

TARTU ÜLIKOOL  
Loodus- ja täppisteaduste valdkond  
Keemia instituut  
Keemiahariduse õppetool

Anna-Mai Allikmäe

**Prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendi katalüsaatori  
süntees ja selle pindkontsentratsiooni optimeerimine elektroodidel**

Bakalaureusetöö (6 EAP)  
Füüsika, keemia ja materjaliteadus

Juhendaja: Jaak Nerut, PhD

Tartu 2022

## **Infoleht**

### **Prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendi katalüsaatori süntees ja selle pindkontsentratsiooni optimeerimine elektroodidel**

Käesoleva töö eesmärk oli sünteesida plaatina katalüsaator (60% Pt-C) ja optimeerida selle pindkontsentratsiooni elektroodidel. Sünteesitud katalüsaatori füüsikaliseks karakteriseerimiseks teostati termogravimeetiline, N<sub>2</sub> sorptsioon- ja röntgenstruktuuranalüüs. Elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks teostati H<sub>2</sub>/õhk prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendi (PEMFC) katsed. Mõõtmised näitasid, et sünteesiti kommertsiaalsele katalüsaatorile (60% Pt on HSA Ketjenblack) lähedaste omadustega ja peaaegu sama hea elektrokeemilise aktiivsusega materjal. Katalüsaatori pindkontsentratsiooni optimeerimiseks uuriti erinevate katalüsaatori pindkontsentratsioonidega MEA-de (anoodil vahemikus 0,05-0,50 mg cm<sup>-2</sup> ja katoodil vahemikus 0,40-1,00 mg cm<sup>-2</sup>) aktiivsust H<sub>2</sub>/õhk PEMFC katsetega. Leiti, et optimaalne katalüsaatori pindkontsentratsioon on katoodil 0,60 mg cm<sup>-2</sup> ja anoodil 0,05 mg cm<sup>-2</sup>.

**Märksõnad:** PEMFC, plaatina katalüsaatori süntees, anoodil ja katoodil katalüsaatori pindkontsentratsiooni optimeerimine

**CERCS:** P401 Elektrokeemia, T150 Materjalitehnoloogia, T140 Energeetika

### **Synthesis of proton exchange membrane fuel cell catalyst and optimization of its loading on the electrodes**

The aim of this study was to synthesize 60 wt% Pt/C catalyst and optimize its loading on the electrodes. The studied catalyst was characterized by thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and N<sub>2</sub> sorption analysis. For electrochemical characterization proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) measurements were performed. The results showed that the synthesized catalyst has similar characteristics and almost the same electrochemical activity as commercial platinum catalyst (60% Pt on HSA Ketjenblack). For optimizing catalyst loading the experiments with catalyst-coated membranes in H<sub>2</sub>/air PEMFC were performed. Loading was varied on anode between 0,05 and 0,50 mg cm<sup>-2</sup> and on cathode between 0,40 and 1,00 mg cm<sup>-2</sup>. Experiments showed that cathode catalyst loading can be reduced to 0,60 mg cm<sup>-2</sup> and anode catalyst loading can be reduced to 0,05 mg cm<sup>-2</sup>.

**Keywords:** PEMFC, synthesis of platinum catalyst, optimization of catalyst loading on anode and cathode

**CERCS:** P401 Electrochemistry, T150 Material technology, T140 Energy research

# Sisukord

Lühendid ja tähistused.....	5
Sissejuhatus .....	6
1. Kirjanduse ülevaade .....	7
1.1. Kütuseelemendid .....	7
1.2. Prootonvahetusmembraaniga kütuseelement .....	9
1.3. Katoodil ja anoodil kasutatavad katalüsaatorid .....	10
1.4. Katoodi ja anoodi katalüsaatori pindkontsentratsiooni optimeerimine .....	11
1.5. Elektrokeemilised uurimismeetodid .....	12
1.5.1. Kütuseelemendi polarisatsioonikõver ja ülepinge .....	12
1.5.2. Tsükliline voltamperomeetria .....	14
1.5.3. Plaatina elektrokeemiliselt aktiivse pindala arvutamine .....	15
1.6. Füüsikalised uurimismeetodid .....	16
1.6.1. Termogravimeetria.....	16
1.6.2. Röntgenstruktuuranalüüs .....	16
1.6.3. Lämmastiku sorptsioonanalüüs.....	17
1.6.4. Dünaamilise valguse hajumise meetod .....	17
2. Eksperimendi meetodika.....	18
2.1. Katalüsaatori süntees .....	18
2.2. Füüsikalised uurimismeetodid .....	19
2.2.1. Termogravimeetria.....	19
2.2.2. Röntgenstruktuuranalüüs .....	19
2.2.3. Lämmastiku sorptsioonanalüüs.....	19
2.2.4. Osakese suuruse määramine dünaamilise valguse hajumise meetodil .....	20
2.3. Elektrokeemilised mõõtmised .....	20
2.3.1. Katalüsaatori suspensiooni valmistamine .....	20
2.3.2. Membraanide katmine katalüsaatori suspensiooniga.....	20
2.3.3. Ühikraku mõõtmised.....	22
3. Tulemused ja analüüs .....	23
3.1. Katalüsaatori süntees ja karakteriseerimine .....	23
3.2. Katalüsaatori kihi paksus.....	28
3.3. Katalüsaatori pindkontsentratsiooni optimeerimine .....	29
3.3.1 Katalüsaatori pindkontsentratsiooni optimeerimine katoodil .....	30

3.3.2 Katalüsaatori pindkontsentratsiooni optimeerimine anoodil .....	33
Kokkuvõte .....	36
Kasutatud kirjandus .....	37
Tänuavaldused.....	40
Lisad	
Lisa 1. Termogravimeetriliste mõõtmiste andmetöötlus	
Lisa 2. PEMFC ühikraku mõõtmiste täielik koondtabel	
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	

## Lühendid ja tähistused

2D-NLDFT-HS – kahedimensionaalne mittelokaalne tihedusfunktsionaali teooria heterogeensetele pindadele (*two dimensional non-local density functional theory for heterogeneous surface*)

AFC – leelis-kütuseelement (*alkaline fuel cell*)

BET – Brunauer-Emmett-Teller (*Brunauer-Emmett-Teller*)

**C-KB** – töös kasutatud katalüsaatori süsinikalusmaterjal, Ketjenblack EC-300J

CV – tsükliline voltamperomeetria (*cyclic voltammetry*)

DMFC – metanooli kütuseelement (*direct methanol fuel cell*)

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

EIS – elektrokeemiline impedantspektroskoopia (*electrochemical impedance spectroscopy*)

EKK – elektriline kaksikkiht (*electrical double layer*)

GDL – gaasidiffusioonikiht (*gas diffusion layer*)

HOR – vesiniku oksüdeerumisreaktsioon (*hydrogen oxidation reaction*)

**KOM** – kommertsiaalne plaatina katalüsaator, 60% Pt on HSA Ketjenblack

MCFC – sulakarbonaat kütuseelement (*molten carbonate fuel cell*)

MEA – elektrodide süsteem (*membrane electrode assembly*)

OCV – avatud ahela pinge (*open circuit voltage*)

ORR – hapniku redutseerumisreaktsioon (*oxygen reduction reaction*)

PAFC – fosforhappe-kütuseelement (*phosphoric acid fuel cell*)

PEM – polümeerelektrolüütmembraan (*polymer electrolyte membrane*)

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

rpm – pööret minutis (*revolutions per minute*)

SOFC – tahkeoksiidkütuseelement (*solid oxide fuel cell*)

**SÜN** – töös sünteesitud plaatina katalüsaator, 60% Pt-C(Ketjenblack EC-300J)

TGA – termogravimeetiline analüüs (*thermogravimetric analysis*)

XRD – röntgendifraktsioon analüüs (*X-ray diffraction*)

\* Sulgudes on toodud ingliskeelne vaste.

## Sissejuhatus

Fossiilkütuste kasutamine on võimaldanud majandusel ja tööstusel viimase saja aasta jooksul hüppeliselt areneda, kuid see on endaga kaasa toonud negatiivse mõju kliimale, keskkonnale ja inimeste tervisele [1]. Mõju vähendamiseks on riikide valitsused hakanud rakendama rohelisemat energiapoliitikat. Näiteks on Euroopa Liit loonud Euroopa rohelise kokkuleppe, mille eesmärgiks on saavutada 2050. aastaks kliimanetraalsus [2]. Rohepöörde üks meetmetest on vesinikustrateegia, mille eesmärk on kiirendada puhta vesiniku tootmist, mis muudaks selle kliimanetraalse energiasüsteemi võtmeteguriks [3]. Uuringute kohaselt suudaks vesinik 2050. aastaks tagada Euroopa Liidus 20-50% transpordisektori ning 5-20% tööstuse energiavajadusest [4].

Vesiniku keemilise energia elektrienergiaks muundamiseks kasutatakse kütuseelemente ning suure tähelepanu all on prootonvahetusmembraaniga kütuseelementide (PEMFC) kasutamine. PEMFC on juba turul erinevates valdkondades nagu transport ning statsionaarsete ja portatiivsete energiaallikatena [5]. Kuid üks peamisi murekohti on plaatina kasutamise kaasnev kõrge hind, mida kasutatakse katalüsaatorina PEMFC-ides. Plaatina rühma metallide katalüsaatorid on levinuimad ja need moodustavad kütuseelemendi maksumusest hinnanguliselt 21-45% [6]. Seega on üheks oluliseks uurimisobjektiks plaatina hulga vähendamine kütuseelementides ilma aktiivsuse kadudeta. Üheks võimaluseks on uudsete aktiivsemate katalüsaatorite süntees ja teiselt poolt on oluline optimeerida plaatina sisaldust elektroodides.

Üheks töö eesmärgiks oli sünteesida plaatina katalüsaator (60% Pt-C), millel on võrreldav aktiivsus kommertsiaalse katalüsaatoriga. Sünteesitud katalüsaatorit karakteriseeriti füüsikaliste (termogravimeetria (TGA), röntgenstruktuuranalüüs (XRD), lämmastiku sorptsioonanalüüs, dünaamilise valguse hajumise meetod) ja elektrokeemiliste (ühikraku katsed) uurimismeetoditega ning võrreldi tulemusi kommertsiaalse katalüsaatori tulemustega.

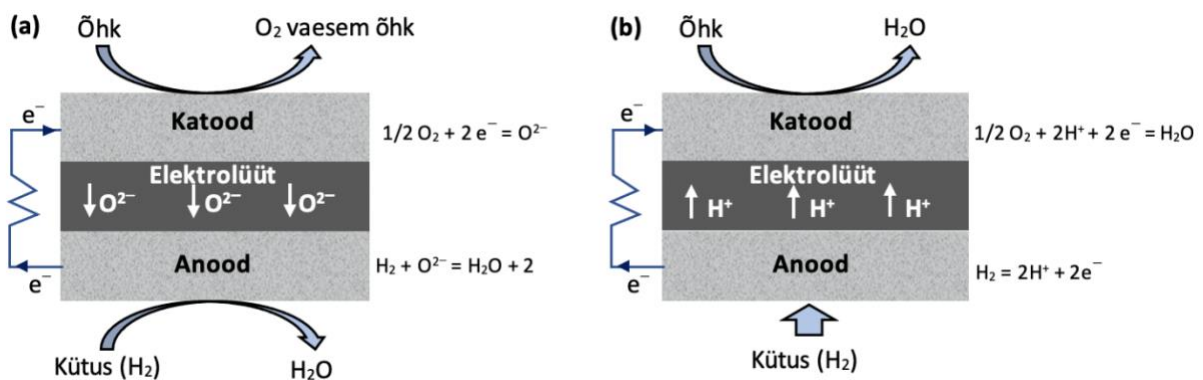
Teiseks eesmärgiks oli PEMFC ühikraku elektroodide katalüsaatori pindkontsentratsiooni optimeerimine eesmärgiga vähendada senini töörühmas ühikraku mõõtmistes kasutatava katalüsaatori pindkontsentratsiooni anoodil ja katoodil. Selleks varieeriti katalüsaatori pindkontsentratsiooni anoodil vahemikus 0,05-0,5 mg cm<sup>-2</sup> ja katoodil vahemikus 0,4-1 mg cm<sup>-2</sup>. Erinevate katalüsaatori pindkontsentratsioonidega elektroodide süsteemidega (MEA) teostati ühikraku katsed, et hinnata nende aktiivsust.

# 1. Kirjanduse ülevaade

## 1.1. Kütuseelemendid

Kütuseelement on keemiline vooluallikas, mis muundab keemilise reaktsiooni energia elektrienergiaks. Kütuseelemendid on muutumas aina konkurentsivõimelistemaks erinevates energiatööstuse valdkondades. Kütuseelementide peamine eelis teiste elektritootmissüsteemide ees on kõrge efektiivsus ( $\geq 40\%$ ) ning töötamisel madal müratase ja kahjulike heitgaaside puudumine. [7–9]

Kütuseelement koosneb elektrodidest (katoodist ja anoodist), mille vahel on elektrolüüt ning elektrodid on ühendatud välise vooluringiga. Elektrodidele juhitakse pidevalt reagente, mis on vajalikud seal toimuvateks reaktsioonideks. Anoodil toimub vesiniku (või muu kütuse nt metanooli) oksüdeerumine ja katoodil hapniku redutseerumine. Elektrodide vahel olev elektrolüüt on ioonjuhtiv. Olenevalt kütuseelemenditüübist on elektrolüüt kas anioone ( $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ) või prootoneid ( $H^+$ ) juhtiv. Erinevate elektrolüütidega kütuseelementide tööpõhimõtteskeemid koos toimuvate reaktsioonide võrranditega on esitatud joonisel 1. [9,10]



**Joonis 1.** (a) Anioone juhtiva ja (b) prootoneid juhtiva elektrolüüdiga kütuseelemendi tööpõhimõtteskeem. [9]

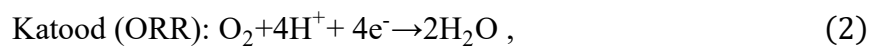
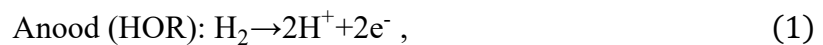
Kütuseelemendi tüüpe on mitmeid ja neid jaotatakse tavaliselt kasutatavate materjalide, kütuse või töötemperatuuri järgi. Peamised kütuseelemendi tüübid on PEMFC, metanooli kütuseelement, tahkeoksiidkütuseelement, leeliskütuseelement, sulakarbonaatkütuseelement ja fosforhappekütuseelement. Kütuseelementide võrdlus on toodud tabelis 1. [9–11]

**Tabel 1.** Kütuseelementide võrdlus [9–11].

Kütuse- elemendi tüüp	Anoodile juhitav kütus	Laengu- kandja	Elektrolüüt	Elektroodid	Töötem- peratuur	Võimsus	Rakendusvaldkonnad
Prootonvahetus- membraaniga kütuseelement (PEMFC)	H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	Polümeer- membraan (Nafion)	Katalüsaator, alusmaterjalina süsinik	40-100 °C	1-100 kW	Transporditööstus, kosmosetööstus, militaartööstus
Metanooli kütuseelement (DMFC)	CH <sub>3</sub> OH	H <sup>+</sup>	Polümeer- membraan	Katalüsaator, alusmaterjalina süsinik	40-100 °C	5 kW	
Leelis- kütuseelement (AFC)	H <sub>2</sub>	OH <sup>-</sup>	KOH asbesti maatriksis	Siirdemetallid	65-250 °C	5-100 kW	
Fosforhappe- kütuseelement (PAFC)	H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ränikarbiidis	Katalüsaator, alusmaterjalina süsinik	150-220 °C	5-400 kW	Soojuse ja elektri koostootmine lokaalsetele detsentraliseeritud elektrisüsteemidele
Sulakarbonaat kütuseelement (MCFC)	H <sub>2</sub> , süsvesinikud	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Sula karbonaat	Ni, NiO	620- 660 °C	300 kW- 3 MW	Soojuse ja elektri koostootmine lokaalsetele detsentraliseeritud elektrisüsteemidele, transporditööstus (rongid, laevad)
Tahkeoksiid- kütuseelement (SOFC)	H <sub>2</sub> , süsvesinikud	O <sup>2-</sup>	Tahkeoksiid või keraamika	Perovskiit	600- 1000 °C	1 kW- 2 MW	

## 1.2. Prootonvahetusmembraaniga kütuselement

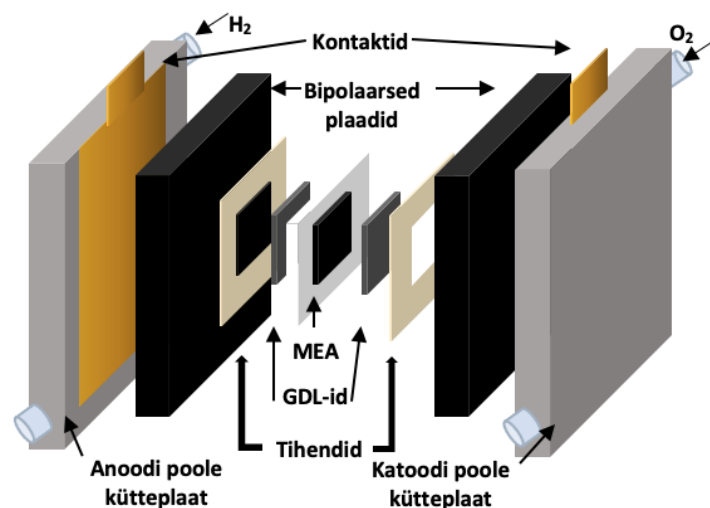
PEMFC on madaltemperatuurne kütuselement, mis kasutab reagentideks vesinikku ja hapnikku ning elektritootmise kõrvalsaaduseks on vesi ja soojus. Vesinik juhitakse anoodile, kus see adsorbeerub katalüsaatori pinnale. Adsorbereunud vesiniku aatomid loovutavad elektroni ja toimub vesiniku oksüdeerumise reaktsioon (HOR). Prootonid liiguvad läbi membraani katoodile. Elektronid liiguvad läbi välise vooluringi katoodi suunas ja tekib vool. Samal ajal suunatakse katoodile õhk, mille koostises olev hapnik adsorbeerub katalüsaatori pinnale ja redutseeritakse prootonite juuresolekul – toimub hapniku redutseerimise reaktsioon (ORR). Saadusena tekib vesi, mis seejärel eraldub katalüsaatori pinnalt. Poolreaktsioone kirjeldavad võrrandid [12]:



summaarse reaktsiooni võrrand:



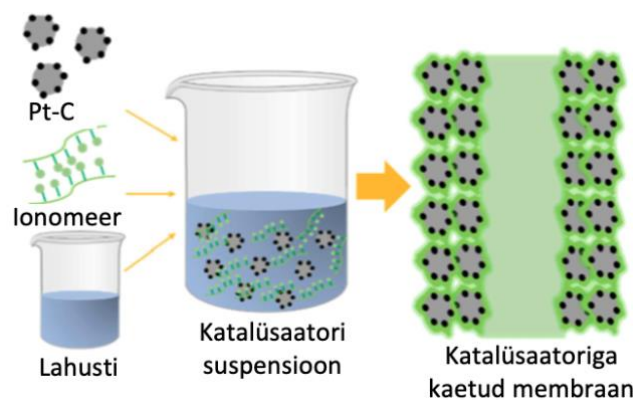
PEMFC koosneb MEA-st, elektrit ja gaasi juhtivatest gaasidifusioonikihtidest (GDL), tihenditest, bipolaarsetest plaatidest, kontaktidest ja kütteplaatidest. MEA omakorda koosneb katalüsaatori kihtidest (anood ja katood) ja polümeerelektrolüütmembraanist (PEM). Joonisel 2 on toodud tüüpilise PEMFC-i ehitus. Bipolaarsetes plaatide eesmärk PEMFC-is on reagentide ehk gaaside transport kogu MEA ulatuses ning selleks on plaatides sooned, mida mööda juhitakse gaase. Lisaks ühendub sellele väline vooluring. GDL asub katalüsaatorikihi ja bipolaarsete plaatide vahel ning on nende vaheline gaasi läbilaskev kiht, mis aitab hoida piisava koguse vett katalüsaatori ja membraani pinnal tagamaks membraani optimaalse niisutuse. Teiselt poolt aitab GDL kaasa gaaside ühtlasele jaotusele üle kogu katalüsaatorikihi. PEM on prootoneid juhtiv kiht, millena kasutatakse enamasti Nafioni. [13,14]



**Joonis 2.** Prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendi skeem. [13]

Kõige tähtsam komponent PEMFC-is on katalüsaatori kiht, sest sellel toimuvad poolreaktsioonid ja see mõjutab kütuseelemendi aktiivsust, stabiilsust ja eluiga. Selle struktuur peab tagama 1) kolme faasi piirpinna reaktsiooni toimumiseks, 2) prootonite liikuvuse, 3) poorsuse reagentide ja saaduste transpordiks ning vee eemaldamiseks ja 4) elektronide juhtimise katalüsaatori kihi ja kontaktide vahel (väline vooluring). [15]

Katalüsaatori kihi kandmiseks membraanile tehakse selle komponentidest suspensioon, mis kantakse membraanile. Katalüsaatori suspensioon koosneb katalüsaatorist sadestatuna alusmaterjalile, ionomeerist ehk sideainest ja lahustist (joonis 3). Alusmaterjalina kasutatakse üldiselt süsinikku, sest see on elektrit juhtiv, suure eripinnaga ja poorne. Ionomeeri ülesanne on ka prootonite transport PEM-is. [16,17]



**Joonis 3.** Katalüsaatori suspensiooni valmistamine ja katalüsaatoriga kaetud membraan. [16]

### 1.3. Katoodil ja anoodil kasutatavad katalüsaatorid

PEMFC-is toimuvate ORR ja HOR kiiruse tõstmiseks kasutatakse katalüsaatoreid. Plaatina on üks kõige paremaid katalüsaatoreid hapniku redutseerimiseks [18]. Seetõttu on kõige levinumad PEMFC katalüsaatorid plaatina ja sellel põhinevad sulamid, aga arendatakse ka platinavabu katalüsaatoreid [19]. Fookuses on just katoodkatalüsaatori aktiivsuse parandamine, sest selle toimuv ORR on oluliselt keerulisem ja aeglasemalt kulgev kui anoodil toimuv reaktsioon – ORR kiirus on HOR kiirusest kuus suurusjärku väiksem [20]. Katoodi happelises ja oksüdeerivas keskkonnas võivad kõrgendatud temperatuuril plaatina nanoosakesed agglomeruda aga ka lahustuda ja läbi selle väheneb plaatina töötava pinna pindala. Katalüsaatori tähtsaimad omadused maksimaalse efektiivsuse saavutamiseks on aktiivsus ja stabiilsus. [12,19,21]

Plaatina ja sellel põhinevate sulamite katalüsaatorite aktiivsemaks ja püsivamaks muutmisel on mitmeid võimalusi. Näiteks on üks suund võimalikult väikeste plaatina nanoosakeste sünteesimine, et suurendada nende eripindala. Katalüütilise aktiivsuse

suurendamiseks optimeeritakse plaatina nanoosakeste kuju, legeritakse plaatinat ja sünteesitakse nanoosakesi, mille pinnal on peamiselt plaatina ja tuum on teisest materjalist jmt. Katalüsaatori osakeste püsivamaks muutmiseks ja paremaks dispergeerimiseks kasutatakse ka erinevaid alusmaterjale, mille üldjuhul süsinikul põhinevasse struktuuri plaatina nanoosakesed sadestatakse. [19]

Plaatinavabad katalüsaatorid on tavaliselt M-N-C-i tüüpi, kus M on metall (nt raud või koobalt). Nende arendamisel keskendutakse poorsete struktuuride loomisele – selleks võib kasutada näiteks grafeeni, süsiniknanotorusid ja muid süsiniku modifikatsioone. Plaatinavabad katalüsaatorid võivad saavutada võimsustiheduse, mis on pool kommertsiaalse Pt-C katalüsaatoritega saavutatavast. Kahjuks on seda tüüpi katalüsaatoritel probleeme stabiilsuse ja massitranspordiga, sest katalüsaatori kiht on paksem kui plaatina põhistel katalüsaatoritel. [19,22]

Lisaks arendatakse aatomkihtsadestatud nanostruktuurseid õhukesi kilesid (*nanostructured thin film*), mida kasutada elektroodidena. Nendega on suudetud saavutada küll kõrge eriaktiivsus ja erivõimsus väga madala katalüsaatori pindkontsentratsiooniga (alla  $0,15 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ), kuid nende korral on probleemne optimaalse niisutuse saavutamine kütuseelemendis. [22]

#### **1.4. Katoodi ja anoodi katalüsaatori pindkontsentratsiooni optimeerimine**

Katalüsaatori pindkontsentratsiooni mõju on oluline uurida, sest see mõjutab katalüsaatorikihi aktiivsust ning kütuseelemendi üldist efektiivsust. Plaatina põhiste katalüsaatorite pindkontsentratsiooni mõju kütuseelementide aktiivsusele on uuritud mitmete tööühmade poolt.

Mitmetes artiklites on leitud, et katalüsaatori pindkontsentratsiooni suurendamine parandab märkimisväärselt PEMFC-i aktiivsust kuni optimaalse pindkontsentratsioonini. Kriston et al. artiklis varieeriti katoodkatalüsaatori pindkontsentratsiooni vahemikus  $0,05\text{-}0,4 \text{ mg cm}^{-2}$  ja leiti, et elektrokeemiliselt aktiivne pindala (ECA) väheneb ( $\text{m}_{\text{Pt}}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ ) pindkontsentratsiooni suurenedes [18]. PEMFC-i aktiivsus aga suureneb märgatavalt vahemikus  $0,05\text{-}0,2 \text{ mg cm}^{-2}$  ja suuremate pindkontsentratsioonide korral on aktiivsuse suurenemine väga väike. Gasteiger et al. artiklis näidati, et anoodil saab katalüsaatori pindkontsentratsiooni vähendada  $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$  ilma suuremate pinge kadudeta ja katoodil  $0,20 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$  pingekadudega kuni 20 mV voolutihedusel  $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ . [20]

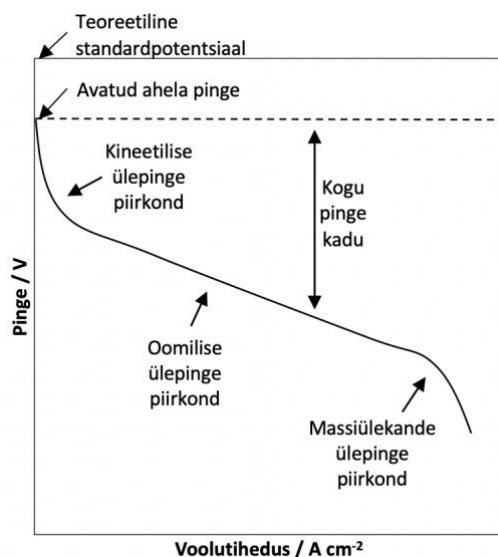
Alink et al. artiklis uuriti katoodekatalüsaatori pindkontsentratsiooni, ionomeeri ja süsiniku vahetuse (I/C vahetuse) ja kahe katalüsaatormaterjali (40 ja 60 wt% Pt/C) mõju PEMFC-i aktiivsusele [15]. Artiklis näidati plaatina elektrokeemiliselt aktiivse pindala lineaarset sõltuvust katalüsaatori pindkontsentratsioonist. Mõõdeti PEMFC polarisatsioonikõverad varieerides toodud parameetreid. 60 wt% Pt/C näitas kõrge pingeväärtuse juures (0,90 V) voolutiheduse lineaarset sõltuvust katalüsaatori pindkontsentratsioonist, kuid madalamatel pingetel (0,70 ja 0,30 V) oli graafiku kuju alguses lineaarne ja siis jõudis mingist pindkontsentratsioonist platoole. Pingel 0,70 V saavutati I/C vahetusega 0,83 aktiivsuse platoole pindkontsentratsioonil  $0,38 \text{ mg cm}^{-2}$  ja voolutihedus oli selles punktis veidi alla  $1,8 \text{ A cm}^{-2}$ . Artiklis leiti, et voolutiheduse sõltuvus katalüsaatori pindkontsentratsioonist on lineaarne, kui ionomeeri sisaldus on optimaalne. Üldiselt järeldati artiklis, et optimaalne ionomeeri vahetuse ja katalüsaatori pindkontsentratsioon olenevad opereerimispunktist ja -tingimustest. Samuti on artiklites on näidatud, et optimaalne katalüsaatori pindkontsentratsioon oleneb katalüsaatormaterjali pealekandmise viisist [18].

Uuritud on ka väga madala katalüsaatori pindkontsentratsiooni mõju aktiivsusele. Lee et al. võttis oma artiklis kogu katalüsaatori pindkontsentratsiooniks  $0,125 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ , mis on Ameerika Ühendriikide Energeetikaministeeriumi (*Department of Energy*) seatud eesmärk [22]. Katoodi ja anoodi vahel muudeti pindkontsentratsiooni vahetuse ja leiti, et kõige efektiivsem on kasutada katoodil  $0,0875 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$  ja anoodil  $0,0375 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$  ehk siis katoodil on plaatina sisaldus 2,33 korda suurem, saavutades sellega maksimaalse võimsustiheduse  $643 \text{ mW cm}^{-2}$ .

## **1.5. Elektrokeemilised uurimismeetodid**

### **1.5.1. Kütuseelemendi polarisatsioonikõver ja ülepinge**

PEMFC-i katalüsaatori tegeliku aktiivsuse hindamiseks mõõdetakse selle polarisatsioonikõver ehk pingeväärtus voolutihedusest töötavas PEMFC-s. Polarisatsioonikõverat võib vaadelda ka kui kütuseelemendi elektrokeemilist efektiivsust erinevatel vooluväärtustel. Elektrokeemiline efektiivsus on sel juhul defineeritud läbi mõõdetud pingeväärtuse ja teoreetilise maksimaalse pingeväärtuse suhte. Ideaalis saavutataks kõikide vooluväärtuste juures sama maksimaalne pingeväärtus, kuid realsuses esinevad mitmed pingeväärtuste kaod. Ülepingest põhjustatud pingeväärtuste kaod ja PEMFC-ile omast polarisatsioonikõverat on näha joonisel 4. [23]



**Joonis 4.** Prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendile iseloomulik polarisatsioonikõvera kuju.

Ülepinget põhjustavad mitmed keemilised ja füüsikalised tegurid, mis takistavad reaktsioonide toimumist. Avatud ahela pinge (OCV) on juba teoreetilisest standardpotentsiaalst madalam – selle põhjuseks on gaaside (peamiselt vesiniku) lekkimine läbi membraani. Kui vool läbib raku, siis lisanduvad kineetiline, oomiline ja massiülekande ülepinge. Seega summaarne ühikraku pinge  $U_{\text{kogu}}$  on:

$$U_{\text{kogu}} = U^0 - \eta_{\text{kin}} - \eta_{\text{oom}} - \eta_{\text{massi}}, \quad (4)$$

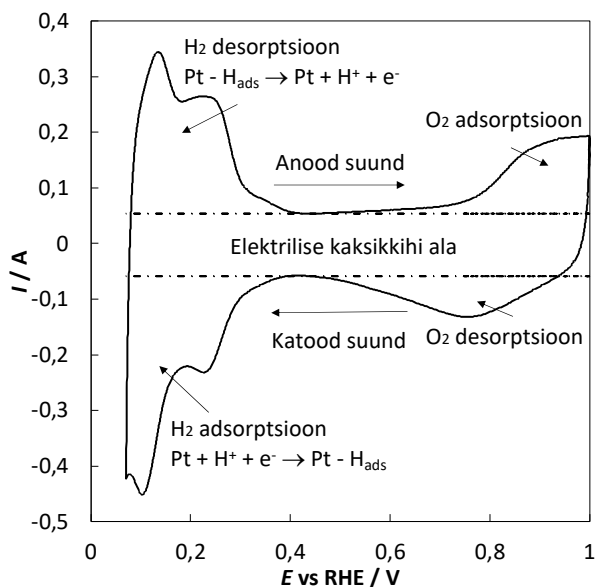
kus  $U^0$  on teoreetiline maksimaalne pinge,  $\eta_{\text{kin}}$  on kineetiline,  $\eta_{\text{oom}}$  on oomiline ja  $\eta_{\text{massi}}$  on massiülekande ülepinge. [23,24]

Kineetiline ülepinge on tingitud elektroodi poolreaktsioonide laenguülekande aeglusest. Voolu väärtuse ( $I$ ) suurenemisel muutub üha olulisemaks oomiline ülepinge ( $\eta_{\text{oom}} = IR$ , kus  $R$  on kütuseelemendi takistus) - selles piirkonnas väheneb pinge peaaegu lineaarselt, see on üldjuhul kütuseelemendi soovitud tööpiirkond. Oomiline ülepinge tuleneb elektronide ja prootonite liikuvuse takistusest läbi raku komponentide (sh MEA, GDL-id jne). Näiteks suureneb ülepinge, kui MEA ei ole surutud piisavalt tihkelt bipolaarsete plaatide vahele. Massiülekande kaod tulenevad reagentide transpordi aeglusest reaktsiooni tsentrisse ja produktide transpordist sealt ära. Limiteerivaks voolutiheduseks ( $j_{\text{limit}}$ ) nimetatakse punkti, milles voolutihedus saavutab maksimumväärtuse ja edasisel ülepinge tõstmisel enam ei kasva, ning siis on reagentide transport reaktsiooni tsentrisse sama kiire, kui nende ära tarbimine. Seega selles tööpiirkonnas PEMFC-i efektiivsemaks muutmiseks tuleb parandada reagentide ja saaduste transporti reaktsiooni tsentrisse ja tsentrist ära. [24,25]

## 1.5.2. Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria (CV) on elektrokeemiline uurimismeetod elektroodi pinnal toimuvate redoksreaktsioonide ja laadumisprotsesside uurimiseks. PEMFC puhul kasutatakse seda näiteks ECA ja elektrilise kaksikkihi (EKK) mahtuvuse hindamiseks. [26,27]

CV mõõtmisi teostatakse nii kahe- kui ka kolmeelektroodses süsteemis. Kolmeelektroodses süsteemis on kolm elektroodi: töö-, võrdlus- ja abielektrood. Tööelektroodi ja võrdluselektroodi vahel tekitatakse pinge ja mõõdetakse tekkinud voolu väärtust tööelektroodi ja abielektroodi vahel. Kaheelektroodses süsteemis on abi- ja võrdluselektroodi kontaktid ühendatud kokku. Potentsiaali muudetakse lineaarselt lähtepotentsiaalilt  $E_i$  lõpppotentsiaalini  $E_f$  ja siis tagasi. Mõõdetud vooluväärtustest ja rakendatud potentsiaalidest koostatakse graafik, mida nimetatakse



Joonis 5. Plaatina katalüsaatorile omane voltamperogramm inertgaasi keskkonnas.

voltamperogrammiks. ECA mõõtmisel tsükleeritakse nende potentsiaalide vahel nii kaua, kuni graafiku kuju enam ei muutu. Tsükleerimise käigus toimub platinakatalüsaatori nn aktiveerumine [28]. PEMFC katoodile omane voltamperogramm inertgaasi keskkonnas on toodud joonisel 5. Voltamperogramm annab infot tööelektroodil toimuvate protsesside kohta. [29]

Potentsiaali muutumise kiirust nimetatakse laotuskiiruseks ning see jääb tavaliselt vahemikku  $1-1000 \text{ mV s}^{-1}$ . Eelistatakse madalamaid laotuskiirusi, sest sellega minimeeritakse elektrolüüdi takistusest tingitud moonutusi. [30]

PEMFC korral (joonis 5) suunatakse ECA hindamiseks ühele elektrodile vesinikku (mis käitub sel juhul nii võrdlus- kui ka abielektroodina). Teisele elektrodile suunatakse inertgaasi, näiteks lämmastikku. Esmalt muudetakse potentsiaali katood suunas: prooton  $\text{H}^+$  redutseerub ja tekib adsorbeerunud vesinik Pt-H ning seejärel anood suunas: plaatina pinnal adsorbeerunud vesinik oksüdeerub tagasi prootoniks (joonis 5). Voltamperogrammile omased piigid on seotud adsorptsiooni ja desorptsiooniga vastavatele plaatina struktuuritasanditele ning tekivad kindlatel potentsiaalidel. [27,29,31]

Eelnevalt kirjeldati Faraday protsesse, mis on tingitud laenguülekandest, kuid on olemas ka mahtuvuslikud protsessid. Mahtuvuslikud protsessid on tingitud EKK olemasolust elektroodil (joonis 5). EKK-d võib vaadelda kui kondensaatorit ja potentsiaali muutumisel EKK laadub või tühjeneb. [32]

### 1.5.3. Plaatina elektrokeemiliselt aktiivse pindala arvutamine

Elektrokeemilised protsessid toimuvad PEMFC-i elektroodis kolme faasi piirpinnal. Nende protsesside läbiviimiseks kättesaadavat plaatina pinda nimetatakse ECA-ks [33]. Elektroodi ECA-t on võimalik arvutada CV mõõtmistest (vesiniku adsorptsiooni ja desorptsiooni alast) saadud andmete põhjal. CV mõõtmised viiakse läbi erinevatel laotuskiirustel. Mõõdetud vooluväärtused  $I$  (A) arvutatakse ümber voolutihedusteks  $j$  ( $A\ cm^{-2}$ ) valemiga:

$$j = \frac{I}{S}, \quad (5)$$

kus  $S$  ( $cm^2$ ) on elektroodi pindala. Seejärel arvutatakse voolutihedusest mahtuvus  $C$  ( $F\ m^{-2}$ ) valemiga:

$$C = \frac{j}{v}, \quad (6)$$

kus  $v$  on elektroodi potentsiaali laotuskiirus.

Mahtuvus  $C$  avaldub läbi valemi

$$C = \frac{dq}{dE}, \quad (7)$$

millest saab leida summaarse laengu  $q$ , mis kulub nii EKK laadimiseks ja tühjenemiseks kui ka vesiniku adsorbeerimiseks ja desorbeerimiseks:

$$dq = C dE \quad (8)$$

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

mis leitakse integreerides vesiniku adsorptsiooni ja desorptsiooni alas. Summaarne laeng koosneb  $q_{Pt-H}$  laengust ning EKK laadimise ja tühjenemise laengust  $q_{EKK}$ :

$$q = q_{Pt-H} + q_{EKK} \quad (10)$$

EKK laadimise ja tühjenemise laengu ( $q_{EKK}$ ) leidmiseks kasutatakse valemit:

$$q_{EKK} = \int_{E_1}^{E_2} C dE = C \int_{E_1}^{E_2} dE = C(E_2 - E_1), \quad (11)$$

eeldusel, et EKK mahtuvus on vesiniku adsorptsiooni ja desorptsiooni alas konstantne. Mahtuvus võetakse võrdseks EKK ala maksimaalse  $C$  väärtusega (vesiniku adsorptsiooni ala)

või minimaalse  $C$  väärtusega (vesiniku desorptsiooni ala). Rajad on määratud vesiniku adsorptsiooni ja desorptsiooni ala lähte- ja lõpppotentsiaaliga ( $E_1$  ja  $E_2$  vastavalt). [31]

ECA arvutatakse vesiniku adsorptsiooni/desorptsiooni laengust  $q_{\text{Pt-H}}$  ( $\text{C cm}^{-2}$ ); laengust  $q_{\text{ref}}$  väärtusega  $210 \text{ mC cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ , mis on vajalik ideaalselt sileda Pt pinnal adsorbeerunud monomolekulaarse vesiniku kihi moodustumiseks; katalüsaatori pindkontsentratsioonist ehk plaatina kogusest elektroodis  $L$  ( $\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ) [31]:

$$ECA = \frac{q_{\text{Pt-H}}}{q_{\text{ref}} \cdot L} \quad (12)$$

## 1.6. Füüsikalised uurimismeetodid

### 1.6.1. Termogravimeetria

TGA on analüüsimeetod, mis annab infot proovi termilise stabiilsuse, faasiliste üleminekute ja peamiste komponentide massi kohta. Mõõtmisteks viiakse väike kogus proovi tiigli peal mõõteseadmesse ja seda kuumutatakse ühtlasel kiirusel ning registreeritakse pidevalt proovi mass. Soovitud keskkond tekitatakse pideva gaasi läbivooluga. Kasutada võib mitmesuguseid mõõtegaase ja gaasi segusid. Kogutud andmetest koostatakse TGA kõver ehk graafik, kus  $y$ -teljel on proovi mass või massiprotsent ja  $x$ -teljel temperatuur või aeg. [34]

### 1.6.2. Röntgenstruktuuranalüüs

XRD on meetod materjali kristallstruktuuri uurimiseks. Meetod põhineb röntgenkiirguse difraktsioonil. Paralleelse röntgenkiirte kimbuga kiiritatakse proovi muutes langemisnurka ning registreeritakse hajunud kiirgus. Registreeritud kiirgusest koostatakse difraktogramm, kus  $x$ -teljel on kahekordne langemisnurk  $2\theta$  ning  $y$ -teljel registreeritud kiirguse intensiivsus. Kuna röntgenkiirguse lainepikkus on samas suurusjärgus aatomtasandite vahelise kaugusega, siis kindla nurga all tekib erinevatelt aatomtasanditelt hajunud kiirgusel konstruktiivne interferents, seda seost kirjeldab Braggi seadus:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (13)$$

kus  $n$  on täisarv,  $\lambda$  on kiirguse lainepikkus,  $d$  on aatomtasandite vahekaugus ja  $\theta$  on kiirguse langemisnurk. Braggi seaduse kaudu saab arvutada aatomtasandite vahekauguse. Andmete edasine modelleerimine annab infot ka teiste kristallstruktuuri parameetrite kohta. [35]

Scherrer'i valemi järgi saab arvutada kristalliidi suuruse ( $D$ ):

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (14)$$

kus  $\kappa$  on kujufaktor (tüüpiliselt 0,9...1,0),  $\lambda$  on mõõtmiseks kasutatav lainepikkus,  $\beta$  on difraktsioonijoone laius maksimumi poolel kõrgusel (radiaanides) ja  $\theta$  proovile suunatud kiirguse nurk [36].

### 1.6.3. Lämmastiku sorptsioonanalüüs

Madaltemperatuurne lämmastiku sorptsioonanalüüs on meetod, mida kasutatakse materjalide eripinna, pooride ruumala ja suurusjaotuse hindamiseks. See tehnika põhineb lämmastiku adsorbeerumisel materjali pooridesse. Enne mõõtmise proov degaseeritakse pinnale adsorbeerunud osakeste nt vesi eemaldamiseks. Mõõtmisel lastakse järk-järgult suletud anumasse lämmastiku ja mõõdetakse rõhu muutust. Mõõtmine toimub konstantsel temperatuuril, lämmastiku keemispunktis ( $-196\text{ °C}$ ), sest sellel temperatuuril hakkab lämmastik proovi pinnale adsorbeeruma. Mõõtmistulemustest koostatakse graafik, kus  $x$ -teljel on proovi adsorbeerunud lämmastiku ruumala ja  $y$ -teljel suhteline rõhk, seda graafikut nimetatakse proovi isotermiks. [37]

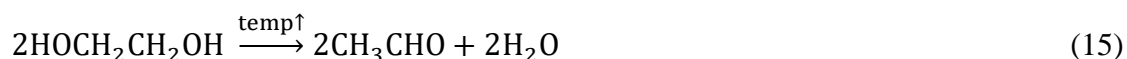
### 1.6.4. Dünaamilise valguse hajumise meetod

Dünaamilise valguse hajumise meetodiga uuritakse osakeste suuruse jaotust suspensioonis või lahuses. See meetod põhineb osakeste Browni liikumisel. Mõõtmistel juhatakse suspensioonist läbi laserkiir ning mõõdetakse selle hajumist osakestelt aja funktsioonina. Osakeste Browni liikumise tõttu laserkiire hajumise intensiivsus fluktuueerib ehk kõigub korrapäraselt keskväärtuse ümber. Intensiivsuse fluktuatsioon on suurem väiksemate osakeste puhul, sest need liiguvad kiiremini. Seda nähtust kirjeldatakse graafikuga, kus  $x$ -teljel on aeg ja  $y$ -teljel valguse intensiivsus. Mõõtmised tehakse erinevate ajavahemike tagant ning uuritakse nende korreleeruvust. Korrelatsioonikoefitsiendi muutumisest ajas arvutatakse translatoorne difusioonikoefitsient, millest saab Stokesi-Einsteini võrrandi kaudu arvutada hüdrodünaamilise osakese suuruse. Hüdrodünaamiline osakese suurus on määratud sfääriga, mis difundeerub sama kiiresti kui sama suur mõõdetav osakese. [38]

## 2. Eksperimendi metoodika

### 2.1. Katalüsaatori süntees

Plaatina nanoosakeste sadestamisel kasutati lähteainena platinakompleksi ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times x\text{H}_2\text{O}$ , Alfa Aesar, 99,999%, metals basis) ja redutseerijana etüleenglükooli (Merck, for analysis, EMSURE,  $\geq 99,5\%$ ), mis ka stabiliseerib tekkinud plaatina nanoosakesi [39–41]. Plaatina kompleksi kaaluti 1,922 g ja lahustati 10 cm<sup>3</sup> MilliQ+ vees (18 M $\Omega$  cm). Reaktsioonisegu aluseliseks muutmiseks (plaatina kompleksi ja NaOH moolsuhe: 1:10) lisati reaktsiooni segule küllastunud NaOH (Merck, for analysis, EMSURE,  $\geq 99\%$ ) vesilahust. Naatriumhüdrosiidi graanulite lahustumise kiirendamiseks kasutati segajat (Heidolph, Reax control). Reaktsioonikolbi valati NaOH lahus, 241 cm<sup>3</sup> etüleenglükooli ja 0,485 g süsinikku (Ketjenblack EC-300J, FuelCellStore). Süsinikalusmaterjali tähis on töös edaspidi **C-KB**. Saadud segu töödeldi ultrahelivannis 15 minutit (37 kHz, 100%, Elma, Elmasonic P30H) vee ja jääsegus. Seejärel ühendati kolvi otsa püstjahuti vesilukuga ja reaktsioonisegu küllastati argooniga (As Linde Gas, 6.0) 15 minuti jooksul samaaegselt segades (1000 pööret minutis (rpm); ONiLAB MS7-H550-Pro). Reaktsioonisegule lisati süstlapumbaga (World Precision Instruments, AL-1000) varem valmistatud plaatina kompleksi lahus 20 minuti jooksul (voolukiirus 0.4 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). Süstalt loputati 61 cm<sup>3</sup> MilliQ+ veega, juhtides loputusvee otse reaktsioonisegusse. Reaktsioonisegu kuumutati õlivannis 110 °C juurde (1000 rpm, Ar) ja lasti sellel temperatuuril reaktsioonil toimuda 2 tunni jooksul. Toimus reaktsioon:



Temperatuuri toimetel lagunes etüleenglükool veeks ja etanaaliks, seejärel etanaal redutseerib  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  iooni Pt nanoosakeseks [42]. Pärast reaktsiooni toimumist lasti reaktsioonisegul jahtuda. Reaktsioonisegu pandi magnetsegajaga 20 minutiks segama ning lisati vesinikkloriidhappe lahust (41 cm<sup>3</sup> vett ja 2,44 cm<sup>3</sup> kontsentreeritud HCl lahust (Sigma-Aldrich,  $\geq 37\%$ )), et muuta keskkond happeliseks (pH  $\approx 4$ ). Pärast seda sünteesi saadus vaakumfiltriti (filterpaber: Durapore, 0,45  $\mu\text{m}$  HV). Filtreerimise õnnestumiseks lisati suspensioonile kokku 58 cm<sup>3</sup> vett ja segati magnetsegajaga. Loputamiseks kasutati umbes 400 cm<sup>3</sup> vett. Saadust kuivatati vaakumkuivatuskapis (Binder, FD 53) rõhul 50 mbar temperatuuril 50 °C 24 tundi. Katalüsaatorit saadi 1,261 g (saagis 104,5%). Üle 100% saagise põhjuseks oli ilmselt etüleenglükool, mis ei aurustunud saadusest välja selle kõrge keemistemperatuuri tõttu. Sünteesitud katalüsaatori tähis on edaspidi **SÜN**.

Võrdluseks on teostatud mõõtmised kommertsiaalse katalüsaatoriga (60% Pt on HSA Ketjenblack, FuelCellStore), mille tähis on edaspidi **KOM**.

## **2.2. Füüsikalised uurimismeetodid**

### **2.2.1. Termogravimeetria**

TGA mõõtmisteks kasutati NETZSCH STA 449 F3 *Jupiter*® analüsaatorit. Mõõtmised viidi läbi temperatuurivahemikus 25-1000 °C kuumutamiskiirusega 10 °C min<sup>-1</sup>. Läbivoolu gaasina kasutati hapnikku (2 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, As Linde Gas, 5.0) ja lämmastikku (48 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, As Linde Gas, 5.0) segu. Mõõtmisteks kasutati alumiiniumoksiidist tiiglit ja proovi kogus oli 10,0±0,5 mg.

TGA mõõtmistel esineb efekt, kus temperatuuri tõustes keskkonna tihedus väheneb ja see omakorda põhjustab tiigli kaalu suurenemise. Selle kaalum muutuse maha lahutamiseks prooviga tehtud mõõtetulemustelt mõõdetakse baasijoon tühja tiigliga samades tingimustes enne ja pärast prooviga mõõtmisi. Mõõdetud **SÜN** materjali baasijooned ja baasijoone mahalahutamine on illustreeritud lisas 1. [34]

### **2.2.2. Röntgenstruktuuranalüüs**

XRD viidi läbi instrumendiga Bruker D8 Advance. Röntgentorust tulev kiirgus oli CuK<sub>α</sub> (anood oli vasest, rakendatav pinge: 40 kV ja voolutugevus: 40 mA) ja paralleelsete röntgenkiirte kimp oli 0,6 mm lai. Proovi skaneeriti vahemikus 10-90° sammuga 0,02°. Ühe punkti mõõtmise kestvus oli 384 sekundit.

Materjalidele tehti täisprofiilanalüüs kasutades tarkvara Topas. Mõõtmised ja mõõtmistulemuste modelleerimise teostas Jaan Aruväli.

### **2.2.3. Lämmastiku sorptsioonanalüüs**

Lämmastiku sorptsioonanalüüsi kasutati materjalide eripinna, pooride ruumala ja suurusjaotuse hindamiseks. Mõõtmised viidi läbi instrumendiga Micromeritics ASAP 2020. Enne mõõtmisi proov degaseeriti 24 tunni jooksul (100 °C; 0,05 mbar). Adsorptsiooniisotermid mõõdeti temperatuuril -196 °C ja neist arvutati eripinnad kahe erineva teooria järgi: Brunauer–Emmett–Teller (BET) teooria ja kahedimensionaalne mittelokaalne tihedusfunktsionaali teooria heterogeensetele pindadele (2D-NLDFT-HS), mis erinevad üksteisest tehtud eelduste poolest. BET teooria on edasiarendus Langmuiri teoriast ning kaks peamist eeldust on, et

adsorbeeruv pind on energeetiliselt homogeenne ja adsorptsioonikihid ei interakteeru omavahel [43]. 2D-NLDFT-HS teooria eeldab, et pind on energeetiliselt heterogeenne [44].

2D-NLDFT-HS mudeli arvutused tehti programmiga SAIEUS ning modelleerimist aitas teostada MSc Miriam Koppel.

#### **2.2.4. Osakese suuruse määramine dünaamilise valguse hajumise meetodil**

Alusmaterjali osakeste suuruse määramiseks kasutati dünaamilise valguse hajumise meetodit. Mõõtmised teostati katalüsaatoritele ja alusmaterjalile. Enne mõõtmisi lisati proovidele isopropüülalkoholi (AS Keemiakaubandus, 40 dm<sup>3</sup> kanistris) ning segu disperseeriti ultraheli vannis (37 kHz, 100%, Elma, Elmasonic P30H) mõne minuti jooksul, kuni saavutati ühtlane helehall suspensioon. Mõõtmised teostati analüsaatoriga MICROTRAC SDC Model Bluewave ja solvendina kasutati isopropüülalkoholi. Mõõtmised teostas MSc Peeter Valk.

### **2.3. Elektrokeemilised mõõtmised**

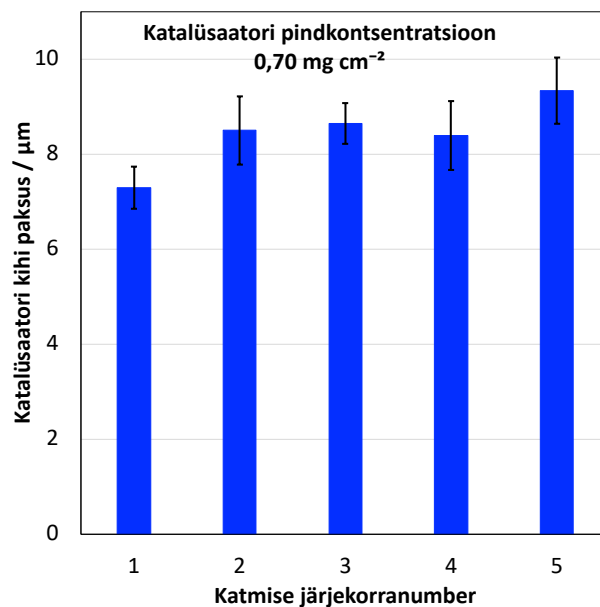
#### **2.3.1. Katalüsaatori suspensiooni valmistamine**

Sünteesitud materjalist valmistati suspensioon lähtudes Sassin et al. välja töötatud meetodikast [45]. Katalüsaatorile lisati MilliQ<sup>+</sup> vesi, seejärel segati segu õrnalt ning lisati isopropüülalkohol (lach:ner, ISO reagent, 99,99%) ja sideaine Nafion (D521 NAFION<sup>TM</sup> Solution, Ion Power) nii, et Nafioni ja süsiniku vahekord oli 0,95 : 1. Suspensiooni ühtlustamiseks töödeldi seda ultrahelivannis 15 minutit (37 kHz, 100%) vee ja jääsegus, seejärel disperseeriti 4 tundi (IKA T 25 ULTRA-TURRAX<sup>®</sup>; otsik: S25N-10G) ja jäeti üleöö magnetsegajaga segama. Järgmisel päeval töödeldi suspensiooni veelkord ultrahelivannis 15 minutit (37 kHz, 100%) ja disperseeriti ühe tunni jooksul (IKA T 25).

#### **2.3.2. Membraanide katmine katalüsaatori suspensiooniga**

Suspensiooni kandmiseks Nafion membraanidele (Ion Power, NAFION<sup>TM</sup> N115) kasutati ultraheli pihustussüsteemi (Sono-Tek, ExactaCoat). Katmisprotsessis kaeti üks membraani pool korraga ning teisele poole jäeti kaitsekile peale. Membraanid asetati katmiseks 60 °C eelkuumutatud metallplaadile ja kaeti pleksiklaasist maskiga. Pleksiklaasis olevad avad lasid pihustussüsteemil katta suspensiooniga membraani pinnaosa, mis on ühikraku kokkupanemiseks vajaliku kuju ja suurusega. Suspensioon valati süstlasse, kust läbi vooliku pihustati see automatiseeritud süsteemi abil kiht kihi haaval kiirusel 0,34 ml min<sup>-1</sup> ühtlaselt membraanidele. Pihustamine toimus kindla mustri järgi (serpentiin), mis kindlustas

suspensiooni ühtlase kihi membraanil. Soovitud katalüsaatori pindkontsentratsioon saavutati pihustatud kihtide arvu järgi. Vajalike kihtide arv arvutati kontrollkatmise põhjal: kontrollkile kaeti kindla arvu suspensiooni kihtidega ja selle mass kaaluti enne ja pärast, millest arvutati katalüsaatori pindkontsentratsioon. Kontrollkatmisi tehti ka protsessi vahepeal ja lõpus, nii et iga kontrollkatmise vahele jäi umbes pool tundi. Kontrollkatmiseks ei kasutatud Nafion membraani, sest selle mass sõltub liialt õhuniiskusest. Katalüsaatori kihi paksust hinnati kasutades mikromeetrit (Mitutoyo ABSOLUTE, statiiv No. 7002) mõõtes iga kaetud membraani paksust 9 punktist ja arvutades nende keskmise. Joonisel 6 on välja toodud kontrollkatmistel mõõdetud katalüsaatori kihi paksuste varieeruvus sama pindkontsentratsiooni korral. Need on arvutatud vastavalt reaalse katalüsaatori pindkontsentratsiooni ja kihi paksuse suhte kaudu. Kokkuvõttes võib saadud tulemusega vägagi rahule jääda ( $8,4 \pm 0,7 \mu\text{m}$ ).



**Joonis 6.** Kontrollkatmistel mõõdetud katalüsaatori kihi paksuste varieeruvus sama pindkontsentratsiooni korral ( $0,70 \text{ mg cm}^{-2}$ ).

Membranid kaeti katalüsaatori sünteesi õnnestumise hindamiseks (katoodil  $0,70 \text{ mg cm}^{-2}$  ja anoodil  $0,50 \text{ mg cm}^{-2}$ ) ja katalüsaatori pindkontsentratsiooni optimeerimiseks. Teise eesmärgi täitmiseks varieeriti katalüsaatori pindkontsentratsiooni anoodil vahemikus  $0,05\text{--}0,50 \text{ mg cm}^{-2}$  ja katoodil vahemikus  $0,40\text{--}1,00 \text{ mg cm}^{-2}$ . Mitte varieeritava pindkontsentratsiooniga membraani poole kaeti siiani töögrupis tavaliselt sellel kasutatava katalüsaatori pindkontsentratsiooniga (katoodil  $0,70 \text{ mg cm}^{-2}$  ja anoodil  $0,50 \text{ mg cm}^{-2}$ ).

### 2.3.3. Ühikraku mõõtmised

PEMFC ühikraku katsetes kasutati 5 cm<sup>2</sup> MEA-sid, mis pandi kokku eelnevalt kaetud membraanidest ja GDL-idest (anoodil Sigracet 22 BB, katoodil Freudenberg H23C3 – mõlemad FuelCellStore). Mõõtmised viidi läbi potentsiostaadiga (Metrohm, Autolab PGSTAT302N ja BOOSTER20A, FRA32M) kasutades programmi Nova 1.10.4. Gaaside juhtimiseks ja nendega seotud parameetrite muutmiseks kasutati FUEL CELL TECHNOLOGIES, INC seadet. Mõõdeti OCV, määrati elektrokeemiline aktiivsus erinevatel pingetel, maksimaalne võimsus, elektrolüüdi takistus ja ECA.

PEMFC mõõtmistel oli raku temperatuur 62 °C. Katoodile juhiti õhku (AS Linde Gas, Airapy 100%) atmosfääri rõhul, mille voolukiirus oli 2 000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Anoodile juhiti vesinikku (AS Linde Gas, 5.0) rõhul 1,4 bar ja voolukiirusel 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Mõlema gaasitrassi ja niisutusnuma temperatuur oli 60 °C. Mõõtmistel määrati OCV, seejärel mõõdeti  $I\Delta E$ -kõver pingete vahemikus OCV kuni (OCV–0,40) V.  $iE$ -kõverat mõõdeti laotuskiirusel 5 mV s<sup>-1</sup> nii kaua, kuni see stabiliseerus. Pärast seda mõõdeti raku pinge sõltuvus voolust (vahemikus 0 A kuni maksimaalne vool 0,4 V juures, sammuga 0,2 A ja sammu mõõtmise kestvusega 60 s), millest saadi raku pinge ( $\Delta E$ ) ja võimsustiheduse ( $P$ ) sõltuvus voolutihedusest ( $j$ ). Viimasena teostati galvanostaatilistes (0,4 A cm<sup>-2</sup>) ja potentsiostaatilistes (–450 mV vs OCV) tingimustes elektrokeemilise impedantspektroskoopia (EIS) mõõtmised (0,5–100000 Hz ja vastavalt vahelduvvoolu amplituud 0,02 A<sub>RMS</sub> ja 0,005 V<sub>RMS</sub>).

CV viidi läbi ECA hindamiseks. Mõõtmised teostati potentsiaalide vahemikus 0,08 V kuni 1,00 V vs RHE potentsiaali laotuskiiruste vahemikus 20 kuni 300 mV s<sup>-1</sup>. Rakk, gaasitrassid ja niisutusnumad olid toatemperatuuril. Katoodile juhiti lämmastikku atmosfäärirõhul voolukiirusega 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Anoodile juhiti vesinikku atmosfäärirõhul voolukiirusega 12 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. ECA tulemuste esitamisel on toodud erinevatel laotuskiirustel arvatud keskmise ECA väärtus.

### 3. Tulemused ja analüüs

#### 3.1. Katalüsaatori süntees ja karakteriseerimine

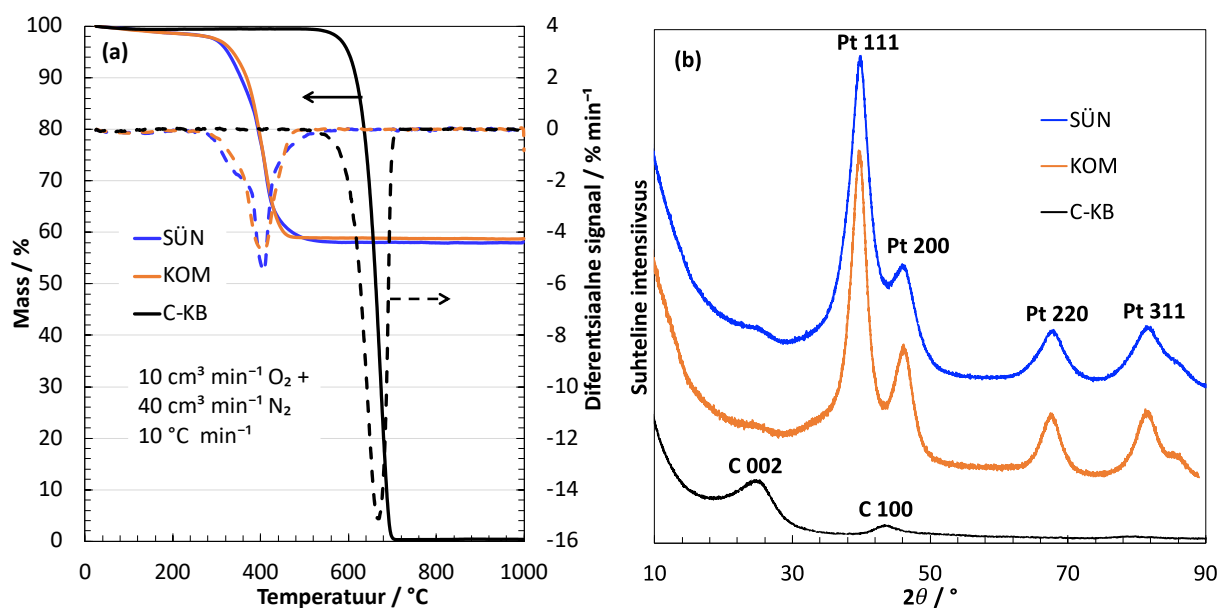
Katalüsaatori sünteesi õnnestumise hindamiseks ja karakteriseerimiseks kasutati füüsikalisi ja elektrokeemilisi uurimismeetodeid – TGA, XRD, lämmastiku sorptsioonanalüüsi, dünaamilise valguse hajumise meetodit ja ühikraku katseid. Teostati võrdlus materjalidega **KOM** ja **C-KB**.

TGA-d kasutati materjalide termilise stabiilsuse hindamiseks ja plaatina sisalduse määramiseks katalüsaatorites (joonis 7 (a), tabel 2). Kõige suurem massimuutuse etapp toimus **SÜN** ja **KOM** materjalidel 300 ja 500 °C vahel ja **C-KB** materjalil 500 ja 700 °C vahel, mis vastab kõigi materjalide korral süsiniku oksüdeerumisele. Katalüsaatormaterjalides toimub see reaktsioon madalama temperatuuri juures, sest need sisaldavad plaatina nanoosakesi, mis katalüüsivad süsiniku oksüdeerumist s.t. alandavad süsiniku oksüdeerumise temperatuuri. **SÜN** ja **KOM** materjalidel toimub enne 300 °C paari protsendiline massi muutus, mis vastab arvatavasti vee ja **SÜN** materjali puhul ka etüleenglükooli aurustumisele. Seega paar protsenti etüleenglükooli (ja vett) jäi pärast sünteesi saadusesse **SÜN** ja see seletab üle 100% saagist. Diferentsiaalse signaali sõltuvuselt on selgesti eristuvad piigid süsiniku oksüdeerumise alas kõigi materjalide korral. Võib täheldada, et **SÜN** ja **KOM** materjalide termogravimeetriline käitumine on väga sarnane.

**C-KB** materjali TGA massikadu on 100%, mis kinnitab selle puhtust. Seega eeldusel, et kõrgematel temperatuuridel on kogu süsinik ja lisandid (vesi, etüleenglükool jmt) eraldunud, on **SÜN** materjalis plaatina sisaldus 57,9% (tabel 2). See on alla protsendi vähem kui **KOM** materjalis. **SÜN** materjali väiksema Pt massiprotsendi põhjuseks võib olla see, et reaktsioon ei kulgenud lõpuni ja osa plaatinat jäi kompleksi kujule.

XRD viidi läbi **SÜN** materjali plaatina faasi tuvastamiseks, võreparameetrite ja kristalliidi suuruse hindamiseks. Võrdluseks mõõdeti ka **KOM** ja **C-KB** difraktogrammide. Joonisel 7 (b) on toodud materjalide difraktogrammide, millel on amorfsetele materjalidele omaselt laiad refleksid s.t. plaatina ja süsiniku kristalliidi suurused on väikesed. **SÜN** materjalil on plaatina faas selgesti tuvastatav ning difraktogramm on väga sarnane **KOM** materjali omale. **KOM** materjali maksimumid on veidi kitsamad kui **SÜN** materjalil, mis viitab sellele, et viimasel on plaatina kristallid arvatavasti väiksem vastavalt Scherrerri valemile. Eristatavad maksimumid on  $2\theta$  nurkadel 40°, 46°, 68°, 81° ja 86°, mis vastavad plaatina struktuuritasanditele 111, 200, 220, 311 ja 222. Alusmaterjalil **C-KB** on näha kahte maksimumi  $2\theta$  nurkadel 25° ja 44°, mis vastavad süsiniku struktuuritasanditele 002 ja 100. Neist esimest

on näha ka **SÜN** ja **KOM** materjalide difraktogrammidel, teine aga jääb plaatina reflekside varju.



**Joonis 7.** Alusmaterjali ja katalüsaatorite termogravimeetriselise analüüsi tulemused (a) ja röntgendifraktogramm (b). Joonise a osal on massiprotsent tähistatud pideva ja diferentsiaalsete signaal katkendliku joonega.

Difraktogrammide modelleerimisel saadud tulemused on toodud tabelis 2. **SÜN** materjali võreparameeter on 3,918 Å, mis langeb kokku kirjanduses tooduga [46]. Kristalliitide suurus on 2,3 nm, kuna sünteesitud katalüsaatori kristalliidi suurus on väiksem kui **KOM** materjalil, siis võib **SÜN** materjal olla elektrokeemiliselt aktiivsem [47].

**Tabel 2.** Katalüsaatormaterjalide termogravimeetrisest analüüsist saadud Pt massiprotsent, ning röntgendifraktsiooni mõõtmistest saadud Pt võreparameeter ( $a$ ) ja kristalliidi suurus ( $D_{Pt}$ ).

Materjal	Pt massiprotsent / %	$a$ / Å	$D_{Pt}$ / nm
<b>SÜN</b>	57,9	3,918	2,3
<b>KOM</b>	58,7	3,906	3,0

Lämmastik sorptsioonanalüüs teostati materjalide eripinna ja poorsuse hindamiseks. Tulemused on esitatud tabelis 3. Eripinna väärtused on arvatud kahe mudeli põhjal. Oluline on märkida, et BET teooria võtab arvesse kõiki lämmastikule ligipääsetavaid poore, aga 2D-DFT-HS mudel ainult 30 nm väiksemaid poore. Seega BET teooria järgi arvatud eripinna

väärtus on suurem ja, mida mikropoorsem on materjal, seda suurem erinevus on erinevate mudelite järgi arvatud eripindadel [48,49]. Mõlema teooria järgi arvatud eripinna väärtuste põhjal võib väita, et **SÜN** materjalil on saavutatud **KOM** materjaliga lähedane eripind. See pole üllatav, sest mõlema korral on alusmaterjal sama. Võrreldes mõlema katalüsaatormaterjali eripinda alusmaterjali **C-KB** eripinnaga selgub, et plaatina sadestamisel on **KOM** materjali eripind vähenenud umbes 60% ja **SÜN** materjali eripind 61%. Selle põhjuseks on see, et materjali eripind on peamiselt tingitud süsinikust ja uuritavas katalüsaatormaterjalid on 60 massiprotsenti Pt ja 40 massiprotsenti süsinikalusmaterjali.

Tabelis 3 on toodud ka materjalide pooriruumala ( $V_{\text{kogu}}$ ), mis on arvatud isotermi punktis, kus suhteline osarõhk on  $p/p^0 = 0,95$ . Eeldatakse, et sellel osarõhul on kõik lämmastikule ligipääsetavad poorid täidetud [50]. DFT mudeli järgi arvatud ruumala ( $V_{\text{DFT}}$ ) võtab aga arvesse vaid 30 nm väiksemaid poore ehk mikropoore ( $d_{\text{poor}} \leq 2$  nm) ja osaliselt mesopore ( $2 < d_{\text{poor}} < 50$  nm) [51]. **SÜN** ja **KOM** materjalide pooriruumalad on ligilähedased ning samuti on mikroporide osakaal ( $V_{\text{mikro}}/V_{\text{DFT}}$ ) sarnane. Võrreldes alusmaterjaliga **C-KB** on katalüsaatoritel veidi suurem mikroporide osakaal, sellel võib olla mitmeid põhjuseid. On võimalik, et plaatina sadenes suuremal määral mesopooridesse või siis sünteesi käigus süsiniku pind osaliselt oksüdeerus ja avanesid kinnised mikroporid.

**Tabel 3.** Katalüsaatormaterjalide ja alusmaterjali N<sub>2</sub> sorptsioonanalüüsi tulemused.

Materjal	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{DFT}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{mikro}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{kogu}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{DFT}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikro}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikro}} / V_{\text{DFT}}$
<b>SÜN</b>	320	289	218	0,31	0,30	0,09	0,29
<b>KOM</b>	330	310	239	0,36	0,33	0,10	0,30
<b>C-KB</b>	830	763	553	0,82	0,92	0,23	0,25

$S_{\text{BET}}$  – eripind BET teooria järgi

$S_{\text{DFT}}$  – eripind 2D-NLDF-HS teooria järgi

$S_{\text{mikro}}$  – mikroporide eripind

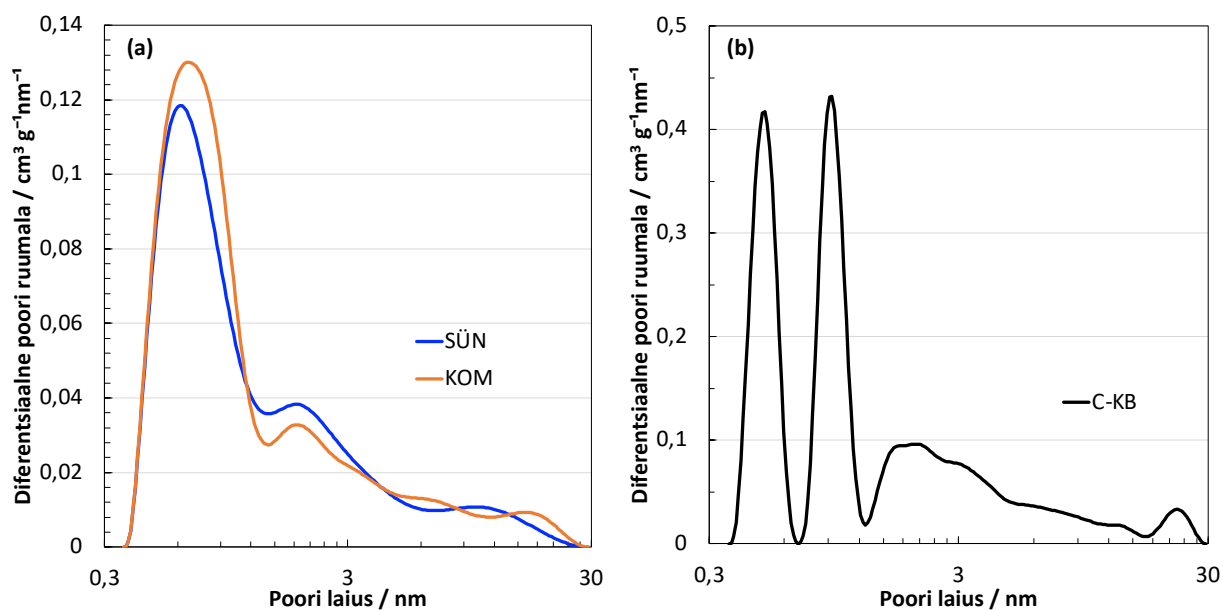
$V_{\text{DFT}}$  – pooriruumala 2D-NLDF-HS teooria järgi

$V_{\text{kogu}}$  – kogu pooriruumala

$V_{\text{mikro}}$  – mikroporide ruumala

$V_{\text{mikro}} / V_{\text{DFT}}$  – mikroporide osakaal

Joonisel 8 on toodud materjalide poorijaotused. Selgub, et **SÜN** ja **KOM** on mõlemad mikro-mesopoorised materjalid ja nende poorijaotus on väga sarnane (joonis 8 (a)). Võrreldes katalüsaatormaterjale alusmaterjaliga **C-KB** saab väita, et suures plaanis ei ole poorne struktuur muutunud, mis on hea tulemus, sest see tagab efektiivse gaasimolekulide ja prootonite transpordi (joonis 8 (b)).

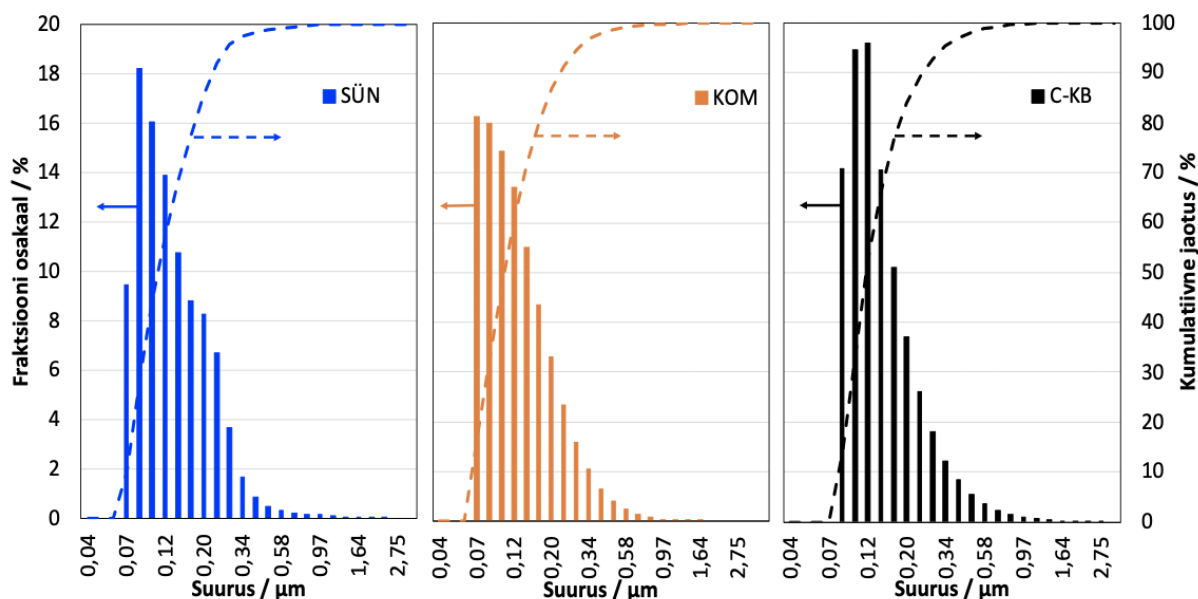


**Joonis 8.** Katalüsaatormaterjalide (a) ja alusmaterjali (b) poorimõõtmete sõltuvus diferentsiaalsest poori ruumalast.

Osakeste suuruse jaotuse määramiseks kasutati dünaamilise valguse hajumise meetodit. See meetod annab infot peamiselt süsinikalusmaterjali kohta. Katalüsaatormaterjalide ja alusmaterjali osakeste suuruse arvjaotus on väga sarnane ja see annab kinnitust, et süsiniku osakesed ei ole sünteesi käigus oluliselt muutunud, näiteks aglomeerunud (joonis 9). Mõõtmistest arvatud keskmine arvläbimõõt jääb materjalide korral vahemikku 0,135-0,154  $\mu\text{m}$  (tabel 4).

**Tabel 4.** Dünaamilise valguse hajumise meetodi katalüsaatormaterjalide ja alusmaterjali keskmine arvläbimõõt (*MN*).

Parameeter / Materjal	SÜN	KOM	C-KB
<i>MN</i> / $\mu\text{m}$	0,140	0,135	0,154



**Joonis 9.** Dünaamilise valguse hajumise meetodil saadud katalüsaatormaterjalide ja alusmaterjali osakeste suuruse arvjaotus.

Katalüsaatorite **SÜN** ja **KOM** elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks ja võrdlemiseks viidi materjalidega läbi PEMFC katsed (tabel 5, joonis 10). Polarisatsioonikõver ja võimsustiheduse sõltuvus voolutihedusest on toodud joonisel 10 (a). Jooniselt on näha, et **KOM** materjal on kõigi mõõdetud pingete juures **SÜN** materjalist veidi aktiivsem. **KOM** materjal saavutab ka suurema võimsustiheduse kui **SÜN** materjal. **KOM** materjali suuremat aktiivsust on raske põhjendada. Võib-olla on selle makropoorsus paremini välja kujunenud kui **SÜN** materjalil ja seega on hõlbustatud reagentide transport reaktsiooni tsentrisse ja sealt ära. **SÜN** ja **KOM** materjali elektrolüüdi takistused on väga sarnased (tabel 5).

Ühikraku katoodi CV mõõtmistulemused inertgaasi keskkonnas laotuskiirusel  $200 \text{ mV s}^{-1}$  on toodud joonisel 10 (b) gravimeetrilise mahtvusena. Joonisel olevad kõverad on omased Pt-C katalüsaatoritele, selgesti on eristatavad plaatinale iseloomulikud vesiniku ja hapniku adsorptsiooni ja desorptsiooni alad. **SÜN** ja **KOM** materjalide kõverad on väga sarnased, ainult **SÜN** materjali mahtvus on veidi suurem EKK alas

Joonise 10 (b) andmete alusel arvutati ECA väärtused peatükis 1.5.3. kirjeldatud meetodi järgi. Arvutatud ECA väärtused on toodud tabelis 5. Võib väita, et **SÜN** ja **KOM** materjalidel on sama ECA.

**Tabel 5.** Elektrokeemiliste mõõtmiste tulemused.

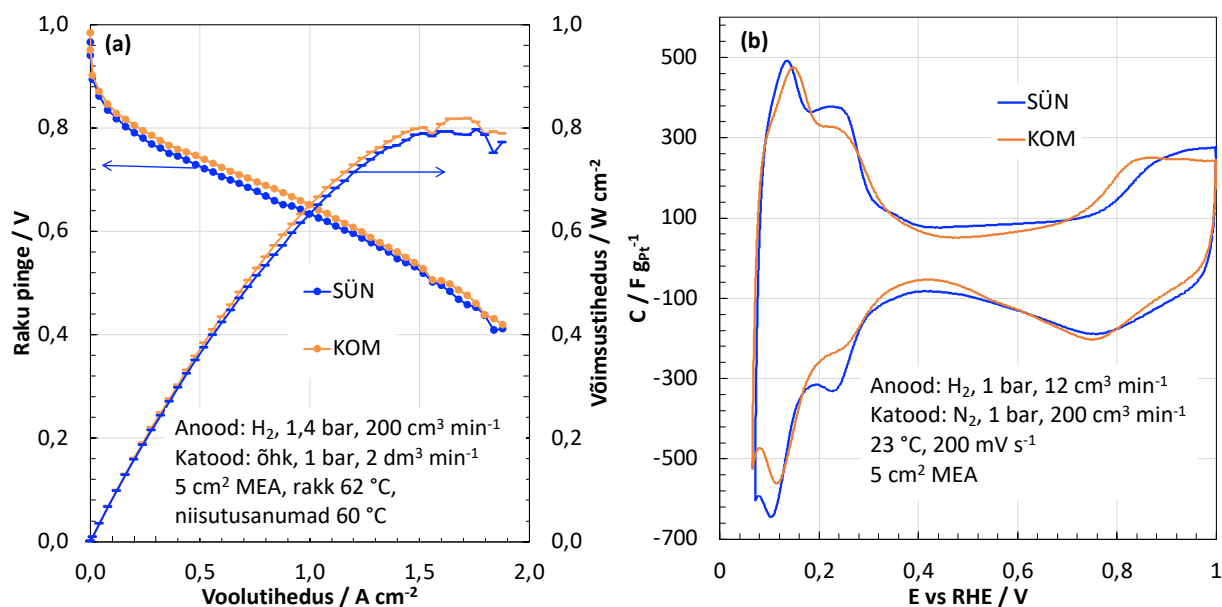
Materjal	ECA / $\text{mPt}^2 \text{ gPt}^{-1}$	$j$ / $\text{A cm}^{-2}$ @ 670 mV	$P_{\text{max}}$ / $\text{W cm}^{-2}$	$R$ / $\text{m}\Omega$ @ $0.4 \text{ A cm}^{-2}$
SÜN	$55,6 \pm 1,1$	0,81	0,80	12,7
KOM	$55,9 \pm 1,1$	0,91	0,82	12,9

ECA – elektrokeemiliselt aktiivne pindala

$P_{\text{max}}$  – maksimaalne võimsustihedus

$j$  – voolutihedus

$R$  – elektrolüütiline takistus



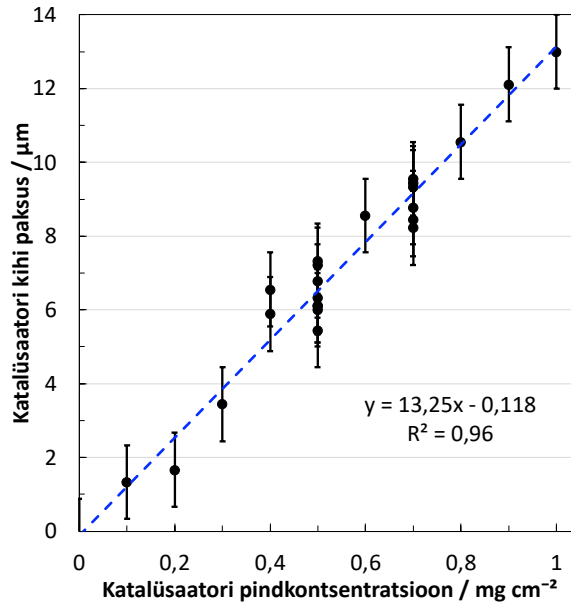
**Joonis 10.** Uuritud katalüsaatorite raku pinge (a) ja võimsustiheduse sõltuvus voolutihedusest ning gravimeetrilise mahtuvuse sõltuvus potentsiaalst (b). Joonise a osal on ringikujuliste markeritega tähistatud raku pinge ja jooneliste markeritega võimsustihedus.

SÜN materjali süntees õnnestus, seda näitavad nii füüsikaline karakteriseerimine kui ka elektrokeemilised mõõtmised ühikraku katsete näol. Valmistati KOM materjalile lähedaste omaduste ja peaaegu sama hea elektrokeemilise aktiivsusega katalüsaator. See võimaldab samasugust plaatina sadestusmeetodit kasutada teiste töörihmas kasutuses olevate alusmaterjalide korral.

### 3.2. Katalüsaatori kihi paksus

Mõõdetud katalüsaatori kihtide paksuse sõltuvus katalüsaatori pindkontsentratsioonist on toodud joonisel 11, kust näeb, et sõltuvus on lineaarne – see on kooskõlas kirjanduses tooduga [15]. Nii hea kokkulangevus on antud töös üllatav arvestades suhteliselt suurt

määramatust kihi paksuse hindamisel. See võib kinnitada ka ühtlast poorsust läbi terve katalüsaatori kihi [15]. Katalüsaatori kihi paksuse hindamine on oluline, sest see võimaldab hinnata mil määral on GDL kokkusurutud PEMFC-s. Viimane aga mõjutab rakuga saavutatavat elektrokeemilist aktiivsust [52].



**Joonis 11.** Katalüsaatori kihi paksuse sõltuvus katalüsaatori pindkontsentratsioonist.

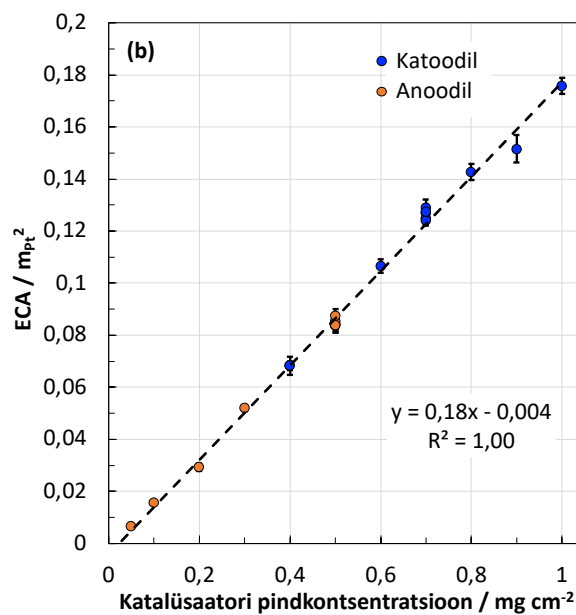
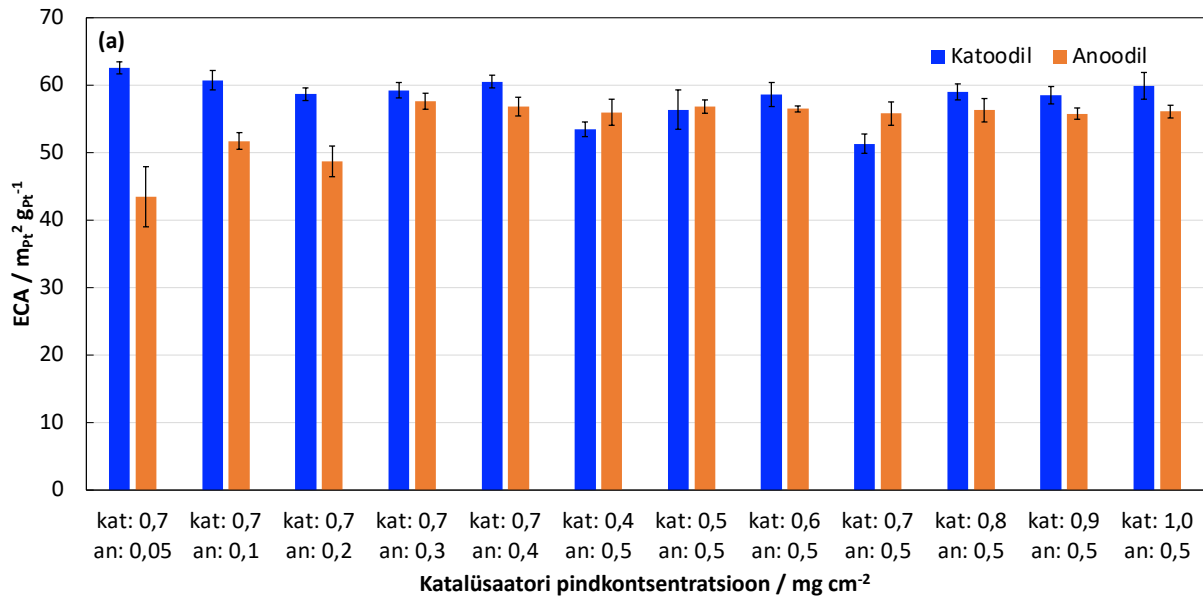
### 3.3. Katalüsaatori pindkontsentratsiooni optimeerimine

Katalüsaatori pindkontsentratsiooni optimeerimiseks membraanil viidi läbi ühikraku katsed MEA-dega, millele nii anoodi kui ka katodi katalüsaatori pindkontsentratsiooni varieeriti. Elektrokeemiliste mõõtmiste tulemused on koondatud lisas 2 toodud tabelisse, kus korduskatsete korral on toodud nende keskmine (katalüsaatori pindkontsentratsiooniga katoodil 0,7 ja anoodil 0,5 mg cm<sup>-2</sup> kahe MEA mõõtetulemused).

Korduskatsega kinnitati kaetud MEA-de ajas püsivust. Katalüsaatori pindkontsentratsiooniga katoodil 0,7 ja anoodil 0,5 mg cm<sup>-2</sup> MEA-sid kaeti kaks tükki. Esimese MEA puhul tehti ühikrakukatsed samal päeval katmise ja katsete vahel kolm kuud ning ühikraku katsetest selgus, et MEA hoiustamine ei mõjutanud ühikraku katsete tulemusi ehk aktiivsus ei langenud.

Elektroodide ECA väärtused erinevate katalüsaatori pindkontsentratsioonide korral on toodud joonisel 12. Joonisel 12 (a) on toodud ECA grammi kohta ( $m_{Pt} g_{Pt}^{-1}$ ) ning 12 (b) on ECA plaatina massiga läbi jagamata ( $m_{Pt}^2$ ). Joonisel 12 (b) on näha, et ECA ( $m_{Pt}^2$ ) sõltub katalüsaatori pindkontsentratsioonist lineaarselt – see on kooskõlas kirjanduse andmetega [22]. Kui anoodi pindkontsentratsioon on väiksem kui 0,3 mg cm<sup>-2</sup>, siis ECA väärtus väheneb

mõningal määral (joonis 12 (a)). Nende katsete korral on ka standardhälve mõne võrra suurem. See ECA vähenemine võib olla tingitud ebatäpsustest mahtuvuse kõverate integreerimisel. Nimelt, kui plaatina pindkontsentratsioon langeb, siis laadimisvoolude osakaal väheneb ja 0 V vs RHE läheduses muutub oluliseks vesiniku eraldumise reaktsiooni vool, mis segab integreerimist.

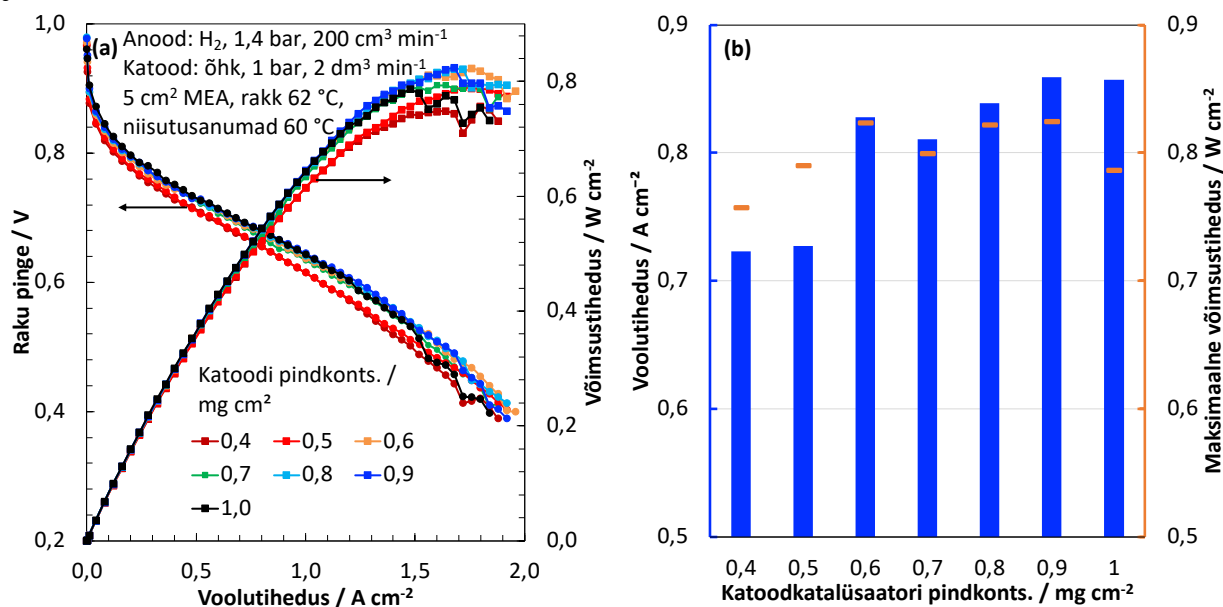


**Joonis 12.** Plaatina elektrokeemiliselt aktiivse pindala (ECA) sõltuvus katalüsaatori pindkontsentratsioonist. Joonise (a) osal on ECA ühik  $\text{mPt}^2 \text{gPt}^{-1}$  ja (b) osal on ühik  $\text{mPt}^2$ .

### 3.3.1 Katalüsaatori pindkontsentratsiooni optimeerimine katoodil

Katoodil katalüsaatori pindkontsentratsiooni mõju uurimisel aktiivsusele ja optimaalseima koguse leidmiseks varieeriti katoodil katalüsaatori pindkontsentratsiooni

vahemikus 0,4 kuni 1,0 mg cm<sup>-2</sup> jättes anoodil pindkontsentratsioon igal korral samaks (0,5 mg cm<sup>-2</sup>). Ühikraku katsete tulemused on toodud lisa 2 ning tulemusi ilmestavad graafikud joonisel 13.



**Joonis 13.** Polarisatsioonikõver ja võimsustiheduse sõltuvus voolutihedusest (a) ning voolutihedus (raku pingel 670 mV) ja maksimaalne võimsustihedus erinevate katoodkatalüsaatori pindkontsentratsioonide korral (b). Anoodkatalüsaatori pindkontsentratsioon on 0,5 mg cm<sup>-2</sup>.

Joonise 13 (a) polarisatsioonikõveratelt on näha, et madalamate voolutiheduste juures on kõvera kujud sarnased ning pingeline kaod peaaegu kokkulangevad. Kahe madalaima pindkontsentratsiooniga MEA (0,4 ja 0,5 mg cm<sup>-2</sup>) korral on kineetilise ülepinge kaod võibolla veidi suuremad, sest selles piirkonnas limiteerib ORR laenguülekanne kiirus, mis on esimeses lähenduses võrdeline katalüsaatori ECAga (m<sub>Pt</sub><sup>2</sup>). Kuid pingeline kadude vahed on nii väikesed, et neid võib lugeda ebaoluliseks. Suuremate voolutiheduste juures ehk oomilise ja massitranspordi ülepingete piirkonnas tekivad suuremad erinevused pingeline kadude vahel, selle põhjuseks on rohkemate prootonite liikuvus läbi katalüsaatori kihi ja suurem hapniku tarbimine. Oomilise ülepinge piirkonnas saab sellega efektiivsemalt hakkama suurema katoodi pindkontsentratsiooniga MEA tänu suuremale ECA-le (m<sub>Pt</sub><sup>2</sup>). Samas massitranspordi piirkonnas ehk kõrgete voolutiheduste juures on suurima katalüsaatori pindkontsentratsiooniga MEA ülepinge kaod mõnevõrra suuremad kui keskmise pindkontsentratsiooniga MEA-del – see võib olla tingitud sellest, et paksem katalüsaatorikiht tekitab suurema massitranspordi takistuse. Selles alas muutub viimaste korral ka problemaatiliseks vee transport katoodi

katalüsaatori kihis, sest punktid „hüppavad“ s.t. aegajalt ummistub süsteem kondenseerunud vee tõttu ja tekib hetkeline pingeline langus.

Joonisel 13 (b) on esitatud tulpdiagrammina voolutiheduse sõltuvus katalüsaatori pindkontsentratsioonist raku pingel 670 mV juures. Graafikult näeb, et madalate katalüsaatori pindkontsentratsioonide korral on aktiivsus madal, kuid 0,6 mg cm<sup>-2</sup> juures suureneb aktiivsus hüppeliselt ja jõuab platoole. Voolutihedused ei suurene suuremate katalüsaatori pindkontsentratsioonide korral (ehk ka suurema ECA (m<sub>Pt</sub><sup>2</sup>) korral), sest massiülekanne kaod suurenevad paksema katalüsaatori kihi korral ja tühistavad suuremast plaatina aktiivsest pindalast tuleneva aktiivsuse suurenemise.

Joonisel 13 (b) on välja toodud ka maksimaalne võimsustihedus erinevate katalüsaatori pindkontsentratsioonide korral. Kõige väiksemate (0,4 ja 0,5 mg cm<sup>-2</sup>) ja kõige suurema katalüsaatori pindkontsentratsiooniga (1,0 mg cm<sup>-2</sup>) MEA-de maksimaalsed võimsustihedused on mõnevõrra väiksemad ja jäävad vahemikku 0,76-0,79 W cm<sup>-2</sup>. Kõige väiksemate pindkontsentratsioonide puhul on maksimaalne võimsustihedus madal, sest ECA (m<sup>2</sup>) pole piisavalt suur suurema võimsuse saavutamiseks. Teiste pindkontsentratsioonidega MEA-de (0,6-0,9 mg cm<sup>-2</sup>) puhul on maksimaalne võimsus vahemikus 0,80-0,82 W cm<sup>-2</sup>.

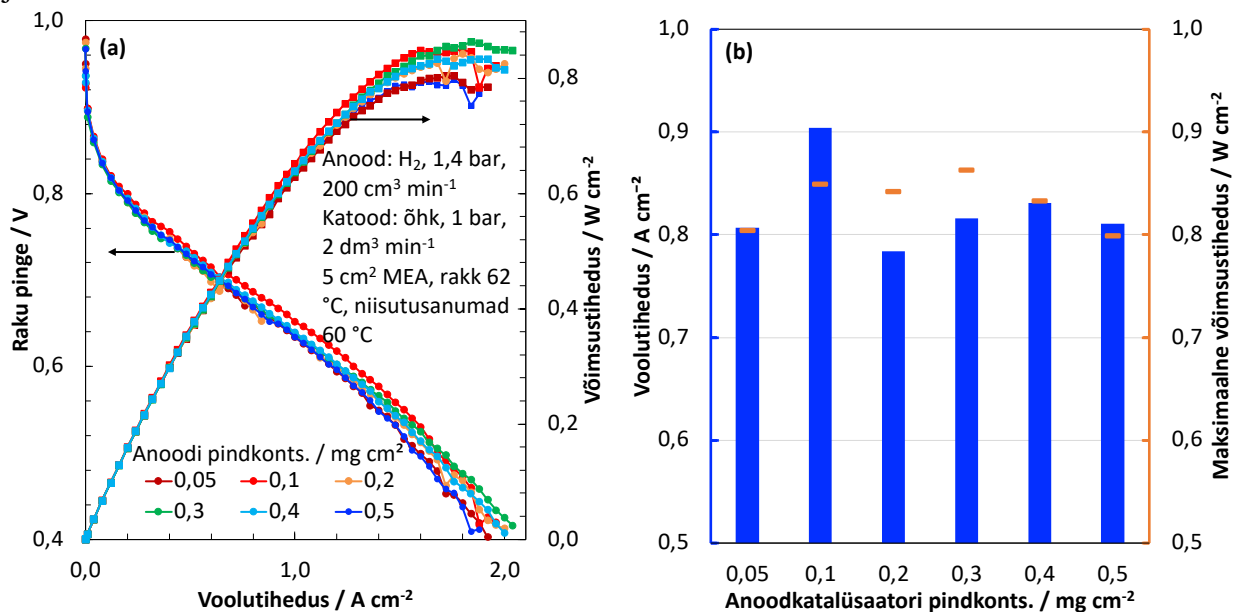
Mõõdetud OCV väärtused jäävad vahemikku 959-988 mV (lisa 2), mis on hea tulemus. Kõrgest OCV-st saab järeldada, et ühikrakkude kokkupanek on õnnestunud ja MEAd ei leki olulisel määral vesinikku.

Ühikraku katsetes teostati ka EIS, milles hinnati takistust 0,4 A cm<sup>-2</sup> juures ehk keskmiste vooluväärtuste juures ja -450 mV vs OCV juures ehk kõrgete vooluväärtuste juures (lisa 2). Keskmiste vooluväärtuste juures varieerub takistus 11,4-13,0 mΩ vahemikus. Suurim takistus (13,0 mΩ) on kahel suurima katalüsaatori pindkontsentratsiooniga MEA-1, mille põhjuseks võib olla paksem katalüsaatorikiht kui väiksemate pindkontsentratsioonide korral. Kõrgete vooluväärtuste juures jääb takistus 11,8-12,7 mΩ vahemikku ning ei muutu väga palju võrreldes keskmise vooluväärtuste juures leitud takistustega.

Kokkuvõttes saab öelda, et katoodil on efektiivne kasutada 0,6 mg cm<sup>-2</sup> katalüsaatori pindkontsentratsiooni, sest sellel on sarnane aktiivsus suuremate katalüsaatori pindkontsentratsioonidega MEA-dega. Väiksema pindkontsentratsiooni korral aktiivsus väheneb.

### 3.3.2 Katalüsaatori pindkontsentratsiooni optimeerimine anoodil

Anoodil toimuv HOR on võrreldes katoodil toimuva ORR-iga kiirem ning sellele pole kirjanduses nii palju tähelepanu pööratud, kuid summaarse plaatina katalüsaatori sisalduse vähendamiseks on tähtis ka seda uurida. Kuna reaktsioon on oluliselt kiirem, siis eeldatavasti saab sellel katalüsaatori pindkontsentratsiooni madalamale viia kui katoodil ilma aktiivsuse kadudeta. Anoodil katalüsaatori pindkontsentratsiooni mõju uurimisel aktiivsusele ja optimaalseima koguse leidmiseks varieeriti anoodil katalüsaatori pindkontsentratsiooni vahemikus  $0,05\text{--}0,5\text{ mg cm}^{-2}$  jättes katoodil pindkontsentratsioon igal korral samaks ( $0,7\text{ mg cm}^{-2}$ ). Ühikraku katsete tulemused on toodud lisa 2 ning tulemusi ilmetavad graafikud joonisel 14.



**Joonis 14.** Polarisatsioonikõver ja võimsustiheduse sõltuvus voolutihedusest (a) ning voolutihedus (raku pingel 670 mV) ja maksimaalne võimsustihedus erinevate anoodi pindkontsentratsioonide korral (b). Katoodikatalüsaatori pindkontsentratsioon on  $0,7\text{ mg cm}^{-2}$ .

Joonisel 14 (a) on toodud polarisatsioonikõverad ja võimsustiheduse sõltuvus voolutihedusest. Polarisatsioonikõverad on väikeste ja keskmiste voolutiheduste juures ehk kinetiliste ja oomiliste ülepõngete piirkonnas üsna sarnased ning veidi suurem muutus esineb kõrgete voolutiheduste juures ehk massitranspordi piirkonnas. Massitranspordi piirkonnas toimub järsem pingete langus väiksemate ja suurima katalüsaatori pindkontsentratsioonide korral ja seega on ka maksimaalsed võimsustihedused väiksemad. Keskmiste katalüsaatori pindkontsentratsioonide korral (anoodil  $0,3\text{ ja }0,4\text{ mg cm}^{-2}$ ) ei lange pinged järsult ning polarisatsioonikõver jääb peaaegu lineaarseks (keskmiste ja kõrgete voolutiheduste alas),

järelikult selles katalüsaatori pindkontsentratsiooni vahemikus on massitransport efektiivne ka suurtele voolutihedustele. Kõikidest MEA-dest eristub MEA katalüsaatori pindkontsentratsiooniga anoodil  $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$ , millel on keskmiste voolutiheduste juures pingeväärtused suuremad teistest MEA-dest.

Joonisel 14 (b) on välja toodud mõõdetud MEA-de voolutihedused raku pingel  $670 \text{ mV}$  ja maksimaalne võimsustihedus. Jooniselt näeb, et väiksemate katalüsaatori pindkontsentratsioonide korral aktiivsuse langust ei toimu, kõigi MEA-de voolutihedus jääb  $0,8 \text{ A cm}^{-2}$  ümber, väljaarvatud  $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$  katalüsaatori pindkontsentratsiooniga anoodil MEA puhul, millel saavutati voolutihedus  $0,90 \text{ A cm}^{-2}$ . Joonisel 14 (b) on maksimaalsete võimsustiheduste kõikumine erinevate katalüsaatori pindkontsentratsioonide korral suhteliselt väike ( $\Delta P = 0,07 \text{ W cm}^{-2}$ ). Kõige madalamad võimsustihedused on kõige väiksema ja suurema anoodi katalüsaatori pindkontsentratsiooni korral ( $0,05$  ja  $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ ).

MEA-de OCV väärtused jäävad vahemikku  $923\text{-}984 \text{ mV}$  (lisa 2). Enamus MEA-de puhul on OCV väärtus suurem kui  $968 \text{ mV}$  ehk on saavutatud suur OCV, kuid kahe MEA puhul (anoodil  $0,1$  ja  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ ) on OCV väiksem ja see tähendab arvatavasti vesiniku lekkimist läbi Nafion membraani. OCV seost katalüsaatori pindkontsentratsiooniga selles varieerimise vahemikus ei tundu olevat.

Leitud takistused keskmiste vooluväärtuste juures (EIS @  $0,4 \text{ A cm}^{-2}$ ) jäävad vahemikku  $11,7\text{-}15,3 \text{ m}\Omega$  ja suurte vooluväärtuste juures (EIS @  $-450 \text{ mV vs OCV}$ ) vahemikku  $12,1\text{-}13,8 \text{ m}\Omega$  (lisa 2). Suurimad takistused on kõige väiksema katalüsaatori pindkontsentratsiooniga MEA-1 ( $0,05 \text{ mg cm}^{-2}$ ) ehk arvatavasti on katalüsaatori kiht juba nii õhuke, et ei saavuta head kontakti GDL-i ja membraaniga (kõikides katsetes kasutatakse samu tihendeid).

Võrreldes anoodil ja katoodil varieeritud katalüsaatori pindkontsentratsioonide voolutihedusi  $670 \text{ mV}$  juures ja võimsustihedusi (joonis 13 (b) ja joonis 14 (b)) saab väita, et saavutatud voolutihedused on  $0,8 \text{ A cm}^{-2}$  ümbruses ja maksimaalsed võimsustihedused üle  $0,8 \text{ W cm}^{-2}$  – joonisel 14 (b) kõigi katalüsaatori pindkontsentratsioonide korral ja joonise 13 (b) puhul platoole jõudnud väärtuste korral (katoodkatalüsaatori pindkontsentratsioon  $\geq 0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ ). Ainuke erisus on katalüsaatori pindkontsentratsiooniga katoodil  $1,0 \text{ mg cm}^{-2}$ , millel langeb maksimaalne võimsustihedus alla  $0,8 \text{ W cm}^{-2}$ .

Kokkuvõttes võib öelda, et hetkel uurimisrühmas kasutatavate mõõtmistingimuste ja MEA komponentidega saab katoodil katalüsaatori pindkontsentratsiooni vähendada  $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$  ja anoodil  $0,05 \text{ mg cm}^{-2}$  ilma suuremate aktiivsuse kadudeta (hetkel uurimisrühmas kasutatakse standardtestis katoodil  $0,7$  ja anoodil  $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ ). Seega plaatina

summaarset sisaldust võib vähendada väärtuseni  $0,39 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$  (uurimisrühmas hetkel kasutusel olev väärtus:  $0,72 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ). Ühikraku katsetega näidati, et katoodil on vaja 12 korda suuremat katalüsaatori pindkontsentratsiooni kui anoodil. Plaatina sisalduse edasiseks vähendamiseks tuleb optimeerida katalüsaatori sadestustingimusi, kasutatud katalüsaatori alusmaterjali, ühikrakus kasutatavaid tihendeid ja ionomeeri sisaldust.

## Kokkuvõte

Plaatina vähendamine PEMFC-is on üks peamisi arendussuundasid, kuna see vähendaks kütuseelementide hinda. Töö eesmärgiks oli sünteesida Pt katalüsaator kommertsiaalse süsinikkandjale ja optimeerida selle pindkontsentratsiooni anoodil ja katoodil, et vähendada kasutatavat plaatina massi.

Katalüsaatori sünteesi õnnestumise hindamiseks kasutati füüsikalisi ja elektrokeemilisi karakteriseerimise meetodeid ja võrreldi saadud tulemusi kommertsiaalse katalüsaatori tulemustega. TGA kinnitas, et sünteesitud katalüsaatoris on plaatina sisaldus ligilähedaselt 60 massiprotsenti. XRD näitas, et plaatina kristalliidid on alla 3 nm, mis on isegi parem tulemus kui kommertsiaalsel katalüsaatoril. Lämmastiku sorptsioonanalüüs näitas, et sünteesitud katalüsaator on mikro-mesoporne ja eripind on lähedane kommertsiaalse katalüsaatori eripinnale. Elektrokeemiline karakteriseerimine näitas, et sünteesitud katalüsaatori elektrokeemiline aktiivsus on veidi madalam kui kommertsiaalsel katalüsaatoril, pingel 670 mV juures saavutati voolutihedus  $0,81 \text{ A cm}^{-2}$ . Maksimaalne võimsustihedus oli  $0,80 \text{ W cm}^{-2}$  ja elektrokeemiliselt aktiivne pindala oli  $55,6 \text{ mPt}^2 \text{ gPt}^{-1}$ . Kokkuvõttes saab öelda, et katalüsaatori süntees õnnestus – sünteesiti kommertsiaalsele katalüsaatorile lähedaste omaduste ja võrreldava elektrokeemilise aktiivsusega materjal.

Katalüsaatori pindkontsentratsiooni optimeerimiseks PEMFC elektroodidel varieeriti katalüsaatori pindkontsentratsiooni katoodil vahemikus  $0,4\text{-}1,0 \text{ mg cm}^{-2}$  ja anoodil  $0,05\text{-}0,5 \text{ mg cm}^{-2}$  jättes mitte varieeritaval poolel katalüsaatori pindkontsentratsiooni konstantseks. Membraanide katmisel erinevate katalüsaatori pindkontsentratsioonidega ja nende paksuse mõõtmine näitas suspensiooni kihi paksuse lineaarset sõltuvust katalüsaatori pindkontsentratsioonist. Katalüsaatori pindkontsentratsiooni optimeerimiseks kasutati elektrokeemilisi mõõtmisi ehk ühikraku katseid. Mõõtmistega näidati, et elektrokeemiliselt aktiivne pindala ei sõltu katalüsaatori pindkontsentratsioonist. Anoodil varieerides ei tekkinud ühegi katalüsaatori pindkontsentratsiooniga aktiivsuse langust ja seega on optimaalne kasutada  $0,05 \text{ mg cm}^{-2}$ . Katoodil varieerides langes aktiivsus madalatel katalüsaatori pindkontsentratsioonidel ja madalaim pindkontsentratsioon, kus aktiivsuse langust ei toimunud oli  $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ . Seega selgus, et edaspidi saab standardtestis kasutada katoodil  $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$  ja anoodil  $0,05 \text{ mg cm}^{-2}$  katalüsaatori pindkontsentratsiooni varasema vastavalt  $0,7$  ja  $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$  asemel. Järelikult õnnestus töö tulemusel vähendada plaatina sisaldust antud ühikraku katsetes ligi kaks korda.

## Kasutatud kirjandus

- [1] S. Bertrand, Climate, Environmental, and Health Impacts of Fossil Fuels (2021), Environmental and Energy Study Institute, 2021. <https://www.eesi.org/papers/view/fact-sheet-climate-environmental-and-health-impacts-of-fossil-fuels-2021> (viimati vaadatud 31.05.2022)
- [2] Euroopa Roheline kokkulepe, 2021. [https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal\\_et](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_et) (viimati vaadatud 31.05.2022)
- [3] European Commission, A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe, 2020. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:52020DC0301&from=EN> (viimati vaadatud 31.05.2022)
- [4] EL ja roheenergia, 2021. <https://www.europarl.europa.eu/news/et/headlines/economy/20210930STO13911/eli-meetmed-et-tagada-ohutu-roheenergia> (viimati vaadatud 31.05.2022)
- [5] Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis, By Application (Transport, Stationary, Others) and Regional Forecast, 2021-2028, 2021. <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/proton-exchange-membrane-fuel-cell-pemfc-market-101708> (viimati vaadatud 31.05.2022)
- [6] A. Ganesan, M. Narayanasamy, *Mater Renew Sustain Energy* 8 (2019) 18.
- [7] J. Lindorfer, D.C. Rosenfeld, H. Böhm, Fuel Cells in: Future Energy, Elsevier, 2020, pp. 495–517.
- [8] A. Coralli, B.J.M. Sarruf, P.E.V. de Miranda, Luigi Osmieri, S. Specchia, N.Q. Minh, Fuel Cells in: Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies, Elsevier, 2019, pp. 39–122.
- [9] M.K. Mahapatra, P. Singh, Fuel Cells in: Future Energy, Elsevier, 2014, pp. 511–547.
- [10] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells* 1 (2001) 5.
- [11] M. Ebrahimi, W. Kujawski, K. Fatyeyeva, J. Kujawa, *IJMS* 22 (2021) 5430.
- [12] O.T. Holton, J.W. Stevenson, *Platin Met Rev* 57 (2013) 259.
- [13] K. Jiao, J. Xuan, Q. Du, Z. Bao, B. Xie, B. Wang, Y. Zhao, L. Fan, H. Wang, Z. Hou, S. Huo, N.P. Brandon, Y. Yin, M.D. Guiver, *Nature* 595 (2021) 361.
- [14] E. Ogungbemi, T. Wilberforce, O. Ijaodola, J. Thompson, A.G. Olabi, *Int J Energy Res* 45 (2021) 1227.
- [15] R. Alink, R. Singh, P. Schneider, K. Christmann, J. Schall, R. Keding, N. Zamel, *Molecules* 25 (2020) E1523.
- [16] M. Chen, C. Zhao, F. Sun, J. Fan, H. Li, H. Wang, *ETransportation* 5 (2020) 100075.
- [17] D. Banham, J. Zou, S. Mukerjee, Z. Liu, D. Yang, Y. Zhang, Y. Peng, A. Dong, *Journal of Power Sources* 490 (2021) 229515.

- [18] Á. Kriston, T. Xie, D. Gamliel, P. Ganesan, B.N. Popov, *Journal of Power Sources* 243 (2013) 958.
- [19] L. Mølmen, K. Eiler, L. Fast, P. Leisner, E. Pellicer, *APL Materials* 9 (2021) 040702.
- [20] H.A. Gasteiger, J.E. Panels, S.G. Yan, *Journal of Power Sources* 127 (2004) 162.
- [21] H. Liu, D. Xia, J. Zhang, Platinum-based Alloy Catalysts for PEM Fuel Cells in: J. Zhang (Ed.), *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, Springer London, London, 2008, pp. 631–654.
- [22] J. Lee, C. Seol, J. Kim, S. Jang, S.M. Kim, *Energy Technol.* 9 (2021) 2100113.
- [23] X. Huang, Z. Zhang, J. Jiang, Fuel Cell Technology for Distributed Generation: An Overview in: 2006 IEEE International Symposium on Industrial Electronics, IEEE, Montreal, Que., 2006, pp. 1613–1618.
- [24] Talukdar, Krishan, Development and Characterization of Low Pt-Loaded Membrane Electrode Assemblies with Focus on Performance and Durability, Thesis, University of Stuttgart, 2020. <https://elib.dlr.de/139680/>
- [25] J.B. Benziger, M.B. Satterfield, W.H.J. Hogarth, J.P. Nehlsen, I.G. Kevrekidis, *Journal of Power Sources* 155 (2006) 272.
- [26] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, *Journal of Chemical Education* (2018) 197.
- [27] N. Zamel, *Journal of Power Sources* 309 (2016) 141.
- [28] K. Shinozaki, J.W. Zack, R.M. Richards, B.S. Pivovar, S.S. Kocha, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1144.
- [29] H. Kumpulainen, In Situ Voltammetric Characterization of PEM Fuel Cell Catalyst Layers, Technical Research Centre of Finland, Espoo, 2002.
- [30] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed, Wiley, New York, 2001.
- [31] K.R. Cooper, *In Situ PEM FC Electrochemical Surface Area And Catalyst Utilization Measurement*, 2009. <https://www.scribner.com/faq/1-in-situ-pem-fc-electrochemical-surface-area-and-catalyst-utilization-measurement/> (viimati vaadatud 31.05.2022)
- [32] P. M. Biesheuvel, J. E. Dykstra, The difference between Faradaic and Nonfaradaic processes in Electrochemistry, arXiv: Chemical Physics (2018) Corpus ID: 105202354
- [33] A.N. Sekretaryova, M.Yu. Vagin, A.V. Volkov, I.V. Zozoulenko, M. Eriksson, *ChemElectroChem* 6 (2019) 4411.
- [34] R.B. Prime, H.E. Bair, S. Vyazovkin, P.K. Gallagher, A. Riga, Thermogravimetric Analysis (TGA) in: J.D. Menczel, R.B. Prime (Eds.), *Thermal Analysis of Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2009, pp. 241–317.

- [35] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, 7th ed, Cengage Learning, 2017.
- [36] A. Valério, S. L. Morelhão, Usage of Scherrer's formula in X-ray diffraction analysis of size distribution in systems of monocrystalline nanoparticles, (2019).  
DOI:10.13140/RG.2.2.19196.08327
- [37] M. Koppel, Mo<sub>2</sub>C-st sünteesitud süsinike karakteriseerimine gaasisorptsiooni analüüsiga ja vesiniku difusiooni uurimine kvaasielastse neutronhajumise meetodiga, Bakalaureusetöö, Tartu, 2019. <https://dspace.ut.ee/handle/10062/64720>
- [38] V.A. Hackley, J.D. Clogston, Measuring the Hydrodynamic Size of Nanoparticles in Aqueous Media Using Batch-Mode Dynamic Light Scattering in: S.E. McNeil (Ed.), Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery, Humana Press, Totowa, NJ, 2011, pp. 35–52.
- [39] Y. Shao, S. Zhang, R. Kou, X. Wang, C. Wang, S. Dai, V. Viswanathan, J. Liu, Y. Wang, Y. Lin, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 1805.
- [40] W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, Zhou, G. Sun, Q. Xin, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6292.
- [41] R. Kou, Y. Shao, D. Mei, Z. Nie, D. Wang, C. Wang, V.V. Viswanathan, S. Park, I.A. Aksay, Y. Lin, Y. Wang, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 2541.
- [42] U. Phungjit, M. Hunsom, K. Pruksathorn, *EJ* 25 (2021) 105.
- [43] P.M.V. Raja, A.R. Barron, BET Surface Area Analysis of Nanoparticles, 2021.  
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Physical\\_Methods\\_in\\_Chemistry\\_and\\_Nano\\_Science\\_\(Barron\)/02%3A\\_Physical\\_and\\_Thermal\\_Analysis/2.03%3A\\_BET\\_Surface\\_Area\\_Analysis\\_of\\_Nanoparticles](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.03%3A_BET_Surface_Area_Analysis_of_Nanoparticles) (viimati vaadatud 31.05.2022)
- [44] J. Jagiello, C. Ania, J.B. Parra, C. Cook, *Carbon* 91 (2015) 330.
- [45] M.B. Sassin, Y. Garsany, B.D. Gould, K.E. Swider-Lyons, *Anal. Chem.* 89 (2017) 511.
- [46] W.D. Callister, Materials Science and Engineering: An Introduction, 3rd ed, Wiley, New York, 1994.
- [47] Z. Yang, S. Ball, D. Condit, M. Gummalla, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) B1439.
- [48] R. Kaldenhoven, Determining the Pore Structure of Activated Carbon from Petroleum Coke by Nitrogen Gas Adsorption, Thesis, University of Calgary, 2017. <http://hdl.handle.net/11023/4271>
- [49] G. Kupgan, T.P. Liyana-Arachchi, C.M. Colina, *Langmuir* 33 (2017) 11138.
- [50] B. Sellergren, A.J. Hall, in: Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, Elsevier, 2001, pp. 21–57.
- [51] K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603.
- [52] J. Ge, A. Higier, H. Liu, *Journal of Power Sources* 159 (2006) 922.

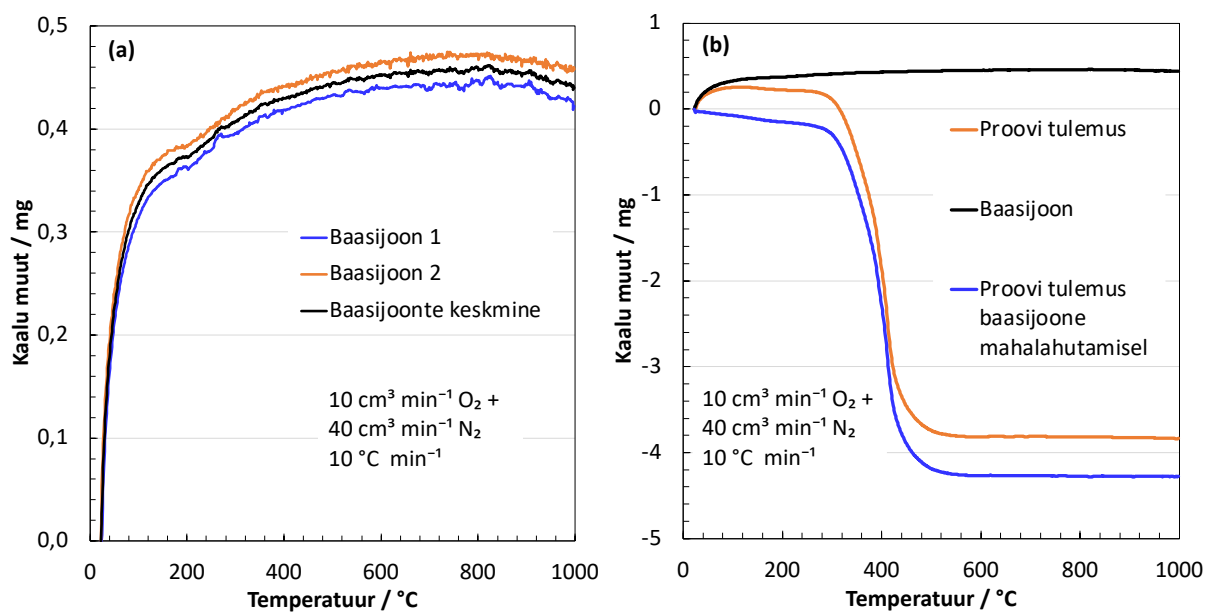
## **Tänuavaldused**

Töö autor tänab südamest oma juhendajat Jaak Nerutit. Veel tänab autor Patrick Tepporit abi eest membraanide katmisel ja lämmastiku sorptsioonanalüüsi teostamisel. Lisaks soovib autor tänada Miriam Koppelit lämmastiku sorptsioonanalüüsi tulemuste modelleerimise, Jaan Aruvälja röntgenstruktuuranalüüsi teostamise ja Peeter Valku osakeste suuruse määramise eest. Autor tänab ka füüsikalise keemia õppetooli ja professor Enn Lusti.

Finantsilise toetuse eest tänab autor Euroopa Liidu Regionaalarengu Fondi projekti TK141 „Uudsed materjalid ja kõrgtehnoloogilised seadmed energia taaskasutussüsteemide jaoks” (2014-2020.4.01.15-0011) ja Sihtasutus Eesti Teadusagentuuri projekti (personaalse uurimistoetuse rühmagrant projekt nr PRG676).

# Lisad

## Lisa 1. Termogravimeetriliste mõõtmiste andmetöötlus



**Joonis 1.** (a) Termogravimeetrilise analüüsi baasijooned ja (b) baasijooni maha lahutamise proovi mõõtetulemusest.

## Lisa 2. PEMFC ühikraku mõõtmiste täielik koondtabel

Tabelis 1 on toodud 5 cm<sup>2</sup> ühikraku mõõtmiste tulemused varieerides katalüsaatori pindkontsentratsiooni katoodil ja tabelis 2 varieerides katalüsaatori pindkontsentratsiooni anoodil. OCV määramisel, raku pinge sõltuvuse voolust ( $I\Delta E$ -kövera) ja EIS mõõtmistel oli raku temperatuur 62 °C, gaasitrasside ja niisutus anumate temperatuur oli 60 °C. Katoodile juhiti õhku (AS Linde Gas, Airapy 100%) atmosfääri rõhul, mille voolukiirus oli 2 000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Anoodile juhiti vesinikku (AS Linde Gas, 5.0) rõhul 1,4 bar ja voolukiirusel 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. CV mõõtmistel olid rakk, gaasitrassid ja niisutus anumad toatemperatuuril. Katoodile juhiti lämmastikku atmosfääri rõhul voolukiirusega 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Anoodile juhiti vesinikku atmosfääri rõhul voolukiirusega 12 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Kõikides MEA-des on kasutatud Nafion membraani (Ion Power, NAFION™ N115) ja gaasidifusioonikihtidena anoodil Sigracet 22 BB, katoodil Freudenberg H23C3 – mõlemad FuelCellStore.

**Tabel 1.** PEMFC ühikraku mõõtmiste tulemused varieerides katalüsaatori pindkontsentratsiooni katoodil.

Pindkonts. / mg cm <sup>-2</sup>		ECA/ mPt <sup>2</sup> gPt <sup>-1</sup>		OCV / mV	Voolutihedus / A cm <sup>-2</sup>			Võimsuse maksimum			Takistus / mΩ	
Katood	Anood	Katood	Anood		@ 750 mV	@ 700 mV	@ 670 mV	P/W cm <sup>-2</sup>	j/ A cm <sup>-2</sup>	E / mV	@ 0.4 A cm <sup>-2</sup>	@ -450 mV vs OCV
1	0,5	59,9	56,1	959	0,41	0,68	0,86	0,79	1,48	531	13,0	12,6
0,9		58,5	55,8	988	0,39	0,68	0,86	0,82	1,68	491	13,0	12,1
0,8		59,0	56,3	986	0,39	0,67	0,84	0,82	1,68	489	12,1	12,4
0,7		55,6	55,8	969	0,37	0,65	0,81	0,80	1,60	503	12,7	12,8
0,6		59	56,5	965	0,36	0,66	0,83	0,82	1,76	468	11,4	11,8
0,5		56,4	56,9	971	0,32	0,58	0,73	0,79	1,72	456	12,3	12,7
0,4		53,5	56,0	967	0,30	0,60	0,72	0,76	1,80	421	12,5	11,9

**Tabel 2.** PEMFC ühikraku mõõtmiste tulemused varieerides katalüsaatori pindkontsentratsiooni katoodil.

Pindkonts. / mg cm <sup>-2</sup>		ECA/ mPt <sup>2</sup> gPt <sup>-1</sup>		OCV / mV	Voolutihedus / A cm <sup>-2</sup>			Võimsuse maksimum			Takistus / mΩ	
Katood	Anood	Katood	Anood		@ 750 mV	@ 700 mV	@ 670 mV	P / W cm <sup>-2</sup>	j / A cm <sup>-2</sup>	E / mV	@ 0,4 A cm <sup>-2</sup>	@ -450 mV vs OCV
0,7	0,5	55,6	55,8	969	0,37	0,65	0,81	0,80	1,60	503	12,7	12,8
	0,4	60,5	56,9	937	0,37	0,66	0,83	0,83	1,88	444	12,9	12,1
	0,3	59,3	57,7	968	0,35	0,64	0,82	0,86	1,84	469	14,6	13,7
	0,2	58,7	48,7	982	0,35	0,59	0,78	0,84	1,80	468	12,5	12,3
	0,1	60,8	51,7	923	0,43	0,72	0,90	0,85	1,80	472	11,7	12,1
	0,05	62,6	43,5	984	0,36	0,63	0,81	0,80	1,68	479	15,3	13,8

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Anna-Mai Allikmäe,

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

„Prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendi katalüsaatori süntees ja selle pindkontsentratsiooni optimeerimine elektroodidel“,

mille juhendaja on Jaak Nerut, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **01.06.2025** 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.

Anna-Mai Allikmäe

31.05.2022