

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Keemia instituut
Füüsikalise keemia õppetool

Kaspar Arukaevu

**Ujuvelektroodi kasutamine platinapõhiste hapniku
redutseerimise katalüsaatorite
aktiivsuse määramiseks**

Bakalaureuse töö (12 EAP)
Füüsika, keemia ja materjaliteadus

Juhendajad: MSc Karl-Ander Kasuk
Prof Jaak Nerut

Tartu 2025

Infoleht

Ujuvelektroodi kasutamine platinapõhiste hapniku redutseerimise katalüsaatorite aktiivsuse määramiseks

Töös uuriti Pt-põhistel katalüsaatoritel toimuva hapniku redutseerumise reaktsiooni (ORR) aktiivsust. Samuti võrreldi meetodeid, millega neid katalüsaatoreid elektrokeemiliselt karakteriseerida. Sünteesiti kaks katalüsaatorit, kus sünteesi eeskirjas muudeti katalüsaatori sünteesisegu kuumutamise tingimusi. Omavahel võrreldi nelja erineva Pt sisaldusega katalüsaatorit. Röntgendifraktsioonanalüüsiga leiti, et katalüsaatorite faasid lähevad kokku kommertsiaalse katalüsaatori faasidega. Katalüsaatorite ORR aktiivsuse määramiseks kasutati pöörlevat ketaselektroodi ja ujuvelektroodi meetodeid. Sünteesitud katalüsaatorite ORR aktiivsus on kommertsiaalse katalüsaatori aktiivsusele lähedal, kuid elektrokeemiliselt aktiivse pindala suurenemisega muutus ORR eriaktiivsus madalamaks. Ujuvelektroodi meetodil on potentsiaali anda täpseid andmeid katalüsaatorite ORR aktiivsuste kohta kõrgematel voolutugevustel, kuid meetod vajab veel optimeerimist.

Märksõnad: hapniku redutseerumise reaktsioon, plaatina, prootonvahetusmembraaniga kütuseelement, ujuvelektrood, pöörlev ketaselektrood

CERCS: P401 Elektrokeemia, T140 Energeetika

Usage of Floating Electrode to Measure Platinum-Based Catalysts Oxygen Reduction Reactions Activity

The aim of this study was to investigate the activity of oxygen reduction reaction (ORR) on Pt-based catalysts and to compare the methods for these catalysts' electrochemical characterisation. Two catalysts were synthesised, for which the heating conditions of reaction mixture were modified. Four catalysts with different Pt contents were compared. X-ray diffraction analysis showed that the phases were the same as commercial catalysts phases. ORR activity was measured with rotating disk electrode and floating electrode methods. It was found that the synthesised catalysts' ORR activity was close to commercials, but increasing the electrochemically active area also reduces ORR specific activity. It was also found that floating electrode is a promising method for measuring ORR activity at higher currents, however the method needs optimising.

Keywords: oxygen reduction reaction, platinum, proton exchange membrane fuel cell, floating electrode, rotating disk electrode

CERCS: P401 Electrochemistry, T140 Energy research

Sisukord

Lühendid ja tähistused.....	4
Sissejuhatus	5
1. Kirjanduse ülevaade	6
1.1. Transpordivahendite probleem	6
1.2. Kütuseelemendid	6
1.3. Prootonvahetusmembraaniga kütuseelement	7
1.4. Hapniku redutseerimise reaktsiooni katalüsaatorid.....	8
1.5. Füüsikaline karakteriseerimine	10
1.5.1. Termogravimeetiline analüüs	10
1.5.2. Röntgendifraktsioonanalüüs	10
1.6. Elektrokeemilised mõõtmised	11
1.6.1. Pöörleva ketaselektroodi meetod	12
1.6.2. Plaatina elektrokeemiliselt aktiivse pindala leidmine	13
1.6.3. Ujuvelektroodi meetodika.....	15
1.6.4. Ujuvelektroodi ja pöörleva ketaselektroodi meetodite võrdlus.....	16
2. Eksperimentaalne osa	17
2.1. Katalüsaatorite süntees	17
2.2. Füüsikaline karakteriseerimine	18
2.3. Elektrokeemiline karakteriseerimine.....	19
2.3.1. Pöörleva ketaselektroodi mõõtmised	19
2.3.2. Ujuvelektroodi mõõtmised.....	21
3. Tulemused ja arutelu	24
3.1. Füüsikaline karakteriseerimine.....	24
3.1.1. Termogravimeetiline analüüs	24
3.1.2. Röntgendifraktsioonanalüüs	25
3.2. Elektrokeemilised mõõtmised	26
3.2.1. Pöörleva ketaselektroodi tulemused.....	26
3.2.2. Ujuvelektroodi tulemused	30
Kokkuvõte	35
Kasutatud kirjandus.....	36
Tänuavaldused.....	40
Lisa. Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	

Lühendid ja tähistused

ads/des ala – adsorptsiooni ja desorptsiooni ala

CV – tsükiline voltamperomeetria (ingl *cyclic voltammetry*)

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

EIS – elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (ingl *electrochemical impedance spectroscopy*)

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

FE – ujuvelektrod (ingl *floating electrode*)

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

kin – Koutecký-Levichi valemi järgi arvutatud voolu kineetiline komponent

MA – massiaktiivsus (ingl *mass activity*)

MEA – membraanelektroodide komplekt (ingl *membrane electrode assembly*)

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

PCTE – ioonsöövitatud polükarbonaat (ingl *track-etched polycarbonate*)

PEM – prootonvahetusmembraan (ingl *proton-exchange membrane*)

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

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

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

rpm – pööret minutis (ingl *revolutions per minute*)

SA – eriaktiivsus (ingl *specific activity*)

TGA – termogravimeetriline analüüs (ingl *thermogravimetric analysis*)

wt% – massiprotsent

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

Sissejuhatus

Läbi aastate on aina suuremaks probleemiks kujunenud energia tootmine fossiilkütustest. Fossiilkütuste põletamisel eraldub atmosfääri palju süsihappegaasi, mis põhjustab ilmastiku probleeme nagu kliima soojenemine, happevihmad ja osooniaugud. Alternatiiv fossiilsetele kütustele on vesinik, mis on kütuseelementide kütuseks. Kütuseelemendis toimub vesiniku ja hapniku ühinemise reaktsioon ning selles reaktsioonis ülekantavaid elektrone kasutatakse otse tarbijas. Üks kõige rohkem potentsiaali omavatest kütuseelementidest on prootonvahetusmembraaniga kütuseelement (PEMFC). [1,2]

Selleks, et muuta PEMFC efektiivsus võimalikult suureks, on vaja aga kasutada katalüsaatoreid. Kütuseelemendis katoodil toimub hapniku redutseerumise reaktsioon (ORR) ning anoodil vesiniku oksüdeerumise reaktsioon (HOR). Kuna ORR on aeglasem kui HOR, siis on vaja eelkõige arendada ORR katalüsaatoreid. PEMFC-is on selleks põhiliselt kasutusel platinapõhised katalüsaatorid. Plaatina kõrge hind mõjutab oluliselt PEMFC hinda, mistõttu on vaja luua uusi katalüsaatoreid väiksema plaatina sisaldusega. [2–6]

Uute katalüsaatorite efektiivsuse määramiseks on vaja tuvastada nende ORR aktiivsus. Selle jaoks on laialdaselt kasutusel pöörleva ketaselektroodi (RDE) meetod, kuid selle puuduseks on aeglane massiülekanne PEMFC tööpoteentsiaalidel. Alternatiivina saab kasutada ujuvelektroodi (FE) meetodit, mille puhul massiülekanne ei mõjuta nii palju mõõtmistulemusi kui RDE korral. [6–8]

Töö eesmärgid olid:

1. Sünteesida kaks platinapõhist katalüsaatorit kommertsiaalsele süsiniktahmale Ketjenblack EC-300J eesmärgiga saavutada suurem elektrokeemiliselt aktiivne pindala (ECSA) võrreldes varasemalt tööruhmas sünteesitud katalüsaatoritega.
2. Karakteriseerida saadud materjale RDE ja FE meetoditega, et selgitada välja hapniku elektroredutseerimise aktiivsus ning võrrelda tulemusi kommertsiaalse platinapõhise katalüsaatoriga ja töögrupis varem sünteesitud 55% platinasisaldusega katalüsaatoriga.

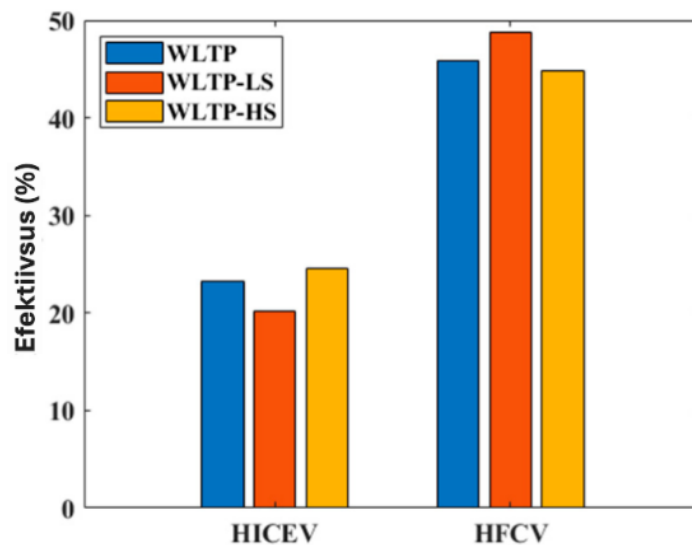
Sünteesitud katalüsaatorite koostise ja struktuuri uurimiseks kasutati röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD) ja termogravimeetrist analüüsi (TGA).

1. Kirjanduse ülevaade

1.1. Transpordivahendite probleem

Aina suurenev probleem kogu maailmas on liigne CO₂ heide. Süsihappegaasi aastane heide on alates 20. sajandi algusest ainult suurenenud [9]. 2014. aastal oli kogu CO₂ heide Maal 48,9 Gt, millest peaaegu 20% põhjustasid erinevad transpordivahendid [5]. Sõidukid kasutavad energia saamiseks laialdaselt sise põlemismootoreid, mille kütuseks on enamasti fossiilsed kütused. Fossiilsete kütuste põletamisel on saaduseks CO₂. Alternatiivse kütusena võiks kasutada transpordivahendites vesinikku. Vesiniku ja hapniku ühinemise reaktsioonil vabaneb ühe mooli kohta 286 kJ energiat [10]. Selle reaktsiooni saaduseks on ainult vesi ning keskkonda ei paisku kahjulikke gaase. [5]

Vesiniku efektiivsemaks kasutamiseks saab transpordivahendites kasutada sise põlemismootori asemel elektrimootorit koos kütuseelemendiga. Kütuseelemendil töötav auto kasutab ülemaailmse ühtlustatud kergete sõidukite testimisprotseduuri järgi saja kilomeetri läbimiseks 1,05 kg vesinikku, samal ajal kui võrdväärne sise põlemismootoril töötav auto kasutab 1,79 kg [11]. Vesiniku sise põlemismootori ja kütuseelemendi efektiivsuste võrdlus on toodud joonisel 1.



Joonis 1. Sise põlemismootori ja kütuseelemendi efektiivsuse võrdlus [11].

HICEV – vesiniku sise põlemismootoriga sõiduk HFCV – vesiniku kütuseelemendiga sõiduk

WLTP – ülemaailmne ühtlustatud kergete sõidukite testimisprotseduur

WLTP-LS – WLTP madalad kiirused

WLTP-HS – WLTP kõrged kiirused

1.2. Kütuseelemendid

Olemas on erinevaid kütuseelemente, mis sisaldavad erinevaid komponente ja mille töömehhanismid veidi erinevad üksteisest. Ühine kõigile kütuseelementidele on see, et kütuse – näiteks vesiniku – keemiline energia muundatakse oksüdeerijaga – näiteks hapnikuga –

oksüdeerimise teel kontrollitud tingimustes elektrienergiaks. Kütuselemente saab jaotada vähemalt kuute kategooriasse, mis on välja toodud tabelis 1. Kõrgematest temperatuuridest tulenevalt saavutavad sulakarbonaat kütuseelement ja tahkoksiidne kütuseelement samu voolutugevusi madalamatel pingetel, kui PEMFC ja fosforhappe kütuseelement. Töötingimustest ja kütuselementide füüsikalistest suurustest tingitult on neil erinevad rakendused. Transpordivahendite jaoks sobivad pigem PEMFC, otsemetanool-kütuseelement ja leeliseline kütuseelement ning suuremamahuliste objektide jaoks nagu hooned sobivad tahkoksiidne kütuseelement, sulakarbonaadist kütuseelement, ja fosforhappe kütuseelement. [2,12] PEMFC on transpordivahendite jaoks kõige parem kandidaat, sest sellel on madal töötemperatuur, lühike käivitamise aeg ja suur energiatihedus. [13] Selle pärast on töös keskendunud ainult PEMFC-le.

Tabel 1. Erinevad kütuselementide tüübid [2,12].

Kütuseelemendi tüüp	Töötemperatuur (°C)	Efektiivsus (arvestades soojust)	Energiatihedus (kW/m ³)
Prootonvahetusmembraaniga kütuseelement	80	70-90%	3,6-3,8
Otsemetanool kütuseelement	70-130	80%	~0,6
Leeliseline kütuseelement	60-250	>80%	~1
Fosforhappe kütuseelement	200	85%	0,8-1,9
Sulakarbonaat kütuseelement	650	>80%	1,5-2,6
Tahkoksiidne kütuseelement	1000	<90%	4,20-19,25

1.3. Prootonvahetusmembraaniga kütuseelement

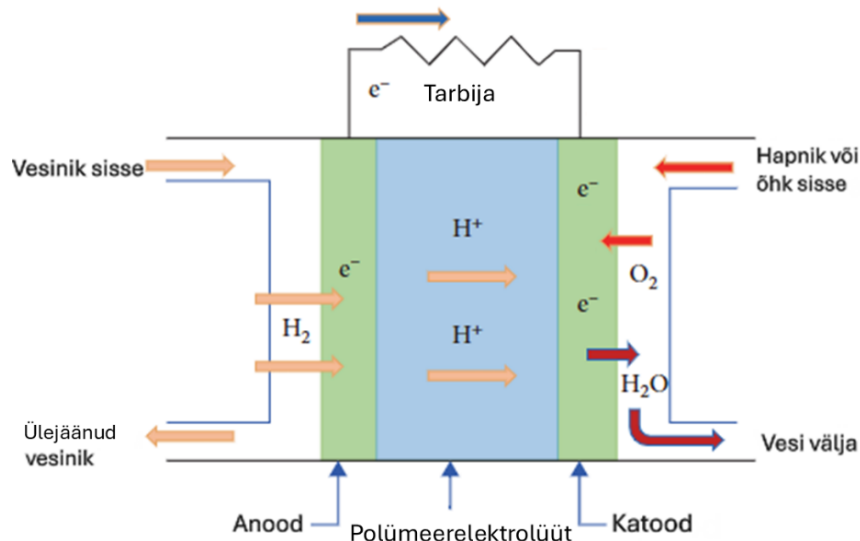
PEMFC skeem on toodud joonisel 2. PEMFC-i sees on membraanelektroodide komplekt (MEA), mis koosneb keskel olevast tahkest elektrolüüdist, milleks on prootonvahetusmembraan (PEM), näiteks Nafion, ja kahest elektroodist (katoodist ja anoodist), mille osad on katalüsaatori kiht ning mikropoorset kihti sisaldav poorne gaasidifusioonikiht. Nende vastas on kontaktplaadid. [14] Töös on keskendunud ainult katalüsaatori kihile. PEMFC-s kasutatav kütus on tavaliselt vesinik. PEMFC-s toimub vesiniku ja õhust saadud hapniku vahel isevooluline ühinemise reaktsioon (1) kontrollitud tingimustes.



Erinevalt sisepõlemismootorist ei kasutata reaktsioonist eralduvat soojusenergiat mehhaanilise mootori tööle panemiseks. PEMFC-s toimub hapniku ja vesiniku ühinemise reaktsioon eraldatult – see leiab aset kahel elektroodil:



Anoodil toimub HOR (2), kus kahest vesiniku molekulist tekib neli vesinikiooni ja neli elektroni. Vesinikioonid liiguvad läbi prootonvahetusmembraani katoodile, samal ajal kui elektronid juhitakse läbi välise vooluahela, võimaldades elektrienergia kasutamist tarbijas. Katoodil toimub ORR (3), kus hapniku molekul reageerib nelja vesinikiooni ja nelja elektroniga ning moodustub vesi. [2,15]



Joonis 2. Prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendi skeem [2].

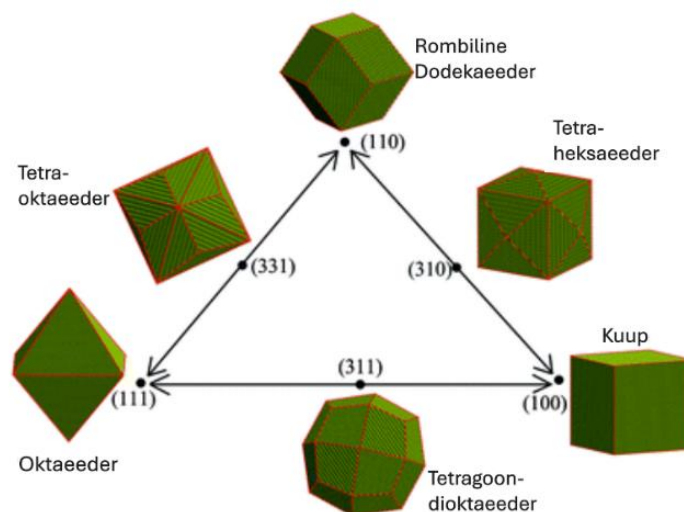
Kuigi PEMFC-s toimuva reaktsiooni standardpotentsiaal, E^0 , on 1,23 V standard vesinikelektroodi suhtes, siis töötavas rakus see potentsiaal väheneb, sest osa energiat kulub reaktsioonide aktivatsioonienergiaks ning raku elektrilise ja ioonilise takistuse ületamiseks. [16] Selleks, et elektroodidel reaktsioonid efektiivsemalt toimuksid kasutatakse katalüsaatoreid. Katalüsaatorid kantakse kas membraanile või gaasidifusioonikihile. Kuna HOR toimub happelises keskkonnas palju kiiremini kui ORR, siis peamiselt limiteerib kogu kütuse elemendi efektiivsust just katoodil toimuv ORR. Selle tõttu on vaja PEMFC efektiivsuse tõstmiseks uurida ja edasi arendada just ORR katalüsaatoreid. [6,7]

1.4. Hapniku redutseerimise reaktsiooni katalüsaatorid

PEMFC-s kasutatakse põhiliselt platinapõhiseid katalüsaatoreid. Kommertsiaalselt on kasutusel 60% Pt sisaldusega katalüsaatorid [17]. Tegu on süsiniktahmale sadestatud Pt nanoosakestega. Pt sadestatakse süsinikule nanoosakeste kujul, selleks et katalüsaatoris sisalduval plaatinal oleks võimalikult suur pindala, millel saab toimuda reaktsioon. PEMFC maksumuse vähendamiseks, on vaja vähendada Pt kogust katalüsaatorites [5]. Samas on vaja suurema võimsuse saamiseks suurendada katalüsaatorite efektiivsust. Ameerika Ühendriikide Energeetikaministeeriumi vesiniku ja kütuseelementide osakonna eesmärk on saavutada

katalüsaator, mille massiaktiivsus (MA) pingel 0,90 V oleks üle 0,44 A mg_{Pt}⁻² ja aktiivsuse kadu pärast 30 000 tsüklit oleks alla 44%. Oluliselt suurem MA on juba saavutatud näiteks sakiliste Pt nanotraatide abil (13,6 A mg_{Pt}⁻²). Kõrge aktiivsusega katalüsaatorid pole aga siiani olnud piisavalt stabiilsed. [18,19]

Katalüsaatori aktiivsuse tõstmiseks proovitakse vähendada Pt osakeste suurust, valmistada Pt sulameid siirdemetallidega, optimeerida katalüsaatorite koostist või luua kindla struktuuriga osakesi. Üks lubavamaid viise on Pt sulamite kasutamine, kuna siirdemetalli lisamine Pt tahkkeskendatud kuubilisse võresse tekitab sulami, mis tõstab ORR aktiivsust. Lisaks on täheldatud, et katalüsaatori kihi valmistamiseks kasutatud suspensiooni pH muumine soodustab katalüsaatoriosakeste disperseerumist katalüsaatori kihis, mis omakorda tõstab ORR aktiivsust. Teiseks on vaja muuta katalüsaatori morfoloogiat. On leitud, et kõrge tahuindeksiga Pt kristalli pinnad on aktiivsemad kui madala tahuindeksiga. Eri tahuindeksitega Pt kristallide näiteid on toodud joonisel 3. Aktiivsust mõjutab ka PEMFC katalüsaatori kihi morfoloogia. Põhiliselt valmistatakse praegused kommertsiaalsed katalüsaatori kihid kuivatades katalüsaatoriosakesed koos ionomeeriga elektroodi pinnale. See loob poorse, kuid seotud struktuuri. PEMFC katalüsaatori kihi poorsuse suurendamiseks on võimalik kasutada katalüsaatori suspensioonis soolasid. Pärast MEA valmistamist on võimalik need soolad veega välja lahustada. Moodustunud katalüsaatori kiht on aktiivsem ja seda selgitatakse katalüsaatori kihi morfoloogia muutusega: peamiselt mesopooride hulga kasvuga, mis aitavad kaasa gaaside transpordile. [19–21]



Joonis 3. Eri tahuindeksitega plaatina kristallid [22].

1.5. Füüsikaline karakteriseerimine

Sünteesi lõpptulemuse kohta ülevaate saamiseks on vaja tuvastada sünteesitud materjali füüsikalised parameetrid. Füüsikaliseks karakteriseerimiseks on palju erinevaid meetodeid ning vastavalt sellele, mida soovitakse materjalis uurida, valitakse välja sobilik analüüsimeetod. Materjali pinna uurimiseks kasutatakse skaneerivat elektronmikroskoopi, poorsuse uurimiseks kasutatakse madaltemperatuurset lämmastikSORPTSiooni ja materjali elementkoostise uurimiseks kasutatakse energiadispersiivset röntgenspektrometrit [23–25]. Töös on materjalide füüsikaliseks karakteriseerimiseks kasutatud TGA-d ning XRD-d.

1.5.1. Termogravimeetiline analüüs

TGA on meetod uuritava objekti koostise ja termilise stabiilsuse uurimiseks. TGA-s kaalutakse materjali samal ajal, kui seda järk-järgult kuumutatakse. Materjal asub eraldi isoleeritud kuumutuskambris, kus on reguleeritud keskkond. TGA-ga on võimalik saavutada temperatuure kuni 1500 °C. Töö jaoks oli TGA oluline, et mõõta sünteesitud materjalis Pt sisaldust. Kui sünteetilise õhu keskkonnas viia materjali temperatuur üle süsiniku oksüdeerimise temperatuuri (400-700 °C), siis põleb materjalis olev süsinik ära ning alles jääb ainult Pt. Kui on teada materjali algne mass ja mass pärast seda, kui süsinik on ära põlenud, siis saab sellest arvutada Pt sisalduse materjalis. [26,27]

1.5.2. Röntgendifraktsioonanalüüs

XRD on meetod uuritava objekti kristallstruktuuri määramiseks. Objekti kiiritatakse röntgenkiirgusega, mis peegeldub kristalltasanditelt eri suunas. Peegeldunud kiirgus registreeritakse detektoriga, mis liigub konstantsel nurkkiirusel ümber proovi. Erinevatelt aatomtasanditelt peegeldunud kiired interfereeruvad omavahel ning tänu sellele saab Braggi valemi kaudu leida objekti aatomtasanditevahelise kauguse:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (4)$$

kus d on aatomtasanditevaheline kaugus, θ on peale langenud kiire ja objekti vaheline nurk, n on difraktsiooni järk ja λ on röntgenkiirguse lainepikkus. [28]

XRD mõõtmise tulemuseks on difraktogramm, kus kahekordsele nurgale θ vastab detektoriga tuvastatud intensiivsus. Difraktogrammil olevaid reflekse uurides saab tuvastada objekti faasid. Kui võrrelda saadud difraktogrammi reflekse andemebaasi JCPDS (Joint Committee Powder Standard Diffraction) [29] võrdlustega, on võimalik sooritada kvalitatiivset faasilist analüüsi uuritavale objektile.

Samuti saab difraktogrammi kasutades kindlaks määrata kristalliidi suuruse Scherreri valemiga

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta'} \quad (5)$$

kus D on kristalliidi suurus, K on Scherreri konstant ja β on refleksi poolkõrguslaius. [28]

Töös on XRD oluline, et veenduda, et sünteesitud materjalides pole peale Pt ja süsiniku faaside muid faase, mis viitaks soovimatutele ainetele. Lisaks saab XRD kaudu teada sünteesitud materjalide kristalliitide suurused, mis annavad aimu plaatina elektrokeemiliselt aktiivse pindala (ECSA) suurusjärgu kohta.

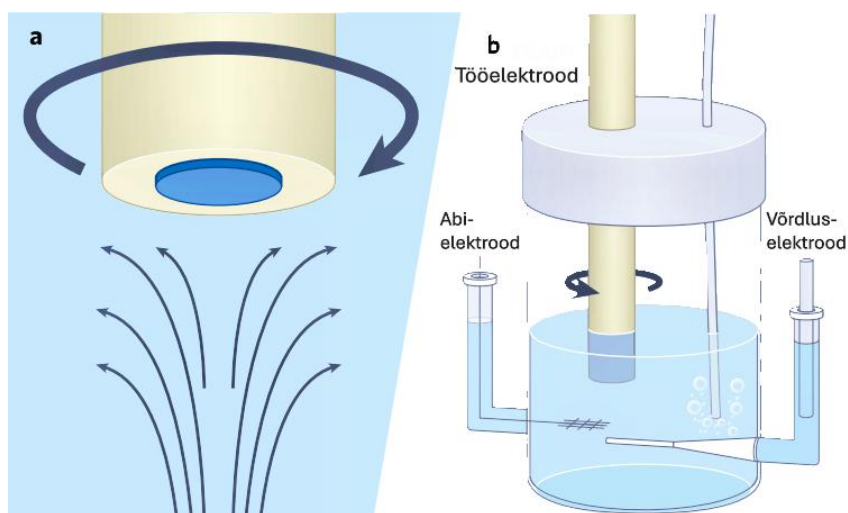
1.6. Elektrokeemilised mõõtmised

Kui sünteesitud materjalide füüsikalised parameetrid on kindlaks määratud ja on olemas veendumus, et süntees oli edukas, on vaja sünteesitud materjale elektrokeemiliselt karakteriseerida. Elektrokeemiliste mõõtmistega saab kindlaks määrata sünteesitud katalüsaatormaterjali aktiivsuse ja ECSA. Nende suuruste määramiseks on erinevaid meetodeid. [7]

PEMFC-le kõige lähedasem mõõtesüsteem katalüsaatori efektiivsuse uurimiseks on ühikraku mõõtmine. See on mitmest elektroodi kihist ja prootonvahetuseembraanist koosnev süsteem, mis oma olemuselt imiteerib kütuseelementi. See mõõtmismeetod on kompleksne ja palju aega nõudev ning see võtab arvesse kõiki kütuseelemendi süsteemi parameetreid, mitte ainult katalüsaatorit. Selleks, et saada täpsemaid ja kiiremaid tulemusi konkreetselt katalüsaatori kohta, kasutatakse tihti RDE-d. RDE on meetod, millega saab vahetult mõõta sünteesitud katalüsaatormaterjali aktiivsust. Selle meetodi kasutamine on palju vähem aega nõudev kui ühikraku mõõtmine, kuid massiülekandest tingitult saab materjali aktiivsuse kohta adekvaatset infot vaid madalatel voolutugevustel - enamasti potentsiaali vahemikus 0,80 kuni 1,00 V vs RHE (pöörduv vesinikelektrood). PEMFC põhiline tööpinge on samas 0,60 V (vs RHE) läheduses. Lisaks saab katalüsaatorit uurida ka FE meetodiga. Nagu RDE puhul, saab ka FE korral katalüsaatori aktiivsuse kiiremini teada võrreldes ühikrakumõõtmistega. Lisaks saab tänu paremale gaasi massitranspordile materjali kohta adekvaatset infot laiemas potentsiaalide vahemikus kui RDE korral, kaasa arvatud potentsiaalil 0,60 V vs RHE. Kuna FE on üpris uudne meetod, vajab see siiski veel optimeerimist. Laiemas potentsiaalide vahemikus saab materjali uurida ka gaasidifusioonielektroodi mõõtmistega, kus massitransport on samuti kiirem kui RDE mõõtmistel. [6–8]

1.6.1. Pöörleva ketaselektroodi meetod

RDE on meetod elektrokeemiliste reaktsioonide mehhanismi ja kineetika uurimiseks [30]. RDE süsteemi ja vedeliku voogu elektroodi läheduses illustreerib joonis 4. Selles meetodis võib tööelektroodi materjalina kasutada näiteks kulda, plaatina või klaassüsinikku, mida ümbritseb inertne ja isoleeriv materjal näiteks teflon. Elektrood pannakse pöörlema ning see omakorda paneb elektrolüüdi ühtlaselt liikuma elektroodi pinna suhtes. Elektrolüüdi liikumiskiirus sõltub sellest, kui kaugel see on elektroodi keskpunktist. Aineosakestel on liikumiseks kolm võimalust: difusioon, migratsioon ja konvektsioon. [31,32]



Joonis 4. a) Vedeliku voog pöörleva ketaselektroodi pöörlemisel ja b) pöörleva ketaselektroodi mõõtesüsteemi skeem [6].

Kuna RDE puhul on elektrolüüdi lahuse voog elektroodi läheduses laminaarne, siis saab Levichi valemiga kirjeldada massiülekanne kiirust. ORR-i korral avaldub difusioonivoolutihedus j_d kujul:

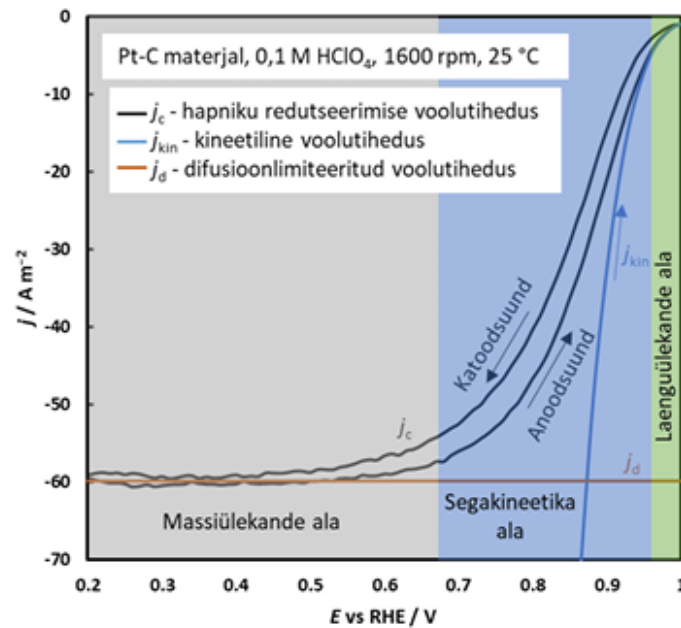
$$j_d = -0,62 n F D_{O_2}^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}} c, \quad (6)$$

kus n tähistab ühe hapniku molekuli kohta ülekantavate elektronide arvu, F tähistab Faraday arvu (96485 C mol^{-1}), D tähistab hapniku difusioonikonstanti ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ν tähistab lahuse kinemaatilist viskoossust ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), $\omega = 2\pi f$ tähistab elektroodi nurkkiirust, kus f on elektroodi pöörlemiskiirus, ning c tähistab lahuses oleva hapniku kontsentratsiooni ($1,26 \text{ mol m}^{-3}$). Kõik andmed, mis on parameetrite taga sulgudes välja toodud, käivad 0,1 M HClO_4 kohta temperatuuril $22 \text{ }^\circ\text{C}$. [33–36]

Koutecký-Levichi võrrandi abil saab mõõdetud voolutihedusest, j , leida kineetilise voolutiheduse, j_{kin} .

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{\text{kin}}} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{-n F k c} + \frac{1}{-B \omega^{\frac{1}{2}}}, \quad (7)$$

kus $B = 0,62 n F D^{2/3} v^{-1/6} c$ ning k on ORR-i kiiruskonstant [36].

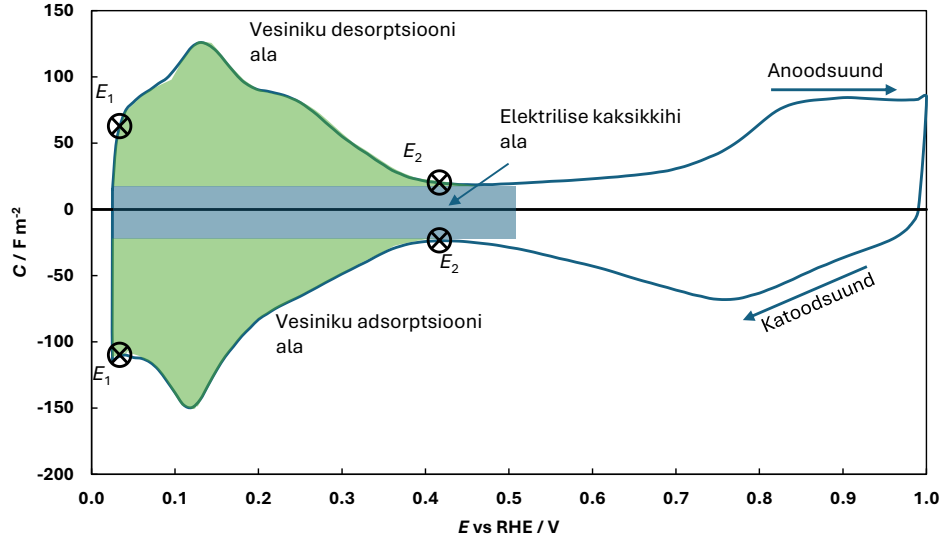


Joonis 5. Pöörleva ketaselektroodi mõõtmisel hapniku redutseerimise reaktsiooni voolutiheduse sõltuvus potentsiaalidest [37].

Hapniku redutseerumise sõltuvust potentsiaalidest RDE puhul kujustab joonis 5. Joonisel on välja toodud kolm ala: laenguülekanne ala (roheline), segakineetika ala (sinine) ja massiülekanne ala (hall). Laenguülekanne alal limiteerib reaktsiooni summaarset kiirust aeglane laenguülekanne. Massiülekanne alal on limiteerivaks staadiumiks difusioon. Selles alal jääb voolutihedus platoole ja ei sõltu elektroodi potentsiaalidest. Segakineetika alal limiteerib kiirust nii difusioon kui ka aeglane laenguülekanne. [37]

1.6.2. Plaatina elektrokeemiliselt aktiivse pindala leidmine

Kuna reaktsioon toimub katalüsaatori pinnal, siis on oluline teada, mis on Pt ECSA ehk kättesaadava Pt pind, kuhu pääsevad reageerivad ained ligi [38]. See on tähtis katalüsaatori aktiivsuse hindamiseks pindalaühiku kohta. ECSA arvutamiseks kasutatakse Pt voltamperogrammi inertgaasi keskkonnas, mis näitab katalüsaatori mahtuvuse sõltuvust potentsiaalidest. Joonisel 6 on toodud ühe katalüsaatori korral mahtuvuse sõltuvus potentsiaalidest. Mahtuvust C leitakse valemiga $C = j/v$, kus j on voolutihedus ja v on elektroodi potentsiaali laotuskiirus. Voltamperogrammil on anoodsematel elektroodi potentsiaalid väärtustel hapniku adsorptsioon/desorptsioon (ads/des) ala ning katoodsematel väärtustel vesiniku ads/des ala. Nende kahe ala vahele jääb elektrilise kaksikkihi (EKK) ala ehk väikseima mahtuvusega ala, mis on määratud Pt ja alusmaterjali EKK laadumise ja tühjenemisega.



Joonis 6. Platinapõhise katalüsaatori mahtuvuse sõltuvus elektrodipotsiaalidest.

ECSA ($m_{Pt}^{-2} g_{Pt}$) arvutamiseks kasutatakse valemit:

$$ECSA = \frac{q_{Pt-H}}{q_{Pt-H,poly} m_{Pt}}, \quad (8)$$

kus q_{Pt-H} on laeng, mis kuulub vesiniku adsorptsiooniks/desorptsiooniks; $q_{Pt-H,poly}$ on laeng, mis kuulub absoluutselt sileda Pt pinnale monomolekulaarse vesiniku kihi adsorbeerimiseks ($210 \mu C cm^{-2}$) [39]; ning m_{Pt} on Pt mass elektroodil. Vesiniku ads/des laengu q_{Pt-H} , saab leida valemiga $q_{Pt-H} = q - q_{EKK}$, kus q on summaarne laeng ja q_{EKK} on EKK laeng. Summaarse laengu q leidmiseks on vaja integreerida CE -sõltuvust:

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

Selles valemis esimene raja E_2 on katoodusuuna maksimum potentsiaali väärtus ning teine raja E_1 on anoodsuuna miinimum potentsiaali väärtus H ads/des alas. EKK laengu q_{EKK} jaoks tuleb kasutada valemit:

$$q_{EKK} = \int_{E_1}^{E_2} C_{EKK} dE = C_{EKK} \int_{E_1}^{E_2} dE = C_{EKK} E \Big|_{E_1}^{E_2} = C_{EKK} (E_2 - E_1), \quad (10)$$

kus rajadeks on samad väärtused, mis eelmises valemis. EKK mahtuvus, C_{EKK} , on võetud konstantseks. [31,32,36]

Teine võimalus ECSA leidmiseks on platinaga katalüsaatori mürgitamine süsinikoksiidiga. Kogu katalüsaatori platinaga pinnale adsorbeerub CO. Seetõttu rakendades tsüklilist voltaperomeetriat (CV) CO oksüdeerimiseks:



ECSA saab selle meetodi puhul arvutada valemist:

$$ECSA = \frac{q_{Pt-CO}}{q_{Pt-CO,poly} m_{Pt}}, \quad (12)$$

kus $q_{\text{Pt-CO,poly}}$ on laeng, mis kulub ideaalselt sileda Pt monokihi puhul CO muundamiseks CO₂-ks. Selle väärtuseks on $q_{\text{Pt-CO,poly}} = 420 \mu\text{C cm}^{-2}$ [39]. CO oksüdeerimiseks kulunud laengu $q_{\text{Pt-CO}}$ saab, kui kogu laengust CO oksüdeerimise alas maha arvutada baasijoonetele vastav laeng, q_{ref} : $q_{\text{Pt-CO}} = q - q_{\text{ref}}$. Laengu q saab integreerides CE-sõltuvust:

$$q = \int_{E_1}^{E_2} C dE. \quad (13)$$

Rajadeks võetakse CO puhul $E_1 = 0,40 \text{ V}$ ja $E_2 = 0,90 \text{ V}$ vs RHE, sest selles vahemikus toimub CO oksüdeerumine. [40,41]

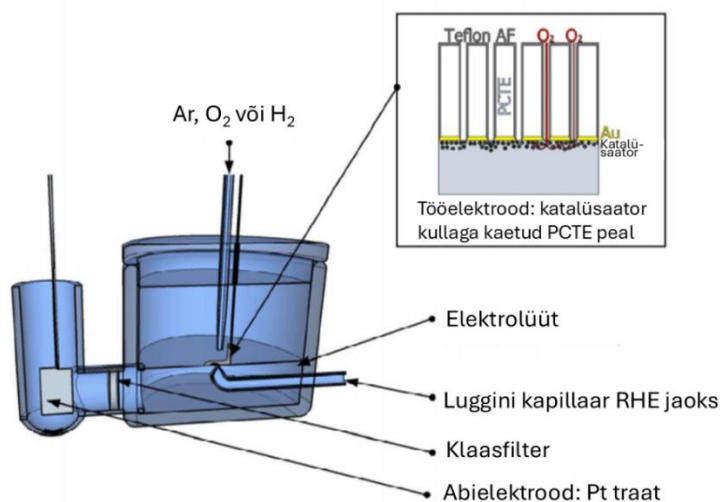
1.6.3. Ujuvelektroodi meetoodika

FE skeem on toodud joonisel 7. FE meetodiga saab uurida sünteesitud katalüsaatormaterjali ORR voolutihedust erinevatel potentsiaalidel. Põhiline selle meetodi eelis ORR-i korral on see, et elektrolüüdis lahustunud hapniku asemel saab elektrod hapnikku otse gaasi keskkonnast. See tähendab, et peamine on hapniku difusioon just gaasifaasis ja hapniku difusiooni mõju üldisesse massiülekanndesse läbi väga õhukese elektrolüüdi kihi, mis katab katalüsaatorit, on tühine ning ei mängi enam nii suurt rolli ORR aktiivsuse mõõtmise korral.

FE koosneb õhukesest ja poorsest polükarbonaadist (PCTE) membraanist. PCTE üks külg on kaetud kulla kihiga, mis muudab elektroodi elektrit juhtivaks. Sellele on kantud katalüsaatori kiht koos ionomeeriga (Nafion), mis seob omavahel katalüsaatori ja elektroodi, ning aitab transportida prootoneid. PCTE teisel küljel ja poorides on hüdrofoobne kiht. Enamasti kasutatakse selle kihi jaoks Teflon AF™-i. See kiht on vajalik selleks, et elektrod ulbiks elektrolüüdi pinnal, ning et pooride sisse ei satuks elektrolüüti. Kui poorides pole vedelikku, pääsevad gaasid katalüsaatorini lihtsamalt ning samuti pääsevad reaktsiooni gaasilised saadused katalüsaatorilt kergemalt minema. [7,42]

Kuna hapnik pääseb elektrodini ligi gaasi keskkonnast, mitte läbi vedela elektrolüüdi, siis gaasi difusioon on oluliselt kiirem ja segakineetika ala algab kõrgematel voolutugevustel. Nii saab mõõta katalüsaatori aktiivsust laiemas potentsiaalide vahemikus võrreldes RDE-ga. Selle tõestamiseks testis Zalitis *et al.* [43] ujuvelektroodi kahes gaasisegus, kus mõlema korral oli hapniku osarõhk 0,21. Ühel juhul oli teiseks gaasiks lämmastik, mille puhul on hapniku difusioonikoefitsient $0,2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ning teisel juhul kasutati heeliumit, milles hapniku difusioonikoefitsient on $0,7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Kui hapniku massitransport oleks reaktsiooni limiteeriv faktor, siis peaks hapniku ja heeliumi seguga mõõdetud ORR aktiivsus olema kõrgem, sest massiülekanne on oluliselt kiirem. Samas mõlema gaasisegu puhul olid mõõdetud

voolutihedused sama suured, mis tõestas, et difusioon ei mõjutanud katalüsaatori aktiivsuse mõõtmisi. [43]



Joonis 7. Ujuvelektroodi skeem. [44]
PCTE - ioonsöövitatud polükarbonaat RHE – pöörduv vesinikelektrood

1.6.4. Ujuvelektroodi ja pöörleva ketaselektroodi meetodite võrdlus

Põhiline erinevus FE ja RDE meetodite vahel on faasides, mis puutuvad kokku reaktsioonitsentris. Ujuvelektroodis on elektrolüüdi kiht katalüsaatori peal nii väike, et peaaegu on tegu kolme faasi kokku puutega: gaasiline hapnik, vedel elektrolüüt ja tahke katalüsaator. Pöörleva ketaselektroodi puhul on elektrolüüdi kiht nii paks, et gaasi difusioon läbi elektrolüüdi võtab palju rohkem aega. Kuna FE meetodi puhul on katalüsaatoril peaaegu otsene kokkupuude reagentiga (hapnikuga), siis on FE massiülekanne ka palju kiirem võrreldes RDE-ga. Difusiooni mõju vähendab FE puhul ka elektroodile peale kantud väike katalüsaatori kogus. FE ja RDE mõned parameetrid on välja toodud tabelis 2. [7]

Kokkuvõtvalt võib väita, et ujuvelektroodi meetodiga katalüsaatori aktiivsuse mõõtmine toimub päris kütuseelemendiga sarnasemates tingimustes, sest hapnik pääseb katalüsaatorini gaasi faasist.

Tabel 2. Pöörleva ketaselektroodi ja ujuvelektroodi parameetrite võrdlus [7].

Parameeter	Pöörlev ketaselektrood	Ujuvelektrood
Katalüsaatori kogus pinnal	4-20 $\mu\text{g cm}^{-2}$	0,5-10 $\mu\text{g cm}^{-2}$
Elektroodi pindala	0,0314 – 0,196 cm^2	0,008 – 0,0314 cm^2
Maksimaalne voolutihedus	0,006 A cm^{-2}	0,2 A cm^{-2}
Elektrolüüdi takistus	20 Ω	5 Ω
Oomiline pingelangus	0,004 V	0,010 V

2. Eksperimentaalne osa

2.1. Katalüsaatorite süntees

Plaatina nanoosakeste süntees ja sadedestamine süsinikule teostati võttes aluseks Inaba *et al.* artikli [20].

Esimese sünteesi eesmärk oli sünteesida 45 wt% Pt sisaldusega katalüsaator. Selleks kaaluti $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Metals Basis, Thermo Fisher Scientific) (0,414 g, 0,800 mmol). Heksakloroplaatinahape lahustati 40 cm³ etüleenglükoolis ($\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich). Seejärel kaaluti tahke NaOH (99,99%, Sigma-Aldrich) (0,312 g, 7,801 mmol) ja lahustati samuti 40 cm³ etüleenglükoolis. Lahust segati ultrahelivannis (Elma Schmidbauer GmbH Elmasonic P 30 H/ Pmax 320 W, 37 kHz) 100% võimsusel, kuni NaOH täieliku lahustumiseni. Saadud lahused valati kokku ja kuumutati kolvis temperatuuril 160 °C eelkuumutatud õlivannis 90 min. Järgnevalt pandi kolme tsentrifuugi tuubi 10 cm³ sünteesi lahust koos 35 cm³ 1 M HCl. 1 M HCl valmistati kontsentreeritud HCl lahusest ($\geq 37,00\%$, Honeywell). Tuube loksutati kergelt ja tsentrifuugiti (5000 rpm) (DOMEL, Centric 250) 5 minutit. Tsentrifugides jäi plaatina sade tuubide põhja ning sademelt valati vedelik ära. Protsessi korrati veel 2 korda, kuni sünteesilahusest olid kõik plaatina nanoosakesed välja sadestatud. Saadud plaatina nanoosakestele lisati 76,7 cm³ atsetooni (Mayeri Industries AS). Paralleelselt kaaluti Ketjenblack EC-300J süsinikku (0,191 g, 0,0159 mol, Fuel Cell Store), millele lisati 6,94 cm³ atsetooni. Atsetoonis olevat süsinikku töödeldi ultrahelivannis 1 minut ning süsiniku suspensioon ja plaatina nanoosakeste kolloidlahus segati kokku. Atsetooni aurustati välja rotatsioonaurustis (40 °C, 200 mbar, 85 rpm) (BUCHI, Vacuum Pump V-710). Saadust kuivatati üle öö vaakumkuivatuskapis (MEMMERT VO 400) (100 °C, 50 mbar). Järgmisel päeval loputati saadust, Pt-C katalüsaatorit, Milli-Q+ (18.2 M Ω cm) veega. Selleks valati kolvis olevale katalüsaatormaterjalile 250 cm³ Milli-Q+ vett ja töödeldi ultrahelivannis 3 minutit 50% võimsuse peal. Seejärel vaakum filtreeriti Pt-C välja ning pandi taas vaakumkuivatuskappi kuivama (100 °C, 50 mbar). Lõpuks saadi 0,349 g Pt-C katalüsaatorit. Produkti saagis oli 101 wt%. Sünteesi saaduse on töös tähistatud kui 40%Pt-C(KB).

Sama meetodit kasutades tehti ka teine süntees. Teise sünteesi eesmärk oli suurendada saadud materjali ECSA väärtust. Selle jaoks tehti muudatus nanoosakeste sünteesi osas. Selle asemel, et panna kolb heksakloroplaatinahape ja NaOH lahusega eelkuumutatud õlivanni, soojendati õlivann temperatuurini 160 °C koos lahusega. Täpsed parameetrid mõlema sünteesi kohta on välja toodud tabelis 3. Saadud katalüsaatorit tähistatakse töös 36%Pt-C(KB).

Töös kasutati võrdluseks ka 55%Pt-C(KB) EG-OB-3 katalüsaatorit (tähistatakse töös 55%Pt-C(KB)), mille sünteesis MSc Wiljar Lobjakas, kasutades sama meetodit, mida kasutati esimese materjali 40%Pt-C(KB) sünteesi puhul. Sünteesi eeskirjast toimusid siiski kõrvalekalded. Kuigi õlivanni eelkuumutati, siis pandi kolb heksakloroplaatinahappe ja NaOH etüleenglükooli lahusega õlivanni temperatuuril 120 °C. Teiseks prooviti kokku valatud plaatina nanoosakeste ja süsinikmaterjali lahusest atsetoon välja aurustada ultrahelivanni abil. Kui atsetoon polnud pärast 1,5 tundi ikka ära aurustunud kasutati siiski rotatsioonaurutit. Sünteesi erisused on toodud välja tabelis 3.

Lisaks võrreldakse tulemusi ka kommertsiaalse katalüsaatoriga PtC60% HSA-Ketjenblack (Fuel Cell Store), mida tähistatakse 60%Pt-C(KB)_kom. Elektrokeemilised mõõtmised katalüsaatoriga 60%Pt-C(KB)_kom sooritas MSc Karl-Ander Kasuk.

Tabel 3. Sünteeside parameetrid ja saagised.

Sünteesi komponent	40%Pt-C(KB)	36%Pt-C(KB)	55%Pt-C(KB)
Kuumutamismeetod	Õlivann eelkuumutatud (160 °C)	Õlivann eelkuumutamata (22 °C → 160 °C)	Õlivann eelkuumutatud (120 °C → 160 °C)
Atsetooni välja aurustamine	Rotatsioonaurutiga	Rotatsioonaurutiga	Ultrahelivanniga
Pt massiprotsent katalüsaatoris (nominaalne)	40 wt% (45 wt%)	36 wt% (45 wt%)	55 wt% (60 wt%)
$m(\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O})$	0,414 g	0,416 g	0,391 g
$m(\text{süsinik})$	0,191 g	0,194 g	0,098 g
$m(\text{NaOH})$	0,312 g	0,319 g	0,303 g
Saaduse mass (saagis)	0,349 g (101 wt%)	0,315 g (101 w%)	0,245 g (100 w%)

2.2. Füüsikaline karakteriseerimine

XRD mõõtmiseks kasutati difraktomeetrit D8 Advance (Bruker). Kasutati CuK_α kiirgust (0,6 mm laiune paralleelkiir, kaks 2,5° Solleri pilu, LynxEye XE-T, $\lambda = 0,154186$ nm), mis oli filtreeritud nikliga. Skaneerimise samm 2θ oli 0,0133° (2θ vahemikus 20° kuni 90°). Ühe sammu kohta oli mõõtmise aeg 384 s. Röntgentoru tööpinge oli 40 kV ja voolutugevus 40 mA. Pt difraktogrammidega viidi läbi modelleerimine leidmaks Pt võreparameetrit ja Pt kristalliidi suurust, kasutades programmi Topaz. XRD mõõtmised ja modelleerimise teostas Jaan Aruväli.

TGA tegemiseks kasutati seadet NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Kõigepealt teostati baasijoonede mõõtmine. Selleks mõõdeti tiigli (Al_2O_3 , kaaneta) kaalu muutust temperatuurivahemikus 25 °C kuni 1000 °C. Temperatuuri muutmiskiirus oli 10 K min⁻¹. Mõõtmiskeskond oli 20 vol% hapnik (99,999%, AS Linde Gas) ja 80 vol% lämmastik (99,999%, AS Linde Gas). Kokku oli sünteetilise õhu voolukiirus 50 cm³ min⁻¹. Tühja tiigliga on vaja mõõta baasijooned, sest temperatuuri tõustes väheneb termogravimeetris gaasi tihedus,

siis väheneb ka tiiglile mõjuv üleslükke jõud. Seega temperatuuri tõustes tiigli kaal suureneb ning korrektse proovi massi saamiseks tuleb proovi termogravimeetrisest kõverast lahutada baasijoon. Kui baasijooned oli stabiilsed (erinevus oli väiksem kui 40 µg), siis teostati proovi mõõtmine. Selleks kanti 10 mg sünteesitud katalüsaatorit tiiglile ja teostati termogravimeetiline analüüs sama eeskirjaga mis baasijoonemõõtmine.

2.3. Elektrokeemiline karakteriseerimine

2.3.1. Pöörleva ketaselektroodi mõõtmised

RDE mõõtmiste korral teostati sünteesitud katalüsaatorite suspensioonide valmistamine ja elektroodidele katmine võttes aluseks Inaba *et al.* artikli [20].

Iga katalüsaatori suspensiooni tegemiseks kaaluti vastav kogus katalüsaatorit ja lisati sellele Milli-Q+ vesi [20]. Suspensioon segati ja seejärel lisati propaan-2-ool (99,99%, Lach-Ner s.r.o.) ja 1 M KOH lahus, mis oli valmistatud tahketest KOH pelletitest (89,7%, Lach-Ner s.r.o.). Seejärel segati suspensiooni uuesti ning töödeldi ultrahelivannis 15 min jooksul (100 W, 37 kHz). Katalüsaatori suspensioon oli ühtlaselt tume ja katalüsaatori osakesed ei sadenunud kohe välja. Suspensiooni valmistamisel lähtuti sellest, et 9 µl kandmisel klaassüsinikelektroodile saavutatakse Pt pindkontsentratsioon 18 µg_{Pt} cm⁻² ja propaan-2-ooli massiprotsent suspensioonis oleks 19,7 wt%. Iga materjali suspensiooni valmistamisel kasutatud ainete kogused on toodud tabelis 4.

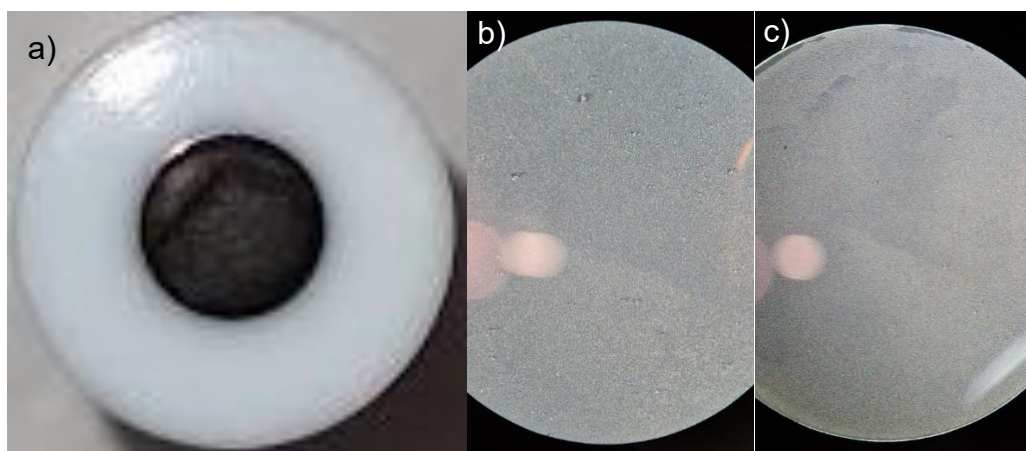
Tabel 4. Pöörleva ketaselektroodi suspensioonide valmistamiseks kasutatud ainete kogused.

Suspensiooni komponent	40%Pt-C(KB)	36%Pt-C(KB)	55%Pt-C(KB)
<i>m</i> (katalüsaator)	4,43 mg	5,48 mg	5,57 mg
<i>V</i> (H ₂ O)	3,518 cm ³	3,917 cm ³	6,636 cm ³
<i>V</i> (propaan-2-ool)	1,107 cm ³	1,232 cm ³	2,087 cm ³
<i>V</i> (aq KOH)	5,86 mm ³	6,53 mm ³	11,06 mm ³

RDE mõõtmisteks poleeriti klaassüsinikelektroodid (PINE Instrument Company, 0,196 cm²). Poleerimiseks kasutati alumiiniumoksiidpulbrit sisaldavat pastat (BUEHLER Micro Polish, 0,3 µm ja 0,05 µm). Elektroodid loputati deioniseeritud veega ning seejärel töödeldi Milli-Q+ vette sukeldatud elektroode ultrahelivannis 2 minutit. Seejärel loputati elektroode Milli-Q+ veega ja kuivatati suruõhu voolus. Elektroodile kanti 9 µl katalüsaatori suspensiooni. Elektroodid kuivatati kuivatuskambris temperatuuril 50 °C propaan-2-ooli ja vee aurudes 17:3 v:v, kusjuures kandegaasina kasutati lämmastikku 30 minutit. Seejärel kuivatati vaakumkuivatuskapis 30 min (50°C, 50 mbar). Materjali 36%Pt-C(KB) korral kaeti 5 elektroodi, materjali 40%Pt-C(KB) korral kaeti 4 elektroodi ja materjali 55%Pt-C(KB) korral

kaeti 3 elektroodi. Elektroodidest tehti pildid mobiili ja mikroskoobiga, mis on toodud joonisel 8.

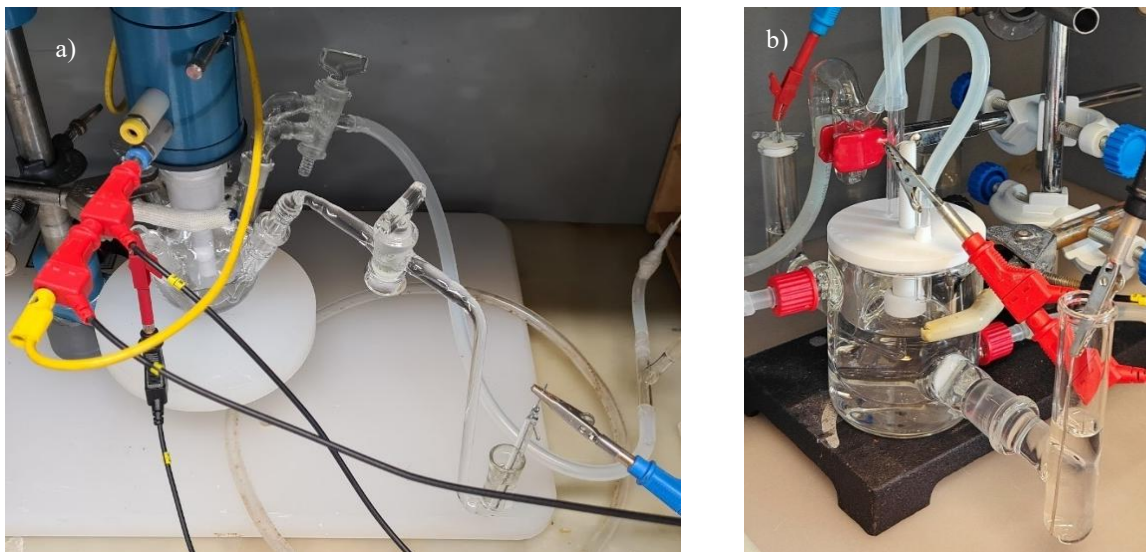
Enne elektrokeemilist karakteriseerimist pesti klaasnõud happega. Selleks kasutati kontsentreeritud väävelhapet (ca 1 dm³) (95,0–98,0%, Sigma-Aldrich), millele lisati väheses koguses (1-2 cm³) vesinikperoksiidi (30%, Merck KGaA). Saadud segu kuumutati temperatuurini 80 °C. Kõik anumad täideti kuuma väävelhappe lahusega. Kasutatud segu on tugevate oksüdeerivate omadustega, sest peroksiidi lagunemisel tekib atomaarne hapnik. Kui väävelhape oli jahtunud toatemperatuurile, siis valati nõudest hape välja ning loputati anumaid kõige pealt deioniseeritud vee ja seejärel Milli-Q+ veega.



Joonis 8. Katalüsaatori 40%Pt-C(KB) kihiga kaetud elektroodid pildistatud a) mobiili kaameraga ja (b,c) mikroskoobi all. Elektroodi diameeter on 5 mm.

Mõõtmisteks kasutati klaasist mõõterakku, mida saab näha joonisel 9a. Tööelektrood oli klaassüsinikelektrood, millele oli kantud uuritava katalüsaatori kiht, abielektrood oli suurepinnaline Pt võrk ning võrdluselektrood oli pöörduv vesinikelektroodi (RHE). Töös on elektroodi potentsiaalid esitatud RHE suhtes. Iga mõõtmispäeva alguses valmistati uus RHE elektrood sünteesides elektrolüüdiga täidetud Pt elektroodi ruumi pooles ulatuses vesinikku (180 s, 30 mA). Mõõtmisteks kasutati potentsiostaati (Metrohm, Autolab B. V., PGSTAT302N, SCAN250, FRA32M) ja tarkvara NOVA 1.10.4. Võrdluselektrood ühendati mõõterakuga, kasutades Luggini kapillaari. Elektrolüüdina kasutati 0,1 M HClO₄, mille valmistamiseks kasutati kontsentreeritud HClO₄ (65-71 wt%, TraceMetal Grade, Fisher Scientific). Esiteks küllastati 0,1 M HClO₄ lahus argooniga (99,9999%, AS Linde Gas). Seejärel viidi läbi tööelektroodi tsükleerimine potentsiaalide vahemikus 0,025-1,200 V, et puhastada Pt osakeste pind. Elektrokeemiline impedantspektroskoopia (EIS) mõõtmine teostati potentsiaalil 450 mV sageduste vahemikus 0,1-10 000 Hz (10 mV_{rms}, 5 punkti ühe sageduse suurusjärgu kohta), et määrata kompenseerimata takistus, R_{comp} , Luggini kapillaari otsa ja tööelektroodi vahel. See määrati Nyquist sõltuvuse pikenduse lõikepunktis x teljega. Tüüpiliselt oli kompenseerimata

takistuse väärtuseks ligi 20Ω . Sellest kompenseerimata takistust 90% kasutati oomilise pingelanguse suhtes potentsiaali korrigeerimiseks ($\Delta E = 0,9R_{\text{comp}} I$) mõõtmiste jooksul. Järgmiseks tehti CV mõõtmised potentsiaalide vahemikus 0,02-1,00 V potentsiaali laotuskiirustel 10 mV s^{-1} kuni 400 mV s^{-1} , et hinnata ECSA väärtust argooniga küllastatud elektrolüüdis vesiniku ads/des järgi. RDE mõõtmine toimus kõigepealt argooniga küllastatud lahuses potentsiaalide vahemikus $-0,10$ - $1,00 \text{ V}$ laotuskiirusel 20 mV s^{-1} (1600 rpm) ning seejärel hapnikuga küllastatud lahuses. ORR voolu saamiseks lahutati hapnikuga küllastatud lahuses mõõdetud voolust argooniga küllastatud lahuses mõõdetud vool.



Joonis 9. a) Pöörleva ketaselektroodi mõõterakk ja b) ujuvelektroodi mõõterakk.

2.3.2. Ujuvelektroodi mõõtmised

FE katalüsaatorite suspensioonide valmistamiseks ja elektrodide katmiseks võeti aluseks Lin *et al.* ja Zalitis *et al.* artiklid [42,43].

Igast materjalist valmistati esiteks kontsentreeritud suspensioon, mille Pt sisaldus oli $1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^3$. Selleks kaaluti vajalik kogus katalüsaatorit. Sellele lisati juba valmis tehtud 1:3 v:v propaan-2-ooli ja Milli-Q+ vee lahus. Saadud segusse lisati Nafioni (5 wt%, Ion Power) nii, et Nafioni ja süsiniku suhe oleks massi järgi 1:2. Saadud suspensiooni töödeldi ultrahelivannis, kuhu oli lisatud jääd, 45 min. Iga materjali suspensiooni valmistamise jaoks kasutatud ainete kogused on toodud tabelis 5. Kasutades eelmainitud kontsentreeritud lahust lahjendati järgmiseks igat suspensiooni ühe milliliitrini nii, et uus Pt sisaldus oleks $5 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^3$. Uusi suspensioone töödeldi jääga ultrahelivannis 45 min.

Tabel 5. Kontsentreeritud ujuvelektroodi meetodis kasutatud suspensioonide valmistamiseks kulunud ainete kogused.

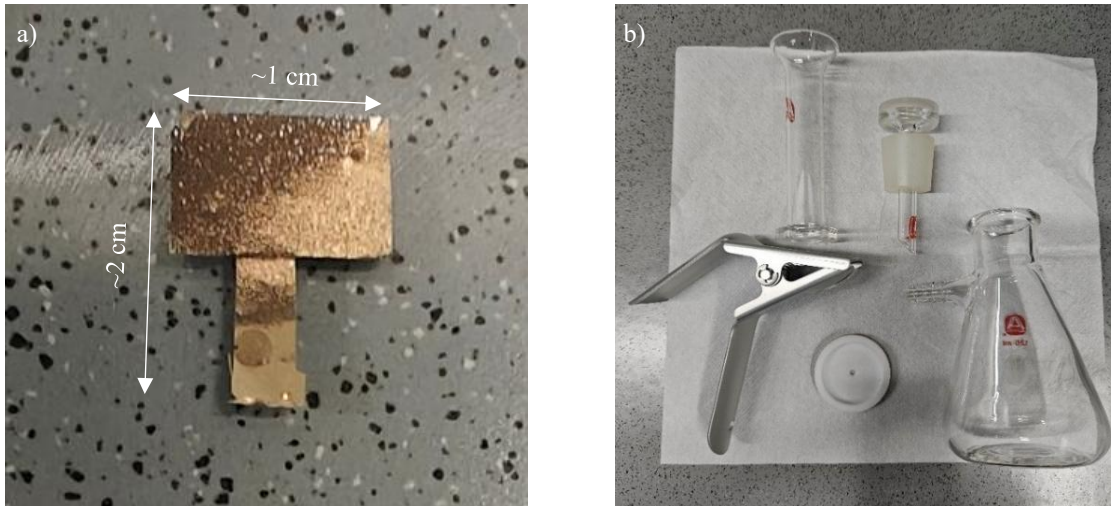
Suspensiooni komponent	40%Pt-C(KB)	36%Pt-C(KB)	55%Pt-C(KB)
<i>m</i> (katalüsaator)	7,55 mg	8,4 mg	6,83 mg
<i>V</i> (propaan-2-ooli vesilahus)	2,996 cm ³	3,044 cm ³	4,098 cm ³
<i>V</i> (Nafioni lahus)	48,97 mm ³	57,59 mm ³	29,38 mm ³

Elektroodialuseks oli poorne PCTE membraan, mis oli kaetud 50 nm paksuse kulla kihiga. PCTE katmine kullaga toimus kihtide pihustamise meetodiga (0 nm, AJA International, 2'' Au target, 3 mTorr Ar, 55 W pulsed DC, 5 min 3 s). Sellest membraanist lõigati skalpelliga välja T-kujulised elektroodid, mille kitsama osa tippu kanti katalüsaator. Pilt lõigatud elektroodist on näha joonisel 10a. Elektroodide katmiseks kasutati klaasfiltriga vaakumfiltrit. Katmise seade on toodud joonisel 10b. Klaasfiltrit peale asetati elektroodi kaitseks ebemevaba paberi tükk (CLEARCLEAN, ABSORMAT), mis kinnitus filtrile vaakumi abil. Paber puhastati kõigepealt etanooliga (Tartu Ülikooli etanooli ladu), siis propaan-2-ooliga ja lõpuks Milli-Q+ veega. Elektroodialus asetati pintsettidega paberalusele ja puhastati, tilgutades sellele peale kõigepealt propaan-2-ooli ja seejärel Milli-Q+ vett. Mõlemad puhastusvedelikud tõmmati vaakumiga läbi elektroodi pooride. Elektroodialuse katmiseks kasutati PTFE maski, mille augu diameeter oli 2 mm. Maski auk pandi kohakuti välja lõigatud elektroodialuse kaetava osaga. Sellele kanti valmistatud 5 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^3$ suspensioon (25,1 mm³). Suspensiooni kogus arvutati selliselt, et elektroodi Pt pindkontsentratsioon oleks 4 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. Madala vaakumiga tõmmati suspensioon elektroodi pooridesse ja oodati, kuni elektrood on kuiv. Selleks, et elektroodi katmata pool oleks hüdrofoobne võeti see pintsettide vahele ja sellele kanti 0,027% PTFE lahust (0,39 mm²), mille kandmisel lähtuti, et tefloni pindkontsentratsioon oleks 0,21 $\mu\text{g} \text{ cm}^{-2}$ [43]. 0,027% PTFE lahus lahjendati Teflon AFTM (1%, lahusti FC-40, Chemours) lahusest, kasutades FC-40 lahustit (FluorinertTM, Sigma-Aldrich). Oodati, et elektrood kuivaks ära. Kui kõik elektroodid olid kaetud, jäeti need üleöö kuivama vaakumkuivatuskappi (80°C, 50 mbar). Iga materjali kohta kaeti 6 elektroodi, kusjuures 4 elektroodi kaeti ühel päeval ja 2 elektroodi kuu aega hiljem.

Elektrokeemiliste mõõtmiste jaoks pesti kõik nõud sama moodi, nagu on kirjeldatud RDE mõõtmiste alapeatükis. Mõõtmistel kasutati klaasist mõõterakku, mida saab näha joonisel 9b. Tööelektrood oli kullaga kaetud PCTE elektrood, millele oli kantud uuritava katalüsaatori kiht, abielektrood oli Pt traat ning võrdluselektrood oli RHE. Mõõtmisteks kasutati potentsiostaati (Metrohm, Autolab B. V., PGSTAT302N, SCAN250, FRA32M) ja tarkvara NOVA 1.10.4. Rakku hoiti temperatuuril 25 °C termostaadiga (Julabo F12, Julabo ED). Võrdluselektrood ühendati mõõterakuga, kasutades Luggini kapillaari. Mõõtmistel kasutatavad gaasid olid

argoon (99,9999%, AS Linde Gas), vesinik (99,999%, Enapter Dryer 2.1 (DRY 2.1)) ja hapnik. Elektrolüüdiks oli 1 M HClO₄, mis valmistati kontsentreeritud HClO₄ (70%, Suprapur[®]) lahusest.

Kõigepealt küllastati elektrolüüti argooniga tund aega. Seejärel viidi läbi tööelektroodi potentsiaali tsükleerimine. Tsükleerimine on oluline, et elektrokeemiliselt puhastada katalüsaatori pind ja muuta katalüsaator vesinikioonidele ligipääsetavamaks [42]. Esiteks tehti seda 20 tsükli argooni pealevooluga. Seejärel tsükleeriti 5 korda kordamööda vesiniku ja hapniku pealevooluga. Igat kordust tehti 2 tsükli. Kasutatav potentsiaalide vahemik oli argooni puhul 0,025 V kuni 1,200 V ja vesiniku ja hapniku puhul -0,100 V kuni 1,000 V. EIS (tüüpiliselt ligi 6 Ω), vesiniku ads/des ECSA ja ORR aktiivsuse mõõtmised tehti sama eeskirja järgi, nagu RDE mõõtmistel. Ainukese erinevusega, et ECSA-t mõõdeti laotuskiirustel 70 mV s⁻¹ kuni 400 mV s⁻¹. Selleks, et mõõta ECSA väärtust kasutades CO oksüdeerumist, ühendati raku külge CO balloon (99.97%, Linde Gas AB) ja küllastati rakk CO-ga. Seejärel taastati raku argooni pealevool 20 minutiks, et rakk puhastada mitte adsorbeerunud CO-st. CO ja Ar küllastamise ajal hoiti elektroodi potentsiaali 0,20 V juures vältimaks CO oksüdeerumist Pt pinnalt enne mõõtmist. Seejärel viidi läbi CV mõõtmised potentsiaalide vahemikus 0,070 V kuni 1,000 V laotuskiirusel 20 mV s⁻¹.



Joonis 10. a) Välja lõigatud elektroodialus ja b) elektroodi katmise seade.

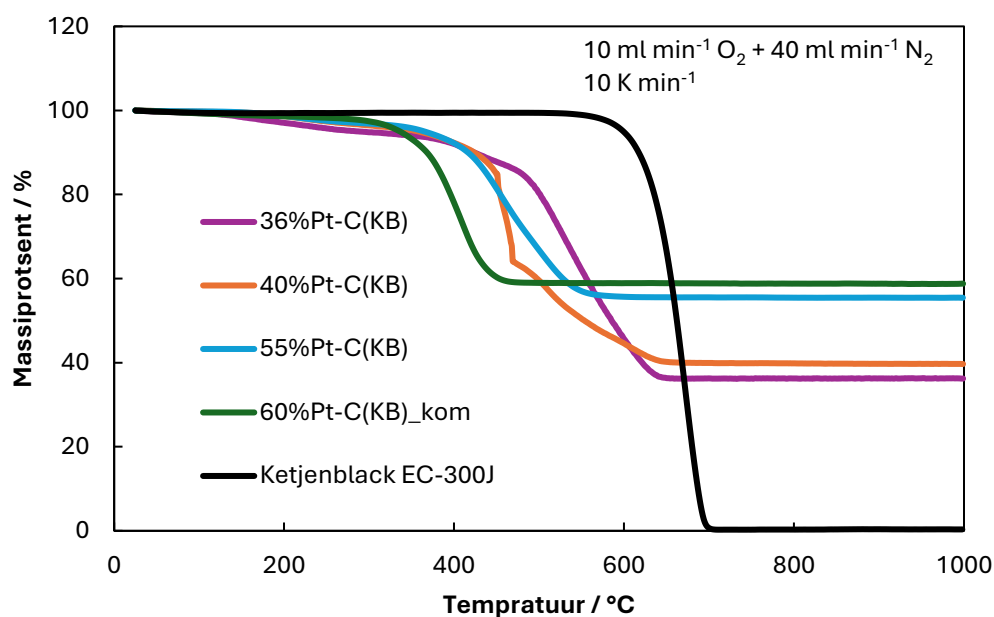
3. Tulemused ja arutelu

3.1. Füüsikaline karakterseerimine

3.1.1. Termogravimeetiline analüüs

TGA mõõtmised tehti selleks, et määrata plaatina sisaldus katalüsaatorites ja hinnata termilist stabiilsust. Katalüsaatorite TGA tulemus on kajastatud joonisel 11 ja tabelis 6.

Temperatuuri tõstmisel alates umbes 400 °C toimub proovi massi järsk vähenemine (joonis 11). See on põhjustatud katalüsaatoris oleva süsiniku oksüdeerumisest. Temperatuuril 650 °C on süsinik täielikult oksüdeerunud ning termogravimeetri kaal saavutanud konstantse väärtuse. Alles jäänud mass peegeldab Pt massi katalüsaatoris. Sünteesieeskirja järgi oleks pidanud Pt sisaldus katalüsaatorites 36%Pt-C(KB) ja 40%Pt-C(KB) olema 45 wt%. Väiksem Pt sisaldus võib olla tingitud kadudest sünteesi käigus. Näiteks reaktsioon ei kulgenud lõpuni, osa Pt nanoosakesi läks kaotsi pesemisetapis või kõik Pt nanoosakesed ei sadenenud süsinikule.



Joonis 11. Katalüsaatorite termogravimeetrilise analüüsi tulemused.

Enne temperatuuri 400 °C võib täheldada ligikaudu 3,5 wt% võrra massi vähenemine. See võib olla tingitud vee ja etüleenglükooli aurumisest, mis oli sünteesist katalüsaatorisse jäänud. See võib osaliselt seletada, miks sünteesi saagis tuli veidi üle saja protsendi. Samas võib see olla seotud ka amorfse süsiniku oksüdeerumisest madalamal temperatuuril.

Jooniselt 11 on näha, et katalüsaatormaterjalide mass hakkab madalamal temperatuuril vähenema kui puhta alusmaterjali Ketjenblack EC-300J mass. Sellest saab järeldada, et katalüsaatormaterjalides katalüüsib Pt süsiniku oksüdeerumist ja alandab sellega reaktsiooni käivitumise temperatuuri [27]. Alusmaterjali massijääk oli 0 wt%.

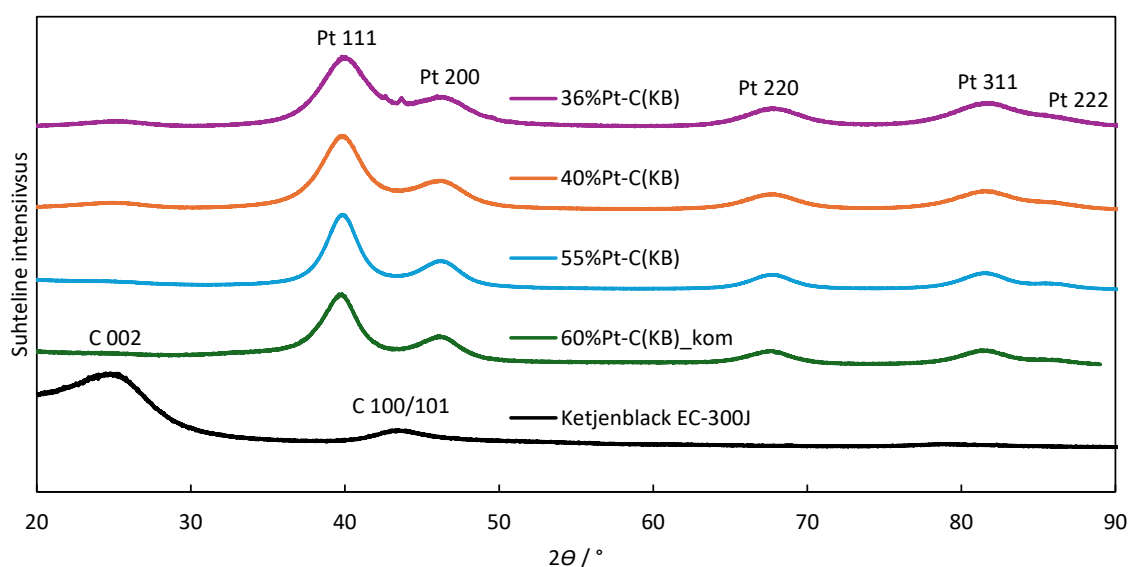
Tabel 6. Uuritud katalüsaatorite plaatina massiprotsendiline sisaldus, võreparameeter, a , ja kristalliidi suurus, d , ning sfäärilise Pt nanoosakese diameeter, d_s , tagasiarvutatuna plaatina elektrokeemilisest aktiivsest pindalast.

Materjal	Pt sisaldus / wt%	a / Å	d / nm	d_s (nm)
36%PtC(KB)	36,2	3,920±0,030	1,7	3,8
40%Pt-C(KB)	39,7	3,918±0,013	1,9	5,6
55%PtC(KB)	55,4	3,918±0,012	2,4	11
60%Pt-C(KB) kom	58,8	3,906±0,007	1,9	5,1

3.1.2. Röntgendifraktsioonanalüüs

Sünteesitud katalüsaatorite faasilise koostise ja kristalliidi suuruse määramiseks teostati XRD mõõtmised. Uuritavate katalüsaatorite ja süsiniku Ketjenblack EC-300J difraktogrammide on esitatud joonisel 12.

Difraktogrammilt on näha Pt reflekse: Pt 111, Pt 200, Pt 220, Pt 311 ja Pt 222 [45]. Seda silmas pidades saab väita, et Pt sadestamine oli edukas. 25° juures olev maksimum vastab C 002 tasandile ning 43° juures olev maksimum C 100 ja C101 tasanditele. Kuna need maksimumid on väga laiad, siis tähendab, et süsinik on amorfne. Pt võreparameetrid on 3,918 Å ja 3,920 Å (tabel 6), mis on lähedane kirjanduses tooduga (3,912±0,004 Å) [45]. Modelleerimisest leiti, et sünteesitud materjali 36%Pt-C(KB) Pt kristalliidi suurus on 1,7 nm ning materjali 40%Pt-C(KB) Pt kristalliidi suurus on 1,9 nm, mis on lähedased kommertsiaalse katalüsaatori Pt kristalliidi suurusele. See viitab, et sünteesitud katalüsaator võib olla ORR aktiivsus kõrge, sest üldjuhul korreleerub väiksem Pt kristalliidi suurus väiksema Pt osakese suuruse ja suurema ECSA-ga.



Joonis 12. Uuritud katalüsaatorite ja alusmaterjali difraktogrammide, mis on normeeritud uuritud materjali kõige intensiivsema refleksi suhtes. Eri materjalide kõverad on üksteise suhtes nihutatud.

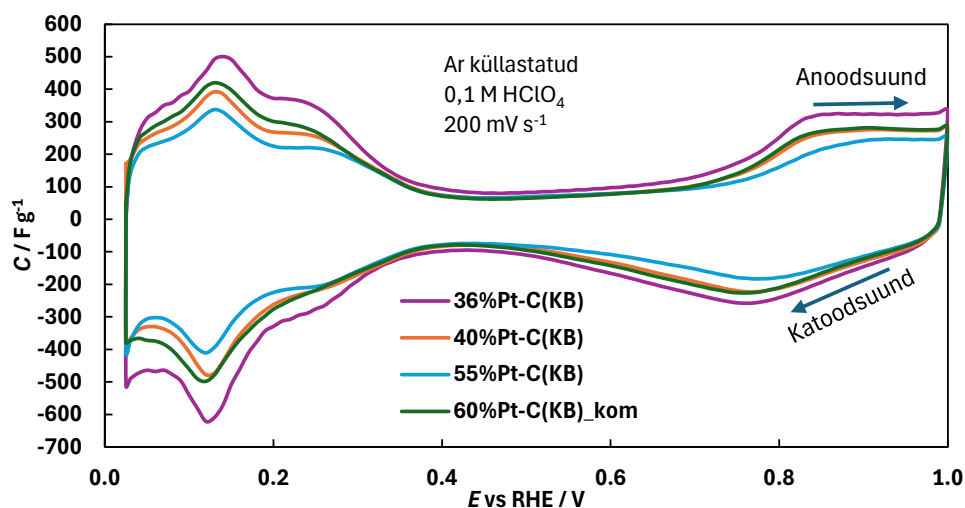
3.2. Elektrokeemilised mõõtmised

3.2.1. Pöörleva ketaselektroodi tulemused

Sünteesitud katalüsaatorite ECSA määramiseks teostati CV mõõtmised Ar küllastatud 0,1 M HClO₄ lahuses. Katalüsaatorite gravimeetrilise mahtuvuse sõltuvust potentsiaalst on näha jooniselt 13. Gravimeetriline mahtuvus, C_m (F g⁻¹), arvutatakse mõõdetud voolust, I (A):

$$C_m = \frac{I}{vm}, \quad (14)$$

kus m on katalüsaatori mass (g). Graafikul väljendub selgelt vesiniku ads/des ala ($E < 0.40$ V) ning hapniku ads/des ala ($E > 0.55$ V). Nende kahe ala vahele jääb EKK ala. Katalüsaatorite EKK alas langevad mahtuvused kokku. See pole üllatav, sest EKK alas määrab mahtuvuse peamiselt süsinikalusmaterjal, mis nii kommertsiaalse kui ka sünteesitud katalüsaatorite korral on sama. Mõningal määral on EKK alas mahtuvus kõrgem katalüsaatoril 36%Pt-C(KB), milles on süsiniku sisaldus suurim. Kommertsiaalsel katalüsaatoril on vesiniku ads/des alas mahtuvus suurem, kui materjalil 40%Pt-C(KB). See on tingitud sellest, et kommertsiaalsel katalüsaatoril on Pt osakaal suurem ja tõenäoliselt on ka ECSA suurem. Teise sünteesi 36%Pt-C(KB) mahtuvus on vesiniku ads/des alas nendest katalüsaatoritest kõige suurem, sest selle katalüsaatori ECSA on eeldatavasti suurim. See tuleneb tõenäoliselt sünteesieeskirjas tehtud muudatusest, kuna reaktsioonisegu aeglasemal kuumutamisel tekkis rohkem kristallitsentreid. See tähendab, et kristallid ei kasvanud nii palju ning kristalliitide suurused ja ka plaatina nanoosakeste suurused tulid väiksemad.



Joonis 13. Gravimeetrilise mahtuvuse sõltuvus elektroodi potentsiaalst uuritud katalüsaatorite korral.

Arvutatud ECSA väärtused on toodud tabelis 7. Kommertsiaalse katalüsaatormaterjali korral oli ECSA 55 m² g⁻¹, esimese sünteesitud materjali 40%Pt-C(KB) korral 50 m² g⁻¹ ning teise sünteesitud materjali 36%Pt-C(KB) korral 73 m² g⁻¹. Sünteesitud materjali 55%Pt-C(KB)

ECSA oli kõige madalam väärtusel $26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Saadud ECSA tulemused on korrelatsioonis XRD-s leitud kristalliitide suurustega (Tabel 6). Leitud ECSA-de kaudu arvutati ka sfääriliste Pt nanoosakeste suurused. Need on toodud tabelis 6. Nanoosakeste läbimõõdud on suurem kui XRD-ga leitud kristalliitide suurused, mis tähendab, et üks nanoosake sisaldab mitut kristalliiti.

Tabel 7. Katalüsaatorite elektrokeemiliselt aktiivne pindala (ECSA) ja hapniku redutseerumise parameetrid 0,1 M HClO₄ lahuses.

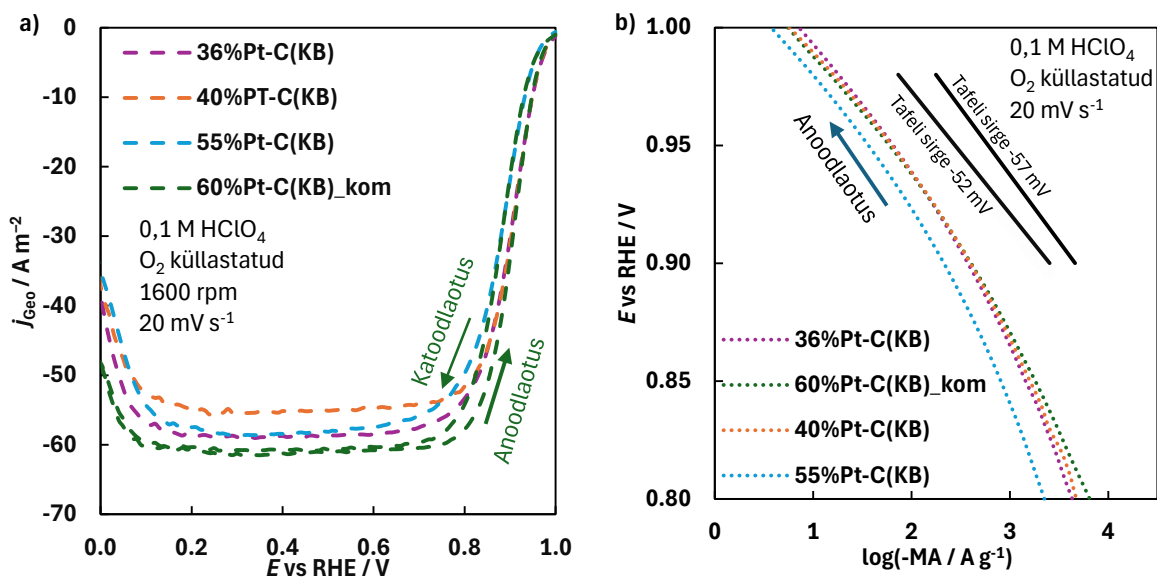
Materjal	ECSA / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	@ 0,9 V vs RHE			Tafeli tõus / mV	Pt pindkontsentratsioon / $\mu\text{g cm}^{-2}$
		$j_d / \text{A m}^{-2}$	MA / A g^{-1}	SA / A m^{-2}		
36%Pt-C(KB)	73,0±2,7	-58,7±0,6	-373±155	-5,0±1,9	-59±6	18
40%Pt-C(KB)	50,1±2,5	-55,1±3,0	-397±34	-8,0±0,9	-54±1	18
55%Pt-C(KB)	26,4±2,1	-57,5±1,3	-212±11	-8,0±0,2	-57±1	16,5
60%Pt-C(KB) kom	54,8±2,2	-61,0±0,4	-402±31	-7,4±0,8	-53±3	18

j_d – difusioonivoolu tihedus MA – aktiivsus Pt massi kohta SA – Pt aktiivsus Pt pindala kohta

Tafeli tõus on leitud potentsiaalide vahemikus 0,91 – 1,00 V vs RHE.

RHE – pöördv vesinikelektrood

RDE mõõtmised ORR kohta sooritati 0,1 M HClO₄ elektrolüüdis, mis oli küllastatud hapnikuga. Katalüsaatorite voolutiheduste sõltuvused potentsiaalilt on välja toodud joonisel 14a. Jooniselt on selgelt eristatavad ORR aeglase laenguülekande ala, segakineetika ala ja massiülekande ala. Massiülekande ala on elektroodi potentsiaalide vahemikus 0,10 V kuni 0,80 V, segakineetika ala sealt edasi kuni 0,95 V ja laenguülekande ala sealt veel edasi kuni 1,00 V. Difusioonikineetika alas saavutas kommertsiaalne katalüsaator suurima voolutiheduse, $|j_{\text{Geo}}|$, mis võib olla tingitud sünteesitud katalüsaatorite 40%Pt-C(KB), 36%Pt-C(KB) ja 55%Pt-C(KB) ebaühtlasemast katmisest elektroodile võrreldes optimeeritud kommertsiaalse katalüsaatoriga. Katalüsaatori kihiga kaetud klaassüsinikelektroodi pind on näha joonisel 8. Segakineetika alas on näha, et potentsiaali anoodlaotuse puhul püsib voolutihedus $|j_{\text{Geo}}|$ konstantsel potentsiaalil suurem kui katoodlaotuse puhul. See tuleneb sellest, et pärast anoodlaotuse mõõtmist ja enne katoodlaotuse algust on Pt osakeste pinnale adsorbeerunud hapnik ning oksüdeeritud Pt pinnal on ORR aeglasem [46]. Kuna segakineetika ja laenguülekande alas langevad kommertsiaalse katalüsaatori ja sünteesitud katalüsaatorite 40%Pt-C(KB) ja 36%Pt-C(KB) voolutihedused kokku, siis võib järeldada, et ORR suhtes on need katalüsaatorid mõõtemääramatust arvestades sama aktiivsed. Sünteesitud katalüsaatorit 55%Pt-C(KB) voolutihedus $|j_{\text{Geo}}|$ on teistest katalüsaatoritest nendes alades madalam, millest võib järeldada, et see katalüsaator on vähem aktiivne ORR suhtes.



Joonis 14. Sünteesitud ja kommertsiaalse katalüsaatorite a) voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalst ja b) Tafeli sõltuvused.

Katalüsaatoritele arvutati nende MA ja SA väärtused. MA ($\text{A g}_{\text{Pt}}^{-2}$) jaoks jagati voolutihedus Pt pindkontsentratsiooniga ning SA ($\text{A m}_{\text{Pt}}^{-2}$) jaoks jagati vool ECSA-ga. Kuna RDE ORR mõõtmistel hakkab voolu kiirelt piirama hapniku difusioon, siis arvutati laenguülekanne kineetika uurimiseks RDE andmetest kineetilised voolud. Siinkohal ei kasutatud arvutustes difusioonivoolude leidmiseks Levichi võrrandit vaid võeti arvutustes arvesse mõõtmiste käigus leitud katselisi difusioonivoolusid. Seda seetõttu, et Levichi valem eeldab ideaalselt siledat pinda. Elektroodide katmisel jäid katalüsaatori kihid ebaühtlased ja mõjutavad sellega difusioonivoolu, mida on ka näha joonisel 14a. Selleks, et mõõtmistulemused oleksid võimalikult usaldusväärsed, on vaja katalüsaatori ORR karakteriseerimisel saavutada difusioonilimeeritud voolutugevusele võimalikult lähedane väärtus [31]. Seda saab saavutada optimeerides sünteesitud katalüsaatorite suspensiooni valmistamise ja elektroodidele katmise eeskirja.

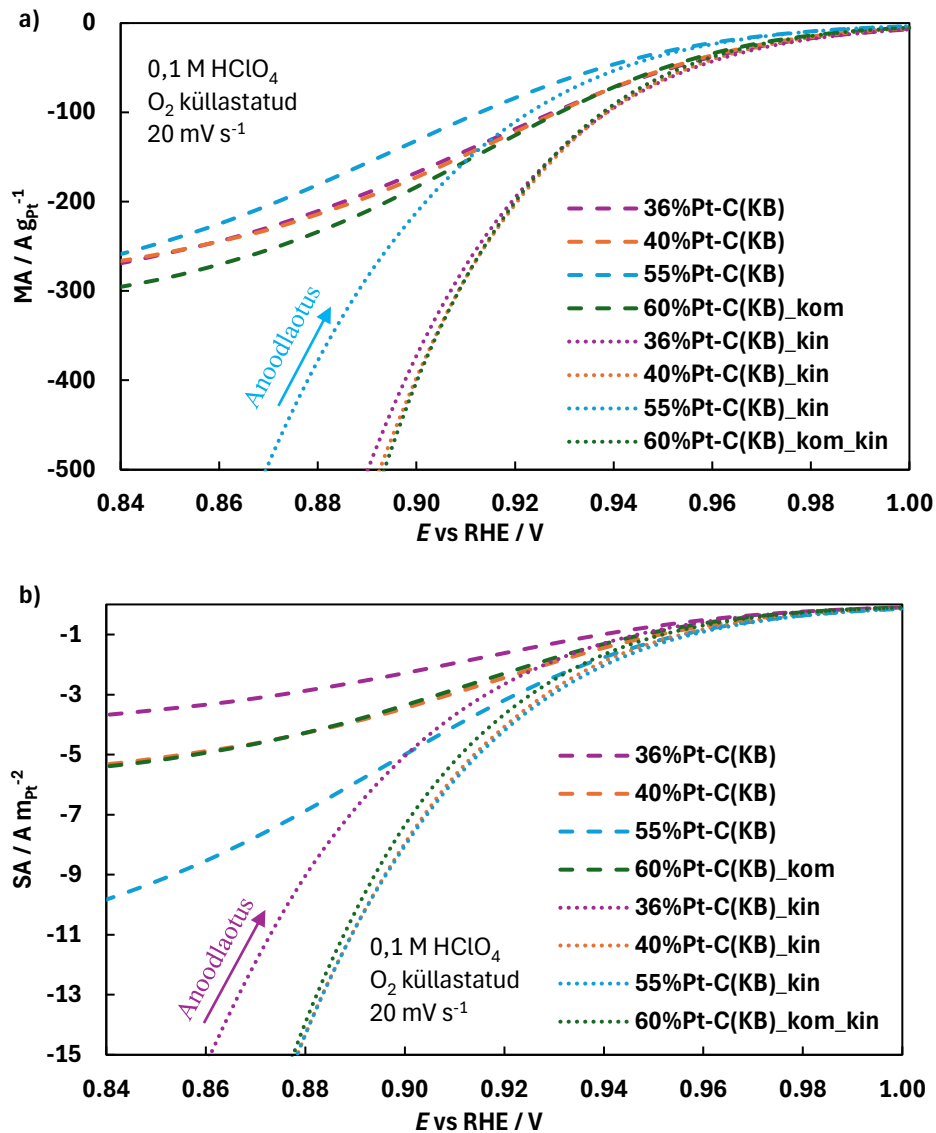
Uuritud katalüsaatorite mõõdetud voolust ja leitud kineetilisest voolust (kin) arvutatud ORR-i MA ja SA on toodud joonisel 15. Jooniselt on näha, et potentsiaalil 0,85 V hakkavad nii mõõdetud vooludest leitud MA kui ka SA lähenema platoole. See on tingitud sellest, et hapnik ei pääse enam piisavalt kiiresti elektroodini ja selle pindkontsentratsioon läheneb nullile ehk massiülekanne roll muutub üha olulisemaks. Koutecký -Levichi valemist arvutatud kineetiliste voolude puhul on massiülekanne arvesse võetud ning platoonid ei teki. Jooniselt on ka näha, et kineetilisest voolust arvutatud nii |MA| kui ka |SA| saavutavad oluliselt suuremaid voolutugevusi kõrgematel potentsiaalidel. Katalüsaatorite kineetilisest vooludest leitud MA ja SA väärtused potentsiaalil 0,90 V on välja toodud tabelis 7. Kommertsiaalse katalüsaatori ja

sünteesitud katalüsaatorite 40%Pt-C(KB) ja 36%Pt-C(KB) MA väärtused on määramatuse piires samad. |SA| on sünteesitud katalüsaatoril 40%Pt-C(KB) suurem kui kommertsiaalsel katalüsaatoril. On näha tendentsi, et kokkuvõttes on sünteesitud katalüsaatori 40%Pt-C(KB) ja 55%Pt-C(KB) sisemine aktiivsus (ingl *intrinsic activity*) veidi suurem. Katalüsaatori 36%Pt-C(KB) suurest ECSA-st tulenevalt on selle |SA| siiski madalam kui kommertsiaalsel ja katalüsaatoril 40%Pt-C(KB). Samas katalüsaatori 36%Pt-C(KB) korral saavutatakse sama MA väiksema Pt sisalduse korral.

Tulemused on esitatud ka Tafeli sõltuvustena joonisel 14b. Tafeli tõus näitab, mitu mV peab potentsiaal vähenema, et voolutihedus tõuseks ühe suurusjärgu võrra. Mida lähemal on tõus nullile, seda aktiivsem on materjal. Kõigi katalüsaatorite Tafeli tõusud on üksteisele piisavalt sarnased (Tabel 7), et võib järeldada, et nende ORR reaktsioonimehhanismid on samad. Tafeli tõus 60 mV (väikeste voolutiheduste alas) viitab, et limiteerivaks staadiumiks on hapniku protoneerumine koos esimese elektroni ülekandega. See tähendab, et Pt pinnale adsorbeerunud O₂ molekul võtab vastu prootoni ja elektroni ning moodustab Pt pinnale adsorbeerunud ühendi Pt-O₂H. [47] Katalüsaatori 55%Pt-C(KB) sõltuvus on võrreldes teiste katalüsaatoritega lisaks nihkunud graafiku vasaku serva poole. See tähendab, et see materjal saavutab teiste materjalidega samu voolutugevusi madalamtel potentsiaalidel ehk on vähem aktiivne ORR suhtes.

Tulemustest selgub, et katalüsaator 40%Pt-C(KB) on kommertsiaalsele katalüsaatorile oma aktiivsuse (MA) poolest kõige lähedasem. Sünteesi eeskirja sisse tehtud muudatus täitis eesmärgi ja teise sünteesitud materjali 36%Pt-C(KB) ECSA oli suurem. Massiaktiivsuse järgi on katalüsaator 36%Pt-C(KB) ka peaaegu sama aktiivne nagu kommertsiaalne. Samas aga ECSA suurenemisega kaasnes SA vähenemine, sest massiaktiivsus jagati läbi kõrgema ECSA-ga võrreldes kommertsiaalse katalüsaatoriga. See viitab sellele, et ECSA suurenemine ei tähenda alati paremat katalüsaatorit. Samuti on ka varasemalt kirjanduses täheldatud, et Pt nanoosakeste mõõtmete vähenemisel SA väheneb, aga samas MA suureneb [48].

Katalüsaatori 55%Pt-C(KB) ORR aktiivsus jäi teiste materjalidega võrreldes palju väiksemaks. Seda võivad põhjustada suurem Pt kristallid ja nanoosake. Kuna Pt nanoosakesed olid suured, siis oli katalüsaatoris vähem vaba pinda, kus saaks reaktsioon toimuda. Kindlasti moodustusid sünteesi käigus – Pt nanoosakeste sadestamisel süsinikalusmaterjalile - aglomereerumise tõttu suuremad Pt osakesed, sest solvendi kokkuaurutamise meetod ei olnud optimaalne. Seda kinnitab ka katalüsaatori madal ECSA ja sellest tulenev kõrge SA.

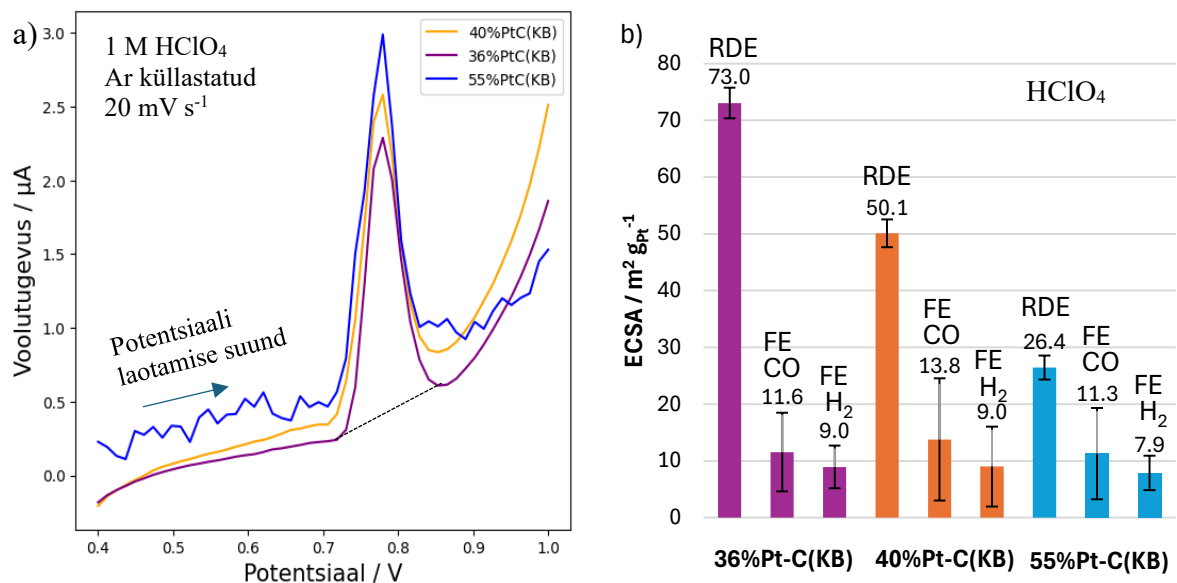


Joonis 15. Uuritud katalüsaatorite mõõdetud voolust ja Koutecký-Levichi valemist leitud kineetilisest voolust (kin) arvutatud hapniku redutseerimisreaktsiooni **a)** massiaktiivsuse (MA) ja **b)** eriaktiivsuse (SA) sõltuvus elektroodi potentsiaalilt.

3.2.2. Ujuvelektroodi tulemused

FE jaoks valmistatud elektroodidel olevate katalüsaatorite ECSA 1,0 M HClO₄ lahuses määrati nii vesiniku ads/des kui ka CO oksüdeerumise järgi. CO kaudu leiti ECSA CV mõõtmistega pärast süsteemi CO-ga küllastamist. CO adsorbeerub katalüsaatori kogu Pt vaba pinna peale. Joonisel 16a on näha mõõdetud CV-d, mille puhul CO oksüdeeriti Pt pinnalt anoodlaotuse käigus. Selgelt on näha CO oksüdeerumise ala (potentsiaalide vahemik 0,72 V kuni 0,85 V). Jagades voolutugevused läbi laotukiirusega, saadi teada mahtuvus ning seda integreerides eelmainitud potentsiaalide vahemikus, sai teada CO oksüdeerimiseks kulunud laenguhulga. Selle kaudu arvutati ECSA. Lisaks leiti ECSA-d ka vesiniku ads/des alast kasutades sama

läheneb nagu RDE puhul. Keskmiselt olid vesiniku ads/des järgi hinnatud ECSA-d 20-30% väiksemad kui CO oksüdeerimisest arvatud ECSA-d. See läheb ka kokku kirjanduses tooduga [42]. Leitud ECSA väärtused on toodud joonisel 16b. Iga materjali jaoks arvatud ECSA-d tulid RDE mõõtmistel kordades suuremad võrreldes FE leitudetega. Samuti on näha, et FE puhul nii vesiniku ads/des kui ka CO oksüdeerimise andmetest leitud ECSA-de standardhälbed on lähedal ECSA enda väärtustele. Need standardhälbed leiti elektroodide varieeruvuste kaudu iga katalüsaatori jaoks eraldi. See tähendab, et FE eksperimendi eeskirja on vaja optimeerida, et saavutada parem korratavus.

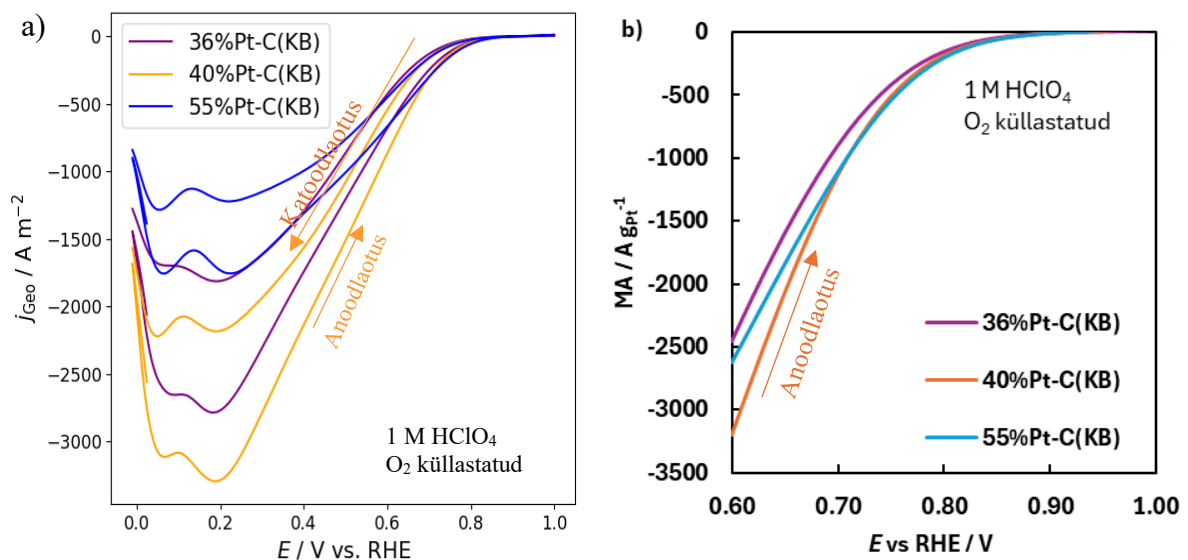


Joonis 16. a) Katalüsaatorite pinnalt CO oksüdeerimine (punktiriiga on tähistatud baasijoon).
b) Vesiniku absorptsiooni ja desorptsiooni alast (H₂) ja süsinikmonooksiidi oksüdeerimisest (CO) leitud katalüsaatorite elektrokeemiliselt aktiivsed pindalad (ECSA) pöörleva ketaselektroodi (RDE) ja ujuvelektroodi (FE) katsetes.

FE ORR mõõtmised viidi läbi 1,0 M HClO₄ elektrolüüdis, mis oli küllastatud hapnikuga. Katalüsaatorite voolutiheduste sõltuvused potentsiaalst on välja toodud joonisel 17a. Jooniselt tuleb välja ORR laenguülekanne ala ja segakineetika ala. Massitransport hakkab rolli mängima alates potentsiaalst 0,75 V ning mida vähem positiivseks potentsiaal muutub, seda suurem on massitranspordi mõju. Laenguülekanne ala jääb potentsiaalide vahemikku 0,75 V kuni 1,00 V. Potentsiaalide vahemikus 0,025 V kuni 0,500 V saavutas suurima voolutiheduse $|j_{\text{Geo}}|$ katalüsaator 40%Pt-C(KB). Katalüsaatori 55%Pt-C(KB) voolutihedus $|j_{\text{Geo}}|$ on selles alas palju väiksem kui teisel kahel katalüsaatoril. See võib lisaks väiksemast ORR aktiivsusest olla tingitud ka elektroodide ebaühtlasest katmisest. Katmise käigus võis osa katalüsaatormaterjalist läbi PCTE pooride kaotsi minna ja mitte katalüsaatori pinnale jääda. Sellele viitab ka väga varieeruvad üksikute elektroodide ECSA väärtused. Eeldades, et kogu katalüsaator jäi ikkagi

elektroodi pinnale arvutati elektroodide MA väärtused ja selle sõltuvus elektroodi potentsiaalst on toodud joonisel 17b. Jooniselt on näha, et PEMFC tööpingete vahemikus (0,60 V kuni 0,70 V) on katalüsaatori 55%Pt-C(KB) aktiivsus 36%Pt-C(KB) aktiivsusest kõrgem. Katalüsaatori 55%Pt-C(KB) aktiivsus $|MA|$ hakkab suurenema väiksematel ORR ülepingetel võrreldes teise kahe katalüsaatoriga, kuid selle aktiivsuse tõus on väiksem ning ristumised katalüsaatorite 40%Pt-C(KB) ja 36%Pt-C(KB) massiaktiivsuste kõveratega toimuvad vastavalt potentsiaalidel 0,72 V ja 0,58 V. Katalüsaatori 55%Pt-C(KB) ORR aktiivsuse vähenemine kõrgematel voolutugevustel $|j_{Geo}|$ viitab hapniku massitranspordi probleemidele. Selle põhjusteks võivad olla näiteks:

1. Pt nanoosakeste paiknemine väga väikestes süsiniku mikropoorides, mis on vähem ligipääsetavad;
2. suurest Pt sisaldusest tulenev mikropooride suudmete blokeerimine, mis takistab pooridesisest hapniku massitransporti;
3. aglomeerunud süsinikuosakeste sisemiste pooride halb ligipääsetavus, mis takistab hapniku massitransporti;
4. liiga suur Teflon AF kogus elektroodi tagumisel küljel, mis blokeerib elektroodi poore.

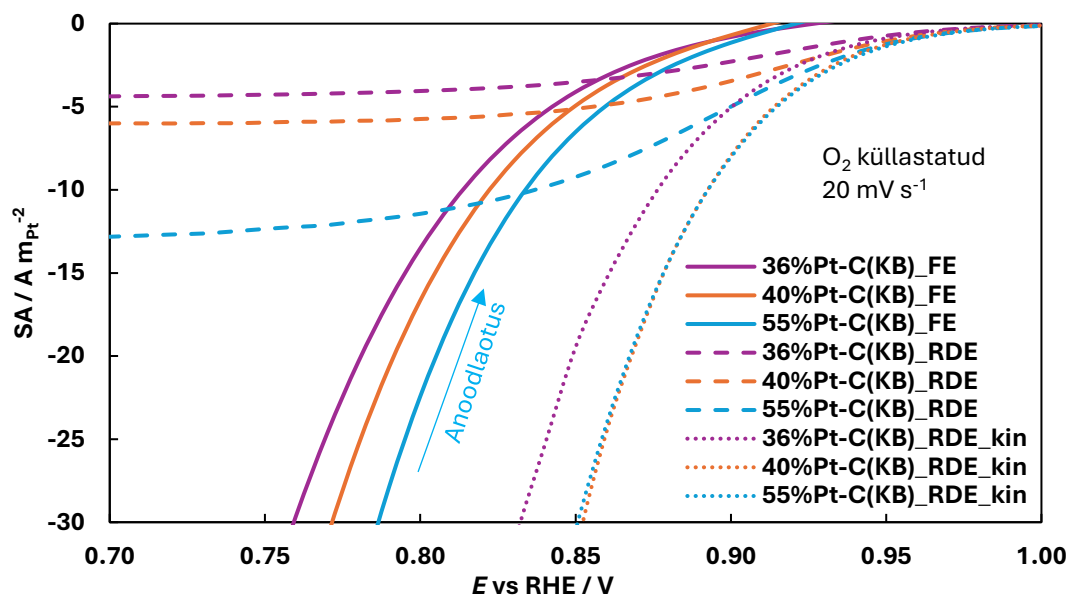


Joonis 17. Sünteesitud katalüsaatorite **a)** keskmistatud geometrilise voolutiheduse (j_{Geo}) ja **b)** keskmistatud massiaktiivsuse (MA) sõltuvus elektroodi potentsiaalst.

Kasutades keskmistatud CO oksüdeerumise järgi leitud ECSA-sid arvutati materjalide SA. FE ja RDE võrdlemiseks on joonisel 18 välja toodud FE ja RDE meetoditega mõõdetud vooludest arvatud SA ning RDE kineetiliste vooludest arvatud SA sõltuvus elektroodi potentsiaalst. Jooniselt on näha, et FE meetodiga mõõdetud SA on RDE-ga võrreldes

nihkunud kõrgematele ORR ülepingetele. See nihe ei saa olla tingitud oomilise pinge langusest, kuna mõõtmiste käigus on see juba maha arvestatud.

Kui arvesse võtta tekkinud elektroodi potentsiaali nihet, siis on näha, et RDE kineetiliste voolude mudel langeb üpris hästi kokku FE mõõdetud SA-ga. SA muutus potentsiaali kohta on mõlemal meetodil sarnane. Samuti on elektroodide tulemused omavahel kooskõlas ehk katalüsaatori 36%Pt-C(KB) |SA| on kõige väiksem ja materjali 55%Pt-C(KB) |SA| on kõige kõrgem. Küll aga on näha, et RDE kineetiliste voolude mudelis langevad katalüsaatorite 55%Pt-C(KB) ja 40%Pt-C(KB) SA-d kokku. Nagu on näha joonisel 14a, on katalüsaatori 40%Pt-C(KB) difusioonivool $|j_d|$ madalam kui teistel katalüsaatoritel. See tähendab, et voolud jõuavad kiiremini platoole ja sellest tulenevalt Koutecký-Levichi võrrandi järgi suureneb ka kineetiline vool $|j_{kin}|$ kiiremini. Selle tõttu võib katalüsaatori 40%Pt-C(KB) SA graafik nihkuda suuremate elektroodi potentsiaalide poole.



Joonis 18. Ujuvelektroodi, pöörelva ketaselektroodi ja pöörelva ketaselektroodi kineetiliste vooludest (kin) arvutatud eriaktiivsuste (SA) sõltuvused elektroodi potentsiaalid.

Erinevate meetodite kaudu leitud tulemuste trendide võrdlused on toodud tabelis 8. FE puhul pole tulemusi potentsiaalil 0,9 V välja toodud, sest nii suurel elektroodi potentsiaalil olid voolutihedused nii madalad, et adekvaatset võrdlust katalüsaatorite aktiivsuste vahel ei saa teha. Ainuke tulemus, mis FE ja RDE puhul kokku langeb, on SA, kus kõige kõrgem $|SA|$ on katalüsaatoril 55%Pt-C(KB) ja kõige madalam katalüsaatoril 36%Pt-C(KB). Nii $|j_{Geo}|$ kui ka $|MA|$ väärtuste korral on RDE puhul kõrgeim tulemus katalüsaatoril 40%Pt-C(KB) ja kõige madalam katalüsaatoril 55%Pt-C(KB). FE-ga mõõdetud $|j_{Geo}|$ ja $|MA|$ puhul on näha, et elektroodi potentsiaali vähenemisega väheneb katalüsaatori 55%Pt-C(KB) aktiivsus. Sama

trendi jätkates võiks tegelikult j_{Geo} ja MA tulemuste võrdlus ühel hetkel ühtida RDE tulemuste võrdlusega. Nii madalatel potentsiaalidel ei saa siiski adekvaatselt katalüsaatorite aktiivsust hinnata, sest teiste tegurite, nagu massiülekanne ja Teflon AF kogus elektroodil, mõju muutub liiga suureks.

Tabel 8. Eri meetoditel saadud hapniku redutseerimise reaktsiooni (ORR) aktiivsuse tulemuste võrdlus.

Parameeter	Meetod	Katalüsaatorite ORR aktiivsuse võrdlus
j_{Geo}	RDE kin 0,90 V	40%Pt-C(KB) > 36%Pt-C(KB) > 55%Pt-C(KB)
	FE 0,80 V	55%Pt-C(KB) > 40%Pt-C(KB) > 36%Pt-C(KB)
	FE 0,65 V	40%Pt-C(KB) > 55%Pt-C(KB) > 36%Pt-C(KB)
MA	RDE kin 0,90 V	40%Pt-C(KB) > 36%Pt-C(KB) > 55%Pt-C(KB)
	FE 0,80 V	55%Pt-C(KB) > 40%Pt-C(KB) > 36%Pt-C(KB)
	FE 0,65 V	40%Pt-C(KB) > 55%Pt-C(KB) > 36%Pt-C(KB)
SA	RDE kin 0,90 V	55%Pt-C(KB) ≥ 40%Pt-C(KB) > 36%Pt-C(KB)
	FE 0,80 V	55%Pt-C(KB) > 40%Pt-C(KB) > 36%Pt-C(KB)
	FE 0,65 V	55%Pt-C(KB) > 40%Pt-C(KB) > 36%Pt-C(KB)

j_{Geo} - voolutihedus

MA – massiaktiivsus

SA – eriaktiivsus

RDE – pöörlev ketaselektrood FE – ujuvelektrood

kin – RDE andmetest Koutecký-Levichi valemi järgi arvatud voolu kineetiline komponent

Kokkuvõte

Töö eesmärk oli sünteesida kommertsiaalsele süsiniktahmale Ketjenblack EC-300J platinapõhine ORR katalüsaator, millel on suurem ECSA võrreldes varasemalt tööruhmas sünteesitud katalüsaatoritega, ning nende füüsikaline ja elektrokeemiline karakteriseerimine. Saadud tulemusi võrreldi kommertsiaalse 60 wt% Pt sisaldava katalüsaatoriga ja tööruhmas varem sama meetodiga sünteesitud 55 wt% Pt sisaldusega katalüsaatoriga.

Sünteesiti kaks katalüsaatorit. Pt nanoosakeste sadestamine kommertsiaalsele süsinikule oli edukas ning sünteesi saagised olid ligi 100 wt%. TGA tulemused näitasid, et sünteesitud katalüsaatori 40%Pt-C(KB) Pt sisaldus on 40 wt% ja katalüsaatori 36%Pt-C(KB) Pt sisaldus on 36 wt%, mis olid mõnevõrra väiksemad nominaalsest väärtusest (45 wt%). XRD näitas, et sünteesitud katalüsaatorid 40%Pt-C(KB) ja 36%Pt-C(KB) sisaldavad Pt ja süsinikku ning Pt kristalliidi suurus on 1,7 nm.

RDE elektrokeemilistest mõõtmistest saadi teada, et 40%Pt-C(KB) ja 36%Pt-C(KB) katalüsaatorite ECSA-d tulenevalt reaktsiooniseгу kuumutamise tingimustest on erinevad, vastavalt $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ja $73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ning ORR parameetrid on vastavalt MA 400 A g^{-1} ja 370 A g^{-1} ning SA $8,0 \text{ A m}^{-2}$ ja $5,0 \text{ A m}^{-2}$. Kommertsiaalse 60 wt% Pt sisaldava katalüsaatori ECSA on katalüsaatori 40%Pt-C(KB) ECSA-st suurem, kuid selle SA on samas väiksem. MA on katalüsaatoritel mõõtemääramatuse piires sama. 36%Pt-C(KB) katalüsaatori ECSA on märgatavalt suurem, aga selle eest on selle katalüsaatori SA oma jagu väiksem. Katalüsaatori 36%Pt-C(KB) MA on lähedal kommertsiaalse katalüsaatori MA-le. Katalüsaatori 55%Pt-C(KB) ECSA ($26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ja MA (210 A g^{-1}) on kõige väiksemad, samas kui SA on väikese ECSA tõttu $8,0 \text{ A m}^{-2}$. Edaspidi on vaja veel optimeerida 45 wt% Pt sisaldusega katalüsaatori sünteesimise eeskirja, et saaks säilitada katalüsaatori 40%Pt-C(KB) kõrge SA, aga samas saavutada katalüsaatori 36%Pt-C(KB) ECSA.

Katalüsaatoreid mõõdeti ka FE meetodiga. Võrreldes RDE meetodiga olid tulemused palju varieeruvamad ja näitasid katalüsaatoreid potentsiaalil 0,90 V väiksema ORR aktiivsusega kui RDE meetod. Samas olid nii FE kui ka RDE meetoditega katalüsaatorite ORRi aktiivustrendid samad. FE andis usaldusväärseid mõõtetulemusi palju kõrgematel voolutihedustel kui RDE.

Kokkuvõttes on FE meetodiga mõõtmisel väga palju potentsiaali saada täpsemaid tulemusi katalüsaatorite ORR aktiivsuste kohta nendel potentsiaalidel, millel töötab PEMFC. Teisest küljest, kuna FE on väga tundlik meetod ja kuna elektrodidele kantava katalüsaatori kogus on palju väiksem kui RDE meetodis, siis võivad nii suspensioonide valmistamisel kui ka elektrodide katmise täpsus ja puhtus oluliselt rohkem mõjutada mõõdetud tulemusi.

Kasutatud kirjandus

- [1] O.Z. Sharaf, M.F. Orhan, An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 32 (2014) 810–853. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.012>.
- [2] N.A.A. Qasem, G.A.Q. Abdulrahman, A Recent Comprehensive Review of Fuel Cells: History, Types, and Applications, *Int. J. Energ. Res.* 2024 (2024) 7271748. <https://doi.org/10.1155/2024/7271748>.
- [3] Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S.C. Cho, X.C. Adroher, A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Appl. Energ.* 88 (2011) 981–1007. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.030>.
- [4] P.C.K. Vesborg, T.F. Jaramillo, Addressing the terawatt challenge: scalability in the supply of chemical elements for renewable energy, *RSC Adv.* 2 (2012) 7933–7947. <https://doi.org/10.1039/C2RA20839C>.
- [5] I. Staffell, D. Scamman, A. Velazquez Abad, P. Balcombe, P.E. Dodds, P. Ekins, N. Shah, K.R. Ward, The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 463–491. <https://doi.org/10.1039/C8EE01157E>.
- [6] T. Lazaridis, B.M. Stühmeier, H.A. Gasteiger, H.A. El-Sayed, Capabilities and limitations of rotating disk electrodes versus membrane electrode assemblies in the investigation of electrocatalysts, *Nat. Catal.* 5 (2022) 363–373. <https://doi.org/10.1038/s41929-022-00776-5>.
- [7] K.-A. Kasuk, J. Nerut, V. Grozovski, E. Lust, A. Kucernak, Design and Impact: Navigating the Electrochemical Characterization Methods for Supported Catalysts, *ACS Catal.* 14 (2024) 11949–11966. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c03271>.
- [8] S. Mo, L. Du, Z. Huang, J. Chen, Y. Zhou, P. Wu, L. Meng, N. Wang, L. Xing, M. Zhao, Y. Yang, J. Tang, Y. Zou, S. Ye, Recent Advances on PEM Fuel Cells: From Key Materials to Membrane Electrode Assembly, *Electrochem. Energy Rev.* 6 (2023) 28. <https://doi.org/10.1007/s41918-023-00190-w>.
- [9] IEA, *Global Energy Review 2025*, (2025). <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2025>.
- [10] K. Jiao, B. Wang, Q. Du, Y. Wang, G. Zhang, Z. Yang, H. Deng, X. Xie, Chapter 1 - Introduction, in: K. Jiao, B. Wang, Q. Du, Y. Wang, G. Zhang, Z. Yang, H. Deng, X. Xie (Eds.), *Water and Thermal Management of Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, Elsevier, 2021: pp. 1–23. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91116-0.00001-8>.
- [11] K. Durkin, A. Khanafer, P. Liseau, A. Stjernström-Eriksson, A. Svahn, L. Tobiasson, T.S. Andrade, J. Ehnberg, Hydrogen-Powered Vehicles: Comparing the Powertrain Efficiency and Sustainability of Fuel Cell versus Internal Combustion Engine Cars, *Energies* 17 (2024) 1085. <https://doi.org/10.3390/en17051085>.
- [12] Y. Mugikura, K. Asano, Performance of several types of fuel cells and factor analysis of performance, *Electr. Eng. Jpn.* 138 (2002) 24–33. <https://doi.org/10.1002/eej.1107>.

- [13] O. Faye, J. Szpunar, U. Eduok, A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energ.* 47 (2022) 13771–13802. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.112>.
- [14] H. Liu, Gao, Lingfeng, Cheng, Feng, Chen, Chen, S. and Hua, Lifetime evaluation and material failure analysis of a PEMFC prepared using commercial materials, *Int. J. Green Energy* 22 (2025) 22–34. <https://doi.org/10.1080/15435075.2024.2401961>.
- [15] P. Atkins, J.D. Paula, J. Keeler, *Atkins' Physical Chemistry*, 12th ed., Oxford University Press, 2022. <https://doi.org/10.1093/hesc/9780198847816.001.0001>.
- [16] M.R. Gerhardt, L.M. Pant, J.C. Bui, A.R. Crothers, V.M. Ehlinger, J.C. Fornaciari, J. Liu, A.Z. Weber, Method—Practices and Pitfalls in Voltage Breakdown Analysis of Electrochemical Energy-Conversion Systems, *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021) 074503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf061>.
- [17] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3594–3657. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>.
- [18] S. Sui, X. Wang, X. Zhou, Y. Su, S. Riffat, C. Liu, A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 1808–1825. <https://doi.org/10.1039/C6TA08580F>.
- [19] J. Fan, M. Chen, Z. Zhao, Z. Zhang, S. Ye, S. Xu, H. Wang, H. Li, Bridging the gap between highly active oxygen reduction reaction catalysts and effective catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells, *Nat. Energy* 6 (2021) 475–486. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00824-7>.
- [20] 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>.
- [21] T.A.M. Suter, K. Smith, J. Hack, L. Rasha, Z. Rana, G.M.A. Angel, P.R. Shearing, T.S. Miller, D.J.L. Brett, Engineering Catalyst Layers for Next-Generation Polymer Electrolyte Fuel Cells: A Review of Design, Materials, and Methods, *Adv. Energy Mater.* 11 (2021) 2101025. <https://doi.org/10.1002/aenm.202101025>.
- [22] R. Huang, Y.-H. Wen, Z.-Z. Zhu, S.-G. Sun, Structure and stability of platinum nanocrystals: from low-index to high-index facets, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 11578–11584. <https://doi.org/10.1039/C1JM10125K>.
- [23] Y.R. Herrero, K.L. Camas, A. Ullah, Chapter 4 - Characterization of biobased materials, in: S. Ahmed, Annu (Eds.), *Advanced Applications of Biobased Materials*, Elsevier, 2023: pp. 111–143. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91677-6.00005-2>.

- [24] H. Ramezanipour Penchah, F. Maleki, Chapter 6 - Polymeric adsorbents for gas adsorption, in: A. Ghaemi, R. Norouzbeigi, H. Masoumi (Eds.), *Polymeric Adsorbents*, Elsevier, 2024: pp. 205–258. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99746-1.00005-7>.
- [25] A. Nanakoudis, EDX Analysis with SEM: How Does it Work?, *Advancing Materials* (2019). <https://www.thermofisher.com/blog/materials/edx-analysis-with-sem-how-does-it-work/> (accessed May 26, 2025).
- [26] S. Ebnesajjad, 4 - Surface and Material Characterization Techniques, in: S. Ebnesajjad (Ed.), *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*, William Andrew Publishing, Oxford, 2011: pp. 31–48. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4461-3.10004-5>.
- [27] O.A. Baturina, S.R. Aubuchon, K.J. Wynne, Thermal Stability in Air of Pt/C Catalysts and PEM Fuel Cell Catalyst Layers, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1498–1504. <https://doi.org/10.1021/cm052660e>.
- [28] F. Siti, R. Ragadhita, D.F.A. Husaeni, A.B.D. Nandiyanto, How to Calculate Crystallite Size from X-Ray Diffraction (XRD) using Scherrer Method, *ASEAN Journal of Science and Engineering* 2 (2022) 65–76.
- [29] The International Centre for Diffraction Data, (2025). <https://www.icdd.com/> (accessed May 19, 2025).
- [30] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, Incorporated, New York, 1993.
- [31] K. Shinozaki, J.W. Zack, R.M. Richards, B.S. Pivovar, S.S. Kocha, Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique: I. Impact of Impurities, Measurement Protocols and Applied Corrections, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1144. <https://doi.org/10.1149/2.1071509jes>.
- [32] K. Shinozaki, J.W. Zack, S. Pylypenko, B.S. Pivovar, S.S. Kocha, Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique II. Influence of Ink Formulation, Catalyst Layer Uniformity and Thickness, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1384–F1396. <https://doi.org/10.1149/2.0551512jes>.
- [33] N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Sulfuric Acid Solution: Rotating Ring-Pt(hkl) Disk Studies, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3411–3415. <https://doi.org/10.1021/j100011a001>.
- [34] K. Vaarmets, J. Nerut, E. Härk, E. Lust, Electrochemical and physical characterisation of Pt-nanocluster activated molybdenum carbide derived carbon electrodes, *Electrochim. Acta* 104 (2013) 216–227. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.097>.
- [35] 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>.

- [36] A.J. Bard, L.R. Faulkner, H.S. White, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, NJ, 2022.
- [37] W. Lobjakas, Hapniku redutseerimise uurimine plaatina nanoosakestel, mis on sadestatud turbast sünteesitud süsinikkandjale, Bakalaureusetöö, Tartu Ülikool, 2021. <http://hdl.handle.net/10062/74831> (accessed May 2, 2024).
- [38] S. Trasatti, O.A. Petrii, Real Surface Area Measurements in Electrochemistry, *J. Electroanal. Chem.* 327 (1992) 353–376. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80162-W](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80162-W).
- [39] T. Binninger, E. Fabbri, R. Kötz, T.J. Schmidt, Determination of the Electrochemically Active Surface Area of Metal-Oxide Supported Platinum Catalyst, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2013) H121. <https://doi.org/10.1149/2.055403jes>.
- [40] S. Rudi, C. Cui, L. Gan, P. Strasser, Comparative Study of the Electrocatalytically Active Surface Areas (ECSAs) of Pt Alloy Nanoparticles Evaluated by Hupd and CO-stripping voltammetry, *Electrocatalysis* 5 (2014) 408–418. <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0205-2>.
- [41] CO Stripping with EC-MS: Advanced Catalyst Analysis, *Spectro Inlets* (2022). <https://spectroinlets.com/co-stripping/> (accessed May 2, 2025).
- [42] X. Lin, C.M. Zalitis, J. Sharman, A. Kucernak, Electrocatalyst Performance at the Gas/Electrolyte Interface under High-Mass-Transport Conditions: Optimization of the “Floating Electrode” Method, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 47467–47481. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c12718>.
- [43] C.M. Zalitis, D. Kramer, A.R. Kucernak, Electrocatalytic performance of fuel cell reactions at low catalyst loading and high mass transport, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 4329–4340. <https://doi.org/10.1039/c3cp44431g>.
- [44] M. Markiewicz, C. Zalitis, A. Kucernak, Performance measurements and modelling of the *ORR* on fuel cell electrocatalysts – the modified double trap model, *Electrochim. Acta* 179 (2015) 126–136. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.066>.
- [45] W.P. Davey, Precision Measurements of the Lattice Constants of Twelve Common Metals, *Phys. Rev.* 25 (1925) 753–761. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.25.753>.
- [46] T. Nagai, H. Murata, Y. Morimoto, Analysis of the Relation between Oxidation State and *ORR* Activity of Pt by Linear Sweep Voltammetry, *ECS Trans.* 33 (2010) 125. <https://doi.org/10.1149/1.3484509>.
- [47] 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).
- [48] K. Shinozaki, Y. Morimoto, B.S. Pivovar, S.S. Kocha, Re-examination of the Pt Particle Size Effect on the Oxygen Reduction Reaction for Ultrathin Uniform Pt/C Catalyst Layers without Influence from Nafion, *Electrochim. Acta* 213 (2016) 783–790. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.001>.

Tänuavaldused

Töö autor soovib tänada oma juhendajaid Karl-Ander Kasukit ja Jaak Nerutit. Samuti soovib autor tänada nõustamise ja laboratoorse abi eest Wiljar Lobjakat. Sünteesi läbiviimise juhendamise eest soovib autor tänada Annabel Raudseppa. XRD mõõtmiste eest tänab töö autor Jaan Aruvälja (TÜ ökoloogia ja maateaduste instituudi geoloogia osakond).

Töö valmimist on toetatud projektidest:

- TEM-TA81 “Uudsete taastuveneergetika seadmete arendamine ja energia salvestussüsteemi komplekteerimine ja testimine” (Sihtasutus Eesti Teadusagentuur)
- TK210U1 “Jätkusuutliku rohevesiniku ja energiastechnoloogia tippkeskus” (Haridus- ja Teadusministeerium).

Lisa. Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, **Kaspar Arukaevu**,

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

Ujuvelektroodi kasutamine platinapõhiste hapniku redutseerumise katalüsaatorite aktiivsuse määramiseks,

mille juhendajad on **Karl-Ander Kasuk** ja **Jaak Nerut**,

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.

Kaspar Arukaevu

29.05.2025