töös toodud näidiskaalutised on toodud ühe katmise kohta. Kaaluti 4,29 mg uuritavat

katalüsaatorit, millele lisati massi järgi Milli-Q⁺ vett 3,80 g (80,6%) ja propaan-2-ooli 0,92 g (19,4%), seejärel segati lahust mehaaniliselt ja UH vannis. Seejärel lisati lahusele 6,4 µl 1 M KOH (valmistatud: >85% KOH, Sigma-Aldrich) lahust, kuni lahuse pH oli üle 11. Lahuse pH-d mõõdeti pH meetriga (Metrohm, 913 pH Meter). Lahust segati UH vannis veel 15 min [43].

Enne suspensiooni kandmist klaassüsinikelektroodile (PINE Reasearch, E3 RDE, diameeter 12 mm) poleeriti elektroode alumiiniumpulbri pastaga (BUEHLER, Micro Polish 0,05 µm) poleerimisalusel (BUEHLER, MicroCloth, PSA, 73mm). Elektroodi loputati Milli-Q⁺ veega ja elektroodi puhastati keeduklaasis UH vannis MilliQ⁺ vees, et eemaldada kõik poleerimis pasta jäägid. Kuivale elektroodile kanti 9 µl suspensiooni ning asetati pliidile (temperatuuril 50 °C) kuivama 20 minutiks propaan-2-ooli ja vee aurudes. Aurude saavutamiseks kasutati pesupudelit, milles oli propaan-2-ooli ja vee segu suhtega 17:3, millest juhiti läbi lämmastikku. Kõikidest elektroodidest tehti pilt optilise mikroskoobiga (Nikon ECLIPSE E200, 4 kordne suurendus). Katalüsaatori pindkontsentratsioon oli 18 µg_{Pt} cm⁻².



Joonis 7. Klaassüsinikelektroodile kantud katalüsaatorite Pt-SF, Pt-N-SF, Pt-TNK ja Pt-N-TNK kihtide pildid. Elektroodi diameeter oli 5 mm.

Elektroodide katmisel andsid nähtavalt parimaid tulemusi TNK-põhised materjalid (**Joonis 7**). Materjali Pt-N-TNK korral on näha õrna katalüsaatorite osakeste triipu. SF-põhiste materjalide korral oli märgatavalt keerulisem katta terve elektrood ühtlase katalüsaatori kihiga ning tihti pidi teostama korduskatmisi.

3.4.2. Pöörleva ketaselektroodi mõõtmised

Kõik katses kasutatavad nõud pesti eelnevalt kontsentreeritud väävelhappe ja peroksiidi seguga. Kontsentreeritud H₂SO₄ (ACS Reagent, 95,0–98,0%, Sigma-Aldrich) kuumutati temperatuurini 80 °C, vajadusel lisati happale H₂O₂ (30%, Sigma-Aldrich EMSURE), nii et oleks näha hapniku eraldumist. Kõik nõud täideti ettevaatlikult happega, nii et kõik pinnad puutuksid happega kokku. Happes pesti puhtaks ka abielektroodi (Pt võrk) ja võrdluselektrood (pöörduva vesinik elektroodi (RHE, ingl *reversible hydrogen electrode*)). Nõud seisid happes

45 min, pärast mida neid esmalt loputati TÜ keemia instituudi demineraliseeritud veega ning lõpetuseks Milli-Q⁺ veega (Millipore, 18 MΩ cm, 25 °C).

Mõõtmisi teostati 0,1 M HClO₄ (HClO₄ ACS reagent, 70%, Sigma-Aldrich) elektrolüüdis.

Elektrokeemilisteks mõõtmisteks kasutati kolmeelektroodset süsteemi, kus tööelektroodiks oli katalüsaatoriga kaetud RDE, võrdluselektroodiks RHE, mis oli ühendatud süsteemiga Luggini kapillaari kaudu, ja abielektroodiks suure pindalaga Pt võrk. Kasutati potentsiostaati (Metrohm, Autolab B. V., PGSTAT302N, SCAN250, FRA32M) ja pöörlemiskiiruse reguleerijat (PINE MSR speed control). Mõõtmine toimus klaasist rakus, mille küljes oli veel gaasisisselaske süsteem ja vesilukk. RHE valmistati 0,1 M HClO₄ elektrolüüdis kasutades plaatina võrku abielektroodina (−30 mA, 180 s), RHE elektroodist oli umbes 2/3 täis vesinikuga ja jälgiti mõõtmise ajal, et vesiniku hulk RHE sees ei muutuks. Töös on kõik potentsiaalid esitatud RHE suhtes.

Iga mõõtmine algas mõõtelahuse argooniga küllastamisest (99,9999%, AS Linde Gas). Elektrostaatika ja väliste elektriväljade mõju eemaldamiseks teostati mõõtmisi maandatud Faraday kapis.

Esmalt tsükleeriti elektroodi (potentsiaalide vahemikus 0,0-1,2 V, laotuskiirusel 500 mV s^{−1}, 100 tsükli) selleks, et see puhastada elektrood võimalikest lisanditest (näiteks mitmesugused elektroodile adsorbeerunud orgaanilised ained) ning tagada katalüsaatori stabiilsus mõõtmisteks. Seejärel tehti elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (0,45 V, 0,1 - 10000 Hz, amplituud 0,01 V, 10 punkti sageduse suurusjärgu kohta), et määrata tööelektroodi ja Luggini kapillaari otsa vaheline takistus. Leitud takistuse abil kompenseeriti järgnevatel mõõtmistel potentsiaali oomilise pingelanguse suhtes. Seejärel teostati CV mõõtmised ECSA leidmiseks potentsiaalide vahemikus 0,0-1,0 V (laotuskiiruste vahemikus 10-400 mV s^{−1}, Ar küllastatud lahus). Lõpuks teostati RDE mõõtmised, esmalt tehti mõõtmine argooniga ja seejärel hapniku küllastatud lahuses potentsiaalide vahemikus 0,0-1,0 V (laotuskiirusel 20 mV s^{−1}). Hapnikuga küllastatud lahuses mõõdetud voolust lahutati maha argooniga küllastatud lahuses mõõdetud nn foonivool ja saadi kätte ainult ORR põhjustatud vool. Gaasidega küllastumine kestis 25 min.

4. Tulemused

4.1. Termogravimeetriline analüüs

Alusmaterjalide massijääk ja katalüsaatorite plaatina sisaldused on toodud **tabelis 2** Uuritud materjalide termogravimeetrilise analüüsi tulemused on esitatud **joonisel 8**. Materjali massi vähenemine enne temperatuuri 150 °C on üldjuhul tingitud vee aurustumisest.

SF materjalil on kolm konkreetset massimuutust temperatuuri tõustes. Esimene on vee aurustumine (0 - 150°C). Teine on hapniku sisaldavate funktsionaalrühmade lagunemine temperatuuril 200 °C, mis tähendab seda, et materjalis on sees hapniku funktsionaalrühmad. Kolmas massimuutus alates 450 °C vastab süsiniku oksüdeerumisele, mis on kooskõlas kirjandusega [44]. Materjali N-SF korral on massi kadu märgata 250 °C juures, mis on omapärane lämmastiku sisaldavate funktsionaalrühmade eraldumisele [45]. Samasugust muutust on täheldatud ka kirjanduses lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidi korral ja mainiti, et massikadu on ühtlasem, kuna eralduvad nii hapnikku kui ka lämmastikku sisaldavad funktsionaalrühmad [45]. Materjalides SF ja N-SF on märgatavas koguses lisandeid vastavalt 11,4% ja 5,5% (**Joonis 8a** ja **Tabeli 2**) – lämmastikuga dopeerimise käigus on ilmselt osadest (lahustuvatest) lisanditest saadud lahti.

Jooniselt 8c on näha, et lämmastikuga dopeeritud TNK materjalid hakkavad massi kaotama umbes temperatuuril 250 °C. See on taaskord tingitud süsiniku modifitseerimisest lämmastikuga ja arvatavasti lämmastikku sisaldavate funktsionaalrühmade eraldumisest madalamatel temperatuuridel. Samas võib see olla ka seotud mõningal määral süsiniku amorfsemaks muutumisest, mida on näha XRD tulemustest (**Joonis 9a**). Amorfne süsinik oksüdeerub madalamal temperatuuril kui grafiitne süsinik [46]. Materjalide TNK ja N-TNK süsiniku oksüdeerumine hakkab pihta temperatuuril 650 °C. Materjalides TNK ja N-TNK on lisandeid alla 1%.

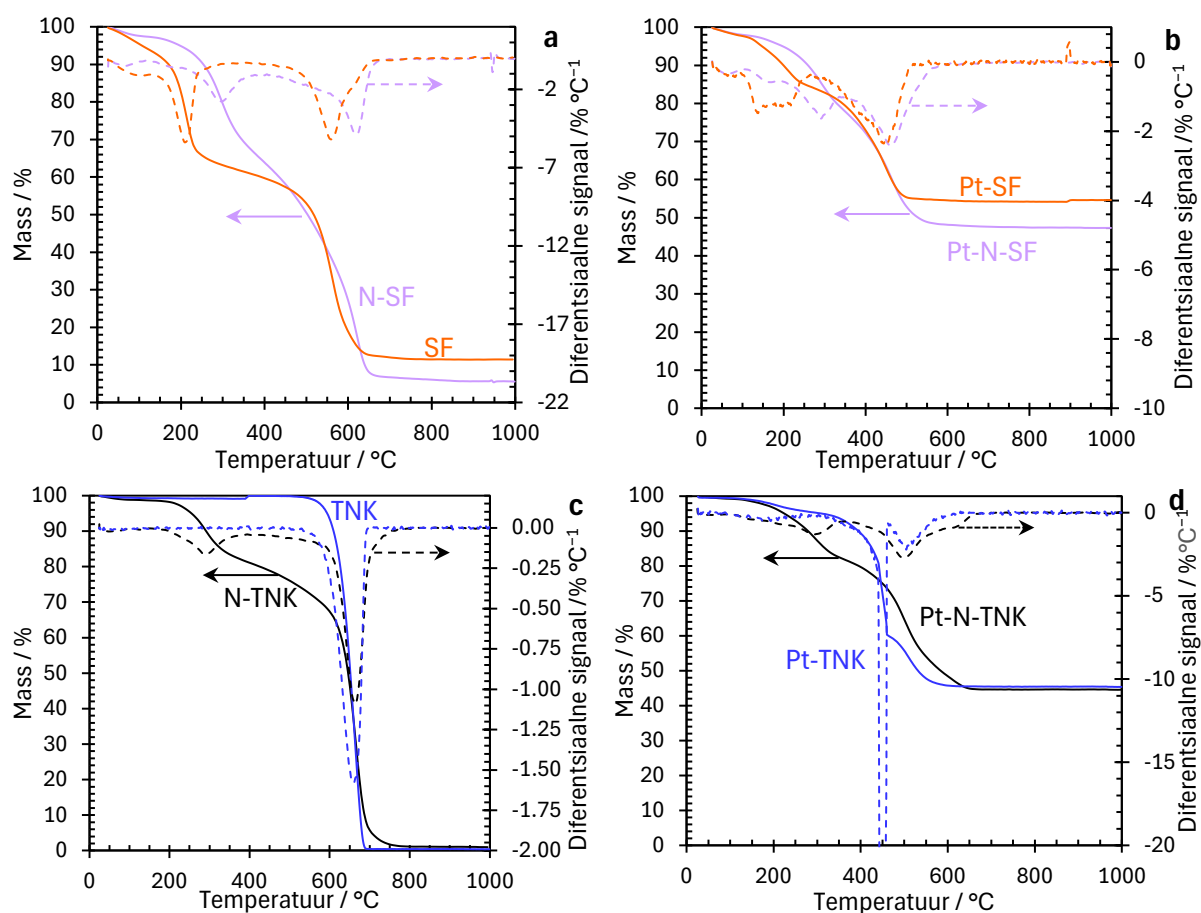
Katalüsaatormaterjalide käitumine on sarnane neile vastavate süsinikmaterjalide käitumisele, kui alusmaterjalil on kaks suuremat massimuutust, siis nõnda on ka katalüsaatoril. **Joonisel 8d** on märgata materjali Pt-TNK väga kiiret oksüdeerumist temperatuuril 450 °C, mis viitab sellele, et katalüsaatori oksüdeerumine väljus kontrolli alt ja materjal süttis põlema.

Teades alusmaterjali massijääki ja katalüsaatormaterjali massijääki saab leida plaatina sisalduse katalüsaatoris kasutades valemit:

$$\text{wt\%}(\text{Pt}) = 100 - 100 \cdot \frac{(100 - \text{Katalüsaatori massijääk})}{(100 - \text{Alusmaterjali massijääk})} \quad (15)$$

Arvutatud katalüsaatorite plaatina sisaldused olid ootuspärased. Kasutatud sünteesi meetodiga saavutatakse tavaliselt tööühmas plaatina sisaldus 5% väiksem võrreldes nominaalse

väärtusega. Plaatina kadu on tingitud peamiselt plaatina nanoosakeste pesemisest HCl lahusega sünteesi käigus. Plaatina küll settib tsentrifuugi kolbi küljele, aga osa plaatina nanoosakesi kandub dekanteerimise käigus HCl lahusega siiski kaasa. **Tabelis 1** toodud sünteesi saagised (100% kuni 105%) on samuti ootuspärased. Tavaliselt on kasutatud sünteesimeetodi saagis 100% lähedale või üle selle, mis viitab sellele, et katalüsaator pole täielikult kuivanud st sisaldab vee jääke või osa etüleenglükooli on katalüsaatorisse sisse jäänud. Materjali Pt-SF sünteesi saagis oli pisut madalam (84%) kui teistel katalüsaatoritel, mis võib olla tingitud sellest, et sünteesi teostati esimest korda ja kadu dekanteerimisel oli suurem.



Joonis 8. SF materjalide (a ja b) ja TNK materjalide (c ja d) termogravimeetrilise analüüsi tulemused sünteetilise õhu keskkonnas (gaasivool $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).

Tabel 2. Uuritud materjalide termogravimeetria ja röntgendifraktsiooni analüüsi tulemused

Materjal	Katalüsaatori massijääk / %	Alusmaterjali massijääk / %	Pt sisaldus / %	a / Å	d / nm
Pt-SF	54,6	11,4	49	3,918	2,7
Pt-N-SF	47,3	5,5	44	3,918	2,4
Pt-TNK	45,4	0,4	45	3,924	2,2
Pt-N-TNK	44,6	1,0	44	3,920	2,5

a – plaatina võreparameeter, d – plaatina kristalliidi suurus

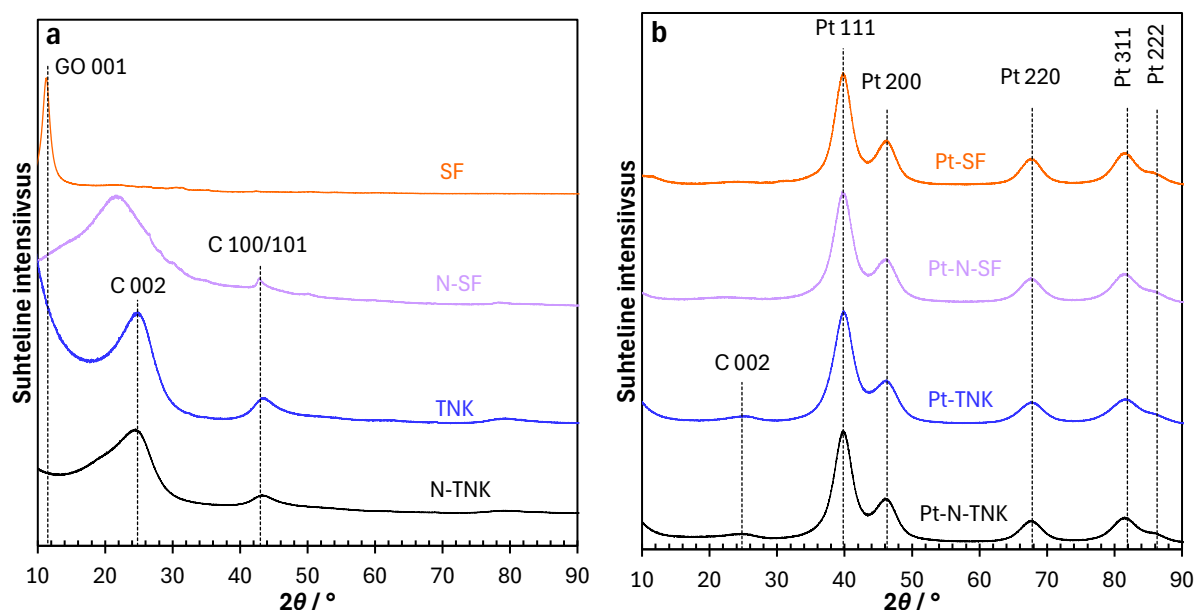
4.2. Röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused

Joonisel 9a on toodud süsinikmaterjalide difraktogrammid. Materjali SF korral on näha grafeenoksiidi iseloomulikke refleksi GO 001 2θ väärtusel $11,7^\circ$ ja dopeerimisel tekkitab materjali N-SF korral uus refleks 2θ väärtusel $21,7^\circ$. Tekkinud refleks näitab grafeeni lehtede vahelise kauguse muutumist, mis tuleneb sellest, et materjal on redutseeritud ja dopeeritud. Refleks 2θ väärtusel $11,7^\circ$ muutub dopeerides laiemaks ja hakkab liikuma suuremate 2θ väärtuste suunas [46].

Materjalide TNK ja N-TNK puhul eristuvad selgelt süsiniku C 002 ja C 100/101 refleksid vastavalt 2θ väärtustel $24,8^\circ$ ja $43,0^\circ$ [47]. Süsiniku TNK dopeerimisel lämmastikuga muutub C 002 refleks mõningal määral laiemaks, mis võib viidata materjali amorfsemaks muutumisele. Materjalide SF ja N-SF korral on märgata väikese intensiivsusega reflektse, mis viitavad kristalliliste lisandite olemasolule proovis (**Joonised 8a ja 9a ning Tabel 2**).

Alusmaterjalidele Pt nanosakesete sadestamisel saadud katalüsaatorite röntgendifraktsiooni difraktogrammid kinnitavad Pt faasi olemasolu (**Joonis 9b**). Näha on viit karakteristliku plaatina refleksi: Pt 111, Pt 200, Pt 220, Pt 311 ja Pt 222 [48]. Vastavate reflekside laiused poolel kõrgusel on üksteisele lähedased. See viitab ühesugusele kristalliidi suurusele, mida näitavad ka röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused (**Tabel 2**).

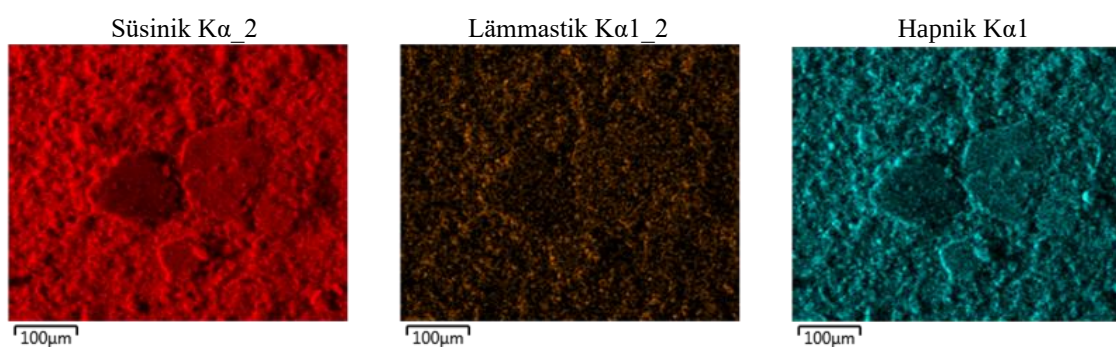
XRD andmeid modelleerides leiti plaatina võreparameeter ja kristalliidi suurus (**Tabel 2**). Võreparameeter on lähedane plaatina võreparameetrile $3,912 \text{ \AA}$ [49]. Kristalliidi suurus on kooskõlas varasemalt tehtud sarnase sünteesimeetodiga saadud kristalliidi suurusega, mis on umbes 2 nm [50].



Joonis 9. Alusmaterjalid (a) ja plaatina katalüsaatorite (b) röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused. Andmed on normeeritud kõige intensiivsema refleksi järgi ja nihutatud üksteise suhtes paremaks näitlikustamiseks.

4.3. Skaneeriv elektronmikroskoopia koos elementanalüüsiga

SEM-EDS analüüs teostati lähtematerjalile N-SF, mis näitas, et lähtematerjal on põhiliselt süsinik, hapnik, lämmastik ja väikeses koguses ($<0,4\%$) väävlit, rauda ja fosforit (**Joonis 10**). Varasemalt on uuritud sama materjali lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidi (N-rGO), millele XPS analüüsi tehes määrati süsiniku, hapniku ja lämmastiku sisalduseks vastavalt 92%, 6% ja 2% [51]. XPS andmeid analüüsides tehti kindlaks, et lämmastik esineb materjalis põhiliselt püridiinses ja pürroolses vormis [51].



Joonis 10. Materjali N-SF pinna elementanalüüs.

4.4. Osakese suuruse määramine kasutades dünaamilist valguse hajumist

Tarnitud materjalide SF ja N-SF osakese arvsuurused olid väga lähedased ja jäid vahemikku 2-30 μm (**Joonis 11a**). Kuna materjalide SF ja N-SF osakesed olid suured, siis otsustati

materjali enne plaatina nanoosakeste sadestamist jahvatada. Väiksem osakese suurus oli vajalik selleks, et sünteesitud katalüsaatoreid saaks solvendis võimalikult hästi dispergeerida ja seeläbi saavutada ühtlaselt kaetud elektrodid elektrokeemilisteks mõõtmisteks. Jahvatamise käigus kasvas väiksemate osakeste osakaal, maksimaalne osakese suurus arvjaotuse järgi on 10 µm (**Joonis 11a** ja **Tabel 3**). Materjalidele SF ja N-SF plaatina sadestamisel kasvas osakese suurus kõikide jaotuste korral.

Materjalide TNK ja N-TNK korral jahvatamist ei tehtud kuna oli teada, et tegu on kommersiaalse süsiniktahmaga ja osakeste suurus on väike, mida kinnitasid ka mõõtmised (**Joonis 11b**). Materjalide TNK ja N-TNK korral märgati suspensiooni huvitavat käitumist, mis väljendub selles, et katalüsaatoritel on väiksem osakese suurus kui alusmaterjalil. Tõenäoliselt on käitumine tingitud katalüsaatormaterjali paremast stabiilsusest suspensioonis – aglomeraadid ei moodustu suspensioonis nii kiiresti, sest plaatina nanoosakeste sadestamine võib tõsta katalüsaatoriosakeste hüdrofiilsust ja seeläbi soodustada osakeste dispergeerumist [52]. Seetõttu oli lihtsam valmistada ka ühtlaselt kaetud elektroode (**Joonis 7**).

Tabel 3. Materjalide keskmised osakese suurused

Materjal	MN / µm	MA / µm	MV / µm
SF jahvatamata	4,5	11	18
SF	1,2	2,7	10
Pt-SF	2,7	14	41
N-SF jahvatamata	5,0	17	29
N-SF	2,1	5,9	11
Pt-N-SF	2,2	10	22
TNK	0,18	2,7	23
Pt-TNK	0,10	0,54	1,4
N-TNK	0,32	2,3	21
Pt-N-TNK	0,08	0,51	2,1

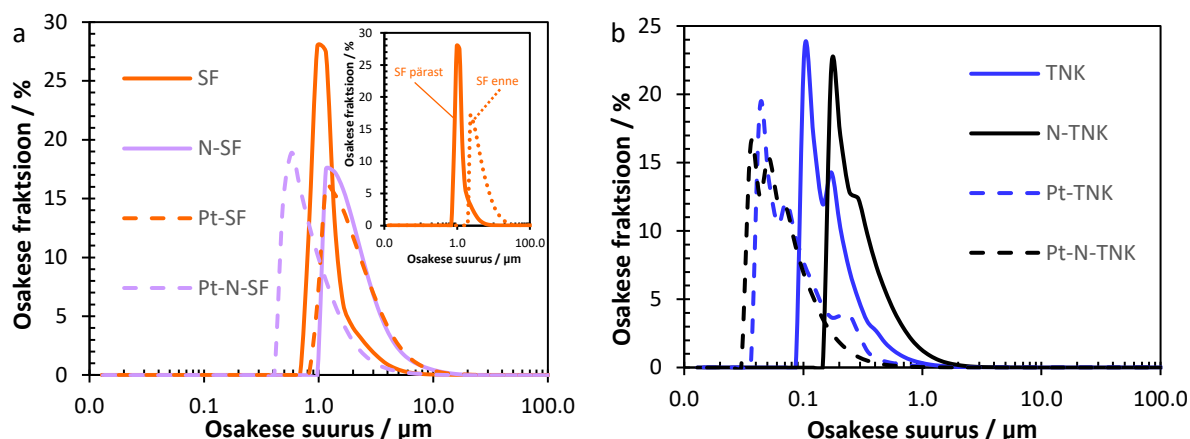
V_i – osakese ruumala

d_i – osakese hüdrodünaamiline diameeter

MN – $\Sigma(V_i d_i^2) / \Sigma(V_i d_i^3)$ – osakeste keskmine suurus arvulise jaotuse järgi

MA – $\Sigma V_i / \Sigma(V_i / d_i)$ – osakeste keskmine suurus pindalalise jaotuse järgi

MV – $\Sigma V_i d_i / \Sigma V_i$ – osakeste keskmine suurus ruumalalise jaotuse järgi



Joonis 11. Materjalide SF, N-SF, Pt-SF ja Pt-N-SF (a) ning TNK, N-TNK, Pt-TNK, Pt-N-TNK arvulised suurusjaotused (b). Joonise (a) osa sisendjoonisel on näidatud jahvatamise mõju osakese suurusele SF materjali korral.

4.5. Madaltemperatuurse lämmastiku sorptsiooni tulemused

Lämmastiku sorptsiooni tulemused on esitatud **joonisel 12** ja **tabelis 4**. Töös mõeldakse mikropooride all alla 2 nm poore, mesopoorid jäävad vahemikku 2-50 nm ja makropoorid on üle 50 nm suured.

Lämmastiku sorptsiooni mõõtmised näitavad, et materjalidel SF ja N-SF on mikro- ja mesopore vähem kui TNK ja N-TNK materjalides. SF süsinikmaterjali pooride koguruumala on $V_{DFT} = 0,055 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, millest 27% on mikropoorid (**Tabel 4**). Süsinikmaterjali TNK eripind $S_{BET} = 780 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ on peaaegu 15 korda suurem süsinikmaterjali SF eripinnast $S_{BET} = 53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Nii SF kui ka TNK materjalide puhul on märgata pooride ruumala ja eripinna vähenemist lämmastikuga dopeerimisel. Omakorda väheneb eripind ja pooride ruumala materjalile Pt sadestamisel, kuna Pt osakesed ummistavad ära poore. Materjalist SF ja N-SF sünteesitud katalüsaatorite Pt-SF ja Pt-N-SF eripind oli liiga väike lämmastiku adsorptsiooni täpseks hindamiseks, seega on tabelis toodud ainult hinnangulised väärtused.

Tabel 4. Uuritud materjalide lämmastiku adsorptsiooni analüüsi tulemused.

Tähis	S_{BET}	S_{DFT}	S_{mikro}	V_{tot}	V_{DFT}	V_{mikro}	$V_{\text{mikro}}/V_{\text{DFT}}$
	m^2g^{-1}	m^2g^{-1}	m^2g^{-1}	cm^3g^{-1}	cm^3g^{-1}	cm^3g^{-1}	
SF	53	47	35	0.061	0.055	0.015	0.27
Pt-SF	< 5*	-	-	-	-	-	-
N-SF	24	17	6.5	0.049	0.040	0.004	0.10
Pt-N-SF	< 4*	-	-	-	-	-	-
TNK	780	700	520	0.80	0.70	0.22	0.32
Pt-TNK	280	210	130	0.32	0.28	0.066	0.24
N-TNK	110	76	27	0.29	0.21	0.017	0.08
Pt-N-TNK	55	38	18	0.12	0.089	0.012	0.13

S_{BET} – materjali eripind BET teooria järgi S_{DFT} – materjali eripind 2D-NLDFT-HS mudeli järgi

V_{tot} – materjali koguruumala

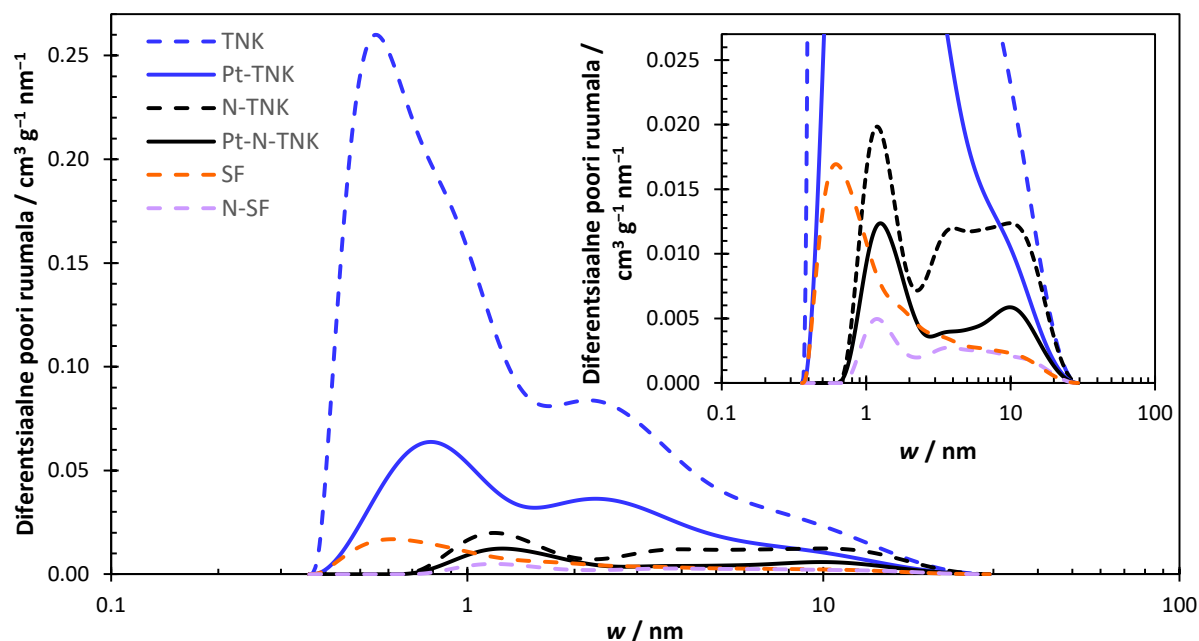
V_{DFT} – materjali ruumala 2D-NLDFT-HS mudeli järgi

$V_{\text{mikro}}/V_{\text{DFT}}$ – mikropooride suhteline osakaal

$V_{\text{mikro}}/S_{\text{mikro}}$ – mikropooride ruumala ja pindala 2D-NLDFT-HS mudeli järgi.

* ligikaudsed väärtused

Materjali TNK poorijaotuse jooniselt (**Joonis 12**) on näha mikropooride maksimumi nihkumist väärtuselt 5,0 nm väärtuseni 7,6 nm pärast materjalile Pt sadestamist. Näha on ka, et mikropooride osakaal väheneb. Samas mesopooride alasse jääva maksimumi asend oluliselt ei muutu. Materjali N-TNK korral plaatina sadestamine materjalile maksimumide asukohta ei muuda ja poorijaotuse kuju ei muutu oluliselt. Materjalide SF ja N-SF korral on näha sarnast trendi, aga seekord toimub mikropooride täitumine lämmastikuga dopeerimise tõttu.



Joonis 12. Uuritud materjalide poorijaotused. Sisendjoonisel on toodud materjalide poorijaotuse suurendus, et illustreerida paremini väiksema eripinnaga materjalide poorijaotusi (w – poori läbimõõt).

4.6. Pöörleva ketaslektroodi mõõtmistulemused

Pöörleva ketaslektroodi mõõtmistulemused on toodud **tabelis 5** ja **joonistel 13, 14** ja **15**.

Tabel 5. Uuritud katalüsaatorire plaatina nanoosakeste elektrokeemiliselt aktiivne pindala (ECSA) ja hapniku elektroredutseerimise mõõtmiste tulemused 0,1 M HClO₄ lahuses.

Materjal	ECSA / m _{Pt} ² g _{Pt} ⁻¹	j _d / A m ⁻²	MA / A g _{Pt} ⁻¹	SA / A m _{Pt} ⁻²	Tafeli tõus / mV
			0.9 V vs RHE		
Pt-SF	35±1	-44,4±0,7	-58±9	-1,6±0,2	84±2,1
Pt-N-SF	15±1	-51,4±1,3	-88±29	-6,1±1,9	68±4,6
Pt-TNK	50±2	-59,3±0,5	-413±21	-8,4±0,7	55±1,4
Pt-N-TNK	36±1	-56,1±1,4	-227±9	-6,2±0,3	62±3,1

j_d – difusioonlimiteeritud voolutihedus MA – massiaktiivsus SA – eriaktiivsus

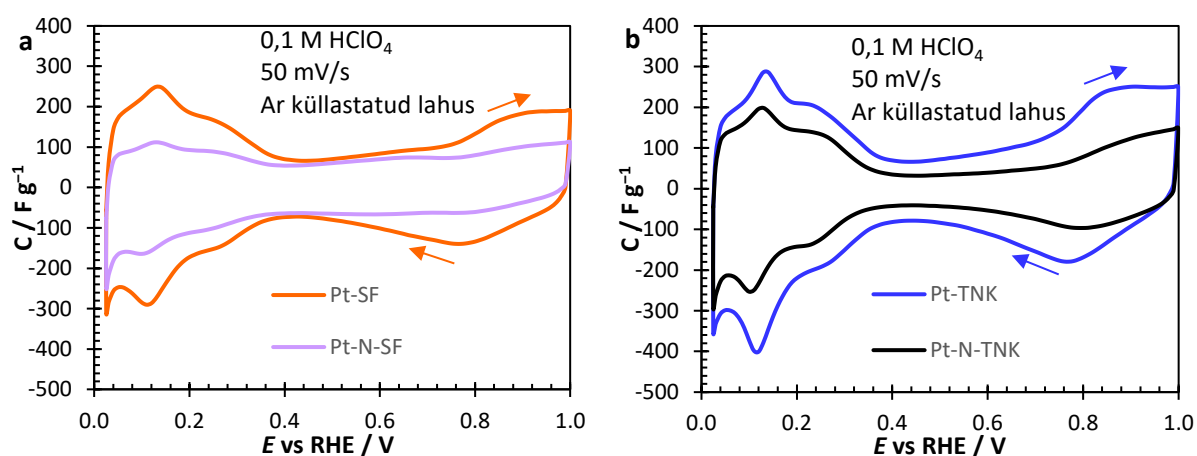
Tafeli tõus on leitud potentsiaalide vahemikus 0,9 V kuni 1,0 V vs RHE

Dopeeritud TNK süsinikmaterjalist tehtud katalüsaatoril on madalam ECSA (36 mPt² gPt⁻¹) kui tavalisel TNK süsinikmaterjalist tehtud katalüsaatoril (50 mPt² gPt⁻¹) (**Tabel 5**). Pisut madalam on ka difusioonlimiteeritud voolutihedus, mis on tingitud ebaühtlasemast elektroodi katmisest. ECSA langus Pt-N-TNK korral võib olla tingitud mitmest tegurist. Materjali dopeerimine vähendab materjali eripinda (**Tabel 4**), andes plaatinal vähem pinda kuhu sadeneda, materjali dopeerimine muudab suspensiooni vähem stabiilseks ja katalüsaator aglomeerub andes väiksema ECSA. Materjali Pt-TNK korral saavutati teoreetilisele väärtusele lähedane difusioonivoolutihedus (**Joonis 15a**) $j_d = -59,3$ A m⁻², mis on 99,2% teoreetilisest ja MA = -413 A g_{Pt}⁻¹, mis on võrreldav komertsiaalse katalüsaatori massiaktiivsusega -350 A g_{Pt}⁻¹ [53].

Materjalil Pt-SF on suurem ECSA (35 mPt² gPt⁻¹), kui materjalil Pt-N-SF, millel on natuke rohkem kui kaks korda madalam ECSA (15 mPt² gPt⁻¹). ECSA väärtus on madalam kui TNK materjalidel, mis tähendab, et plaatina on sadenenud iseenda peale. Materjalil Pt-N-SF on väiksemast ECSA-st hoolimata mõningal määral parem MA (-87,9 A g_{Pt}⁻¹), samas ligi neli korda parem SA (-6,1 A mPt⁻²) kui materjalil Pt-SF (MA = 57,9 A g_{Pt}⁻¹ ja SA = -1,6 A mPt⁻²). Varasemad uuringud näitasid, et alusmaterjalil N-SF puudub ORR aktiivsus uuritud vahemikus [51]. Materjalil Pt-N-SF on kõrgem eriaktiivsus kuna plaatinal on parem sadeneda lämmastiku funktsionaalrühmade peale. Kindlalt ei saa väita, et just see aktiivsust suurendab, kuna kumbki materjal ei saavutanud massiülekanne alas platood (**Joonis 14a**), seega viib SF materjali aktiivsust alla kehvem difusioonivool, mis on tingitud ebaühtlasest katalüsaatorikihist. SF materjal on tavaline grafeenoksiid, mis ei ole hästi elektrit juhtiv ning lämmastikuga dopeeritud ja redutseeritud grafeenoksiid on palju parem elektri juht [54].

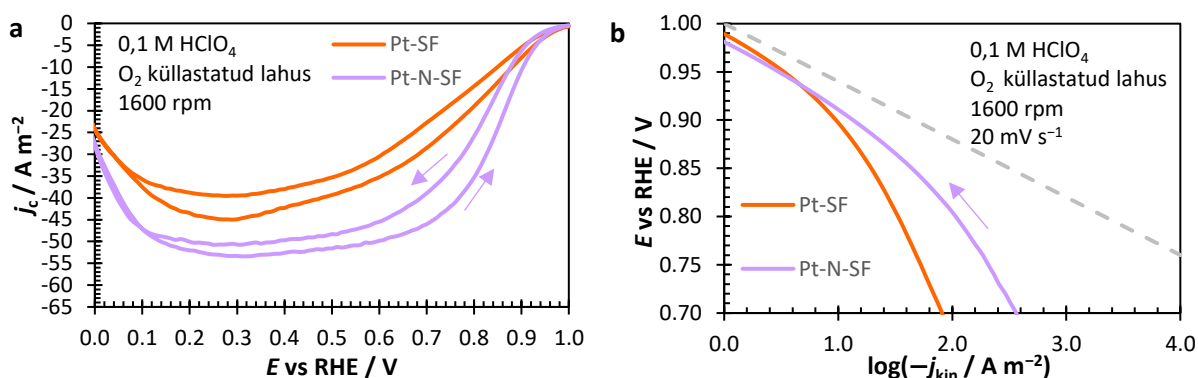
Materjalid SF ja N-SF omavad EKK alas suuremat mahtuvust kui eripinnamõõtmiste tulemuste (**Tabel 4**) põhjal arvata võiks – eripind on liiga väike sellise mahtuvusliku käitumise

jaoks (**Joonis 13**). Selline käitumine võib olla tingitud elektrolüüdi võimest grafeeni lehtede vahele ronida ja seeläbi mahtuvust suurendada. Sarnast käitumist täheldati ka N-rGO materjali korral varasemates uuringutes [51].

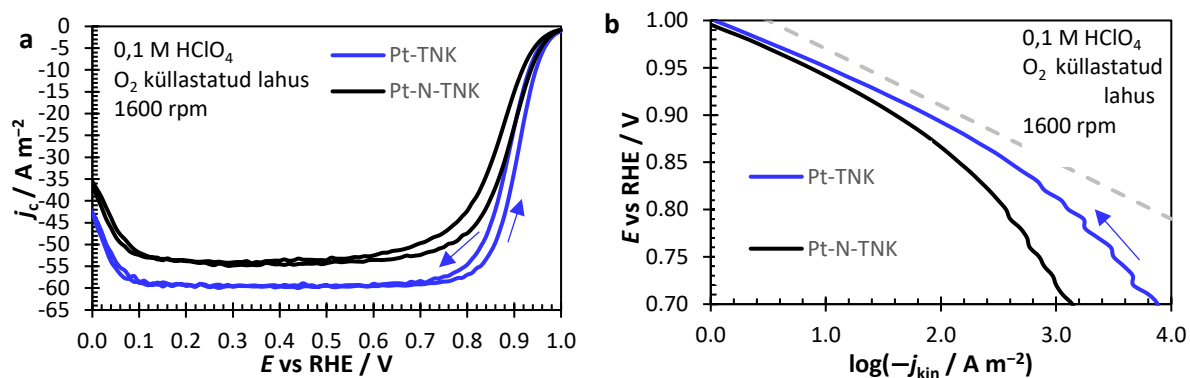


Joonis 13. Katalüsaatorite Pt-SF ja Pt-N-SF (a) ning Pt-TNK ja Pt-N-TNK (b) tsüklilise voltamperomeetria tulemused laotuskiirusel 50 mV s^{-1} 0,1 M HClO_4 argooniga küllastatud lahuses.

Tafeli tõus näitab kui palju reaktsiooni kiirus sõltub ülepingest ning mida laugem on tõus seda rohkem sõltub reaktsiooni kiirus ülepingest. Matemaatiliselt näitab Tafeli tõus seda palju peab laenguülekande alas pinget tõstma, et voolutihedus tõuseks suurusjärgu võrra. TNK alusmaterjalidest katalüsaatorite reaktsiooni kiirus (**Joonis 15b**) sõltub rohkem ülepingest kui SF alusmaterjalidest tehtud katalüsaatorite puhul (**Joonis 14b**). Tafeli tõus 60 mV dekaadi kohta Pt katalüsaatoritel happelise keskkonnas tähendab seda, et domineeriv on assotsiatiivne laenguülekande mehhanism. Kõrgematel ülepingetel (Madalamal elektroodi pingel) muutub taffelis tõus 120 mV dekaadi kohta, mis viitab dissotsiatiivse ORR mehhanismi toimumisele. [55]



Joonis 14. Materjalide Pt-SF ja Pt-N-SF jE -kõverad (a) ja Tafeli sõltuvused (b) laotuskiirusel 50 mV s^{-1} 0,1 M HClO_4 argooniga küllastatud lahuses.



Joonis 15. Materjalide Pt-TNK ja Pt-N-TNK jE -kõverad (a) ja Tafeli sõltuvused (b) laotuskiirusel 50 mV s^{-1} $0,1 \text{ M HClO}_4$ argooniga küllastatud lahuses.

Lämmastikuga dopeerimise mõju tuleb veel edasi uurida kuna kõiki võimalikke efekte selles töös ei kajastatud. Lämmastikuga dopeerimine võib tagada parema plaatina kinnitumise süsinikalusematerjalile ja seeläbi anda elektrokeemiliselt stabiilsema katalüsaatori. Sama võib öelda ka grafeenoksiidile kantud katalüsaatorite kohta – grafeenoksiidi leht kinnitub mitmes punktis PEMFC-s gaasidifusioonikihi külge ja annab seega stabiilsema katalüsaatori, kui tavaline süsiniktahm. Selle kinnitamiseks peab aga teostama ajalised mõõtmised ja mõõtmised PEMFC-s.

5. Kokkuvõte

Töö eesmärk oli uudse süsinikmaterjali - lämmastikuga dopeeritud redutseeritud grafeenoksiidi kasutamine PEMFC-e ORR platinapõhise katalüsaatori alusmaterjalina. Võrdluseks kasutati platinapõhiste katalüsaatorite alusmaterjalina lämmastikuga dopeerimata grafeenoksiidi ja kommertsiaalset süsiniktahma.

Kuna lähtematerjalide SF ja N-SF osakesed olid liiga suured, et saada ajaliselt stabiilne suspensioon elektrootodide ühtlaseks katmiseks, siis jahvatati SF ja N-SF materjale kuulveskis. Jahvatamisega osakeste suurus vähenes - MV oli ligikaudu 10 μm - ning seeläbi paranes vastavate katalüsaatorite suspensiooni stabiilsus. Lämmastiku olemasolu N-SF materjalis kinnitati SEM-EDS analüüsiga. Järgmisena sadestati plaatina nanoosakesed alusmaterjalidele, mille õnnestumist näitas XRD analüüs. Pt kristalliidi suurus jäi vahemikku 2,2-2,7 nm. TGA tulemuste põhjal oli katalüsaatorite Pt sisaldus vahemikus 44-49%.

Katalüsaatorite Pt-TNK ja Pt-N-TNK suspensioonid olid stabiilsemad kui katalüsaatorite Pt-SF ja Pt-N-SF suspensioonid, andes ka ühtlasema kihi katalüsaatorit elektrootodile. Elektrokeemiliste mõõtmiste tulemustest selgus, et Pt-SF põhiste katalüsaatorite ECSA jäi alla 35 $\text{mPt}^2 \text{gPt}^{-1}$ - see on tingitud alusmaterjali madalast eripinnast, mille tõttu moodustusid Pt sadenemisel pinnale aglomeraadid. Lämmastikuga dopeerimine vähendas alusmaterjalide eripinda veelgi. Lämmastikuga dopeerimine parandas SF alusmaterjali elektrokeemilisi omadusi pisut, Pt-N-SF-i ECSA oli küll väike (15 $\text{mPt}^2 \text{gPt}^{-1}$), aga SA suur ($-6,1 \text{ A mPt}^{-2}$). N-SF materjali kõrgem SA tuleneb sellest, et dopeerimine parandas katalüsaatori alusmaterjali elektri juhtivust. Ka TNK alusmaterjali dopeerimine lämmastikuga vähendas materjali eripinda ja poorsust liiga palju ning sellest sünteesitud Pt katalüsaator ei olnud enam ORR-s nii aktiivne kui dopeerimata kommertsiaalsest TNK süsinikust tehtud Pt katalüsaator, millega saavutati parim ORR massiaktiivsus -413 A gPt^{-1} . Lämmastikuga dopeerimisel on potentsiaali paremate katalüsaatorite väljatöötamises, kuid peab silmas pidama dopeerimise kõiki mõjusid alusmaterjalile.

Kasutatud kirjandus

- [1] O. Oll, Mida vesinikuenergeetikast ei räägita?, Postimees (2021). <https://arvamus.postimees.ee/7328497/ove-oll-mida-vesinikuenergeetikast-ei-raagita> (accessed May 13, 2025).
- [2] M. Czagany, S. Hompoth, A. Keshri, N. Pandit, I. Galambos, Z. Gácsi, P. Baumli, Supercapacitors: An Efficient Way for Energy Storage Application, *Materials* 17 (2024) 702. <https://doi.org/10.3390/ma17030702>.
- [3] S. McPhail, L. Leto, C. Boigues Muñoz, The Yellow Pages of SOFC Technology International Status of SOFC deployment 2012-2013, National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development, Rome, 2013. <https://www.pubblicazioni.enea.it/le-pubblicazioni-enea/edizioni-enea/anno-2013/the-yellow-pages-of-sofc-technology-2013.html>.
- [4] T.-G. Vo, J. Gao, Y. Liu, Recent Development and Future Frontiers of Oxygen Reduction Reaction in Neutral Media and Seawater, *Adv. Funct. Mater.* 34 (2024) 2314282. <https://doi.org/10.1002/adfm.202314282>.
- [5] V. Iakimov, Process for doping graphene with nitrogen and sulfur by reducing graphene oxide with microorganisms, nitrogen-and sulfur-doped graphene thus obtained and its use, CA3154795A1, 2021. <https://patents.google.com/patent/CA3154795A1/en> (accessed May 13, 2025).
- [6] Q. Lai, Y. Sun, T. Wang, P. Modi, U. Demirci, J. Fernandez, F. Leardini, F. Aguey-Zinsou, How to Design Hydrogen Storage Materials? Fundamentals, Synthesis, and Storage Tanks, *Adv. Sustain. Syst* 3 (2019) 1900043. <https://doi.org/10.1002/adsu.201900043>.
- [7] S. Wolf, R. Bullard, J. Buonocore, N. Donley, T. Farrelly, J. Fleming, D. Gonzalez, N. Oreskes, W. Ripple, R. Saha, M. Willis, Scientists' warning on fossil fuels, *Occc.* 5 (2025) kgaf011. <https://doi.org/10.1093/oxfclm/kgaf011>.
- [8] A. Midilli, I. Dincer, M. Ay, Green energy strategies for sustainable development, *Energy Policy* 34 (2006) 3623–3633. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2005.08.003>.
- [9] S. Bennoua, A. Le Duigou, M.-M. Quéméré, S. Dautremont, Role of hydrogen in resolving electricity grid issues, *Int. J. Hydrogen. Energ.* 40 (2015) 7231–7245. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.137>.

- [10] C. Farias, R. Barreiros, M. Silva, A. Casazza, A. Converti, L. Sarubbo, Use of Hydrogen as Fuel: A Trend of the 21st Century, *Energies* 15 (2022) 311. <https://doi.org/10.3390/en15010311>.
- [11] M.K. Pandit, R. Mir, M.A. Chishti, Machine learning at the Edge of Internet of Things, *CSI Commun.* 41 (2017) 28–30.
- [12] J.-M. Pierson, G. Baudic, S. Caux, B. Celik, G. Da Costa, L. Grange, M. Haddad, J. Lecuivre, J.-M. Nicod, L. Philippe, V. Rehn-Sonigo, R. Roche, G. Rostirolla, A. Sayah, P. Stolf, M.-T. Thi, C. Varnier, DATAZERO: Datacenter With Zero Emission and Robust Management Using Renewable Energy, *IEEE Access* 7 (2019) 103209–103230. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2930368>.
- [13] R. Palanisamy, B. Muruganantham, S. Rajasekaran, B. Babu, R. Ramkumar, A. Marthanda, S. Mohan, A comprehensive review on different types of fuel cell and its applications, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics* 13 (2024) 774–780. <https://doi.org/10.11591/eei.v13i2.6348>.
- [14] Y. Zhao, Y. Mao, W. Zhang, Y. Tang, P. Wang, Reviews on the effects of contaminations and research methodologies for PEMFC, *Int. J. Hydrogen. Energ.* 45 (2020) 23174–23200. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.145>.
- [15] A. Alaswad, A. Omran, J.R. Sodre, T. Wilberforce, G. Pignatelli, M. Dassisti, A. Baroutaji, A.G. Olabi, Technical and Commercial Challenges of Proton-Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells, *Energies* 14 (2021) 144. <https://doi.org/10.3390/en14010144>.
- [16] A.M. Gómez-Marín, J.M. Feliu, Oxygen Reduction on Platinum Single Crystal Electrodes, in: K. Wandelt (Ed.), *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Elsevier, Oxford, 2018: pp. 820–830. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13333-5>.
- [17] K. Hongsirikarn, X. Mo, J.G. Goodwin, S. Creager, Effect of H₂O₂ on Nafion® properties and conductivity at fuel cell conditions, *J. Power Sources* 196 (2011) 3060–3072. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.133>.
- [18] R. Kou, Y. Shao, D. Wang, M.H. Engelhard, J.H. Kwak, J. Wang, V.V. Viswanathan, C. Wang, Y. Lin, Y. Wang, I.A. Aksay, J. Liu, Enhanced activity and stability of Pt catalysts on functionalized graphene sheets for electrocatalytic oxygen reduction, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 954–957. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.02.033>.
- [19] K.P. Jithul, B. Tamilarasi, J. Pandey, Electrocatalyst for the oxygen reduction reaction (ORR): towards an active and stable electrocatalyst for low-temperature PEM fuel cell, *Ionics* 30 (2024) 6757–6787. <https://doi.org/10.1007/s11581-024-05767-z>.

- [20] A. Sarapuu, J. Lilloja, S. Akula, J.H. Zagal, S. Specchia, K. Tammeveski, 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>.
- [21] Z. Zhai, W. Yan, L. Dong, S. Deng, D.P. Wilkinson, X. Wang, L. Zhang, J. Zhang, Catalytically active sites of MOF-derived electrocatalysts: synthesis, characterization, theoretical calculations, and functional mechanisms, *J. Mater. Chem. A* 9 (2021) 20320–20344. <https://doi.org/10.1039/D1TA02896K>.
- [22] A. Pedersen, J. Pandya, G. Leonzio, A. Serov, A. Bernardi, I.E. L. Stephens, M.-M. Titirici, C. Petit, B. Chachuat, Comparative techno-economic and life-cycle analysis of precious versus non-precious metal electrocatalysts: the case of PEM fuel cell cathodes, *Green Chemistry* 25 (2023) 10458–10471. <https://doi.org/10.1039/D3GC03206J>.
- [23] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17886–17892. <https://doi.org/10.1021/jp047349j>.
- [24] X. Hu, B. Yang, S. Ke, Y. Liu, M. Fang, Z. Huang, X. Min, Review and Perspectives of Carbon-Supported Platinum-Based Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Energy Fuels* 37 (2023) 11532–11566. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c01265>.
- [25] J. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies, *J. Power Sources* 184 (2008) 104–119. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.006>.
- [26] N.M. Marković, R.R. Adžić, B.D. Cahan, E.B. Yeager, Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions, *J. Electroanal. Chem.* 377 (1994) 249–259. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03467-2](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03467-2).
- [27] F. Ando, T. Tanabe, T. Gunji, T. Tsuda, S. Kaneko, T. Takeda, T. Ohsaka, F. Matsumoto, Improvement of ORR Activity and Durability of Pt Electrocatalyst Nanoparticles Anchored on TiO₂/Cup-Stacked Carbon Nanotube in Acidic Aqueous Media, *Electrochim. Acta* 232 (2017) 404–413. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.004>.
- [28] M.J. Lázaro, L. Calvillo, V. Celorrio, J. Pardo, S. Perathoner, R. Moliner, Study and application of Vulcan XC-72 in low temperature fuel cells, in: I.J. Sanders (Ed.), *Carbon Black: Production, Properties and Uses (Materials Science and Technologies)*, Nova Science Pub Inc, UK, 2011: pp. 41–68.

- [29] FuelCellStore, Carbon Black - Ketjenblack EC-300J, (2023). <https://www.fuelcellstore.com/ketjenblack-carbon-black-ec300j?search=ketjenblack&page=2> (accessed May 24, 2023).
- [30] A. Raslan, L. Saenz del Burgo, J. Ciriza, J.L. Pedraz, Graphene oxide and reduced graphene oxide-based scaffolds in regenerative medicine, *Int. J. Pharm.* 580 (2020) 119226. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119226>.
- [31] Z. Li, Q. Gao, H. Zhang, W. Tian, Y. Tan, W. Qian, Z. Liu, Low content Pt nanoparticles anchored on N-doped reduced graphene oxide with high and stable electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction, *Sci. Rep-UK* 7 (2017) 43352. <https://doi.org/10.1038/srep43352>.
- [32] X. Cai, X. Liu, X. Wei, R. Lin, Effect of Nitrogen-Doped Carbon Support on the Performance of Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *ACS Appl. Energy Mater.* 7 (2024) 8705–8714. <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c01662>.
- [33] L. Wei, P. Wang, Y. Yang, R. Luo, J. Li, X. Gu, Z. Zhan, Y. Dong, W. Song, R. Fan, Facile synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide as an efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells, *J. Nanoparticle Res.* 20 (2018) 110. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4203-9>.
- [34] Y. Yu, K. Chen, Q. Wu, Y. Zhang, D. Shi, H. Li, Recent progress on reduced graphene oxide supported Pt-based catalysts and electrocatalytic oxidation performance of methanol, *Int. J. Hydrogen Energ.* 48 (2023) 1785–1812. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.021>.
- [35] Y. Garsany, I.L. Singer, K.E. Swider-Lyons, Impact of film drying procedures on RDE characterization of Pt/VC electrocatalysts, *J. Electroanal. Chem.* 662 (2011) 396–406. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.09.016>.
- [36] M.J. Fleige, G.K.H. Wiberg, M. Arenz, Rotating disk electrode system for elevated pressures and temperatures, *Review of Scientific Instruments* 86 (2015) 064101. <https://doi.org/10.1063/1.4922382>.
- [37] S.L. Gojković, S.K. Zečević, R.F. Savinell, O₂ Reduction on an Ink-Type Rotating Disk Electrode Using Pt Supported on High-Area Carbons, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3713–3720. <https://doi.org/10.1149/1.1838864>.
- [38] A.J. Bard, L.R. Faulkner, H.S. White, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 3rd ed., JohnWiley & Sons, Ltd, Hoboken, NJ, 2022.

- [39] A.G. Oshchepkov, Critical aspects in the reliable assessment of the activity data for electrocatalytic materials, *Curr. Opin. Electrochem.* 39 (2023) 101266. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2023.101266>.
- [40] S. Kocha, K. Shinozaki, J. Zack, D. Myers, N. Kariuki, T. Nowicki, V. Stamenkovic, Y. Kang, D. Li, D. Papageorgopoulos, Best Practices and Testing Protocols for Benchmarking ORR Activities of Fuel Cell Electrocatalysts Using Rotating Disk Electrode, *Electrocatalysis* 8 (2017). <https://doi.org/10.1007/s12678-017-0378-6>.
- [41] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.* 95 (2018) 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.
- [42] T. Biegler, D.A.J. Rand, R. Woods, Limiting oxygen coverage on platinized platinum; Relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 29 (1971) 269–277. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(71\)80089-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(71)80089-X).
- [43] M. Inaba, J. Quinson, J.R. Bucher, M. Arenz, On the Preparation and Testing of Fuel Cell Catalysts Using the Thin Film Rotating Disk Electrode Method, *J. Vis. Exp.* (2018) 57105. <https://doi.org/10.3791/57105>.
- [44] L. Huang, P. Zhu, G. Li, D. Lu, R. Sun, C.P. Wong, Core-shell SiO₂@RGO hybrids for epoxy composites with low percolation threshold and enhanced thermo-mechanical properties, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 18246–18255. <https://doi.org/10.1039/C4TA03702B>.
- [45] N. Yusoff, N. Idris, M.F. Md Din, S. Majid, N.A. Harun, L. Noerochim, Coupling of Mn₂O₃ with Heteroatom-Doped Reduced Graphene Oxide Aerogels with Improved Electrochemical Performances for Sodium-Ion Batteries, *Nanomaterials* 13 (2023) 732. <https://doi.org/10.3390/nano13040732>.
- [46] T. Kuila, A. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J. Lee, Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials, *Nanoscale* 5 (2012). <https://doi.org/10.1039/c2nr32703a>.
- [47] F. Tuz Johra, J. Lee, W.-G. Jung, Facile and safe graphene preparation on solution based platform, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2883–2887. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.022>.
- [48] C. Rodríguez-Proenza, J.P. Palomares-Báez, M. Chávez-Rojó, A. García-Ruiz, C. Azanza Ricardo, A. Santoveña-Uribe, G. Luna-Barcenas, J. Rodríguez-López, R. Esparza,

- materials Atomic Surface Segregation and Structural Characterization of PdPt Bimetallic Nanoparticles, *Materials* 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11101882>.
- [49] Appendix E: Parameter Tables of Crystals, in: *Crystallography and Surface Structure*, John Wiley & Sons, Ltd, Weinheim, 2011: pp. 265–266. <https://doi.org/10.1002/9783527633296.app5>.
- [50] Y. Wang, J. Ren, K. Deng, L. Gui, Y. Tang, Preparation of Tractable Platinum, Rhodium, and Ruthenium Nanoclusters with Small Particle Size in Organic Media, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1622–1627. <https://doi.org/10.1021/cm0000853>.
- [51] J. Nerut, P. Teppor, R. Palm, R. Jäger, T. Thomberg, K. Tuul, M. Koppel, J. Aruväli, A. Kikas, J. Mondal, V. Iakimov, E. Lust, Characterisation of Novel Nitrogen Doped Reduced Graphene Oxide, *ECS Trans.* 108 (2022) 99. <https://doi.org/10.1149/10807.0099ecst>.
- [52] K. Nagamori, S. Aoki, M. Ikegawa, K. Tamoto, Y. Honda, Y. Seki, H. Igarashi, M. Uchida, Impacts of Pt/Carbon Black Catalyst Surface Hydrophilicity on Ionomer Distribution and Durability during Water-Generating Load Cycling of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *ACS Appl. Energy Mater.* 6 (2023) 11481–11496. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c01706>.
- [53] S. Ott, A. Orfanidi, H. Schmies, B. Anke, H.N. Nong, J. Hübner, U. Gernert, M. Gliech, M. Lerch, P. Strasser, Ionomer distribution control in porous carbon-supported catalyst layers for high-power and low Pt-loaded proton exchange membrane fuel cells, *Nat. Mater.* 19 (2020) 77–85. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0487-0>.
- [54] L. Zhou, M. Zhou, Z. Hu, Z. Bi, K.G. Serrano, Chemically modified graphite felt as an efficient cathode in electro-Fenton for *p*-nitrophenol degradation, *Electrochim. Acta* 140 (2014) 376–383. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.090>.
- [55] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®, *J. Electroanal. Chem.* 499 (2001) 85–94. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00492-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00492-7).

Tänuavaldused

Täna PhD Rasmus Palmi, kes aitas mõõta materjali eripinda, MSc Egert Möllerit, kes aitas mõõta materjali eripinda, PhD Peeter Valku, kes aitas valguse dünaamilise hajumise mõõtmistega, MSc Marian Külaviirt (Tartu Ülikooli ökoloogia ja maateaduste instituudi geoloogia osakond), kes juhendas SEM ja SEM-EDS mõõtmistel, ja Jaan Aruvälja (Tartu Ülikooli ökoloogia ja maateaduste instituudi geoloogia osakond), kes teostas XRD mõõtmised ja difraktogrammide modelleerimise.

Töö valmimist on toetatud projektidest:

- VLTKT21630 “Grafeeni põhiste materjalide analüüs ja arendustöö Sea Further SARL-le” (Sea Further SARL),
- TK210U1 “Jätkusuutliku rohevesiniku ja energiatehnoloogia tippkeskus” (Haridus- ja Teadusministeerium).
- TEM-TA81 “Uudsete taastuvenergeetika seadmete arendamine ja energia salvestussüsteemi komplekteerimine ja testimine ” (Eesti Teadusagentuur)

Lisa. Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Ekke Krüüner,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

Lämmastikuga dopeeritud redutseeritud grafeenoksiidi rakendamine kütuseelemendi katalüsaatori alusmaterjalina,

mille juhendajad on Jaak Nerut, Karl-Ander Kasuk ja Thomas Thomberg,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada Tartu Ülikooli digitaalarhiivi kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni;

2. annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni;
3. olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile;
4. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Ekke Krüüner

28.05.2025