

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

Annabel Raudsepp
**Rehvipurust sünteesitud süsinikule sadestatud plaatina katalüsaatorite
hapniku redutseerumise aktiivsus kütuseelemendis**
Bakalaureusetöö (6 EAP)
Materjaliteadus

Juhendajad: Rutha Jäger, PhD
Jaak Nerut, PhD

Tartu 2022

Infoleht

Rehvipurust sünteesitud süsinikule sadestatud plaatina katalüsaatorite hapniku redutseerumise aktiivsus kütuseelemendis

Töös uuriti hapniku redutseerumise reaktsiooni (ORR) aktiivsust rehvisüsinikule sadestatud Pt nanoosakestel. Sadestamine viidi läbi kahel meetodil. Saadud katalüsaatormaterjalidele (S1 ja S2) ning võrdluseks kommertsiaalsele katalüsaatorile (K), teostati füüsikaline karakteriseerimine – määrati materjalide eripind ja poorijaotus, elementkoostis, Pt sisaldus ning Pt kristalliidi suurus. Materjalide ORR-i kineetikat uuriti pöörleva ketaselektroodi ja tsükilise voltamperomeetria meetoditega. Polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelemendi (PEMFC) mõõtmistulemustest selgus, et väiksema Pt kristalliidi suurusega ja suurema ECA väärtusega materjalil on ka suurem ORR-i aktiivsus ning mõõdetud võimsustihedus sõltub oluliselt katalüsaatorite sünteesil kasutatud süsinikust ning membraan-elektroodsüsteemi valmistamise viisist. Uuritud katalüsaatorite optimeeritud PEMFC ühikraku mõõtmistel saadud võimsustihedused kasvasid reas $S1 < S2 < K$.

Märksõnad: ORR, plaatina, rehvipurust sünteesitud süsinik, komposiitkatalüsaator, PEMFC

CERCS: P401 Elektrokeemia, T152 Komposiitmaterjalid, T140 Energeetika

Oxygen reduction reaction activity with platinum catalysts deposited on waste tire derived carbon in PEMFC.

The aim of this work was to investigate the activity of oxygen reduction reaction (ORR) of platinum catalysts deposited on carbon synthesized from waste tires. The deposition was performed by two different methods. Synthesized catalyst materials (S1 and S2) and commercial catalyst (K) for comparison were characterized physically to obtain information on Pt weight percent and Pt crystallite size, material elemental composition, specific surface area, and porosity. Catalysts were characterized electrochemically using rotating disk electrode and cyclic voltammetry methods to determine their ORR kinetics. Measurements of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) showed that catalyst materials with smaller Pt crystallite size and higher ECA values also had higher ORR activity. In addition, it was found that the power density depends significantly on the carbon used in the synthesis of the catalyst and the method of preparation of the membrane electrode assembly. Based on the optimized PEMFC measurements of the catalysts studied, the power density increased in the order $S1 < S2 < K$.

Keywords: ORR, platinum, waste tire derived carbon, composite catalyst, PEMFC.

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

Sisukord

Töös kasutatavad lühendid.....	5
Sissejuhatus.....	6
1. Kirjanduse ülevaade	7
1.1. Polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelement	7
1.2. PEMFC katalüsaatorid	8
1.3. Katalüsaatorite alusmaterjalid	8
1.4. Elektrokeemilised uurimismeetodid.....	9
1.4.1. Tsükliline voltamperomeetria.....	9
1.4.1.1. Plaatina elektrokeemiliselt aktiivse pindala leidmine	10
1.4.2. Pöörleva ketaselektroodi meetod.....	11
1.5. Füüsikalised uurimismeetodid.....	12
1.5.1. Röntgendifraktsioonanalüüs	12
1.5.2. Röntgenfluorestsentsanalüüs	12
1.5.3. Termogravimeetiline analüüs.....	13
1.5.4. Lämmastiku adsorptsiooni/desorptsiooni meetod	13
2. Metoodika	15
2.1. Süntees.....	15
2.1.1. Rehvipurust sünteesitud süsiniku süntees	15
2.1.1. Katalüsaatormaterjalide süntees	15
2.2 Sünteesitud materjali füüsikaline karakteriseerimine.....	17
2.3. Elektrokeemilised mõõtmised	18
2.3.1. Katalüsaatori suspensiooni valmistamine	18
2.3.2. Pöörleva ketaselektroodi mõõtmised.....	18
2.3.3. MEA valmistamine	19
2.3.4. PEMFC ühikraku katsed	21
3. Tulemused ja arutelu	22
3.1. Füüsikalised uurimismeetodid.....	22
3.1.1. Röntgendifraktsioonanalüüs	22
3.1.3. Röntgenfluorestsentsanalüüs	23
3.1.3. Termogravimeetria	23
3.1.4. Materjalide eripind ja poorijaotus	25
3.2. Elektrokeemilised uurimismeetodid.....	26

3.2.1. Plaatina elektrokeemiliselt aktiivse pindala määramine ja hapniku redutseerimise reaktsiooni kineetika uurimine.....	26
3.2.2 PEMFC katsed.....	28
Kokkuvõte	33
Tänuavaldused.....	35
Kasutatud kirjandus	36
Lisad	39
Lisa 1. Termogravimeetria mõõtmistulemuste andmetöötlus.....	39
Lisa 2. Uuritud katalüsaatormaterjalidest valmistatud membraan-elektroodsüsteemide PEMFC ühikrakus mõõdetud tulemused	40
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	41

Töös kasutatavad lühendid

Ads/des – adsorptsioon/ desorptsioon

BET – Brunauer-Emmett-Teller

CV – tsükiline voltamperomeetria (ingl *cyclic voltammetry*)

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

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

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

GDL – gaasidifusioonikiht (ingl *gas diffusion layer*)

MEA – membraan-elektroodsüsteem (ingl *membrane electrode assembly*)

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

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

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

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

PEMFC – polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelement (ingl *polymer electrolyte membrane fuel cell*)

TGA – termogravimeetiline analüüs (ingl *thermogravimetric analysis*)

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

XRF – röntgenfluorestsentsanalüüs (ingl *X-ray fluorescence analysis*)

2D-NLDFT-HS – kahedimensionaalne mittelokaalne tihedusfunktsionaali teooria heterogeensele pinnale (ingl *Two Dimensional Non-local Density Functional Theory for Heterogeneous Surface*)

Sissejuhatus

Praegune olukord maailmas, mil rahvaarv on pidevas kasvus ning energeetika põhineb suuresti taastumatute energiaallikate kasutamisel, ei ole kindlasti jätkusuutlik. Fossiilsete kütuste kasutamise tõttu jõuab atmosfääri üüratus koguses süsihappegaasi ning teisi kahjulikke heitmeid, mis põhjustavad kasvuhooneefekti [1]. Probleemi üheks võimalikuks lahenduseks oleks suurendada taastuvenergeetika osakaalu. Keskkonnasõbralikum alternatiivne energiakandja on vesinik, mida kasutab oma tööks ka polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelement (PEMFC). Selle elektrokeemilise energiamuundamise seadme tööprotsessi käigus muundatakse keemiline energia elektrienergiaks ning töö käigus eraldub ainult soojus ja puhas vesi [2]. PEMFC-de katalüsaatormaterjalides kasutatakse kallihinnalist ja haruldast elementi - plaatinat, mis tõstab PEMFC-de hinda [3]. Seetõttu käivad arendustööd, et vähendada platinat kogust ning välja töötada uusi aktiivseid katalüsaatormaterjale.

Bakalaureusetöö eesmärk on sünteesida kahel meetodil uudne platinat sisaldav katalüsaatormaterjal ning saadud materjalide aktiivsust testida ja analüüsida nii kahelelektroodses (PEMFC ühikrakus) kui ka kolmelektroodses (pöörleva ketaselektroodi meetod-RDE ja tsüklilise voltamperomeetria - CV) süsteemis. Töös sadestatakse platinat rehvipurust sünteesitud süsinikule. Kuna nõudlus transpordivahenditele on üha enam kasvamas, siis tekib iga aastaga üha rohkem vanu rehve (ennustatav kogus 2030 aastaks on 5 miljardit) [4]. Praegu läheb umbes 70% tekkinud vanarehvidest taaskasutuseks väga erinevates valdkondades (energia tootmine, taaskasutamine kütusena tsemenditööstuses, jalanõu tallad jne) [4,5]. Antud töös katsetatakse võimalust vanarehve taaskasutada süsiniku tootmiseks ja sellest PEMFC katalüsaatormaterjali sünteesimiseks. PEMFC ühikraku mõõtmisteks valmistati katalüsaatormaterjalidest membraan-elektroodüsteemid (MEA-d) kasutades erinevaid katoodkihi katmisviise ja lisatöötusi.

Sünteesitud katalüsaator- ja süsinikalusmaterjalile teostati füüsikaline karakteriseerimine kasutades röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD), röntgenfluorestsentsanalüüsi (XRF), termogravimeetrilise analüüsi (TGA) ning N₂ sorptsioonanalüüsi meetodeid. Lisaks sünteesitud katalüsaatormaterjalidele teostati mõõtmised kommertsiaalse platinat katalüsaatoriga.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1. Polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelement

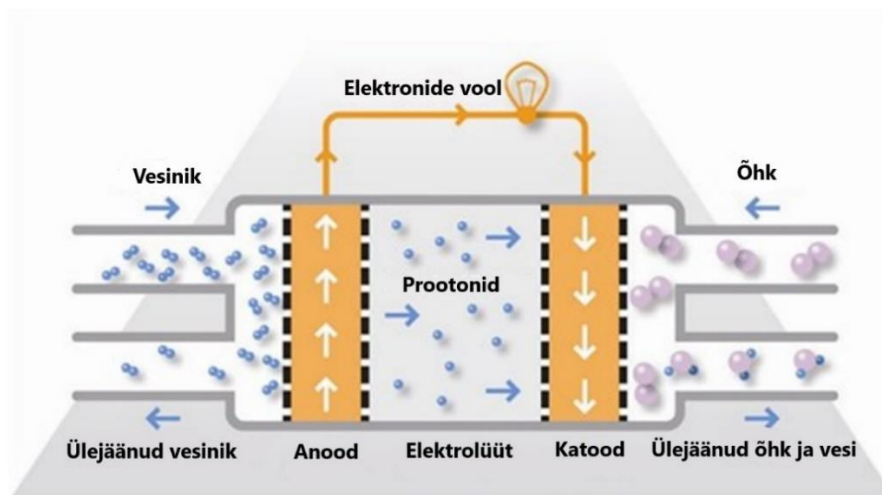
Kütuseelement on seade, mille abil muundatakse keemiline energia elektrienergiaks keskkonnasõbralikul viisil. Polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelemendi (ingl *polymer electrolyte membrane fuel cell* – PEMFC) näol on tegu madaltemperatuurse kütuseelemendiga, mis töötab temperatuurivahemikes 60 - 80 °C ning kasutab kütuseks puhast vesinikku [6].

PEMFC üheks tähtsaimaks osaks on membraan-elektroodsüsteem (ingl *membrane electrode assembly* - MEA). MEA võib olla kas 5-kihiline või 3-kihiline, koosnedes vastavalt kas viiest või kolmest elemendist. 5-kihilise MEA moodustavad polümeerelektrolüütmembraan, kaks katalüsaatorikihti (anood ja katood) ning kaks gaasidifusioonikihti (ingl *gas diffusion layer* - GDL). 3-kihilise MEA moodustab tahke elektrolüütmembraan, mis asetseb elektroodide (anood ja katood) vahel. MEA-d võibki pidada reaktsiooni platvormiks. Anoodile juhitakse vesinik, mis oksüdeerub prootoniteks ja vabanevad elektronid. Prootonid transporditakse läbi elektrolüütmembraani anoodilt katoodile ja elektronid liiguvad katoodile vooluahelat mööda. Katoodil redutseeritakse hapnik koos prootonite ja elektronidega veeks, eraldades soojust. [7]

Elektroodidel toimuvad reaktsioonid [2]:



Katoodil toimuv hapniku redutseerimise reaktsioon (ingl *oxygen reduction reaction* - ORR) on väga palju aeglasem kui anoodil toimuv vesiniku oksüdeerumine ning selleks on katoodireaktsioonil tarvis suurema pindkontsentratsiooniga katalüsaatorit [8]. Kõige tõhusamalt redutseerivad hapnikku katalüsaatormaterjalid, mis sisaldavad plaatinat [9].



Joonis 1. Illustreeriv joonis polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelemendi tööpõhimõttest [10].

5-kihilise MEA kaks kihti moodustavad elektroodidega kontaktis olevad GDL-id, mis koosnevad süsinikpaberist või süsinikriidest, mis on omakorda ühelt poolt kaetud hüdrofoobse mikropoorse kihiga. GDL tagab reagentide ühtlase difundeerumise vastavale katalüsaatorikihile. Lisaks juhib GDL elektrit. Selle mikropoorne kiht tagab tekkiva vee efektiivse imendumise elektroodilt difusioonikeskkonda. GDL-i paksus on enamasti vahemikus 150-400 µm. Selle paksus avaldab mõju GDL-i elektri- ja soojusjuhtivusele ning rakusisesele massitranspordile. [11]

MEA valmistamisviise ehk võimalusi, kuidas membraani katalüsaatori suspensiooniga valmistada on mitmeid, kuid peamiselt kasutatakse kahte varianti. Esimene võimalus on kanda katalüsaatori suspensioon otse elektrolüütmembraanile. Selleks kasutatakse näiteks erinevaid automatiseeritud pihustamisseadmeid. Teine viis on katta ära hoopis GDL. Ka seda saab teha mitmeti, nt pihustamisseadme abil või hoopis käsitsi suspensiooni pipeteerides. [12]

1.2. PEMFC katalüsaatorid

Tänapäeval kasutatakse nii katoodil kui ka anoodil PEMFC katalüsaatorina peamiselt kallihinnalise plaatina ja selle sulamite põhiseid katalüsaatormaterjale [2,4,6,10,11]. Pt leiab selles vallas nii laialdast kasutust eelkõige hea katalüütilise aktiivsuse tõttu. See tähendab, et Pt on võimeline reagente piisava tugevusega adsorbeerima, et reaktsiooni hõlbustada, kuid mitte nii tugevalt, et hakkaks blokeerima reagente või saaduseid. Veel on oluline Pt selektiivsus, mille abil saab minimeerida soovimatute vahe- ja kõrvalproduktide teket. Kindlasti on tähtis osa ka Pt stabiilsusel ning korrosioonikindlusel eri tingimustel (kõikuvad temperatuurid, tugevad oksüdeerijad, reaktiivsed radikaalid). [13,14]

1.3. Katalüsaatorite alusmaterjalid

Katalüsaatorite alusmaterjalide korral on oluline nende hea elektrijuhtivus, suur eripind, poorne struktuur, korrosioonikindlus ning hea vee transpordi võimekus (vältimaks liigset vee kogunemist). Need omadused tagavad katalüsaatori kõrge aktiivsuse, stabiilsuse, vastupidavuse ja optimaalse massiülekanne, vähendades sellega katalüsaatori kulu [14,15]. Seetõttu on PEMFC-des katalüsaatorite alusmaterjalidena väga laialdaselt levinud just süsinikmaterjalid. Süsinikke kasutatakse eelkõige nende suure eripinna tõttu, mis tagab Pt nanoosakeste ühtlase jaotuse. [15]

Näiteks kasutatakse süsiniktahasid (Vulcan XC-72R), mis on saadud süsivesinike pürolüüsil [12,13]. Enamasti tehakse süsiniktahmadele enne nende alusmaterjalidena kasutamist veel täiendavat aktiveerimist, mis on vajalik nende katalüütilise aktiivsuse

suurendamiseks [16]. Nendel põhinevate katalüsaatorite katalüütilist aktiivsust vähendab asjaolu, et süsiniktahmade suur eripind tuleneb mikropoorsusest (poori suurus < 2 nm), mistõttu on pooridesse ligipääs raskendatud. Sellepärast kasutatakse PEMFC-des katalüsaatori alusmaterjalidena ka mesopoorseid (poori suurus > 2 nm) süsinikke, mis võimaldavad Pt osakeste paremat disperseeritust, tõstab katalüütilist aktiivsust ja parandab massiülekannet. Katalüsaatori alusmaterjalina kasutatavad mesopoorseid süsinikmaterjalid on näiteks süsinikkanotorud, süsinikkanokiud ja süsinikgeelid (süsinikaerogeelid, süsinikkserogeelid, süsinikkrüogeelid) [15,17].

Süsinikalusmaterjale on võimalik saada ka taaskasutades vanasid rehve. Rehvide näol on tegu komposiitmaterjalidega, mis koosnevad ~65% kummist, ~30% süsiniktahmast ja ~5% anorgaanilistest lisanditest [4,18]. Iga aastaga tekib maailmas juurde umbes 3 miljardit tonni vanu rehve, kuid sõidukite nõudluse suurenemise tõttu, on prognoositav vanarehvide arv kümne aasta pärast juba kahekordistunud [4]. Kuna rehvid ei ole biolagunev prügi ning nende pikaaegsel ladustamisel võivad toimuda tulekahjud, mille käigus eralduvad mürgised gaasid on tervisele ohtlikud, siis on vanarehvide taaskasutamine ühiskonnale äärmiselt oluline teema [4,18]. Kui varasemalt oli põletamine kõige laialdasemalt levinud viis vanarehvidest vabanemiseks, siis nüüdseks on probleemi lahenduseks leitud juba keskkonnasäästlikumad võimalused [4]. Näiteks 2018. aastal koguti materjalide taaskasutamiseks ja energia tootmiseks Euroopa Liidus kokku tervelt 91% vanarehvidest [19]. Veel on uuritud kasutatud rehvidest saadud süsinikku kui potentsiaalset liitiumioonaku anoodmaterjali [20] ning seda, millist mõju avaldab kuumtöötlus vanarehvidest pürolüüsi teel saadud süsiniktahma pinnakeemiale, poorsusele ja elektrijuhtivusele [21]. Eelpool toodud näidete puhul kasutatakse süsinikmaterjale, mis on saadud töötlemata vanarehvidest [13-17]. Käesolevas töös on süsinikalusmaterjaliks rehvipurust (millest on eelnevalt fiibri-ja terasejäägid eemaldatud) sünteesitud süsinik. Töös nimetatakse rehvisüsinik C(rehv)-iks.

1.4. Elektrokeemilised uurimismeetodid

1.4.1. Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria (ingl *cyclic voltammetry* - CV) on elektrokeemias üks enamlevinumaid meetodeid, millega uuritakse redoksreaktsioone ja mahtuvuslikke protsesse [22–24]. Kolme-elektroodne süsteemi koosneb tööelektroodist (võib olla nii anood kui ka katood), abielektroodist (nt platinavõrk) ja võrdluselektroodist (nt vesinikelektrood) [22–24]. CV korral rakendatakse tööelektroodile võrdluselektroodi suhtes lineaarselt muutuvat potentsiaali (alustades algpotentsiaalilt, liikudes siis lõpp-potentsiaalini ja siis uuesti tagasi

algpotentsiaalini - üks tsükkel) ja registreeritakse töö- ja abielektroodi vahelist voolutugevust [22–24]. CV graafikuks on tsükliline voltamperogramm, mille moodustab potentsiaali ja voolutugevuse sõltuvus kindlatel laotuskiirustel [22–24]. Laotuskiirus on potentsiaali muutumise kiirus ajas [22]. Redoksreaktsioonide korral on kõigepealt voltamperogrammil näha voolutugevuse tõusu, mis tuleneb sellest, et potentsiaali muutes reaktsioon esialgu kiireneb. Potentsiaali muutusest tulenevalt mingist hetkest reagent ei jõua enam nii kiiresti elektrodile difundeeruda kui see seal ära reageerib, ja seetõttu näeme voltamperogrammil voolutugevuse langust, st reaktsioon aeglustub massiülekande aegluse tõttu [22]. Seega esinevad voltamperogrammidel voolutiheduse maksimumid, mis kirjeldavad elektrodil toimuvaid elektrokeemilisi reaktsioone. Maksimumide kõrgus ja laius oleneb elektroodi materjalist ja potentsiaali laotuskiirusest, elektrolüüdi kontsentratsioonist ning reaktsiooni pöörduvusest [25,26].

1.4.1.1. Plaatina elektrokeemiliselt aktiivse pindala leidmine

Plaatina elektrokeemiliselt aktiivse pindala (ingl *electrochemically active surface area* - ECA) arvutamiseks kasutatakse Pt katalüsaatori tsüklilist voltamperogrammi, mis kujutab endast plaatinat sisaldava katalüsaatori (elektrolüüdi lahuses) mahtuvuse sõltuvust potentsiaalidest. Mahtuvuse, C , leidmiseks kasutatakse voolutiheduse, j , ja laotuskiiruse, v , vahelist seost: $C = j/v$. Voltamperogrammi katoosetel elektroodi potentsiaalidel on vesiniku adsorptsiooni ja desorptsiooni (ads/des) ala. Voltamperogrammi keskmistele potentsiaalide väärtustele jääb kõige väiksema mahtuvusega ala ehk elektriline kaksikkihi ala (EKK), mis tuleneb alusmaterjali ja Pt EKK laadumisest ja tühjenemisest. Tsüklilise voltamperogrammi anoodsetel elektroodi potentsiaalidel on hapniku ads/des ala. [25,27–29] ECA arvutamiseks kasutatakse valemit:

$$ECA = \frac{q_{Pt-H}}{q_{Pt-H,poly} m_{Pt}}, \quad (3)$$

kus $q_{Pt-H,poly}$ on laeng, mis kulub absorbeerunud monomolekulaarse kihi moodustamiseks siledal Pt pinnal, m_{Pt} on Pt mass, q_{Pt-H} on vesiniku ads/des laeng ning on leitav valemist $q_{Pt-H} = q - q_{EKK}$. Summaarne laeng, q , on leitav mahtuvuse ja potentsiaali sõltuvust integreerides:

$$q = \int_{E_1}^{E_2} C dE, \quad (4)$$

kus E_1 on potentsiaal Pt EKK ala keskel ja E_2 on potentsiaal vesiniku ads/des ala lõpus (vahetult enne vesiniku katooset eraldumise ala). EKK laengu, q_{EKK} , saame valemist:

$$q_{EKK} = \int_{E_1}^{E_2} C_{EKK} dE = C_{EKK} \int_{E_1}^{E_2} dE = C_{EKK} E \Big|_{E_1}^{E_2} = C_{EKK}(E_2 - E_1), \quad (5)$$

kus rajad on määratud sama moodi nagu eelnevalt. Eeldatakse, et EKK mahtuvus, C_{EKK} , on konstantne ja ei sõltu oluliselt potentsiaalidest. [25,27–29]

1.4.2. Pöörleva ketaselektroodi meetod

Pöörleva ketaselektroodi meetodi (ingl *rotating disk electrode* – RDE) abil uuritakse elektrokeemiliste reaktsioonide mehhanisme ja kineetikat (töös ORR-i kineetikat). RDE põhiline komponent on silindrikujuline klaassüsinikust, kullast, platinast vmt tööelektrood, mis on ümbritsetud inertse isoleeriva materjaliga. Elektrood, mis kaetakse uuritava materjaliga, sukeldatakse elektrolüüdilahusesse ning pannakse rotaatori abil pöörlema. [30]

Elektrolüüdilahus hakkab elektroodi pöörlemise tõttu ühtlaselt liikuma. Elektrolüüt liigub piki elektroodi pöörlemiselge lahuse seest elektroodi poole ning tsentrifugaaljõust tingituna elektroodi keskpunktist eemale (risti elektroodi pöörlemiseljega). Elektrolüüdi liikumiskiirus on seda kiirem, mida kaugemal on see ketaselektroodi keskpunktist. Seega on lahuse liikumiskiirus elektroodi pinna läheduses aeglasem. Lahuses olevad aineosakesed saavad liikuda kolmel viisil: difusiooni, konvektsiooni ja migratsiooni teel. [30]

Kui elektrolüüdilahuse voolamiskiirus on laminaarne ja reaktsiooni kiiruse määrab massitransport, siis saab Levichi valemist leida difusioonivoolutiheduse, j_D , mis ORR-i korral avaldub järgnevalt:

$$j_D = -0,62 n F D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c, \quad (6)$$

kus n on ühe O_2 molekuli kohta ülekantav elektronide arv, F on Faraday arv (96485 C mol^{-1}), D on O_2 difusioonikoefitsient ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), $\omega = 2\pi f$ on elektroodi pöörlemise nurkkiirus, f on elektroodi pöörlemise kiirus (1600 p min^{-1}), ν on lahuse kinemaatiline viskoossus ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ning c on O_2 kontsentratsioon lahuses ($1,26 \text{ mol m}^{-3}$). Sulgudes olevad väärtused kehtivad $22 \text{ }^\circ\text{C}$ juures $0,1 \text{ M HClO}_4$ lahuses. [31–33]

Kogu voolutihedus, j , avaldub Koutecky-Levich võrrandiga:

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

kus j_{kin} on kineetiline voolutihedus, k on ORR-i kiiruskonstant ja $B = 0,62 n F D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c$ [31–33].

1.5. Füüsilised uurimismeetodid

1.5.1. Röntgendifraktsioonanalüüs

XRD (ingl *X-ray diffraction analysis* – XRD) on füüsikaline karakteriseerimismeetod, mille abil uuritakse peamiselt materjalide kristallstruktuuri - kristalliitide suurust, võreparameetreid, aga ka kristallide orientatsiooni, sisepeingeid, aatomite lähikorrapära jms [34]. Antud töö kontekstis on oluline just Pt kristalliidi suuruse määramine. XRD põhineb uuritava proovi (nt kristalliline pulber) kiiritamisel monokromaatsete paralleelsete röntgenkiirtega, mis peegelduvad langevate kiirtega sama nurga all, kuid hajuvad selle aine eri aatomkihtidelt erinevalt (sisemiste aatomkihtideni jõudvad kiired läbivad pikema vahemaa kui pealmistesse kihtidesse tungivad kiired). Peegeldunud kiirte faasid võivad omavahel kokku langeda, täites siis konstruktiivse interferentsi tingimust, mida on näha mõõtmise tulemuseks saadaval difraktogrammil refleksina. See seos on kirjeldatav Bragg'i valemiga:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}, \quad (8)$$

kus n on täisarv (faasivahe peab olema täisarvkordi lainepikkust), λ on pealelangeva röntgenkiire lainepikkus, d_{hkl} on aatomtasandite vaheline kaugus ning θ_{hkl} on aatomtasandi ja pealelangeva kiirguse vaheline nurk. [34]

Kristalliidi suuruse vähenedes difraktsioonijoon laieneb. See tuleneb sellest, et kui kristalliidis pole piisavalt aatomtasandeid, siis tekib olukord, kus Bragg'i nurgast väikesel hälbimisel ei toimu täielikku destruktivset interferentsi. Seega refleksi täislaius poolel maksimumi kõrgusel (ingl *full width at half maximum* – FWHM) on suurem. Difraktogrammil näeme sellist refleksi laiemana ja madalama intensiivsusega. Suuremate kristalliitide korral difrageeruvad kiired aga mõlemal pool Braggi nurka, andes mittekonstruktiivse interferentsi, mis tuleneb sellest, et summerimine toimub üle paljude aatomtasandite difrageerunud kiirte. Kristalliidi suurus, d , määratakse difraktsioonijooone laiuse abil Scherrier'i valemist:

$$d = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos\theta}, \quad (9)$$

kus K on konstant ja β on täislaius poolel kõrgusel. [35]

1.5.2. Röntgenfluorestsentsanalüüs

Röntgenfluorestsentsanalüüs (ingl *X-ray fluorescence analysis* – XRF) on mittedestruktiivne uurimismeetod, mis võimaldab määrata uuritava proovi elementkoostist. Proovi (nt vedelik või pulber) kiiritamisel röntgen- või gammakiirtega interakteerub kiirgus tuumalähedaste elektronidega, mille tulemusena lüüakse elektron sisekihilt välja. Tekkinud vakantsi täidab kõrgema kihi elektron - selle käigus toimub relakseerumine ja vabaneb kindel

hulk energiat (karakterne röntgenkiirgus). See energia on iga aatomiliigi puhul erinev (igale elemendile iseloomulik), seega saamegi eristada kõiki proovis olevaid elemente. [36] Käesolevas töös kasutatakse energia ja intensiivsuse mõõtmiseks käsi-XRF seadet.

1.5.3. Termogravimeetriline analüüs

Termogravimeetrilise analüüsi (ingl *thermogravimetric analysis* - TGA) abil uuritakse materjali termilist stabiilsust, kvantitatiivset koostist, faasilisi üleminekuid jms. Selles töös kasutati TGA-d Pt sisalduse määramiseks (sünteesitud ja kommertsiaalses materjalis) ning alusmaterjali C(rehv) puhul selles leiduvate lisandite osakaalu määramiseks. TGA käigus mõõdetakse proovi massi, samal ajal selle temperatuuri pidevalt tõstes. TGA aparatuur koosneb proovihoidjast, ülitundlikust kaalust, mis võimaldab mõõta kõiki kaalumutusi, ning programmeeritavast ahjust, mille abil kontrollitakse proovi temperatuuri. TGA graafikul on enamasti x -teljel temperatuur (või aeg) ja y -teljel massiprotsent. [37]

1.5.4. Lämmastiku adsorptsiooni/desorptsiooni meetod

Gaasisorptsiooni analüüsi abil saadakse infot tahkete materjalide eripinna ja poorijaotuse (mikro- ja mesoporsus) kohta. Enamlevinuin gaas, mida kasutatakse, on lämmastik tema inertuse ja küllaltki odava hinna tõttu. N_2 sorptsiooni analüüs teostatakse 77 K juures (N_2 veeldumistemperatuur). Mõõtmistulemuse graafikuks on isotherm, kus x -teljel on suhteline rõhk ja y -teljel adsorbeerunud gaasi kogus. [38,39]

Lämmastiku adsorptsiooni puhul kasutatakse materjali eripinna leidmiseks Brunauer-Emmett-Teller (BET) meetodit. BET teooria on lineaarsel kujul rakendatav järgmiselt [38,39]:

$$\frac{p}{n^a \times (p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a \times C} + \frac{(C-1)}{n_m^a \times C} \frac{p}{p^0}, \quad (10)$$

kus n^a on adsorbeerunud aine hulk suhtelisel osarõhul $\frac{p}{p^0}$, n_m^a on ühe kihi mahutavus ja C on BET-i konstant. Kasutades ühe kihi mahutavust, saame leida BET eripinna, S_{BET} [38,39]:

$$S_{BET} = \frac{n_m^a \times N_A \times a_m}{m}, \quad (11)$$

kus N_a on Avogadro arv, a_m on molekulaarne ristlõikepindala ja m on adsorbendi mass.

Olulised parameetrid lämmastiku adsorptsiooni/desorptsiooni mõõtmiste juures (peale eripinna) on veel pooride koguruumala, V_{tot} , ja mikropooride ruumala, V_{micro} , (poorid, mille läbimõõt väiksem kui 2 nm). V_{tot} leitakse punktis, kus lämmastiku suhteline rõhk on 0,95. Lisaks BET teooriale, leitakse eripinda ja ruumala kasutades kahedimensionaalse mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria heterogeensele pinnale (ingl *two Dimensional Non-local Density*

Functional Theory for Heterogenous Surface - 2D-NLDFT-HS) mudelit; tähistused on vastavalt S_{DFT} ja V_{DFT} . [38,39]

2. Metoodika

2.1. Süntees

2.1.1. Rehvipurust sünteesitud süsiniku süntees

Süsinikmaterjal sünteesiti rehvipurust (Imdex A/S, Taani), mille graanulite suurus oli vahemikus 0,8-3,0 mm. Rehvipuru asetati kvartsalusel toruahju (Carbolite) ja alustati ahju temperatuuri tõstmist kiirusel $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ kuni temperatuurini $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Süsiniku sünteesiks kasutati kirjandusest leitud eeskirja [20]. Pürolüüs toimus $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures argooni (voolukiirus 145 ml min^{-1}) keskkonnas kolm tundi. Pürolüüsi saagis oli 37%. Saadud süsinikku jahvatati kuulveskis pöörlemiskiirusel 400 p min^{-1} 30 minutit kasutades ZrO_2 kuule (5 tk, 20 mm). Töös nimetatakse saadud materjali C(rehv). Süsiniku sünteesi teostas Joel Indrek Martin Laanemäe.

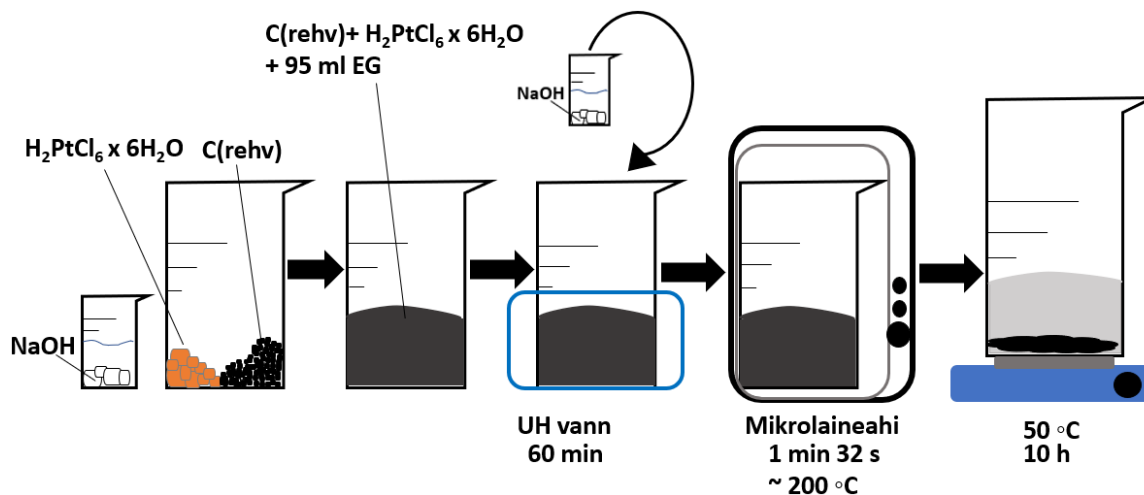
2.1.1. Katalüsaatormaterjalide süntees

Esimene süntees

Esimest sünteesimeetodit [40] illustreerib joonis 2. Pt sisaldava katalüsaatormaterjali sünteesi lähtematerjalideks oli 1,026 g heksakloroplaatinahape $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (*crystalline*, Alfa Aesar) ja 0,386 g rehvipurust sünteesitud süsinik C(rehv). Sünteesil kasutati veel 0,805 g naatriumhüdrosiidi (*pellets*, 99,99% metal basis, $\text{Na}_2\text{CO}_3 < 1\%$, Sigma-Aldrich), mille graanulid lahustati 1 cm^3 Milli-Q+ vees ($18.2\text{ M}\Omega\text{ cm}$) ning millele lisati 95 cm^3 etüleenglükooli (puhtus $\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich). Sünteesi lähteainete kogused tulenesid töögrupi varasemalt tehtud sünteeside ja kirjanduse põhjal [41]. Plaatinakompleksi ja süsiniku segule lisati etüleenglükool. Suspensioon viidi ultrahelivanni segunema. Vähehaaval lisati suspensioonile NaOH lahust (44,6%). Nõu kaeti teibiga (Parafilm®M) ning segati tund aega ultrahelivannis (Elma Schmidbauer GmbH Elmasonic P 30 H/ $P_{\text{max}} 320\text{ W}$, 37 kHz, temperatuur $21\text{ }^{\circ}\text{C}$). Järgmises etapis kuumutati saadud segu mikrolaineahjus kuni keemiseni ning seejärel jäeti 30 minutiks jahtuma. Jahtunud segule lisati Milli-Q+ vett. Suspensiooni segati üleöö $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures. Segamise lõppedes oli toimunud katalüsaatormaterjali väljasadenemine.

Järgmisena teostati suspensiooni vaakumfiltreerimine, milleks kasutati etanooli ning demineraliseeritud vett. Filtreerimise lõppedes asetati saadus Petri tassile ja jäeti pooleteiseks päevaks vaakumkuivatuskappi (BINDER FD 53 E2) kuivama ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 50 mbar).

Kuiv katalüsaatormaterjal kaaluti ning seejärel peenestati spaatliga. Saagis oli 96,7%. Töös nimetatakse saadud katalüsaatormaterjali S1.



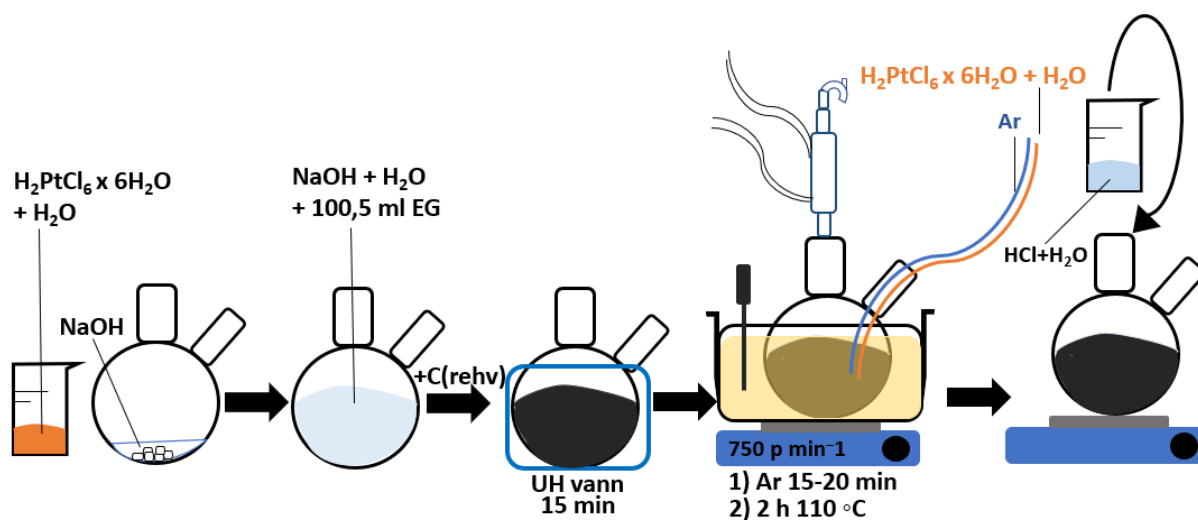
Joonis 2. Esimest sünteesimeetodit illustreeriv skeem.

Teine süntees

Teist sünteesimeetodit [40,42,43] illustreeriv skeem on toodud joonisel 3. Sünteesiks lahustati 0,800 g platinakompleksi 5 cm³ Milli-Q+ vees. Reaktsioonikolbi valmistati 1:1 vahekorras 0,618 g naatriumhüdrosiidi vesilahus. Kolbi lisati 100,5 cm³ etüleenglükooli. Saadud segule lisati 0,200 g süsinikmaterjali C(rehv) ning seejärel pandi 15 minutiks ultrahelivanni segunema. Sünteesisegu segati ning reaktsioonikeskkond küllastati argooniga (99,999%, As Linde Gas). Reaktsioonisegule lisati 20 minuti jooksul Pt vesilahus. Segu kuumutati 2 tundi õlivannis 110 °C juures. Samal ajal jätkus argooniga küllastamine ning sünteesisegu segamine püstjahutiga ümarkolvis. Pärast seda tõsteti reaktsioonisegu jahtuma. Jahtunud segule lisati 30 cm³ Milli-Q+ vee ja 1,02 cm³ kontsentreeritud HCl (puhtus ≥ 37%, Sigma-Aldrich) lahus. Reaktsioonisegu jäeti veel 20 minutiks segama ja seejärel alustati vaakumfiltreerimisega. Kuna filtreerimine oli aeglane, siis selle kiirendamiseks lisati demineraliseeritud vett. Kokku kasutati loputamiseks umbes 700 cm³ vett. Filtraat oli läbipaistev. Filtreerimise lõppedes pandi saadus Petri tassile ja jäeti 24 tunniks vaakumkuivatuskappi kuivama (100 °C, 50 mbar).

Kuiv katalüsaatormaterjal kaaluti ning seejärel peenestati spaatliga. Saagise protsent oli 95.2%. Töös nimetatakse saadud katalüsaatormaterjali S2.

Mõlemad sünteesitud materjale võrreldi kommertsiaalse Pt katalüsaatormaterjaliga 60% Pt HSA Ketjenblack (FuelCellStore). Edaspidi tähistatakse töös kommertsiaalset materjali tähega K.



Joonis 3. Teist sünteesimeetodit illustreeriv skeem.

2.2 Sünteesitud materjali füüsikaline karakteriseerimine

Röntgendifraktsioonanalüüsi mõõtmised teostati difraktomeetriga Bruker D8 Advance, kasutades $CuK\alpha$ kiirgust (0,6 mm laiune paralleelkiir, kaks $2,5^\circ$ Soller'i pilu, LynxEye ribadetektor, $\lambda=0.154186$ nm), mis oli filtreeritud nikliga. Skaneerimise samm 2θ oli $0,01^\circ$ (2θ vahemikus 10° kuni 90°). Ühe sammu kohta oli mõõtmise aeg 492 s. Röntgentoru tööpinge oli 40 kV ja voolutugevus 40 mA [41]. Pt difraktogrammidega viidi läbi modelleerimine leidmaks Pt võreparameetrid ja Pt kristalliidi suurust, kasutades programmi Topaz. Mõõtmised teostas Jaan Aruväli.

Röntgenfluorstsentsanalüüs Mõõtmised viidi läbi käsi-XRF seadmega Tracer 5i. Mõõtmised teostas Jaan Aruväli.

Termogravimeetriline analüüs. Sünteesitud katalüsaatormaterjalidele S1 ja S2 teostati TGA Pt sisalduse määramiseks. Analüüs viidi läbi seadmega NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, kasutades alumiiniumoksiidist tiiglit. Mõõtmistel kasutati järgnevaid gaasi voolukiiruseid: hapniku (99,999%, AS Linde Gas) voolukiirus 5 ml min^{-1} ning lämmastiku (99,999%, AS Linde Gas) voolukiirus 45 ml min^{-1} . Temperatuuri tõstmise kiiruseks oli 10 K min^{-1} . Proovi mass oli 10 mg. Mõõtmiste temperatuurivahemik oli 25°C kuni 1000°C . Lisaks tehti TGA ka rehvipurust sünteesitud süsinikule C(rehv) ning kommertsiaalsele katalüsaatormaterjalile K.

Nii enne kui ka pärast proovide mõõtmist mõõdeti baasijooned tühja tiigliga (lisa 1). Baasijoonete mõõtmise vajadus tuleneb asjaolust, et gaasivoolu kiirus ja temperatuuri laotuskiirus mõjutavad registreeritavat signaali. Kõrgete temperatuuride juures tiigli kaal kasvab, sest gaaside tihedus väheneb. Mõõdetud baasijoonete kooskõla oli väga hea, maksimaalne erinevus oli $20 \mu\text{g}$ (oluliselt alla seatud kriteeriumi, $50 \mu\text{g}$). Seejärel teostati

proovi mõõtmise täpselt samades tingimustes. Proovi massimuutus antakse protsentidena (töös antud protsendid on massiprotsendid).

Lämmastiku adsorptsiooni/desorptsiooni meetod. Mõõtmised teostati instrumendiga 3Flex (USA, Micromeritics). Enne mõõtmiste alustamist degaseeriti uuritavad proovid (24h, 100 °C, 0,05 mbar), et pooridest eemaldada seal olevad gaasid ja niiskus. Mõõtmise alustati proovide vakumeerimisega ning seejärel täideti poorid lämmastikuga. Mõõtmise ajal oli proov vedela lämmastikuga täidetud anumal (77 K). Mõõtmistulemuste analüüsi teostas Miriam Koppel, kasutades mudelit 2D-NLDFT-HS ja tarkvara SAIEUS.

2.3. Elektrokeemilised mõõtmised

2.3.1. Katalüsaatori suspensiooni valmistamine

Pöörleva ketaselektroodi mõõtmised. Katalüsaatori suspensioon kolme-elektroodses süsteemis mõõtmiseks valmistati uuritavast katalüsaatormaterjalist (4 mg), Milli-Q+ veest (5 cm³), isopropüülalkoholist (puhtus 99,0%; Sigma-Aldrich) (1,1 cm³) ja Nafion lahusest (Nafion™ PFSA, Ion Power GmbH, ~5%) (0,04 cm³). Kaaluti vajalikus koguses lähteained ning seejärel segati suspensiooni 15 minutit ultrahelivannis (37 kHz, 0 °C). Viimase sammuna dispergeeriti suspensiooni 30 minutit seadmega IKA ULTRA-TURRAX® T25 (otsik: 10-ST, 14 600 p min⁻¹).

PEMFC ühikraku mõõtmised. Ühikraku mõõtmisteks valmistati uuritavat katalüsaatorit sisaldav MEA ja selleks valmistati katalüsaatormaterjalist suspensioon. [11]. Selleks kaaluti viaali uuritav materjal (120,4 mg). Lisati Milli-Q⁺ vett (2,60 cm³), isopropüülalkoholi (5,86 cm³) ning Nafioni lahust (1,05 cm³). Suspensiooni segati 15 minutit ultrahelivannis (37 kHz, 0 °C). Seejärel segati neli tundi toatemperatuuril kasutades seadet IKA ULTRA-TURRAX® (14 600 p min⁻¹) ning jäeti üle öö magnetsegajaga segama. Enne katalüsaatormaterjali kandmist MEA-le või GDL-ile segati suspensiooni uuesti ultrahelivannis (15 min, 37 kHz, 0 °C) ning seadmega IKA ULTRA-TURRAX® (14 600 p min⁻¹, 1 h).

Mõlema suspensiooni valmistamise juures on sulgudes toodud retseptide näidiskogused.

2.3.2. Pöörleva ketaselektroodi mõõtmised.

Pöörleva ketaselektroodi mõõtmiste ettevalmistuseks oli esmalt vaja teostada katseks vajaminevatele nõudele happespesu. Selleks kuumutati H₂SO₄ (ACS Reagent, 95,0–98,0%, Sigma-Aldrich) 80 °C-ni (väävelhappele lisati mõned tilgad H₂O₂ (EMSURE®, 30%, Merck KGaA)). Pesemist vajavad nõud täideti kuuma happega ning jäeti seejärel jahtuma. Järgmisena

loputati kõik nõud hoolikalt kõigepealt demineraliseeritud veega ning lõpuks Milli-Q⁺ veega. Mõõtmiseks valmistati 100 cm³ mõõtekolbi HClO₄ (puriss. P.a., ACS reagent, 70%, Sigma-Aldrich), ja Milli-Q⁺ veest 1 M lähtelahus, millest omakorda 500 ml mõõtekolbi 0,1 M HClO₄ lahus. Mõlemad happelahused tiitriti nende täpse kontsentratsiooni määramiseks. Mõõtmised teostati 0,1 M HClO₄ vesilahuses.

Klaassüsinikelektroodid (PINE Instrument Company, $S = 0,196 \text{ cm}^2$) poleeriti enne uuritava katalüsaatori suspensiooniga katmist alumiiniumpulbrit sisaldava pastaga (BUEHLER Micro Polish, 0,3 μm ja 0,05 μm) ja loputati korralikult Milli-Q⁺ veega. Viimase elektroodide puhastuse etapina kasutati ultrahelivanni umbes 10-15 s (sagedus 37 kHz, toatemperatuur) ja jäeti kuivama. Seejärel pipeteeriti katalüsaatori suspensioon ühe tilgana (9 μl) elektroodile. Elektroodid kuivatati isopropüülalkoholi (puhtus 99,0%; Sigma-Aldrich) aurudes kuivatuskapis (BINDER FD 53 E2, temperatuuril 40 °C). Kommertsiaalse materjali suspensiooni K korral oli Pt pindkontsentratsioon 18 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ja sünteesitud katalüsaatoritel (S1 ja S2) 54 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.

Mõõtmised teostati klaasist mõõterakus. Elektroodidena kasutati uuritava materjaliga kaetud klaassüsinikust tööelektroodi, suurepinnalist Pt võrgust abielektroodi ning pöörduvat vesinikelektroodi (RHE, võrdluselektrood [44]). Töös on kõik potentsiaalid antud RHE suhtes. Mõõtmisteks kasutati potentsiostaati (Metrohm, Autolab B. V., PGSTAT302N, FRA32M) ja NOVA 1.10.4 tarkvara. Võrdluselektrood oli süsteemiga ühendatud Luggini kapillaari kaudu.

Kõigepealt küllastati mõõtmiskeskonda argooniga (99,9999%, AS Linde Gas). Järgmiseks teostati tööelektroodi tsükleerimine potentsiaalide vahemikus 0,025-1,20 V. Seejärel teostati elektrokeemiline impedantspektroskoopia (ingl. k. *electrochemical impedance spectroscopy* – EIS) mõõtmine potentsiaalil 450 mV sageduste vahemikus 0,1-10 000 Hz (5 mV_{rms}). Sellele järgnesid CV mõõtmised potentsiaalide vahemikus 0,02-1,00 V ja laotuskiirustel 10 mV s⁻¹ kuni 400 mV s⁻¹. RDE mõõtmine teostati potentsiaalide vahemikus -0,10-1,00 V laotuskiirusel 20 mV s⁻¹ ja pöörlemiskiirusel 1600 p min⁻¹ argooni keskkonnas ja seejärel hapnikuga (99,9999%, AS Linde Gas) küllastatud keskkonnas. EIS andmetest leitud takistuse väärtust, R_{el} , (töö- ja võrdluselektroodi vahel) kasutati ORR-i ja ECA mõõtmistes oomilise pingelanguse kompenseerimiseks.

2.3.3. MEA valmistamine

Üks levinuimaid viise katoodematerjali kandmiseks elektrolüütmembraanile on pihustamine. Elektrolüütmembraan (Nafion HP, Ion Power GmbH) kaeti eelnevalt anoodmaterjaliga [45], milleks oli kommertsiaalne katalüsaator K (Pt pindkontsentratsioon

0,5 mg cm⁻²). Ultraheli pihustussüsteemi (Sono-Tek ExactaCoat) eelkuumutatud alusele asetati 5 cm² pindalaga anoodmaterjaliga kaetud elektrolüütmembraan, millele pihustati uuritav katoodmaterjal (Pt pindkontsentratsioon 0,7 mg cm⁻²). Töös tähistatakse MEA elemente, kus katoodmaterjal oli pihustussüsteemiga elektrolüütmembraanile kaetud tähistusega S1-M-p, S2-M-p ja K-M-p.

Kuna pihustussüsteemiga katmine võib loodusliku päritoluga süsinikalusmaterjalidest valmistatud katalüsaatorite puhul osutada problemaatiliseks nende ebahomogeensus tõttu [46], siis võib MEA valmistamiseks kasutada materjali kandmist GDL-ile. GDL-ile suspensiooni kandes oli GDL kinnitatud süsinikteibi abil pliidile, mida kuumutati 80°C-ni. GDL (Freudenberg H24C3, FuelCellStore) oli mõõtmetega 2,35x2,35 cm. Ka GDL-ile on katalüsaatoreid võimalik kanda mitmel erineval viisil. Esimene võimalus selleks on vajalik kogus materjali (300 µl) GDL-ile pipeteerida mitme tilgana (10 µl) tilgutades. Niimoodi valmistatud MEA-de nimetus sisaldab *td*-d (S1-GDL-td ja S2-GDL-td). Teine võimalus on analoogne, ainult et suspensioon kantakse GDL-ile ühe tilgana (300 µl korraga). Sel juhul on MEA tähistuses *t*. Lisaks kasutati ka materjali pihustamist GDL-ile, tähistuses *p* (S2-GDL-p). Kirjanduse andmetel saab PEMFC võimsust suurendada, kui katta katoodmaterjali kiht Nafioni lahusega [47]. Seetõttu kaeti osade MEA-de katoodmaterjal pärast GDL-ile kandmist Nafioni lahusega kasutades pihustussüsteemi ja selliselt valmistatud MEA-de nimetus sisaldab *N*-i. Lisatöötamiseks võib kasutada ka kuumpressimist [47]. Kuumpressimiseks kasutati seadet CARVER®. INC (3 minutit, F = 250 kg, 125 °C), Selliselt valmistatud MEA-sid tähistatakse töös lõpuga *kp*. Kõik erinevad MEA katmisviisid on toodud tabelis 1.

Tabel 1. Membraani (M) või gaasidifusioonikihi (GDL) katmisviisid ja nende tähistused.

Materjal	Membraan/GDL	Katmismeetod	Nafioni-kiht	Kuumpress	Tähistus
S1	Membraan	Pihustamine	-	-	S1-M-p
S1	GDL	Tilgutatud	-	-	S1-GDL-td
S2	Membraan	Pihustamine	-	-	S2-M-p
S2	GDL	Pihustamine	-	-	S2-GDL-p
S2	GDL	Ühe tilgana	-	-	S2-GDL-t
S2	GDL	Tilgutatud	-	-	S2-GDL-td
S2	GDL	Ühe tilgana	+	-	S2-GDL-t-N
S2	GDL	Pihustamine	+	+	S2-GDL-p-N-kp
S2	GDL	Tilgutatud	+	+	S2-GDL-td-N-kp
S2	GDL	Ühe tilgana	+	+	S2-GDL-t-N-kp
K	Membraan	Pihustamine	+	-	K-M-p
K	GDL	Pihustamine	+	+	K-GDL-p-N-kp
K	GDL	Ühe tilgana	-	-	K-GDL-t
K	GDL	Ühe tilgana	+	+	K-GDL-t-N-kp

2.3.4. PEMFC ühikraku katsed

Enne mõõtmiste alustamist puhastati ühikraku komponendid etanooliga (Tartu Ülikooli ladu) ja kuivatati. Seejärel komplekteeriti ühikrakud kasutades eri meetoditel valmistatud MEA-sid. Katoodmaterjalidena kasutati kommertsiaalset materjali K ning sünteesitud materjale S1 ja S2, anoodmaterjaliks oli ainult kommertsiaalne materjal K (Pt pindkontsentratsioon $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$). Anoodi poolel kasutati GDL-ina samuti Freudenberg H24C3 (FuelCellStore). Ühikraku tihendamiseks ja kinnitamiseks keerati need mutrite ja poltidega kinni jõuga 7 Nm.

Mõõtmised teostati kasutades potentsiostaati (PGSTAT302N, FRA32M, Autolab) koos boosteriga (BOOSTER20A) ning aparatuuri (FUEL CELL TECHNOLOGIES, INC), mis niisutas gaase kindlal temperatuuril ning mille abil sai reguleerida gaaside rõhku, gaasitrasside temperatuuri ning gaaside läbivoolu hulka nii katoodil kui ka anoodil. Gaasidena kasutati vesinikku (99,999%, As Linde Gas) voolukiirusel $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ja rõhul 1,4 bar ning õhku (Airapy 100%, AS Linde Gas) voolukiirusel $2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. Anoodi poolelt juhiti rakku vesinik ja katoodi poolelt õhk. Mõõtmised teostati raku temperatuuril $62 \text{ }^\circ\text{C}$ ja gaasitrasside temperatuuril $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Mõõtmised teostati galvanostaatilises režiimis alustades pinget mõõtmisest voolul 0 A ja lõpetades mõõtmised voolul, mille juures pinget oli 0,4 V. Rakendatud vool oli: 0 A, $-0,005 \text{ A}$, $-0,05 \text{ A}$, $-0,2 \text{ A}$; ja viimasest punktist edasi muudeti voolu iga 0,2 A järgi. Esimese kolme punkti korral oli mõõtmisaeg 30 s ja järgnevate punktide korral 60 s. Eraldi hinnati elektrokeemilist aktiivsust pingetel 670 mV, 700 mV ja 750 mV ning määrati maksimaalne võimsus (P_{max}) ja avatud ahela pinget (OCV). Lisaks mõõdeti takistus (R) nii potentsiostaatilises (-450 mV vs OCV , $0,005 \text{ V}_{\text{rms}}$) kui ka galvanostaatilises režiimis ($0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $0,02 \text{ A}_{\text{rms}}$) sageduste vahemikus 0,5-100000Hz.

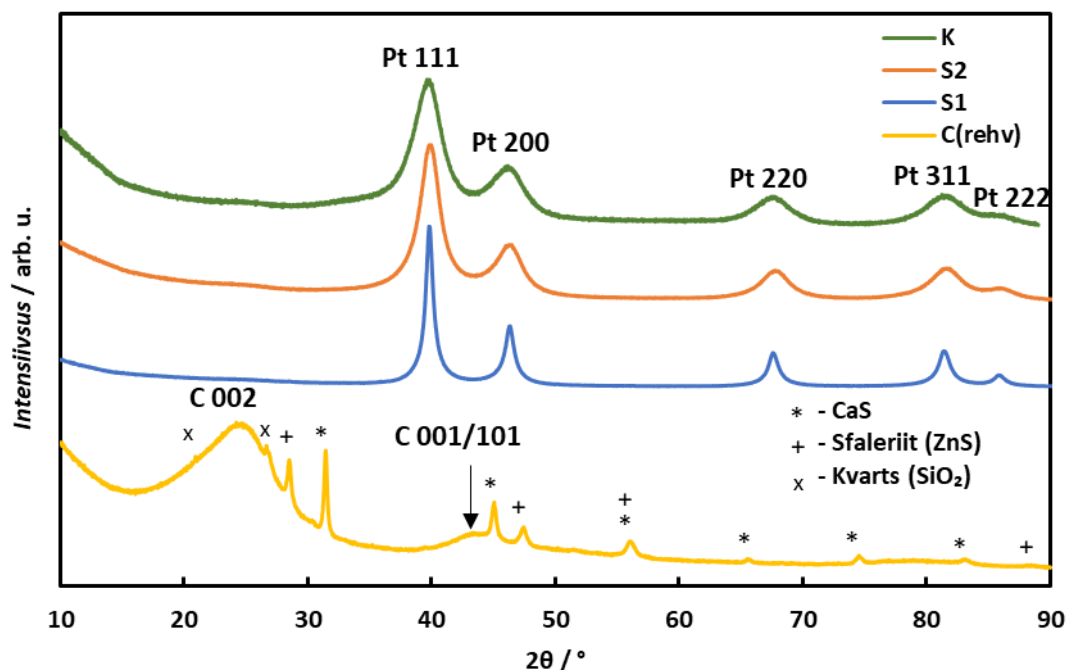
ECA mõõtmised tehti järgmise päeval, kui kogu süsteem (rakk, trassid ja niisutus anumad) oli jahtunud toatemperatuurile. Anoodil kasutati vesinikku rõhul 1 bar ja voolukiirusel $12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ja katoodil lämmastikku (99,999%, As Linde Gas) rõhul 1 bar ja voolukiirusel $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. CV teostati potentsiaalide vahemikus 0,08-1,00 V vs RHE laotuskiirustel 20 mV s^{-1} – 300 mV s^{-1} .

3. Tulemused ja arutelu

3.1. Füüsilised uurimismeetodid

3.1.1. Röntgendifraktsioonanalüüs

Uuritud materjalidele teostati röntgenstruktuuranalüüs (joonis 4). Süsinikalusmaterjalis C(rehv) on selgesti eristatavad süsiniku refleksid: C 002 ja C 001/101 [48]. Kuna süsinik on amorfne, on refleksid hästi laiad. Süsinikus on selgesti tuvastatavad CaS, ZnS ja SiO₂ refleksid. See pole üllatav, sest süsiniku sünteesiks kasutati rehvipuru. Proovis võivad olla mitmesugused lisandid nagu Si, Ca ja Zn, mis tulevad rehvipuru materjalist. Zn kasutatakse rehvide tootmises kummi vulkaniseerimiseks ning SiO₂ ja CaCO₃ rehvides täiteainena [49]. Lisaks võib proov sisaldada ZrO₂, mis on pärit tiiglist ja tekkinud jahvatamisprotsessis. Lisaks on olemas väga väike ZrO₂ refleks. ZrO₂ pärineb süsinikmaterjali jahvatamise etapist, sest sellest olid valmistatud süsinikalusmaterjali jahvatamiseks kasutatud tiigel ja kuulid.



Joonis 4. Uuritud materjalide röntgendifraktogrammid koos faasidega.

Sünteesitud katalüsaatormaterjalides on nähtavad Pt difraktsiooni refleksid: Pt 111, Pt 200, Pt 220, Pt 311 ja Pt 222 [41], seega saame öelda, et Pt sadestamine õnnestus. Kommertsiaalse materjali K korral on samuti selgesti nähtavad Pt refleksid, kuid nende laius on suurem. See on tingitud sellest, et kommertsiaalses materjalis on Pt kristallidid väikseimad (tabel 2). Tabelist näeme, et plaatina kristalliidi suurus (d) väheneb reas S1 > S2 > K ja S1 materjalis on Pt kristallid rohkem kui kolm korda suurem võrreldes kommertsiaalse materjaliga

K. Võrdluses plaatina monokristalli mõõtmisega ($a = 3,92 \text{ \AA}$) [50] on mõõdetud Pt võreparameetrid heas kooskõlas.

Tabel 2. Uuritud katalüsaatorite Pt sisaldus massiprotsentides leitud termogravimeetria tulemustest ja võreparameeter, a , ning kristalliidi suurus, d , röntgendifraktsioonanalüüsi andmetest.

Materjal	Pt sisaldus / %	$a / \text{\AA}$	d / nm
S1	59,4	$3,921 \pm 0,009$	6,2
S2	56,0	$3,915 \pm 0,014$	2,8
K	58,8	$3,906 \pm 0,007$	1,9

3.1.3. Röntgenfluorestsentsanalüüs

XRFi tulemused on esitatud tabelis 3. Tabelist on näha, et C(rehv) materjalid leidsid peamiselt järgmisi lisandeid: Mg, Si, S, Ca ja Fe. Vähesel määral leidsid materjalid veel K ning elemente Y ja Zr. Viimased on tingitud süsiniku jahvatamisest ütriumstabiliseeritud ZrO_2 kuulidega. Üldjuhul on XRF analüüs heas kooskõlas XRD analüüsiga.

Katalüsaatormaterjalides S1 ja S2 täheldati peamiselt Pt. Veel oli materjalides järgmisi elemente: Mg, Si, S, Ca, Fe ning K, mis tulenevad alusmaterjaliks kasutatud süsinikust C(rehv). Seega lisandid, mis tulevad alusmaterjalist, ei lahustu sünteesi käigus välja. Kuna käsi-XRF on meetodina pigem poolkvantitatiivne, siis Pt sisalduse täpseks määramiseks see meetod ei sobi.

Tabel 3. Röntgenfluorestsentsanalüüs süsinikalusmaterjalile C(rehv) ja katalüsaatoritele S1 ja S2.

Kvalitatiivne koostis	Sisaldus / %		
	C(rehv)	S1	S2
MgO	$1,4 \pm 0,7$	$0,88 \pm 0,84$	$1,34 \pm 0,13$
SiO ₂	$25 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,12$	$1,5 \pm 0,24$
S	$5,8 \pm 0,1$	$0,70 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,08$
K ₂ O	$0,16 \pm 0,001$	$0,023 \pm 0,005$	$0,021 \pm 0,01$
Ca	$2,1 \pm 0,02$	$0,030 \pm 0,004$	$0,04 \pm 0,03$
Fe	$0,34 \pm 0,007$	$0,026 \pm 0,003$	$0,025 \pm 0,004$
Y	$0,001 \pm 0,0003$	< LOD	< LOD
Zr	$0,026 \pm 0,0001$	< LOD	0,0008
Pt	$0,006 \pm 0,001$	$23 \pm 0,06$	$20,42 \pm 4,64$

< LOD – allpool määramispiiri

3.1.3. Termogravimeetria

Uuritavatele materjalidele tehti TGA ja tulemused on esitatud joonisel 5. Jooniselt on näha, et proovid olid korralikult kuivatatud, niiskuse sisaldus neis oli alla ühe protsendi. Joonisel 5b on välja toodud tulemused diferentsiaalsel kujul, et toimuvaid protsesse paremini eristada. Pt sisaldavad katalüsaatormaterjalid hakkavad varem oksüdeeruma kui C(rehv), järelkult Pt alandab oksüdeerumistemperatuuri, st Pt katalüüsib oksüdeerumist. Jooniselt on näha, et süsiniku oksüdeerumine hakkab peale umbes 400 °C juures. Lisaks näeme, et kommertsiaalne katalüsaator K hakkab oksüdeeruma kõige madalamal temperatuuril. See on

ilmselt tingitud asjaolust, et kommertsiaalsel materjalil on Pt kristalliit kõige väiksem. Kui reastada materjalid 80% juures oksüdeerumise lihtsuse järjekorras, siis saadakse rida $K \leq S2 < S1$ – see on kooskõlas Pt kristalliidi suurenemisega nendes materjalides (tabel 2). Seda kinnitab ka diferentsiaalne graafik – sünteesitud materjal S2 on katalüütiliselt oluliselt aktiivsem kui S1.

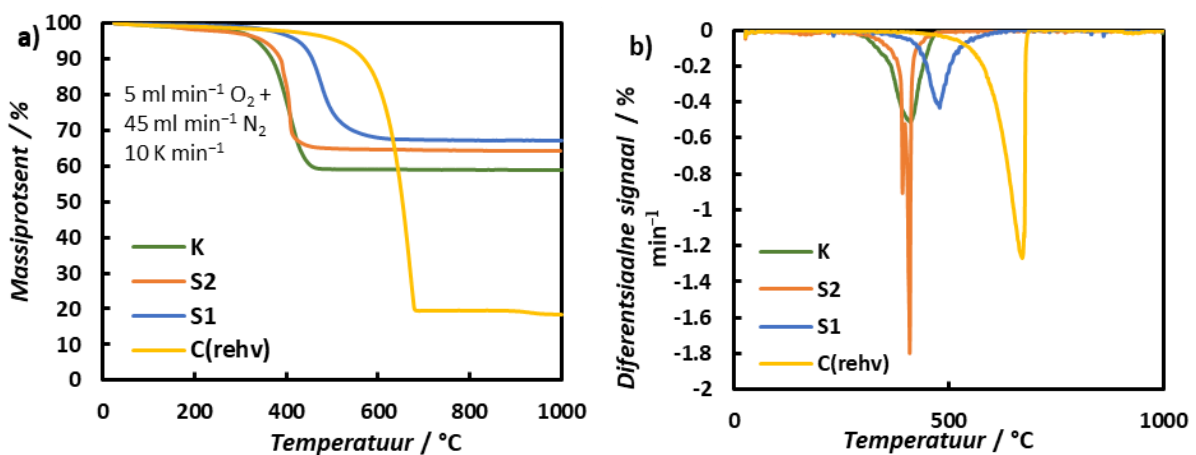
Määratud Pt sisaldus kommertsiaalses katalüsaatoris K on 58,8% (tabel 2), seega veidi alla 60%, mis võib olla tingitud sellest, et materjal on imanud endasse õhuniiskust ning Pt sisaldus selles (näiliselt) vähenenud. Ilmselt aitaks katalüsaatori kuivatamine saavutada nominaalse väärtuse.

TGA tulemustest selgub, et C(rehv) ei oksüdeeru täielikult ja materjalist jääb järele mittepõlev jääk, nn tuhk. C(rehv) massijääk (tuha sisaldus) on 18,4%. Proov sisaldab endas erinevaid tahkeid jääke. Nendeks jääkideks võivad olla oksiidid või soolad algsest rehvipurust [49]. Materjal C(rehv) koosneb 81,6% süsinikust ning 18,4% mittepõlevast jäägist..

Sünteesitud Pt katalüsaatorites saadakse Pt sisaldus põhimõttel, et analüüsi käigus oksüdeerub süsinikalusmaterjalis sisalduv süsinik välja ja alusmaterjaliga toimuvad muutused ei sõltu plaatina lisandist. Seega pärast proovi mõõtmist jääb alles Pt koos mõningate süsinikalusmaterjali lisanditega, mis välja ei oksüdeerunud.

$$\text{Pt sisaldus massiprotsentides} = 100 - \frac{(100 - m_{\text{jkatalüsaator}})}{(100 - m_{\text{jalus}})} \times 100, \quad (12)$$

kus $m_{\text{jkatalüsaator}}$ on katalüsaatormaterjali jääkmass (massiprotsentides) ja m_{jalus} on süsinikalusmaterjali jääkmass (massiprotsentides). TGA-st saadi materjali S1 Pt sisalduseks 59,4%, mis on väga heas kooskõlas sünteesi saagise põhjal tehtud arvutustega ning materjalis S2 sisalduseks 56%, mis oli oodatud tulemustest natuke väiksem (tabel 2).



Joonis 5. a) Uuritud materjalide termogravimeetriline analüüs ja b) tulemused diferentsiaalsel kujul.

3.1.4. Materjalide eripind ja poorijaotus

Uuritud materjalide ja süsinikalusmaterjalide eripinna väärtused on toodud tabelis 4. Tabelist ilmneb, et kui võrrelda omavahel kahte süsinikalusmaterjali (C(rehv) ja kommertsiaalne alusmaterjal C(KB) (Ketjenblack, *FuelCellStore*), siis kommertsiaalse materjali puhul on materjali eripind ja ruumala (nii BET kui ka DFT mudeli järgi) oluliselt suuremad. Samuti on tunduvalt suuremad V_{tot} , V_{DFT} ja V_{mikro} väärtused. Mikropooride ruumala C(KB) korral ($0,23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) on enam kui seitse korda suurem kui C(rehv) puhul ($0,03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Kõigi kolme katalüsaatori (S1, S2 ja K) puhul on märgata eripinna ja pooride ruumala vähenemist (võrreldes alusmaterjalidega), mis on peamiselt tingitud süsiniku osakaalu vähenemisest, sest Pt osakesed panustavad eripinda oluliselt vähem kui süsinik. Tabelis toodud jagatis (V_{mikro}/V_{DFT}) näitab mikropooride osakaalu materjalis ning tulemustest järeldub, et materjalide mikropoorsus on suurim kommertsiaalsetes materjalides. Sama järeldub ka poorijaotuse graafikutest (joonis 6). Pt sadestamisel mikropooride hulk väheneb (kõikide materjalide puhul). See efekt võib olla põhjustatud sellest, et Pt nanoosakesed on sadenenud väiksematesse pooridesse ja seeläbi muutnud nad lämmastikule kättesaamatuks. Kõige väiksem mikropooride suhteline osakaal on materjalil S1, mikropoorsus kasvavas järjekorras $S1 < C(\text{rehv}) < S2 < C(\text{KB}) < K$. Ilmneb, et kõik uuritud materjalid on mikro-mesopoorised. Vaadates rehvisüsiniku materjale (joonis 6a) on näha, et C(rehv) ja S2 on väga sarnase pooride jaotusega, kuid S1 on neist kahest erinev. Tõenäoliselt on see tingitud sellest, et katalüsaatori S1 sünteesi korral sadenesid Pt nanoosakesed rohkem pooridesse, põhjustades sellega nii mikro- kui ka mesopooride hulga suuremat vähenemist võrreldes materjaliga S2.

Üldiselt on eri mudelite (DFT ja BET) tulemused sarnased ja joonistub selgelt välja erinevus sünteesitud materjalide S1 ja S2 ja kommertsiaalsete materjalide vahel.

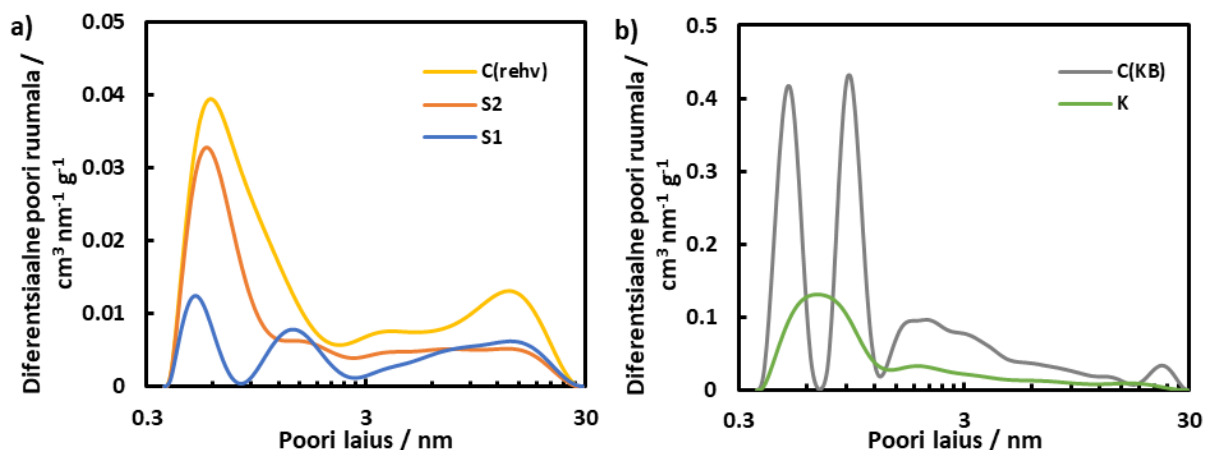
Tabel 4. Uuritud materjalide N_2 sorptsiooni analüüsi tulemused.

Tähis	S_{BET}	S_{DFT}	S_{mikro}	V_{tot}	V_{DFT}	V_{mikro}	V_{mikro}/V_{DFT}
	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	
C(rehv)	125	126	73	0,27	0,25	0,03	0,12
S1	47	39	19	0,12	0,11	0,01	0,08
S2	74	72	49	0,13	0,12	0,02	0,16
C(KB)	829	763	554	0,82	0,92	0,23	0,25
K	328	308	239	0,36	0,33	0,10	0,30

S_{BET} – materjali eripind BET teooria järgi; S_{DFT} – materjali eripind DFT mudeli järgi;

V_{tot} – materjali koguruumala; V_{DFT} – materjali ruumala DFT mudeli järgi; V_{mikro} – mikropooride ruumala;

V_{mikro}/V_{DFT} – mikropooride suhteline osakaal.

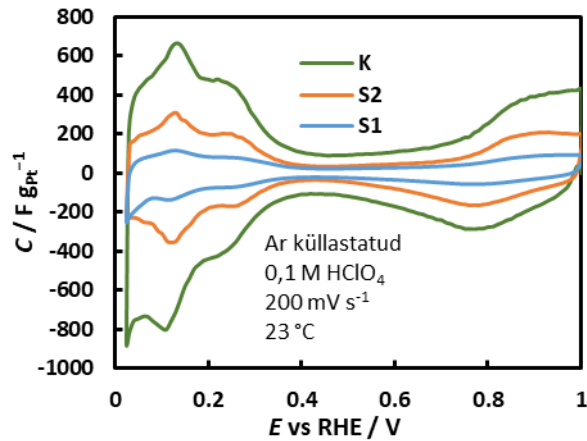


Joonis 6. Sünteesitud materjalide ja alusmaterjalide poorijaotused, a) rehvisüsiniku põhised materjalid ja b) kommertsiaalsed materjalid.

3.2. Elektrokeemilised uurimismeetodid

3.2.1. Plaatina elektrokeemiliselt aktiivse pindala määramine ja hapniku redutseerimise reaktsiooni kineetika uurimine

ECA hindamiseks teostati CV mõõtmised 0,1 M HClO₄ lahuses, mis oli küllastatud argooniga ning *C,E*-sõltuvused on esitatud joonisel 7. Tsüklilistelt voltamperogrammidele on selgesti eristatavad vesiniku ja hapniku ads/des alad (vastavalt $E < 0,038$ V ja $E > 0,65$ V). Kõige selgemini on välja joonistunud ads/des piigid kommertsiaalse materjali puhul, mille gravimeetriline mahtuvus on kõige suurem, sest selle korral on Pt kõige paremini dispergeerunud. Väiksema gravimeetrilise mahtuvusega ja madalamate vesiniku ads/des piikidega on S2 ning kõige madalamate piikidega materjal S1. Jooniselt on näha, et voltamperogrammidel lisapiigid (nn mustuse piigid) puuduvad, mistõttu saab väita, et mõõtmislahus ja -rakk olid puhtad. EKK alas ($0,4$ V $< E < 0,65$ V) näeme, et mahtuvus kasvab samuti reas $S1 < S2 < K$, kus S1 ja S2 on sarnase mahtuvusega ning nendest oluliselt suurem mahtuvus EKK alas on katalüsaatoril K. See tulemus on kooskõlas eripinna väärtustega (tabel 4). ECA väärtused leiti peatükis 1.4.1.1. kirjeldatud meetodil ja on toodud tabelis 5. Tabelist on näha, et S1 materjalil on kõige väiksem ECA väärtus, teise sünteesitud materjali puhul (S2) on ECA väärtus enam kui kaks korda suurem ning sellest omakorda 2 korda suurem on ECA kommertsiaalsel materjalil. Tulemus on väga heas kooskõlas Pt kristalliidi suurusega XRD tulemustest (tabel 2), kust on näha, et kristalliidi suurus väheneb samas reas $S1 > S2 > K$. Seega mida väiksem on Pt kristallid ja suurem materjali eripind, seda suurem on leitud ECA väärtus.



Joonis 7. Uuritud katalüsaatormaterjalide gravimeetrilise mahtuvuse sõltuvus potentsiaalset kolmelektroodses süsteemis.

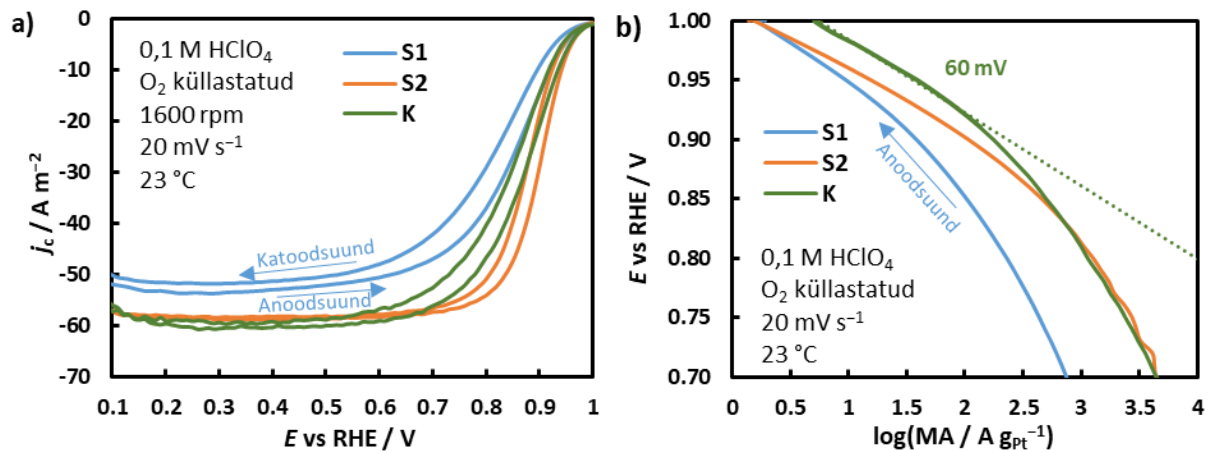
Tabel 5. Katalüsaatormaterjalide elektrokeemiliselt aktiivne pindala (ECA) ja hapniku redutseerumise aktiivsust kirjeldavad parameetrid 0,1 M HClO₄ lahuses leitud RDE meetodil.

Materjal	ECA / mPt ² g ⁻¹ Pt	j_d / A m ⁻²	MA /	SA /	Tafeli tõus / mV	Pt pindkont- sentratsioon / μgPt cm ⁻²
			A g Pt ⁻¹	A m Pt ⁻²		
S1	11,0	-53,3	38	3,5	66	54
S2	26,6	-58,8	107	4,0	54	54
K	56,6	-60,2	179	3,2	62	18

j_d – difusioonilimeeritud voolutihedus; MA – massiaktiivsus; SA – spetsiifiline aktiivsus; j_k – kineetiline voolutihedus; Tafeli tõusu väärtus on leitud elektroodi potentsiaalide vahemikus 0,91 kuni 1,00 V vs RHE.

RDE meetodil uuritud materjalide ORR-i voolutiheduse, j_c , (parandatud Ar keskkonnas mõõdetud voolutihedustega) sõltuvus potentsiaalset on toodud joonisel 8. Kuigi kõigi materjalide voolutiheduse väärtused jäävad samasse suurusjärku, tuleb arvestada, et S1 ja S2 materjalide pindkontsentratsioon on kolm korda suurem kui kommertsiaalsel materjalil. Joonise 8a osalt näeme, et potentsiaali väärtustel $E < 0,65$ V materjalide S2 ja K korral on mõõdetud voolutiheduse väärtused lähedased teoreetilisele difusioonilimeeritud voolutiheduse (j_d) väärtusele $n = 4$ korral (j_d (teor) = $-59,8$ A m²) ja antud potentsiaalidel on hapniku redutseerumine limiteeritud difusiooni poolt. S1 puhul on ilmselt tegu materjali ebahühtlase katmisega klaasüsinikelektroodile ja kuna ka ORR aktiivsus on oluliselt väiksem, siis ei saavutatud teoreetilist difusioonilimeeritud voolutiheduse väärtust. Nn segakineetika alas ($0,65$ V $< E < 0,95$ V) on näha, et S2 materjali poollainepotentsiaali väärtus on isegi suurem kui K korral, mis võib tuleneda klaasüsinikelektroodi ühtlasemast katmisest. Materjalide laenguülekanne kineetika võrdluseks on joonisel 8b toodud Tafeli sõltuvused ja leitud Tafeli tõusu väärtused on esitatud tabelis 5. Leitud Tafeli tõusu väärtused on kirjanduses toodud materjalidega heas kooskõlas [51], jäädes vahemikku 54-66 mV, kõrgemate voolutiheduste alas tõus suureneb (120 mV). Elektroodi potentsiaalil 0,9 V arvutati katalüsaatorite

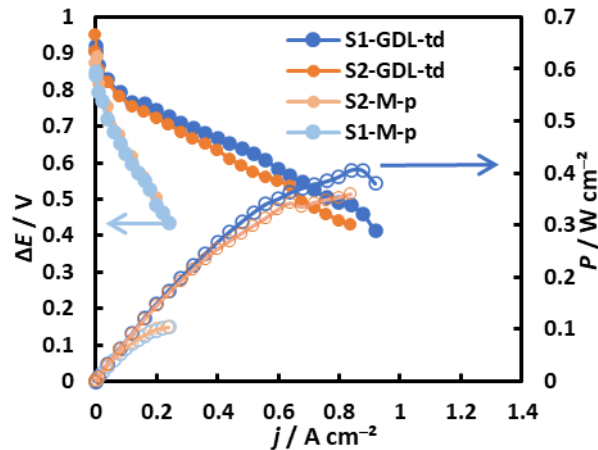
massiaktiivsus (MA) ja spetsiifiline aktiivsus (SA). MA saamiseks jagatakse kineetilise voolutiheduse väärtus Pt pindkontsentratsiooniga ja SA saamiseks jagatakse kineetiline voolu väärtus kogu Pt elektroaktiivse pindalaga ruutmeetrites [52]. Katalüsaatormaterjalide MA kasvab järjekorras $S1 < S2 < K$. Suurem MA väärtus on seotud materjali parema disperseeritavusega ja suurema ECA väärtusega. Samas SA väärtused on omavahel väga sarnased, kuid S2 korral siiski mõnevõrra suurem.



Joonis 8. Uuritud katalüsaatorite a) j_c , E sõltuvused ja b) Tafeli sõltuvused.

3.2.2 PEMFC katsed

Sünteesitud katalüsaatormaterjale S1 ja S2 katoodina kasutades valmistati MEA-d kahel erineval katmisviisil ja PEMFC ühikraku katsete tulemused on toodud joonisel 9. PEMFC ühikraku mõõtmistest leitud erinevad parameetrid on toodud tabelis lisa 2. Tuginedes joonisele, näeme suurt erinevust ühikraku tulemustes sõltuvalt MEA valmistamise viisist ehk kas katalüsaatormaterjal on kantud membraanile või GDL-ile. Suurema aktiivsusega on need MEA-d, milles katalüsaator on kantud GDL-ile (võimsustihedus 0,41 W cm⁻² S1-GDL-td ja 0,36 W cm⁻² S2-GDL-td korral) ning palju väiksem membraanile kantud materjalide korral (võimsustihedus vastavalt 0,1 W cm⁻²). Erinevus võib tuleneda sellest, et kui katalüsaator on kantud GDL-i mikropoorsele kihile, siis säilib vajaminev transportpoorsus, s.t. mikropoorne kiht aitab moodustada parema makropoorsusega kihti. Selline katmisviis soodustab gaaside liikuvust katalüsaatori kihis. Kandes suspensiooni aga membraanile, saadakse liiga tihe kiht, millesse on reagentidel keerulisem difundeeruda. Seega katalüsaatormaterjalide ORRi aktiivsus sõltub oluliselt MEA valmistamise viisist. Tulemustest näeme, et maksimaalne võimsustihedus ja ka voolutihedus rakupingel 0,67 V oli S1-GDL-td ühikraku korral veidi suurem kui S2-GDL-td korral (voolutihedused vastavalt 0,39 A cm⁻² ja 0,31 A cm⁻²).



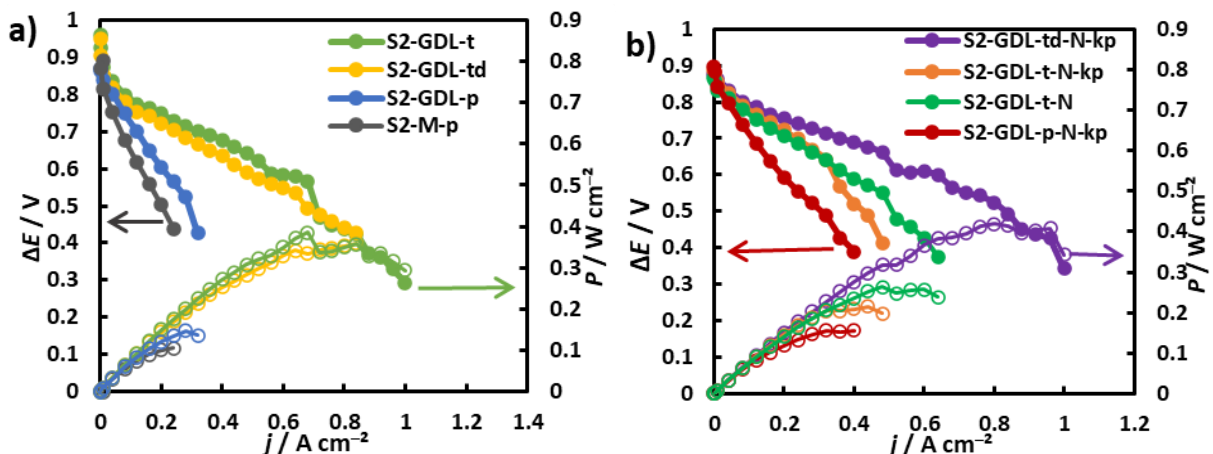
Joonis 9. Uuritud katalüsaatormaterjalide 5 cm² ühikraku (H₂|õhk element) mõõtmiste tulemused. Raku temperatuur: 62 °C; niisutusnumate ja gaasitrasside temperatuur: 60 °C; katood: õhk 1 bar 2 dm³ min⁻¹; anood: H₂ 1,4 bar 200 cm³ min⁻¹; katoodi ja anoodi pindkontsentratsioonid vastavalt 0,7 mg cm⁻² ja 0,5 mg cm⁻².

Järgmiseks katsetati erinevaid MEA valmistamise viise, et näha, kas suudetakse ühikraku võimsustihedust ja aktiivsust suurendada. Kuigi GDL-ile kantud S2 materjaliga MEA andis ühikrakus veidi väiksema võimsustiheduse kui S1 materjaliga MEA (joonis 9 ja lisa 2), valiti katalüsaatormaterjal S2 MEA valmistamise protseduuri optimeerimiseks, sest CV mõõtmistest selgus, et tema ECA väärtus on pea poole suurem kui materjalil S1 (joonis 7 ja tabel 5). Lisaks selgus TGA mõõtmistest (joonis 5), et S2 on aktiivne ja kiiresti oksüdeeruv materjal ning Pt kristallid materjalil on palju väiksem kui materjalil S1 (tabel 2). Samuti näitas N₂ sorptsiooni analüüs, et materjalil S2 on suurem eripind ja kaks korda suurem mikropooride suhteline osakaal võrreldes materjaliga S1 (tabel 4).

Kuna GDL-ile katmine andis kõrgema aktiivsusega MEA kui membraanile katmine, siis varieeriti just GDL-ile katmise viise (tabel 1). Lisaks katalüsaatori tilkhaaval katmisele (tilgutatud, tähistatud lühendiga *td*) katsetati ühe tilgaga katmist (tähistus *t*) ja suspensiooni pihustamist (tähis *p*) GDL-ile. Joonisel 10a on toodud materjali S2 erinevatel katmismeetoditel valmistatud MEA-de ühikraku mõõtmistulemused. Kõige parema tulemuse andis GDL-ile ühe tilgana kantud katalüsaator (S2-GDL-t), mille maksimaalne võimsustihedus on 0,39 W cm⁻². Samuti oli selliselt valmistatud MEA-ga ühikrakus mõõdetud voolutihedus 0,67 V juures suurim (0,42 A cm⁻²) (lisa 2). MEA-de aktiivsus langes märgatavalt, kui katalüsaatorikiht kanti GDL-ile pihustamismeetodil (S2-GDL-p). Seda arvatavasti seetõttu, et katalüsaatorist moodustus liiga tihe katoodikiht.

Järgmisena otsustati suurema võimsustiheduse saavutamiseks juba eelnevalt proovitud katmisviise veelgi modifitseerida lisatöötluste abil. Kirjanduses on toodud, et katoodkihile Nafioni lisakihi lisamise ja MEA kuumpressimisega on võimalik ühikraku efektiivsust suurendada [47]. Nende kahe lisaetapi kombineerimisel materjalist S2 valmistatud MEA-de

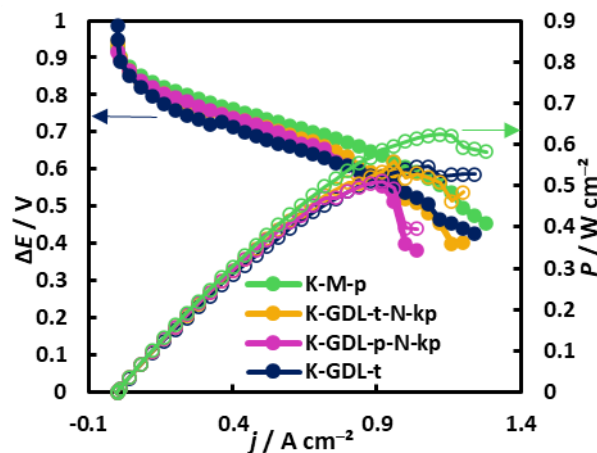
ühikraku katsete tulemused on välja toodud joonisel 8b. Lisatöötuse puhul oli parim GDL-ile tilgutatud katalüsaator, mille katoodkihile oli pihustatud Nafioni lisakiht ning MEA kuumpressitud (S2-GDL-td-N-kp), võimsustihedusega $0,42 \text{ W cm}^{-2}$ ja voolutihedusega $0,46 \text{ A cm}^{-2}$ rakupinge $0,67 \text{ V}$ juures. Näeme, et katalüsaatorikihi kandmine GDL-ile erinevate katmismeetodite ja lisatöötuse puhul annab väga erineva võimsustihedusega MEA-d. Võrreldes omavahel mõõdetud MEA-sid S2-GDL-p ja S2-GDL-td-N-kp, on ühikraku mõõdetud võimsustiheduste erinevus peaaegu kolmekordne (vastavalt $0,15 \text{ A cm}^{-2}$ ja $0,42 \text{ A cm}^{-2}$). Tulemustest järeldub, et pihustusmeetod ei sobi rehvisüsinikust sünteesitud katalüsaatormaterjali kandmiseks ei membraanile ega GDL-ile. Igal juhul on pihustusmeetodil valmistatud MEA-d ühikraku katsetes kõige väiksema võimsustihedusega ning isegi Nafioni lisakihi lisamise ja MEA kuumpressimisega ei õnnestunud võimsustihedust märgatavalt tõsta ($0,16 \text{ W cm}^{-2}$) ning pihustusmeetodil valmistatud katoodkihiga MEAde võimsustihedused kasvavad reas $S1\text{-M-p} \approx S2\text{-M-p} < S2\text{-GDL-p} < S2\text{-GDL-p-N-kp}$ (tabel lisas 2)



Joonis 10. Uuritud katalüsaatormaterjalide 5 cm^2 ühikraku (H_2 õhk element) mõõtmiste tulemused a) erinevate katmismeetoditega MEA-d ja b) Nafioni lisakihtidega ja kuumpressitud MEA-d. Raku temperatuur: $62 \text{ }^\circ\text{C}$; niisutus anumate ja gaasitrasside temperatuur: $60 \text{ }^\circ\text{C}$; katood: õhk $1 \text{ bar } 2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$; anood: H_2 $1,4 \text{ bar } 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; katoodi ja anoodi pindkontsentratsioonid vastavalt $0,7 \text{ mg cm}^{-2}$ ja $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$.

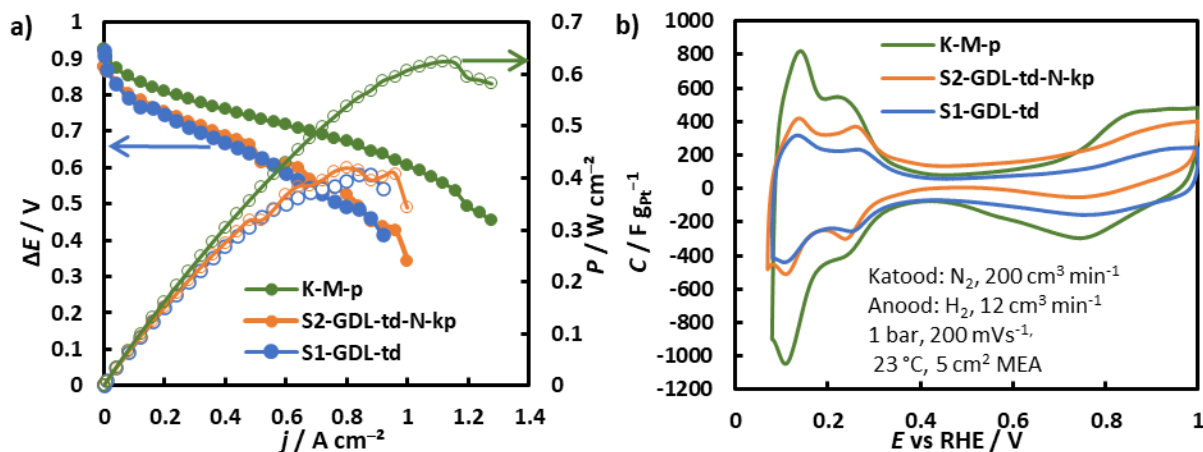
Kuna sünteesitud materjalide korral sõltus ühikraku saavutatud võimsustihedus oluliselt MEA valmistamise viisist, siis joonisel 11 on võrdluseks toodud kommertsiaalse katalüsaatoriga valmistatud MEA-de PEMFC ühikraku tulemused, kus on analoogselt varieeritud MEA valmistamist. Jooniselt selgub, et kommertsiaalse materjali puhul on elektrokeemiliselt kõige aktiivsem membraanile pihustatud katalüsaator K-M-p (maksimaalne võimsustihedus $0,63 \text{ W cm}^{-2}$). Samas katalüsaatorite S1 ja S2 korral olid need kõige vähemaktiivsemad MEA-d (S1-M-p ja S2-M-p). Põhjus võib olla selles, et sünteesitud materjalid (S1 ja S2) on füüsikalistelt parameetritelt (alusmaterjali osakese suurus ja poorsus, pinna hüdrofiilsus jne) kommertsiaalsest materjalist K niivõrd erinevad ja seega käituvad ka

ühikraku mõõtmistel erinevalt. Järelikult kommertsiaalse katalüsaatori puhul erinevad katoodikihi GDL-ile katmise viisid ja lisatöötuse etapid ühikraku võimustihedust ei parandanud, vaid hoopis vähendasid. Võrreldes omavahel mõõdetud MEA-de ECA väärtuseid (lisa 2), saame väita, et suurim väärtus saadi K-M-p materjali puhul, kus katalüsaator oli membraanile pihustatud ($56 \text{ mPt}^2 \text{ gPt}^{-1}$). Kõige väiksem ECA väärtus oli MEA korral, mille katoodikihile ei kantud ei Nafioni lisakihti ega teostatud MEA kuumpressimist. Kommertsiaalse materjaliga MEA-de ECA väärtused vähenevad reas $\text{K-M-p} > \text{K-GDL-p-N-kp} > \text{K-GDL-t-N-kp} > \text{K-GDL-t}$ (lisa 2).



Joonis 11. Kommertsiaalse materjali 5 cm^2 ühikraku (H_2 /õhk element) mõõtmiste tulemused. Raku temperatuur: $62 \text{ }^\circ\text{C}$; niisutus anumate ja gaasitrasside temperatuur: $60 \text{ }^\circ\text{C}$; katood: õhk $1 \text{ bar } 2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$; anood: H_2 $1,4 \text{ bar } 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; katoodi ja anoodi pindkontsentratsioonid vastavalt $0,7 \text{ mg cm}^{-2}$ ja $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$.

Joonisele 12 on koondatud iga katalüsaatormaterjali (S1, S2 ja K) korral optimeeritud ehk kõige parem ühikrakukatse mõõtmistulemus. Näeme, et parim võimsustihedus saavutati kommertsiaalse katalüsaatoriga pihustusmeetodil valmistatud MEA korral ehk K-M-p. Võimsustiheduselt järgmine on S2-GDL-td-N-kp, milles katoodikihile oli pihustatud Nafioni lisakiht ning kuumpressitud, ja kõige väiksema aktiivsusega on S1-GDL-td. Kommertsiaalse materjali väga hea ORR-i aktiivsus võib tuleneda sellest, et tema Pt kristalliidi suurus on väiksem (tabel 2) ning alusmaterjaliks kasutatud süsiniku füüsikalised omadused sobivaimad. Joonisel 12b on toodud nende MEA-de gravimeetrilise mahtuvuse sõltuvused potentsiaalst. Jooniselt ja ECA arvutustest selgub, et kommertsiaalse katalüsaatoriga MEA-l (K-M-p) on kõige suurem ECA väärtus ($56 \text{ mPt}^2 \text{ gPt}^{-1}$), järgnevad S2-GDL-td-N-kp ja S1-GDL-td (vastavalt $30 \text{ mPt}^2 \text{ gPt}^{-1}$ ja $25 \text{ mPt}^2 \text{ gPt}^{-1}$). Joonis 12b on kooskõlas $0,1 \text{ M HClO}_4$ lahuses mõõdetud CV tulemustega (joonis 7). Samas reas ($\text{K-M-p} < \text{S2-GDL-td-N-kp} < \text{S1-GDL-td}$) suureneb Pt kristalliit (tabel 2). Seega võime järeldada, et mida väiksem on katalüsaatormaterjalis Pt osake, seda aktiivsem on materjal ORR-i suhtes.



Joonis 12. Uuritud katalüsaatormaterjalide 5 cm² ühikraku (H₂õhk element) mõõtmiste tulemused a) pinge ja võimsustiheduse sõltuvus voolutihedusest ja b) gravimeetriilise mahtuvuse sõltuvus potentsiaalst. Raku temperatuur: 62 °C; niisutus anumate ja gaasitrasside temperatuur: 60 °C; katood: õhk 1 bar 2 dm³ min⁻¹; anood: H₂ 1,4 bar 200 cm³ min⁻¹; katoodi ja anoodi pindkontsentratsioonid vastavalt 0,7 mg cm⁻² ja 0,5 mg cm⁻².

Kuna rehvipurust süsinikule sünteesitud katalüsaatormaterjalidest valmistatud ühikraku võimsused jäid väiksemaks kui kommertsiaalse katalüsaatoriga, siis tuleb leida viise, kuidas materjali aktiivsust tõsta ja MEA valmistamist optimeerida. Eelkõige vajaks modifitseerimist süsinikalusmaterjal. Kuna rehvipurust sünteesitud süsinikul on suhteliselt madal eripind (125 m² g⁻¹) võrreldes kommertsiaalse süsinikuga (829 m² g⁻¹), siis võiks enne Pt sadestamist süsinikule kasutada süsinikmaterjali jahvatamist kuulveskis väiksemate kuulidega. Suurem eripind ja poorsus tagab parema massitranspordi. Lisaks selgus XRD ja XRF tulemustest, et rehvipurust sünteesitud süsinik sisaldas erinevaid lisandeid. Kuna lisandid võivad mõjutada sadestatud Pt osakese ORR-i aktiivsust, võiks teha süsinikalusmaterjalile happe-leelisepesu, mis eemaldaks üleliigsed lisandid [53].

Võimaluseks on ka katalüsaatormaterjalide sünteesil muuta Pt nanoosakeste sadestamise tingimusi ehk vähendada Pt ühendi kontsentratsiooni või kasutatavate reagentide (vee ja etüleenglükooli) vahekorda.

Seega on süsinikalusmaterjali töötlemist ja sünteesimeetodikat optimeerides võimalik sünteesida veelgi aktiivsemaid Pt sisaldavaid katalüsaatormaterjale, millega saavutada kommertsiaalse katalüsaatormaterjaliga võrreldavad võimsustihedused kütuseelemendi ühikrakus.

Kokkuvõte

Rehvipurust sünteesitud süsinikalusmaterjalile (C(rehv)) sadestati kahel erineval meetodil Pt nanoosakesed. Sünteesitud Pt katalüsaatormaterjalidele (S1 ja S2) ning alusmaterjalile teostati füüsikaline karakteriseerimine, kasutades XRD, XRF, TGA ja N₂ sorptsioonanalüüsi meetodit. Saadud katalüsaatormaterjalide ORR-i aktiivsust testiti PEMFC ühikrakus ja pöörleva ketaselekroodi (RDE) ning tsüklilise voltamperomeetria (CV) meetodil. Sünteesitud katalüsaatormaterjalile võrreldi kommertsiaalse katalüsaatormaterjaliga K.

XRD ning XRF-i tulemustest järelalus, et S1 ja S2 proovides on tugevad Pt refleksid. Seega plaatina sadestamine süsinikalusmaterjalile õnnestus. Leitud Pt kristalliidi suurused on uuritud materjalides väga erinevad ja vähenevad reas S1 > S2 > K (vastavalt 6,2 nm, 2,8 nm ja 1,9 nm). XRF-st ilmnes, et C(rehv) sisaldas jääke, mis on tõenäoliselt pärit rehvipurust. TGA-st määratud Pt sisaldus (S1 ja S2 vastavalt 59% ja 56%) oli heas kooskõlas eeldatava sisaldusega (60%). Lisaks leiti ka TGA-st, et sünteesitud materjalid sisaldasid mittepõlevaid jääke, mis kinnitab XRF-ist saadud tulemusi. N₂ sorptsioonanalüüsi tulemustest selgus, et kommertsiaalsete materjalide (katalüsaator K ja selle alusmaterjal) eripinnad (vastavalt 328 m² g⁻¹ ja 829 m² g⁻¹) olid tunduvalt suuremad kui sünteesitud katalüsaatoritel S1 ja S2 (vastavalt 47 m² g⁻¹ ja 74 m² g⁻¹) ja rehvisüsinikul (125 m² g⁻¹).

CV meetodil mõõdetud voltamperogrammi alusel leitud ECA väärtused kahanesid reas K > S2 > S1 ning katalüsaatormaterjalide massiaktiivsus kahanes samuti samas järjekorras ning Pt kristalliidi suurus kasvas. Tulemustest järelalus, et suurem massiaktiivsus on seotud materjali parema disperseeritavusega ning suurema ECA väärtusega. Leiti ka, et mida väiksem on Pt kristalliit materjalis, seda aktiivsem on materjal ORR-i suhtes.

PEMFC katsetest selgus, et mõõdetud võimsustihedus ja ORR-i aktiivsus sõltub oluliselt katalüsaatorite sünteesil kasutatud süsinikalusmaterjalist ning MEA valmistamise viisist. Rehvisüsinikule sünteesitud katalüsaatoritest (S1 ja S2) valmistatud MEA-de puhul olid suurema aktiivsusega need, kus katalüsaator oli tilgutades GDL-ile kantud ja kommertsiaalse katalüsaatori korral MEA, kus katalüsaator oli membraanile pihustatud. Seega kandes materjalide S1 ja S2 suspensiooni GDL-i mikropoorsele kihile tilgutades, säilib vajalik transportpoorsus, mis soodustab gaaside liikuvust ja saavutatakse suurem MEA võimsustihedus. Kuna on leitud, et katmismeetodi varieerimine ja lisatöötused (Nafioni lisakihi lisamine ja MEA kuumpressimine) suurendavad MEA võimsustihedust, katsetati katalüsaatori suspensiooni kandmist GDL-ile ühe tilgana, mitme tilgana, pihustades ning lisatöötusest katsetati katalüsaatorikihi Nafioni lisakihi katmist ja MEA kuumpressimist.

Tulemustest selgus, et pihustusmeetod ei sobi rehvisüsinikust sünteesitud katalüsaatormaterjalidest MEA valmistamiseks. Samas lisatöötlus (Nafioni lisakiht ja kuumpressimine) veidi suurendas MEA võimsustihedust. MEA-de võimsustihedused erinesid peaaegu kolm korda sõltuvalt materjali S2 GDL-ile kandmise viisist ja lisatöötusest ning suurim võimsustihedus ($0,42 \text{ W cm}^{-2}$) saavutati MEA-ga, kus materjal oli kaetud GDL-ile mitme tilgana ja rakendatud lisatöötusi (S2-GDL-td-N-kp). Seevastu kommertsiaalse materjaliga andis parima tulemuse ehk suurima võimsustiheduse ($0,63 \text{ W cm}^{-2}$) just pihustamismeetodil valmistatud MEA (K-M-p) ning GDL-ile katmine ja lisatöötlus hoopis vähendasid valmistatud MEA võimsustihedusi.

Kuna selgus, et MEA võimsus sõltub oluliselt selle valmistamisviisist, võrreldi iga katalüsaatormaterjali (S1, S2 ja K) korral optimeeritud ehk kõige parema võimsustiheduse saavutanud ühikrakukatse mõõtmistulemusi. Võib täheldada, et raku võimsustihedused kasutatud katalüsaatori järgi suurenevad reas $S1 < S2 < K$. Samas järjestuses suureneb optimeeritud MEA-de ECA väärtus ja väheneb Pt kristalliidi suurus materjalis.

Kuna sünteesitud materjalid on kommertsiaalsest füüsikaliste parameetrite poolest väga erinevad ja vähem aktiivsed, siis tuleks süsinikalusmaterjali ja Pt sadestamise tingimusi edaspidi optimeerida, et materjali aktiivsust suurendada.

Bakalaureusetöös saadud tulemused on väga olulised. Leiti erinevad seosed füüsikaliste ja elektrokeemiliste parameetrite vahel ning näidati, et vanadest rehvidest on võimalik sünteesi optimeerides saada katalüsaatormaterjale kütuseelementide jaoks.

Tänuavaldused

Soovin südamest tänada oma väga abivalmeid juhendajaid Rutha Jägerit ja Jaak Nerutit minu juhendamise ja motiveerimise eest. Tänan ka Peeter Valku, kes juhendas mind katalüsaatormaterjali sünteesi tegemisel. Tänan Joel Indrek Martin Laanemäed, kes teostas süsinikalusmaterjali sünteesi. Suur tänu Patrick Tepporile, kes aitas teostada MEA katmist pihustussüsteemi abil ja juhendas mind PEMFC ühikraku mõõtmistel ning N₂ sorptsioonianalüüsi teostamisel. Tänan ka Miriam Koppelit N₂ sorptsiooni analüüsi andmetöötluse eest. Veel soovin tänada Jaan Aruvälja XRD ja XRF mõõtmiste teostamise eest. Tänan füüsikalise keemia õppetooli ja professor Enn Lusti. Aitäh FKM-i inimestele, kes olid mulle alati toeks nii tõusudel kui ka mõõnadel.

Tänan veel ka bakalaureusetöö teostamist toetanud finantsallikaid:

- Euroopa Liidu Regionaalarengu Fondi projekt TK141 „Uudsed materjalid ja kõrgtehnoloogilised seadmed energia taaskasutussüsteemide jaoks” (2014-2020.4.01.15-0011).
- SA Eesti Teadusagentuuri personaalse uurimistoetuse rühmagrandi projekt nr PRG676.

Kasutatud kirjandus

- [1] M.Z. Jacobson, M.A. Delucchi, Z.A.F. Bauer, S.C. Goodman, W.E. Chapman, M.A. Cameron, C. Bozonnat, L. Chobadi, H.A. Clonts, P. Enevoldsen, J.R. Erwin, S.N. Fobi, O.K. Goldstrom, E.M. Hennessy, J. Liu, J. Lo, C.B. Meyer, S.B. Morris, K.R. Moy, P.L. O'Neill, I. Petkov, S. Redfern, R. Schucker, M.A. Sontag, J. Wang, E. Weiner, A.S. Yachanin, *Joule* 1 (2017) 108.
- [2] O.Z. Sharaf, M.F. Orhan, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 32 (2014) 810.
- [3] P.C.K. Vesborg, T.F. Jaramillo, *RSC Adv.* 2 (2012) 7933.
- [4] P. Grammelis, N. Margaritis, P. Dallas, D. Rakopoulos, G. Mavrias, *Energies* 14 (2021) 571.
- [5] Kira Shoes, <https://ekja.ee/et/kira-shoes/> (viimati vaadatud: 31.05.2022)
- [6] EG&G Technical Services, Inc, Fuel Cell Handbook, 7th ed, U.S. Department of Energy, Morgantown, West Virginia, 2004.
- [7] C.-C.M. Ma, M.-C. Hsiao, S.-H. Liao, M.-Y. Yen, M.-M. Tsai, M.-H. Hsiao, in: *Phys. Prop. Appl. Polym. Nanocomposites*, Elsevier, 2010, pp. 591–615.
- [8] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3594.
- [9] C. Chen, Y. Kang, Z. Huo, Z. Zhu, W. Huang, H.L. Xin, J.D. Snyder, D. Li, J.A. Herron, M. Mavrikakis, M. Chi, K.L. More, Y. Li, N.M. Markovic, G.A. Somorjai, P. Yang, V.R. Stamenkovic, *Science* 343 (2014) 1339.
- [10] Proton Exchange Membrane Fuel Cell, 2022, <https://fuelcellworks.com/knowledge/technologies/pemfc/> (viimati vaadatud: 31.05.2022)
- [11] D.S. Kim, C. Welch, R.P. Hjelm, Y.S. Kim, M.D. Guiver, *Polymers in Membrane Electrode Assemblies* in: K. Matyjaszewski, M. Möller (Eds.), *Polym. Sci. Compr. Ref.*, Elsevier, Amsterdam, 2012, pp. 691–720.
- [12] G. Squadrito, *Preparation of MEA in: Fuel Cells Hydrog.*, Elsevier, 2018, pp. 117–138.
- [13] L. Mølmen, K. Eiler, L. Fast, P. Leisner, E. Pellicer, *APL Mater.* 9 (2021) 040702.
- [14] S. Sharma, B.G. Pollet, *J. Power Sources* 208 (2012) 96.
- [15] E. Antolini, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 1.
- [16] Y. Ma, H. Wang, S. Ji, J. Goh, H. Feng, R. Wang, *Electrochimica Acta* 133 (2014) 391.
- [17] D. Banham, F. Feng, T. Fürstenhaupt, K. Pei, S. Ye, V. Birss, *Catalysts* 5 (2015) 1046.
- [18] G.-S. Kang, G. Lee, S.Y. Cho, H.-I. Joh, D.C. Lee, S. Lee, *Appl. Surf. Sci.* 548 (2021) 149027.

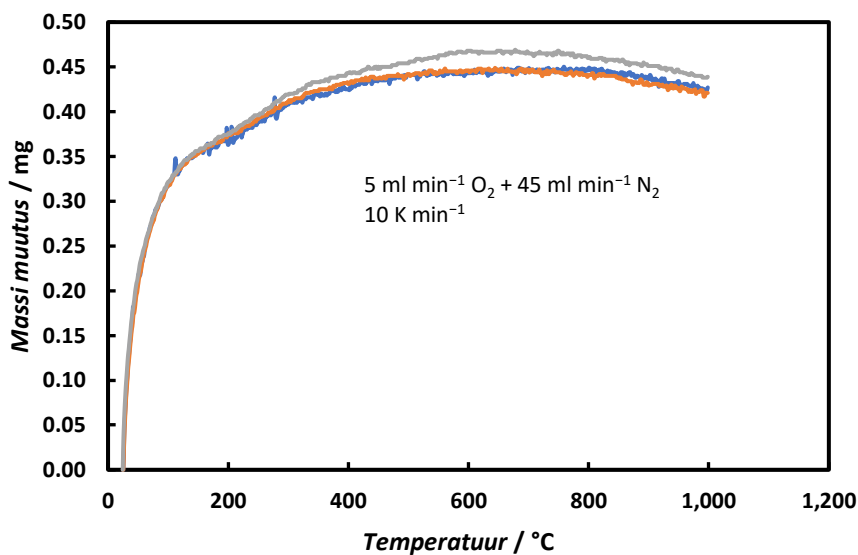
- [19] Europe – 91% of all End of Life Tyres collected and treated in 2018, 2020, file:///C:/Users/annab/Zotero/storage/LE92KQQW/europe-91-of-all-end-of-life-tyres-collected-and-treated-in-2018.html (viimati vaadatud: 31.05.2022).
- [20] J.S. Gnanaraj, R.J. Lee, A.M. Levine, J.L. Wistrom, S.L. Wistrom, Y. Li, J. Li, K. Akato, A.K. Naskar, M.P. Paranthaman, *Sustainability* 10 (2018) 1.
- [21] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 67 (2003) 55.
- [22] Y.S. Choudhary, L. Jothi, G. Nageswaran, *Electrochemical Characterization in: Spectrosc. Methods Nanomater. Charact.*, Elsevier, 2017, pp. 19–54.
- [23] V. Climent, J.M. Feliu, *Cyclic Voltammetry in: Encycl. Interfacial Chem.*, Elsevier, 2018, pp. 48–74.
- [24] Y. Li, P.-L. Tremblay, T. Zhang, *Anode Catalysts and Biocatalysts for Microbial Fuel Cells in: Prog. Recent Trends Microb. Fuel Cells*, Elsevier, 2018, pp. 143–165.
- [25] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 2001.
- [26] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Wiley-VCH, Canada, 2000.
- [27] K. Shinozaki, J.W. Zack, R.M. Richards, B.S. Pivovar, S.S. Kocha, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1144.
- [28] R. Sharma, S. Gyergyek, S.M. Andersen, *Appl. Catal. B: Environ.* (2022) 121351.
- [29] S. Trasatti, O.A. Petrii, *J. Electroanal. Chem.* 327 (1992) 353.
- [30] C. Du, Q. Tan, G. Yin, J. Zhang, in: *Rotating Electrode Methods Oxyg. Reduct. Electrocatalysts*, Elsevier, 2014, pp. 171–198.
- [31] N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3411.
- [32] K. Vaarmets, J. Nerut, E. Härk, E. Lust, *Electrochimica Acta* 104 (2013) 216.
- [33] J. Nerut, P. Teppor, R. Palm, R. Jäger, T. Thomberg, K. Tuul, M. Koppel, J. Aruväli, A. Kikas, J. Mondal, V. Iakimov, E. Lust, *ECS Trans.* 108 (2022) 99.
- [34] C. Suryanarayana, M.G. Norton, *X-Ray Diffraction*, Springer US, Boston, MA, 1998.
- [35] S. Fatimah, R. Ragadhita, D.F.A. Husaeni, A.B.D. Nandiyanto, *ASEAN J. Sci. Eng.* 2 (2021) 65.
- [36] A.H. Simon, *Sputter Processing in: Handb. Thin Film Depos.*, Elsevier, 2012, pp. 55–88.
- [37] S. Ebnesajjad, *Surface and Material Characterization Techniques in: Surf. Treat. Mater. Adhes. Bond.*, Elsevier, 2006, pp. 43–75.
- [38] K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [39] M. Thommes, K.A. Cychosz, *Adsorption* 20 (2014) 233.

- [40] K. Vaarmets, P. Valk, J. Nerut, I. Tallo, J. Aruväli, S. Sepp, E. Lust, *ECS Trans.* 80 (2017) 743.
- [41] P. Valk, J. Nerut, R. Kanarbik, I. Tallo, J. Aruväli, E. Lust, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F315.
- [42] Y. Shao, S. Zhang, R. Kou, X. Wang, C. Wang, S. Dai, V. Viswanathan, J. Liu, Y. Wang, Y. Lin, *J. Power Sources* 195 (2010) 1805.
- [43] 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.
- [44] Y. Garsany, O.A. Baturina, K.E. Swider-Lyons, S.S. Kocha, *Anal. Chem.* 82 (2010) 6321.
- [45] M.B. Sassin, Y. Garsany, B.D. Gould, K.E. Swider-Lyons, *Anal. Chem.* 89 (2017) 511.
- [46] W. Lobjakas, Hapniku redutseerimise uurimine plaatina nanoosakestel, mis on sadestatud turbast sünteesitud süsinikkandjale, Bakalaureusetöö, Tartu, 2021. <https://dspace.ut.ee/handle/10062/74831>
- [47] S.A. Mauger, J.R. Pfeilsticker, M. Wang, S. Medina, A.C. Yang-Neyerlin, K.C. Neyerlin, C. Stetson, S. Pylypenko, M. Ulsh, *J. Power Sources* 450 (2020) 227581.
- [48] T. Ungár, J. Gubicza, G. Ribárik, C. Pantea, T.W. Zerda, *Carbon* 40 (2002) 929.
- [49] M.A. Trezza, A.N. Scian, *Mater. Res.* 12 (2009) 489.
- [50] B.G. Kelly, A.B. Loether, A.D. DiChiara, R.W. Henning, M.F. DeCamp, K.M. Unruh, *J. Phys. Chem. Solids* 108 (2017) 104.
- [51] T. Shinagawa, A.T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, *Sci. Rep.* 5 (2015) 13801.
- [52] M. Gara, K.R. Ward, R.G. Compton, *Nanoscale* 5 (2013) 7304.
- [53] F. Cataldo, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures* 28 (2020) 368.

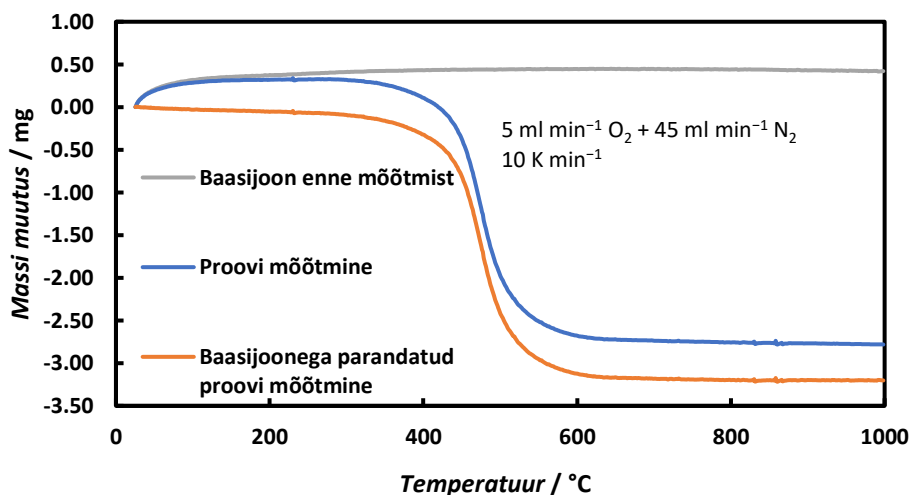
Lisad

Lisa 1. Termogravimeetria mõõtmistulemuste andmetöötlus.

Joonisel 1 on materjali S1 mõõdetud baasijooned enne ja pärast katset. Selleks, et saada kätte prooviga toimuvad muutused lahutatakse proovi massi muutusest tühja tiigli massi muutus samades tingimuses. Seda illustreerib Joonis 2.



Joonis 1. Proovi S1 jaoks mõõdetud baasijooned.



Joonis 2. Baasijoonete mõju proovi mõõtmisele.

Lisa 2. Uuritud katalüsaatormaterjalidest valmistatud membraan-elektroodsüsteemide PEMFC ühikrakus mõõdetud tulemused

Tabel 1. Uuritud materjalide 5 cm² ühikraku (H₂|õhk element) mõõtmiste tulemused. Raku temperatuur: 62 °C; niisutus anumate ja gaasitrasside temperatuur: 60 °C; katood: õhk 1 bar 2 dm³ min⁻¹; anood: H₂ 1,4 bar 200 cm³ min⁻¹; katoodi ja anoodi pindkontsentratsioonid vastavalt 0,7 mg cm⁻² ja 0,5 mg cm⁻².

Materjal	ECA / mPt ² gPt ⁻¹	OCV / mV	j / A cm ⁻²			Võimsuse maksimum			R / mΩ	
			@ 750 mV	@ 700 mV	@ 670 mV	P _{max} / W cm ⁻²	j / A cm ⁻²	ΔE / mV	@ 0.4 A cm ⁻²	@ -450 mV vs OCV
S1-M-p	26	849	0,03	0,05	0,07	0,10	0,24	434	26,2	–
S1-GDL-td	25	920	0,19	0,31	0,39	0,41	0,92	413	25,0	–
S2-M-p	24	898	0,04	0,07	0,08	0,11	0,24	436	-	13,9
S2-GDL-p	24	869	0,08	0,12	0,14	0,15	0,28	523	12,5	13,0
S2-GDL-t	27	966	0,20	0,33	0,42	0,39	0,68	567	12,7	12,1
S2-GDL-td	24	959	0,13	0,25	0,31	0,36	0,84	428	13,1	12,1
S2-GDL-t-N	26	886	0,12	0,21	0,27	0,26	0,48	550	13,0	11,9
S2-GDL-p-N-kp	22	906	0,07	0,11	0,13	0,16	0,32	487	11,1	11,2
S2-GDL-td-N-kp	30	888	0,21	0,35	0,46	0,42	0,80	524	12,4	11,4
S2-GDL-t-N-kp	27	882	0,15	0,24	0,26	0,22	0,44	490	13,7	13,0
K-M-p	56	990	0,46	0,74	0,91	0,63	1,64	499	12,9	12,6
K-GDL-p-N-kp	55	914	0,35	0,56	0,64	0,51	0,92	556	13,7	13,6
K-GDL-t	38	1002	0,22	0,44	0,55	0,55	1,08	506	13,3	12,7
K-GDL-t-N-kp	48	939	0,35	0,57	0,69	0,56	0,96	582	11,1	11,0

S1 - esimene süntees, S2 - teine süntees, K - kommertsiaalne materjal, M – membraanile kaetud, GDL - gaasidifusioonihile kaetud, p - pihustatud (katmisviis), td - tilgutatud (katmisviis), t - ühe tilgana tilgutatud (katmisviis), N - lisakiht Nafioni (lisatöötlus) ja kp - kuumpressimine (lisatöötlus).

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Annabel Raudsepp

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

„Rehvipurust sünteesitud süsinikule sadestatud plaatina katalüsaatorite hapniku redutseerumise aktiivsus kütuseelemendis“

mille juhendajad on PhD Rutha Jäger ja PhD 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 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **31.05.2024** 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.

Annabel Raudsepp

31.05.2022