

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Keemiahariduse õppetool

Wiljar Lobjakas

**Hapniku redutseerimise uurimine plaatina nanoosakestel, mis on
sadestatud turbast sünteesitud süsinikkandjale**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Füüsika, keemia ja materjaliteadus

Juhendajad: Jaak Nerut, PhD

Heili Kasuk, PhD

Tartu 2021

Infoleht

Hapniku redutseerimise uurimine plaatina nanoosakestel, mis on sadestatud turbast sünteesitud süsinikkandjale

Käesolevas töös uuriti hapniku redutseerimise reaktsiooni (ORR) Pt nanoosakestel, mis on sadestatud turbast sünteesitud süsinikalusmaterjalile kolme erineva meetodiga – kasutades redutseerijana NaBH_4 , etüleenglükooli või isopropüülalkoholi. Uuritavate materjalide füüsikaliseks karakteriseerimiseks teostati N_2 sorptsioonianalüüs, röntgenstruktuurianalüüs ja termogravimeetiline analüüs. Elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks mõõdeti materjalide elektrokeemiliselt aktiivne pindala (ECA) kolmeelektroodse süsteemiga 0,1 M HClO_4 lahuses ja prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendi (PEMFC) ühikrakus. Materjalide ORR-i kineetikat uuriti pöörleva ketaselektroodi meetodiga. PEMFC ühikrakus uuriti materjalide aktiivsust. Tulemustena leiti, et mida suurem on materjali ECA, seda suurem on ka katalüütiline aktiivsus. Võrreldes komertsiaalse materjaliga (60% Pt on HSA Ketjenblack) on töös uuritud materjalid vähem aktiivsed.

Märksõnad: ORR, plaatina, katalüsaatori alusmaterjal, turbasüsinik, komposiitkatalüsaator, PEMFC

CERCS: P401 Elektrokeemia, T152 Komposiitmaterjalid, T140 Energeetika

Investigation of oxygen reduction on platinum nanoparticles deposited on peat-derived carbon carrier

The aim of this study was to investigate the oxygen reduction reaction (ORR) on Pt nanoparticles on peat-derived carbon. The Pt nanoparticles were deposited on the carbon support material by three different methods – using NaBH_4 , ethylene glycol or isopropyl alcohol as a reducing agent. The studied materials were characterized using N_2 sorption analysis, X-ray diffraction analysis and thermogravimetric analysis. For electrochemical characterization, the electrochemically active surface area (ECA) of the materials was measured in a three-electrode system (0,1 M HClO_4) and in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). The ORR kinetics of the materials were studied by the rotating disk electrode (RDE) method and in PEMFC. As a result, it was found that the higher the ECA of the material, the higher the catalytic activity. However, materials synthesized were less active than the commercial material (60% Pt on Ketjenblack EC-300J).

Keywords: ORR, platinum, catalyst support, peat-derived carbon, composite catalyst, PEMFC

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

Sisukord

Lühendid.....	5
Sissejuhatus	6
1. Kirjanduse ülevaade	7
1.1. Kütuseelemendid	7
1.2. Polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelement.....	8
1.3. Katoodi katalüsaatorid	9
1.4. Kasutatavad alusmaterjalid.....	10
1.6. Ühikraku mõõtmised	12
1.7. Elektrokeemiliselt aktiivse pindala arvutamine.....	13
2. Eksperimendi meetodika.....	15
2.1. Süsinikalusmaterjali süntees.....	15
2.2. Süsinikalusmaterjali jahvatamine ja vesinikuga redutseerimine	15
2.3. Nõude pesemine	16
2.4. Katalüsaatori süntees	16
2.4.1. Redutseerimine naatriumboorhüdroiidiga	16
2.4.2. Redutseerimine etüleenglükooliga.....	17
2.4.3. Redutseerimine isopropüülalkooliga	17
2.5. Füüsikalised uurimismeetodid	17
2.5.1. Osakese suuruse määramine	17
2.5.2. Eripinna määramine	18
2.5.3. Röntgenstruktuuranalüüs	18
2.5.4. Termogravimeetria.....	18
2.6. Elektrokeemilised mõõtmised	20
2.6.1. Suspensiooni valmistamine.....	20
2.6.2. PEMFC ühikraku elektrodide valmistamine.....	20
2.6.3. Pöörleva ketaselektroodi mõõtmised	20
2.6.4. Ühikraku mõõtmised.....	21
3. Tulemused ja analüüs	23
3.1. Füüsikalised uurimismeetodid	23
3.1.1. Alusmaterjali osakeste suurus.....	23
3.1.2. Eripinna mõõtmised	23
3.1.3. Röntgenstruktuuranalüüs	25

3.1.4. Termogravimeetria.....	27
3.2. Elektrokeemilised mõõtmised	28
3.2.1. Elektrokeemiliselt aktiivne pindala 0,1 M HClO ₄ lahuses	28
3.2.2. Pöörleva ketaselektroodi mõõtmised	29
3.2.3. Elektrokeemiliselt aktiivne pindala ühikraku mõõtmistel	31
3.2.4. Ühikraku mõõtmised.....	32
Kokkuvõte	36
Kasutatud kirjandus.....	37
Tänuavaldused.....	40
Lisad	
Lisa 1.	
Lisa 2.	
Lisa 3.	
Lisa 4.	
Lih litsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	

Lühendid

ads/des – adsorptsiooni ja desorptsiooni	OCV – avatud ahela pinge (<i>open-circuit voltage</i>)
AFC – aluseline kütuseelement (<i>alkaline fuel cell</i>)	ORR – hapniku redutseerumisreaktsioon (<i>oxygen reduction reaction</i>)
BET – Brunauer-Emmett-Teller	PAFC – fosforhappe kütuseelement (<i>phosphoric acid fuel cell</i>)
CNF – süsiniknanokiud (<i>carbon nanofiber</i>)	PEMFC – prootonvahetusmembraaniga kütuseelement (<i>proton-exchange membrane fuel cell</i>)
CNT – süsiniknanotorud (<i>carbon nanotube</i>)	RDE – pöörlev ketaselektrood (<i>rotating disc electrode</i>)
CS – arvutatud eripind (<i>calculated specific surface area</i>)	RHE – pöörduv vesinikuelektrood (<i>reversible hydrogen electrode</i>)
CV – tsükliline voltammeetria (<i>cyclic voltammetry</i>)	SA – aktiivsus Pt elektrokeemiliselt aktiivse pindala kohta (<i>intrinsic activity</i>)
DMFC – metanooli kütuseelement (<i>direct methanol fuel cell</i>)	SD – standardhälve (<i>standard deviation</i>)
ECA – elektrokeemiliselt aktiivne pindala (<i>electrochemically active surface area</i>)	SOFC – tahkeoksiidkütuseelement (<i>solid oxide fuel cell</i>)
EIS – elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (<i>electrochemical impedance spectroscopy</i>)	TGA – termogravimeetiline analüüs (<i>thermogravimetric analysis</i>)
EKK – elektriline kaksikkiht	UH – ultraheli
GDL – gaasidifusioonikiht (<i>gas diffusion layer</i>)	XRD – röntgendifraktsioon (<i>X-ray diffraction</i>)
MC – mesoporne süsinik (<i>mesoporous carbon</i>)	XRF – röntgenfluorestsents (<i>X-ray fluorescence</i>)
MCFC – sula karbonaatkütuseelement (<i>molten carbonate fuel cell</i>)	2D-NLDFT-HS – kahedimensionaalne mitte- lokaalne tihedusfunktsionaali teooria mudel heterogeense pinna korral (<i>two dimensional non-local density functional theory for heterogeneous surface</i>).
MA – aktiivsus Pt massi kohta (<i>mass activity</i>)	
MAD – keskmine pindalaline läbimõõt (<i>mean area diameter</i>)	
MEA – elektrodide süsteem (<i>membrane electrode assembly</i>)	
MN – keskmine arvläbimõõt (<i>mean number diameter</i>)	
MV – keskmine ruumalaline läbimõõt (<i>mean volume diameter</i>)	
NPM – mitte-väärismetall (<i>non-precious metals</i>)	

* Sulgudes on toodud ingliskeelne vaste

Sissejuhatus

Fossiilsete kütuste hulk väheneb, seetõttu vaatab inimkond üha enam taastuvenergeetika võimaluste poole. Kasutades energiatootmiseks mittetaastuvaid kütuseid, nagu nafta, maagaas, kivisüsi jmt, tekivad soovimatud kõrvalproduktid, näiteks süsihappegaas. Üks võimalus, kuidas asendada fossiilsetest kütustest energiatootmist, on kütuseelemendid. Kütuseelementidest energiatootmise käigus ei teki keskkonnale ohtlikke jääke. [1–3]

Kütuseelement on elektrokeemiline energiamuundamise seade, mis muundab kütuse keemilise energia otse elektrienergiaks. Kütuseelemente on eri tüüpi, üks nendest on prootonvahetusmembraaniga kütuseelement (PEMFC), selles kasutatakse energia tootmiseks hapnikku (õhku) ja vesinikku. PEMFC on energiatootmise seade, millel on kõrge efektiivsus ja puuduvad saasteained. [1–3]

PEMFC katoodil toimub hapniku redutseerimise reaktsioon (ORR), mis on võrdlemisi aeglane, anoodil vesiniku oksüdeerimine on kiire [4]. Selleks, et kiirendada ORR-i kulgu, on vajalik katoodkatalüsaatorite kasutamine. Üldiselt kasutatakse katalüsaatoreid, mis põhinevad väärismetallidel, näiteks plaatinal [2–5]. Oluline on ka katalüsaatori kandja ehk alusmaterjal, mille omadustest sõltub nii katalüsaatori stabiilsus kui ka aktiivsus [6].

Töö eesmärkideks on:

1. Plaatina katalüsaatormaterjalide süntees turbast sünteesitud süsinikalusmaterjalile.
2. Alusmaterjali ja katalüsaatormaterjalide uurimine füüsikaliste uurimismeetoditega: osakese suuruse määramine kasutades valguse difraktsiooni meetodit, madaltemperatuurne lämmastiku sorptsiooni meetod, röntgenstruktuurianalüüs ja termogravimeetriline analüüs.
3. Määrata sünteesitud katalüsaatorite aktiivsus kasutades pöörleva ketaselektroodi meetodit.
4. Rakendada sünteesitud katalüsaatorieid PEMFC-s.

Sünteesitud katalüsaatorite omadusi võrreldi kommertsiaalse katalüsaatori omadustega.

Töö põhirõhk on turbast sünteesitud süsinikalusmaterjali arendustööl. Kuna kasutati Eesti maardlast (Möllatsist) pärit turvast, siis uuriti lisaväärtusena Eesti toorme väärindamise võimalikkust.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1. Kütuseelemendid

Kütuseelement on elektrokeemiline energiamuundamise seade, mis muundab kütuse keemilise energia elektrienergiaks. Igal kütuseelemendil on kolm põhiosa: katood, anood ja nende vahel olev elektrolüüt. Anoodile juhitakse kütus, mida vastav kütuseelement kasutab (nt: vesinik, metaan, metanool). Anoodil toimub kütuse oksüdeerimine. Üleliigne kütus juhitakse elemendist välja. Katoodile juhitakse õhuhapnik, seal toimub ORR ning eraldub vesi ja soojus. [1–3]

Kütuseelemente on erinevaid, neid klassifitseeritakse peamiselt elektrolüüdi, kütuse või tööparameetrite (nt temperatuur) valiku järgi [2]. Üks tähtsamaid kütuseelemendi tüüpe on PEMFC. Sellel on tahkeioonvahetusmembraan, mis juhib prootoneid. PEMFC töötemperatuur on 60–100 °C. Madala töötemperatuuri tõttu on sellel kütuseelemendil vaja katalüsaatorit, et kiirendada katoodil toimuvat ORR-i. Veel üks oluline kütuseelemendi tüüp on tahkeoksiidkütuseelement (SOFC). Selle kütuseelemendi elektrolüüt on tahke mittepõorne metalloksiid ja laengukandjad on hapnikuioonid. SOFC töötab temperatuurivahemikus 700–1000 °C. Kõrge temperatuuri tõttu on ka ORR kiire. Kütuseelementide tüüpe on veel, näiteks metanooli kütuseelement (DMFC), sulakarbonaatkütuseelement (MCFC), fosforhappe kütuseelement (PAFC), aluseline kütuseelement (AFC) jt. DMFC on sarnane PEMFC-ga elektrolüüdi tõttu, mõlemal on tahke polümeerelektrolüütmembran, mis juhib prootoneid. Suurim erinevus on kütus, milleks DMFC-l on metanooli vesilahus. MCFC töötab temperatuuril 500–700 °C ja selles kasutatakse elektrolüüdina leeliselisi karbonaate, mis kõrgel temperatuuril moodustavad hea juhtivusega sulandi. Ioonjuhtivuse tagavad MCFC-s karbonaatioonid. PAFC kasutab elektrolüüdina fosforhapet, töötemperatuur on 150–250 °C. AFC-s on elektrolüüdiks KOH, kütuseelement töötab temperatuuri vahemikus 150–250 °C. Väljatoodud erinevate kütuseelementide võrdlus on tabelis 1. [1–3]

PEMFC peamine rakendusvaldkond on transpordivahendid. Kütuseelementidega varustatud sõidukite võimsused jäävad vahemikku 20–250 kW [4]. Kütuseelementide muud rakendused hõlmavad nii statsionaarset kui ka kaasaskantavat elektritootmist. Suuremaid ja võimsamaid kütuseelemente (nt SOFC) kasutatakse statsionaarselt energiatootmiseks elumajades ning neid on võimalik kasutada ka elektrijaamades. Portatiivseid elemente kasutatakse tavaliselt elektrigeneraatoritena, näiteks isiklikuks tarbeks looduses, aga ka militaarsfääris. Väiksemaid elemente kasutatakse kaasaskantavate elektriseadmete toiteks. [1,3–5]

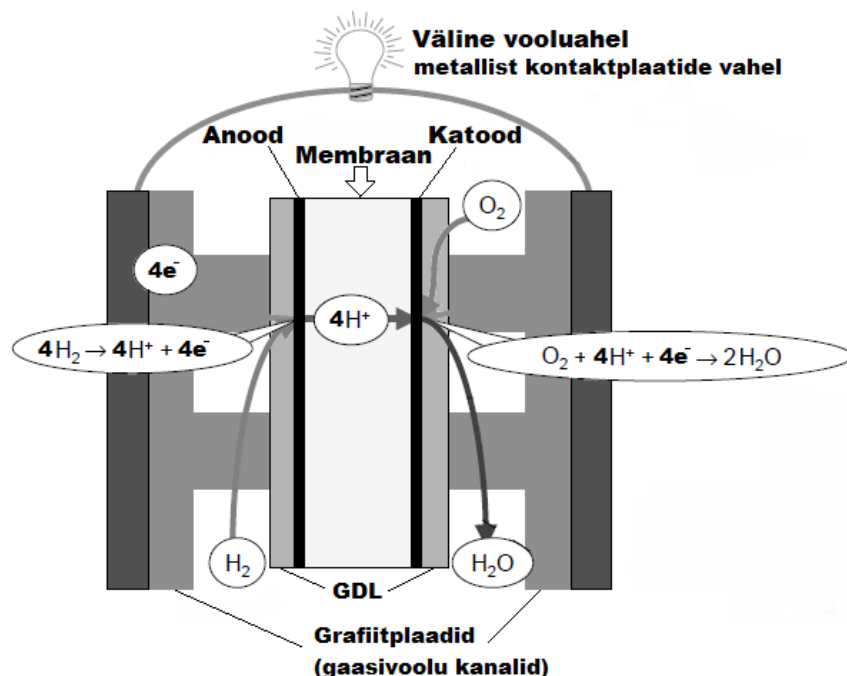
Tabel 1. Erinevate kütuseelementide võrdlus [2,3].

Kütuselement	Kütus	Töötempera- -tuur	Elektro- lüüt	Liikuvad ioonid	Katalü- saator
Prootonvahetusmembraa- niga kütuseelement, PEMFC	H ₂	60–100 °C	Nafion	H ⁺	Plaatina
Tahkeoksiid-kütuseelement, SOFC	CH ₄	700–1000 °C	Y ₂ O ₃ , ZrO ₂	O ²⁻	Perovskiit (CaTiO ₃)
Metanooli kütuseelement, DMFC	CH ₃ OH	60–200 °C	Tahke polümeer	H ⁺	Plaatina
Sulakarbonaat- kütuseelement, MCFC	CH ₄	500–700 °C	(NaK) ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻	Nikkel
Fosforhappe kütuseelement, PAFC	H ₂	150–250 °C	H ₃ PO ₄	H ⁺	Plaatina
Aluseline kütuseelement, AFC	H ₂	150–250 °C	KOH	OH ⁻	Plaatina

1.2. Polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelement

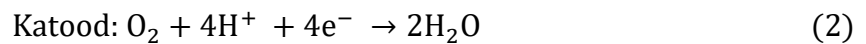
PEMFC koosneb elektroodide süsteemist (MEA). MEA moodustub prootoneid juhtivast polümeerelektrolüütmembraanist, mis on kahe poorse ning elektrit juhtiva elektroodi vahel. PEMFC-s kasutatakse membraanina peamiselt Nafioni. Mõlemal pool MEA-d on gaasidifusioonikihid (GDL), gaasivoolu kanalid ja kontaktplaadid. Üksikelemendi ehitus on toodud joonisel 1. [5]

Kütuseks kasutatakse vesinikku, mis juhitakse anoodile, kus toimub vesiniku oksüdeerumine prootoniteks (võrrand 1). Prootonid liiguvad läbi



Joonis 1. Prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendi tööpõhimõte [5].

prootonvahetusmembraani katoodile ja vabanenud elektronid liiguvad välisesse vooluahelasse, teevad kasulikku tööd ning jõuavad teisele poole membraani. Katoodile juhitud hapnikuga ja läbi membraani tulnud prootonitega toimub ORR, mille saadus on vesi (võrrand 2). Kütuseelemendis toimunud protsessi tulemusena saadakse elektrienergiat ja vett ning eraldub soojus. Mõlemal elektroodil kasutatakse reaktsioonide kiirendamiseks katalüsaatorit. Praktilistes rakendustes on tavaliselt katalüsaatoriks süsinikule kantud plaatina. Katalüsaatori kiht asub GDL-i ja polümeermembraani vahel. Nii katood- kui ka anoodreaktsioon toimuvad kütuseelemendis samaaegselt. Ühikrakus toimuvaid reaktsioone kirjeldavad võrrandid:



PEMFC efektiivsust piirab katoodil toimuva ORR-i kiirus, sest anoodil toimuv vesiniku oksüdeerumise protsess on ORR-iga võrreldes kiire. [2–5]

PEMFC-d kokku pannes on olulisel kohal katalüsaatormaterjali pealekandmise viisid. Tavaliselt kantakse katalüsaatormaterjal otse membraanile. Katalüsaatormaterjali kihi kandmine otse membraanile tagab membraani ja katalüsaatorikihi vahel väikese kontakttakistuse. Kütuseelementides on katsetatud ka katalüsaatormaterjalide kandmist otse GDL-ile [7]. See on tingitud sellest, et GDL-ile kandes on katalüsaatori ja GDL-i vahel hea ühendus. Halva ühenduse korral võib GDL-i ja katalüsaatormaterjali vahel toimuda vee kogunemine ja see takistab reagentide transporti. Selleks, et GDL-ile kantud katalüsaatorikihi ja membraani vahel olevat takistust vähendada, kantakse katalüsaatori kihile veel õhuke ionomeeri pealiskihti. Samuti on proovitud takistuse vähendamiseks ka MEA kokkupanemist kuumpressides. Kuumpressimine on vajalik, et saavutada hea kontakt membraani, katalüsaatorikihi ja GDL-i vahel [8]. Oluline on see, kuidas katalüsaatormaterjali suspensioon GDL-ile kantakse. Üheks viisiks on suspensioon GDL-i pinnale pipetiga tilgutada ning oodata kuivamist [9]. Kiirema katmismeetodina kasutatakse automatiseeritud ultraheli (UH) pihustussüsteemi, mis jätab ühtlasema katalüsaatormaterjali kihi kui tilgutades [10].

1.3. Katoodi katalüsaatorid

Madaltemperatuursete kütuseelementide, näiteks PEMFC, vajavad väga aktiivsete katalüsaatorite kasutamist, et soodustada nii kütuse oksüdeerimist anoodil kui ka hapniku redutseerimist katoodil. Eriti oluline on hea katalüsaatori kasutamine katoodil toimuva ORR-i kiirendamiseks. Selleks, et saavutada vajalik aktiivsus, kasutatakse katoodikatalüsaatorina väärismetallkatalüsaatoreid. Katoodil hapniku redutseerimisel on üht kõrgeimat

elektrokatalüütilist aktiivsust näidanud plaatina. ORR-i katalüsaatorina on uuritud ka teisi väärismetalle, näiteks pallaadium ja ruteenium ning mitmesugused sulamid. Pd ja Ru sarnanevad plaatinaga füüsikaliste ja keemiliste omaduste poolest ning on madalama hinnaga. Vaatamata sellele näitavad Pd ja Ru siiski Pt-st madalamat elektrokatalüütilist aktiivsust. [11,12]

Kuna väärismetallkatalüsaatorite hind on kõrge ja nende kogused piiratud, uuritakse ORR-i katalüsaatorina ka mitte-väärismetalle (NPM). Nende hulka kuuluvad nikkel, raud, koobalt, kroom, vask, volfram, tina ja muud. Kõigil eelnevalt mainitud metallidel on täheldatud aktiivsust ORR-i katalüüsisel. Neid NPM-e kasutatakse katalüsaatormaterjalides üleminekumetallide kompleksina. NPM katalüsaatorite peamiseks probleemiks on ajaline stabiilsus. Võrreldes väärismetallkatalüsaatoritega degradeeruvad NPM katalüsaatorid kiiremini ja sellega kaasneb ka katalüütilise aktiivsuse langus.[11]

1.4. Kasutatavad alusmaterjalid

Madaltemperatuursetes kütuseelementides on enimkasutatavaks katalüsaatori kandjaks süsinikmaterjalid, millel on suur eripind [13]. Katalüsaatori alusmaterjalid mõjutavad PEMFC hinda, aktiivsust ja katalüsaatori vastupidavust. Süsinikalusmaterjalid peaksid olema valdavalt mesopoorised (pooride suurus 20–40 nm), et tagada suur eripind, mistõttu on alusmaterjalil hea ühendus katalüsaatori nanoosakeste ja Nafion ionomeeridega. Suur eripind (suurem kui $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) on vajalik, et oleks tagatud plaatina nanoosakeste ühtlane jaotus. Samuti peab alusmaterjal olema elektrokeemiliselt stabiilne kütuseelemendi töötingimustes. [14]

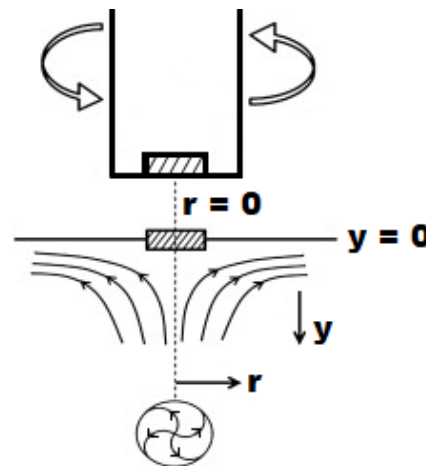
Kommertsiaalsetes katalüsaatormaterjalides kasutatakse ka süsiniktahmasid, millel on hea elektrijuhtivus ja suur eripind, näiteks Vulcan XC-72 või Ketjenblack EC-300J. Lisaks süsiniktahmadele on ka teisi süsinikmaterjale, mida kasutatakse katalüsaatori kandjana PEMFC-s. Nende hulka kuuluvad näiteks mesopoorised süsinikud (MC) (mesopooride suurus on 2–50 nm), süsiniknanotorud (CNT), süsiniknanokiud (CNF) jm. Võrreldes tahmadega on MC materjalide eripind suurem ja mikropoore on vähem. Need omadused soodustavad Pt katalüsaatori nanoosakeste ühtlast jaotust, mille tõttu on ka katalüsaatori eripind ja katalüütiline aktiivsus suur. Samuti hõlbustab alusmaterjali mesopoorne struktuur sujuvat massitransporti, andes kõrgeid massiülekande poolt limiteeritud voolu väärtusi. Grafiitsemad alusmaterjalid (CNT, CNF) on tavaliselt stabiilsemad kui teised kandjad, aga ka nende korral toimub aeglaselt süsiniku elektrokeemiline korrosioon. [15]

Süsinikkandjaid on sünteesitud ka looduslikest süsivesikutest, näiteks turbast. Sellised materjalid on enamasti mikropoorsed, kuid on ka vähesel määral mesopoorsust. Samas võib eripind olla väga suur ($2150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). [16]

1.5. Pöörleva ketaselektroodi meetod

Pöörleva ketaselektroodi (RDE) meetodit kasutatakse elektrokeemiliste reaktsioonide, sh ORR-i kineetika uurimiseks. RDE meetodi abil teostatakse katalüsaatorite algne aktiivsuse hinnang. See võimaldab välja valida sobivad katalüsaatorid ühikraku katseteks. [17]

RDE meetodi peamine komponent on elektrod, nt klaassüsinikelektrod, mis on rotaatori abil pandud elektrolüüdi lahusesse pöörlema [18]. Ketaselektroodi pöörlemise tõttu hakkab elektrolüüdi lahus ühtlaselt liikuma (joonis 2), liikumiskiirus sõltub kaugusest



Joonis 2. Lahuse liikumine pöörleva ketaselektroodi all [18].

elektroodi pinnast. Aineosakeste liikumine saab lahuses toimuda kolmel viisil: difusiooni, konvektsiooni ja migratsiooni teel. [19,20] RDE meetodi üks kõige olulisemaid omadusi on see, et elektrolüüdi lahuse voolamiskiirus on laminaarne. Selle omaduse tõttu on võimalik arvutada massitranspordi kiirust Levichi valemil: ORR-i korral on difusioonivoolutihedus, j_d , leitav valemist:

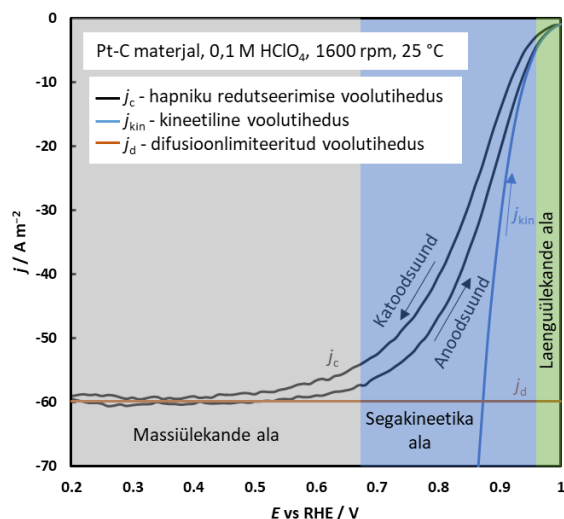
$$j_d = -0,62 n F D_{O_2}^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c, \quad (3)$$

kus n on ülekantav elektronide arv ühe hapniku molekuli kohta, F on Faraday arv (96485 C mol^{-1}), D_{O_2} on hapniku difusioonikoefitsient ($1,93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), $\omega = 2\pi f$ on elektroodi pöörlemise nurkkiirus, f on elektroodi pöörlemise kiirus (rpm, pööret minutis), ν on lahuse kinemaatiline viskoossus ($1,009 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ja c on hapniku kontsentratsioon lahuses ($1,26 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$). Sulgudes toodud väärtused kehtivad $0,1 \text{ M HClO}_4$ lahuses, temperatuuril $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Hapniku difusioonilimeeritud voolutihedus neljalektroonse protsessi korral ($n = 4$) on $59,8 \text{ A m}^{-2}$ elektroodi pöörlemiskiirusel 1600 rpm . [21–23]

Segakineetika alas saab rakendada Koutecky-Levich võrrandit (K-L), et leida kogu voolutihedusest, j , kineetilist voolutiheust, j_{kin} :

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{\text{kin}}} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{-n F k c} + \frac{1}{-B \omega^{1/2}} \quad (4)$$

kus k on ORR-i kiiruskonstant ja $B = 0,62 n F D_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} c$. [21–23]



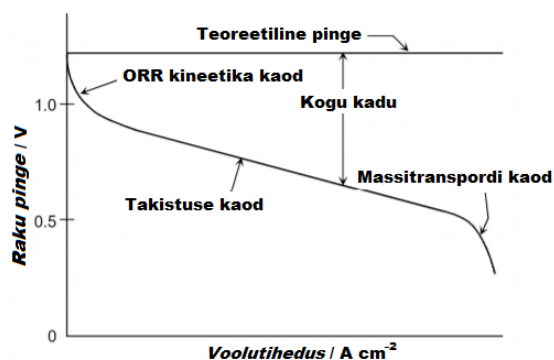
Joonis 3. Hapniku redutseerimise voolutiheduse sõltuvus potentsiaalst pöörleva ketaselektroodikatses.

Massiülekanne alas kujuneb välja platoo, kus potentsiaali muutes vool praktiliselt ei muutu. Segakineetika alas (sinine) on reaktsiooni kiirus limiteeritud nii aeglase laenguülekanne kui ka difusiooni poolt. Joonisele 3 on toodud ka kineetiline voolutihedus ja arvutuslik difusioonilimeeritud voolutihedus. Segakineetika ala on vastavalt voolutiheduse vahemikus $0,05 j_d \dots 0,95 j_d$ ($3 \dots 57 \text{ A m}^{-2}$). [24]

1.6. Ühikraku mõõtmised

PEMFC katalüsaatori tõelist aktiivsust (töötingimustes) on võimalik hinnata ainult uuritava katalüsaatoriga ühikraku katses. PEMFC aktiivsuse hindamiseks kasutatakse polarisatsioonikõverat ehk raku pinget sõltuvust voolutihedusest. Ühikraku mõõdetud avatud ahela pinget (OCV) on teoreetiliselt väiksem, mis on tingitud gaaside lekkimisest läbi membraani. Ühikrakust voolu võtmisel väheneb selle pinget kineetilise, oomilise (iR) ja massiülekanne ülepinge tõttu. Need ülepinge tüübid on kujutatud joonisel 4 oleval polarisatsioonikõveral. Oomiline pingelangus on tingitud ühikraku komponentide (membraani, GDL-i jt) takistusest. Oomilise pingelanguse põhjuseid on palju uuritud ning seda aitab vähendada näiteks membraanide ja GDL-i optimeerimine. Kineetilised

Joonisel 3 on toodud hapniku redutseerimise voolutiheduse sõltuvus potentsiaalst, joonisel on võimalik eristada kolme ala. Laenguülekanne alas (roheline) on reaktsiooni summaarset kiirust limiteerivaks staadiumiks aeglane laenguülekanne, selles alas kasvavad voolu väärtused ülepinge kasvades eksponentsiaalselt. Massiülekanne alas (hall) sõltub voolutugevus elektroodi pöörlemise kiirusest (valem 3) ja reaktsiooni kiirust limiteerivaks staadiumiks on difusioon ehk aine ülekanne elektroodi pinnale kontsentratsiooni gradiendi mõjul.



Joonis 4. Ühikraku pinget sõltuvus voolutihedusest ja peamised ülepinge tüübid [23].

kaod on peamiselt tingitud aeglasest ORR-ist ning selle osakaal ülepingest on kõige suurem. Kineetilist ülepinget on võimalik vähendada, töötades välja aktiivsemaid katalüsaatoreid. Massiülekanne kaod on tingitud aine aeglasest transpordist reaktsiooni tsentrisse. Optimeerides GDL-i ja katalüsaatori poorsust, on võimalik vähendada massiülekanne kadusid. [23,25]

1.7. Elektrokeemiliselt aktiivse pindala arvutamine

Joonisel 5 on plaatina katalüsaatori mahtuvuse sõltuvus pingest, sellist graafikut kasutatakse Pt elektrokeemiliselt aktiivse pindala (ECA) arvutamiseks. Mahtuvuse, C väärtused leitakse voolutiheduse, j , ja laotuskiiruse, ν väärtustest $C = \frac{j}{\nu}$. Plaatina elektrilise kaksikkihi ala (EKK) on joonisel tähistatud ristkülikukujulise alaga. EKK alas on mahtuvus väikseim ning on määratud plaatina EKK ja alusmaterjali laadumise ning tühjenemisega. Tsüklikulisel voltamperogrammil on katoodsematel elektroodi potentsiaali väärtustel vesiniku adsorptsiooni ja desorptsiooni (ads/des) ala ja anoodsematel elektroodi potentsiaali väärtustel hapniku ads/des ala. Eeldatakse, et iga pindkihi Pt aatom adsorbeerib ühe vesiniku aatomi. [24,26]

ECA arvutatakse valemist:

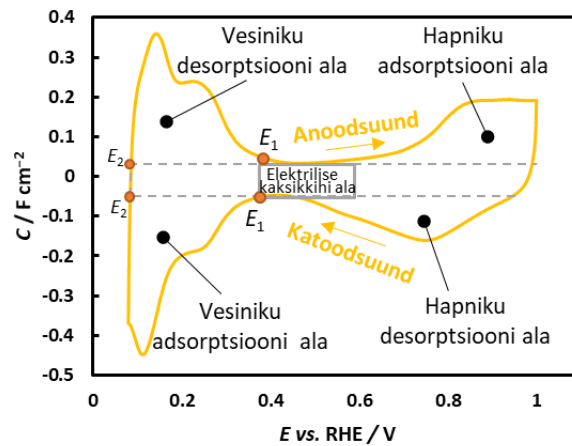
$$ECA = \frac{q_{Pt-H}}{q_{Pt-H,poly} m_{Pt}}, \quad (5)$$

kus m_{Pt} on plaatina mass (g) elektroodis, q_{Pt-H} on vesiniku ads/des laeng ja $q_{Pt-H,poly}$ adsorbeerunud monomolekulaarse vesiniku kihi moodustumiseks kuluv laeng ideaalselt sileda Pt pinnal, mille väärtuseks on $210 \mu C cm^{-2}$ [26,27]. Vesiniku ads/des laengu, q_{Pt-H} (C) saab leida valemiga:

$$q_{Pt-H} = q - q_{EKK} \quad (6)$$

Summarne laeng, q , leiti C, E -sõltuvuste integreerimisel:

$$q = \int_{E_1}^{E_2} C dE \quad (7)$$



Joonis 5. Pt katalüsaatori mahtuvuse sõltuvus potentsiaalidest.

EKK laeng, q_{EKK} , leiti valemist:

$$q_{\text{EKK}} = \int_{E_1}^{E_2} C_{\text{EKK}} dE = C_{\text{EKK}} \int_{E_1}^{E_2} dE = C_{\text{EKK}} E \Big|_{E_1}^{E_2} = C_{\text{EKK}} (E_2 - E_1) \quad (8)$$

EKK mahtuvus võetakse vastava suuna mahtuvuse $|C|$ miinimumist, plaatina EKK alast. Rajadeks võetakse pinge väärtused anoodsuuna miinimumidest ja katoodsuuna maksimumidest. E_1 võeti Pt EKK alast ja E_2 võeti vesiniku ads/des alast (joonis 5). [17,24,26,28]

2. Eksperimendi metoodika

2.1. Süsinikalusmaterjali süntees

Väga lagunenenud turvas saadi Eestist, Möllatsi rabast. Turbast saadud süsinik valmistati ette kolmes etapis. Kõigepealt kuivatati 1 kg märga turvast, millest saadi 100 g kuiva turvast. Turvast pesti veega (MilliQ⁺), seejärel homogeniseeriti ja eelpürolüüsiti 3 tundi temperatuuril 450 °C. Kuivatatud turbast saadi 35 g orgaanilist materjali, mida segati 20% KOH vesilahusega (valmistatud tahkest kaaliumhüdrosiidist (Chemapol, чистый)) ja kuumutati 2 tunni jooksul temperatuuril 70 °C. Seejärel lisati 50% (ruumala järgi) HCl vesilahust (Alfa Aesar, Product No.: 35607) kuni lahuse pH oli ligikaudu 1 (hinnati indikaatorpaberiga) ja lahust segati üleöö magnetsegajaga. Jääkide eemaldamiseks segati süsinikmaterjale MilliQ⁺ (eritakistus 25 °C juures on 18,2 MΩ cm⁻¹) vees, loputati, filtreeriti ja kuivatati vaakumahjus (80 mbar, 100 °C). Hape/leelispesu etapis oli kadu 25% ehk materjali saadi 26,3 g. Valmistatud süsiniku tähistus on **C1**. [29]

Järgmise sammuna süsinikmaterjal järelepürolüüsiti temperatuuril 800 °C. Eelpürolüüs tehti kvartstoruahjus (Carbolite) ja järelepürolüüs Al₂O₃-toruga ahjus (Carbolite Gero) argooni keskkonnas (5.0, Linde Gas). Järelepürolüüsist saadi süsinik **C2**. Pärast viimast etappi saadi 19 g materjali, järelepürolüüsi kadu oli 27%. Süsiniku sünteesi teostas Anu Adamson. [29]

2.2. Süsinikalusmaterjali jahvatamine ja vesinikuga redutseerimine

Turbast saadud süsinik (**C2**) märgjahvatati, selleks kanti süsinik üle tsirkooniumoksiidist (ZrO₂) tiiglisse ja lisati 5 cm³ MilliQ⁺ vett. Jahvatamiseks oli tiiglis 26 ütriumiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidist (YSZ) kuuli (Inframat, Advanced Materials 5,3 wt% Y₂O₃). Süsinikmaterjali jahvatati planetaarveskis (FRITSCH Pulverisette 6) 2 tundi ja 15 minutit, kiirusel 350 pööret minutis. Pärast jahvatamist kanti süsinik üle vaakumfiltrile. Filtraati kuivatati koos filterpaberiga üleöö vaakumkuivatuskapis (memmert VO 400) rõhul 50 mbar, temperatuuril 80 °C. Pärast kuivatamist saadi 1,198 g süsinikmaterjali, mida oli tiiglisse pandust 0,025 g ehk ligikaudu 2% rohkem. Võimalik, et süsinikmaterjal oli pärast kuivatamist veel niiske. Jahvatamise käigus võis süsinikmaterjali sisse tiiglitest ja kuulidest tulla tsirkooniumoksiidi.

Süsinikmaterjalis olevaid funktsionaalseid rühmi (-OH, -COOH, -CHO jmt) redutseeriti vesinikuga. Süsinikmaterjal asetati kvartslaevukesel toruahju (Carbolite CTF 12/65/550) ja kuumutati argooni (5.0, Linde Gas) voolus temperatuurini 800 °C. Saavutatud temperatuuril redutseeriti süsinikmaterjali vesiniku (6.0, Model NMH2 500, Linde Gas) voolus 2 tundi. Pärast

H₂ redutseerimist oli süsinikmaterjali alles 1,050 g. Kadu oli ligikaudu 12%. Viimaks uhmerdati süsinikmaterjali 30 minutit käsitsi korundist tiiglis, kadu oli 3,1%. Kogu süsinikmaterjali kadu jahvatamise ja vesinikuga redutseerimise käigus oli 13%. Saadi jahvatatud ja vesinikuga redutseeritud süsinik **C3**.

2.3. Nõude pesemine

Nõud asetati kontsentreeritud väävelhappe lahusesse (SIGMA-ALDRICH, ACS Reagent, 95,0–98,0%) millele oli lisatud vesinikperoksiidi (EMSURE, ISO, 30%). Segu oli kuumutatud temperatuurini 80 °C. Seejärel lasti väävelhappe lahusel jahtuda 30 min ning loputati nõud destilleeritud veega ja MilliQ⁺ veega. Nõud kuivatati kuivatuskapis (BINDER FD 53 E2) temperatuuril 110 °C (70 min).

2.4. Katalüsaatori süntees

Pt-C katalüsaatorite sünteesis lähtuti plaatina kompleksist (H₂PtCl₆ × 6H₂O, Alfa Aesar, 99,9%, metals basis), mida redutseeriti naatriumboorhüdriidi [30,31], etüleenglükooli [32] või isopropüülalkoholiga. Soovitud Pt massiprotsent katalüsaatormaterjalis oli ligikaudu 60%.

2.4.1. Redutseerimine naatriumboorhüdriidiga

Vajalik kogus (804 mg) plaatina kompleksi lahustati 1500 cm³ MilliQ⁺ vees, et saada lahus, mille Pt kompleksi kontsentratsioon oleks ligikaudu 1 mM. Valmistatud lahus kaeti fooliumpaberiga, et tolmu ei pääseks lahusesse ning segati toatemperatuuril 45 minutit. Lahuse pH reguleeriti õrnalt aluseliseks, ligikaudu 8, lisades lahusesse 1,1 cm³ 20% NaOH lahust. pH hindamiseks kasutati indikaatorpaberit. Seejärel lisati lahusele 204 mg süsinikalusmaterjali (**C3**), lahusel lasti seguneda 90 min. Seejärel valmistati 1 M naatriumboorhüdriidi vesilahus, lahustades 1,164 g NaBH₄ (Aldrich Chemistry, Cat.:45,288-2, powder, >= 98,0%) 30,8 cm³ MilliQ⁺ vees. Naatriumboorhüdriidi võeti ligikaudu 20-kordses liias. Valmistatud NaBH₄ lahus lisati ettevaatlikult osade kaupa, 15 µl iga 2–3 s vältel, eelnevalt valmistatud suspensioonile. Reaktsiooni käigus muutus lahus tasapisi läbipaistvamaks ja selles oli näha tükikesi, protsess võttis aega 2 h. Reaktsioonisegu segati veel 2 h ja jäeti üleöö settima.

Saadud katalüsaatormaterjal (**NBH sünt.**) filtreeriti ja loputati põhjalikult 1,5 dm³ MilliQ⁺ veega. Katalüsaatorit kuivatati üleöö koos filterpaberiga vaakumkuivatuskapis (memmert VO 400) rõhul 50 mbar ja temperatuuril 110 °C. Valmistatud katalüsaatormaterjali kogus oli 519 mg. Sünteesi saagis oli 102%. Üle 100% saagise põhjus on ebaselge. See võib olla

mõningal määral seletatav plaatina kompleksi ebapüsiva stöhhiomeetriaga – kristallvee hulk sõltub olulisel määral õhuniiskusest Chemicumi õhus.

2.4.2. Redutseerimine etüleenglükooliga

Plastviaali kaaluti 806,72 mg plaatina kompleksi, mis kanti 250 cm³ kvartskeeduklaasi üle 1 cm³ MilliQ⁺ veega. Lisati 200,69 mg süsinikalusmaterjali (**C3**) ja 60 cm³ etüleenglükooli (Merck, for analysis, EMSURE, Purity ≥ 99.5%). Suspensioonile lisati UH vannis 2,575 cm³ 20% NaOH (Pt:NaOH moolsuhe on 1:10). Suspensioonil lasti UH vannis seista 1 h (37 kHz, 100%). UH vanni algtemperatuur oli 44 °C, lõpptemperatuur oli 65 °C. Suspensiooni kuumutati mikrolaineahjus 80 s. Pärast jahtumist lisati 500 cm³ MilliQ⁺ vett ja segu jäeti üleöö magnetsegajaga segama. Järgmisel päeval suspensioon vaakumfiltreeriti ning pesti MilliQ⁺ veega. Produkt kuivatati alandatud rõhul (50 mbar) 100 °C juures vaakumkuivatuskapis (memmert VO 400). Produkti (**EG sünt.**) saadi 485,31 mg, saagis 96,18%.

2.4.3. Redutseerimine isopropüülalkoholiga

Plaatina nanoosakesed sadestati süsinikkandjale isopropüülalkoholiga redutseerimise meetodil. Klaasviaali (20 cm³) kaaluti 803,71 mg plaatina kompleksi. Teise 20 cm³ klaasviaali kaaluti 201,06 mg süsinikalusmaterjali (**C3**). Plaatina kompleksile lisati 12 cm³ isopropüülalkoholi (J. T. Baker, 99,5%, Histograde). Pt kompleksi kiiremaks lahustumiseks lasti lahusel seista UH vannis 1 min (37 kHz, 100%) . Süsinikalusmaterjalile lisati saadud Pt kompleksi lahust 4 cm³ kaupa kolmes osas. Pärast kompleksi lisamist segati segu 30 min jooksul UH vannis (37 kHz, 100%). Seejärel segu kuivatati kuivatuskapis (BINDER FD 53 E2) temperatuuril 85 °C, kuni isopropüülalkohol oli välja aurustunud. Saadus purustati pulbriks ning lisati ülejäänud 4 cm³ Pt kompleksi lahust, nii kolm korda kuni lahuse otsa saamiseni. Produkti (**IA sünt.**) saadi 506,88 mg, saagis 100.61%. Üle 100% saagise põhjus on ebaselge. Ilmselt imendus materjali sisse õhust veeaur.

2.5. Füüsikalised uurimismeetodid

2.5.1. Osakese suuruse määramine

Osakese suurus määrati dünaamilise valguse hajumisega, kasutades MICROTRAC S3500 Model Bluewave osakese suuruse analüsaatorit [33]. Solvendina kasutati isopropüülalkoholi (J. T. Baker, 99,5%, Histograde), millele lisati väike kogus süsiniku proovi, segati ja pandi UH vanni (37 kHz, 100%). Kui süsinik oli ühtlaselt jaotunud – põhjas ja lahuses ei olnud selgesti

eristatavaid süsiniku tükke – oli proov analüsaatorisse sisestamiseks valmis. Mõõtmised teostas Peeter Valk.

2.5.2. Eripinna määramine

Materjalide poorsust ja eripinda hinnati madaltemperatuurse ($-195,8\text{ °C}$) N_2 sorptsioonanalüüsi meetodil, instrumendiga Micromeritics ASAP 2020. Adsorptsiooniisotermide analüüsi programmi SAIEUS, mis kasutab heterogeense pinna korral poorijaotuse arvutamiseks kahedimensionaalse mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria mudelit (2D-NLDF-HS). 2D-NLDF-HS teooria järgi arvutati eripind (S_{DFT}) ja pooride ruumala (V_{DFT}). Teooria eelduseks on, et adsorbeeriv pind on energeetiliselt ja pooride struktuuri poolest heterogeenne. Lisaks arvutati eripinda (S_{BET}) Brunauer-Emmett-Telleri (BET) teooria järgi. BET teooria eelduseks on, et adsorbeeriv pind on energeetiliselt homogeenne ja adsorptsiooni energia on erinevate adsorbeerivate kihtide vahel sama. Pooride koguruumala (V_{kogu}) arvutati küllastusrõhu lähedasel rõhul ($p/p_0 = 0,95$). [34]

2.5.3. Röntgenstruktuuranalüüs

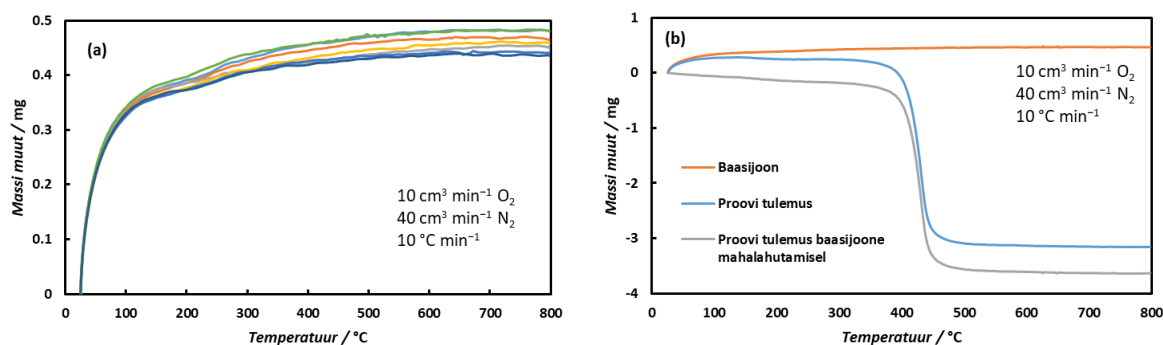
Materjalide difraktogrammide koguti Bruker D8 Advance difraktomeetriga $\text{CuK}\alpha$ kiirgusega (kasutati Ni filtrit, 0,6 mm laiust paralleelkiirt, kahte $2,5^\circ$ Soller'i pilu ja LynxEye liinidetektorit). Skaneerimise samm $0,01^\circ 2\theta$ rakendati vahemikus 10° kuni 90° ja mõõtmisaeg samu kohta oli 166 sekundit. Röntgentoru opereerimise pinge oli 40 kV ja voolutugevus 40 mA [35,36]. Röntgenfluorestsents (XRF) mõõtmised teostati Brukeri käsiseadmega (Bruker, Tracer 5i). Mõõtmised teostas Jaan Aruväli.

2.5.4. Termogravimeetria

Materjalide TGA tehti instrumendiga NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, kasutades lamedat Al_2O_3 tiiglit. Mõõtmised teostati temperatuuri vahemikus $25\text{--}800\text{ °C}$. Kuumutamiskiirus oli 10 °C min^{-1} ja sünteetilise õhu voolukiiruseks oli $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Proovi mass oli ligikaudu 10 mg. Sünteetiline õhk sisaldas 80% lämmastikku (5.0, Linde Gas) ja 20% hapnikku (5.0, Linde Gas).

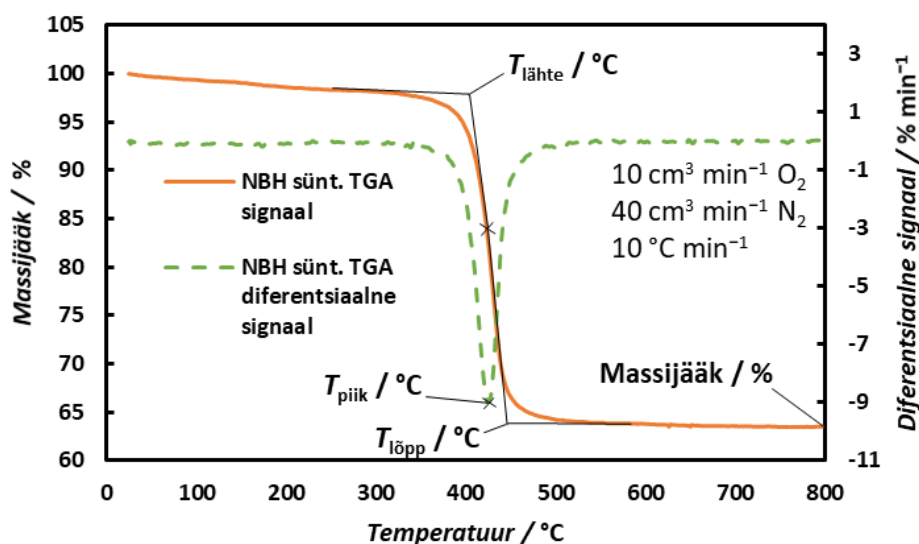
Enne ja pärast iga proovi mõõtmist mõõdeti baasijoon tühja tiigliga. Baasijooni mõõtmine on oluline, sest tühja tiigli kaalutis sõltub temperatuuri laotuskiirusest ja gaasi voolukiirusest. Temperatuuri tõustes gaaside tihedus kaalumiskambris väheneb ja seetõttu tiigli kaal kasvab. Kui mõõtmistingimused muutuvad, tuleb baasijoon üle mõõta. Kõige täpsema tulemuse saab, mõõtes baasijooni enne ja pärast iga mõõtmist, mida ka antud töös tehti. Kogu **NBH sünt.**

materjali katsete seeria mõõdetud baasijooned on toodud joonisel 6 (a). Baasijooni võeti enne mõõtmist seni, kuni baasijoonete erinevus oli alla 50 μg . Joonist vaadates selgub, et maksimaalne baasijoonete erinevus katse käigus oli 0,046 mg (ca 790 $^{\circ}\text{C}$). Kui katsetingimused ei muutu, on võimalik kasutada keskmist baasijoonet. Baasijoonete mahalahutamist on illustreeritud joonisel 6 (b).



Joonis 6. Termogravimeeria baasijooned (a) ja baasijoonete maha lahutamine (b).

Hindamiseks katsete korratavust, tehti **NBH sünt.** materjaliga läbi kolm korduskatset. Massiprotsendi erinevus antud proovide korral oli 0,6% – mida võib lugeda suurepäraseks tulemuseks. Kaks korduskatset tehti ka prooviga **C3**, massijäagi muutus oli 0,62%. Joonisel 7 on toodud materjali **NBH sünt.** oksüdeerimise lähte- ($T_{\text{lähte}}$) ja lõpptemperatuuride ($T_{\text{lõpp}}$) määramine. Protsesside paremaks eristamiseks kasutatakse TGA signaali esimest tuletist ehk diferentsiaalset signaali.



Joonis 7. Materjali **NBH sünt.** massijäagi (pidev joon) ja diferentsiaalse signaali sõltuvus (katkendlik joon) temperatuurist.

2.6. Elektrokeemilised mõõtmised

2.6.1. Suspensiooni valmistamine

Katalüsaatori suspensioon MEA-de ja klaassüsinikelektroodide katmiseks valmistati uuritavast katalüsaatorist, MilliQ⁺ veest, Nafioni lahusest (D521 NafionTM Solution, Ion Power, 5%) ja isopropüülalkoholist [10]. Komponendid võeti sellises vahekorras, et saavutada soovitud elektroodi pindkontsentratsioon ja tagada ühtlase kihi moodustumine. Suspensiooni ühtlustamiseks ja katalüsaatori paremaks disperseerimiseks kasutati segamist ja UH vanni.

2.6.2. PEMFC ühikraku elektroodide valmistamine

Ühikraku mõõtmiste jaoks valmistati 5 cm² MEA-d [10]. Anoodi katalüsaator oli kõigi mõõtmiste korral kommertsiaalne materjal 60% Pt on HSA Ketjenblack (FuelCellStore, LOT nr. 100411-3867). Anoodi katalüsaator (0,5 mg cm⁻²) kanti Nafion membraanile (NAFIONTM, Ion Power), kasutades UH pihustussüsteemi (Sono-Tek, ExactaCoat). Katoodi katalüsaatorit (0,7 mg cm⁻²) kanti membraanile, kasutades UH pihustussüsteemi, prooviti ka suspensiooni tilgutamist GDL-ile. Lisaks katsetati elektroodide kuumpressimist [8]. GDL-idenä kasutati hüdrofobiseeritud süsinikpaberit, millele oli kantud hüdrofoobne mikroporne kiht.

2.6.3. Pöörleva ketaselektroodi mõõtmised

Eksperimentaalsed mõõtmised teostati klaasist mõõterakus. Tööelektroodina kasutati katalüsaatormaterjaliga kaetud klaassüsinikelektroodi (PINE Instrument Company, S = 0,196 cm²), võrdluselektroodina pöörduvat vesinikuelektroodi (RHE) ja abielektroodina platinatraati. Tööelektrood oli kinnitatud pöörlevketaselektroodi seadme külge (PINE Instrument Company). Võrdluselektrood oli ühendatud rakuga Luggini kapillaariga. Mõõtmised teostati 0,1 M HClO₄ lahuses, mis valmistati kontsentreeritud perkloorhapest (Suprapur, Sigma-Aldrich, 70%). RHE valmistati vahetult enne mõõtmisi. Vesinik sünteesiti kronoamperomeetrilises režiimis (-30 mA, 3 min). Mõõtmiseks kasutati potentsiostaati Metrohm Autolab (Metrohm, Autolab B. V., PGSTAT302N, FRA32M) ja tarkvara NOVA 1.10.4.

Suspensioon kanti klaassüsinikelektroodile pipetiga. Kommertsiaalse materjali Pt pindkontsentratsiooniks elektroodil oli 18 µg_{Pt} cm⁻² ja sünteesitud materjali kanti elektroodile kolm korda rohkem. Elektroodidel lasti kuivada isopropüülalkoholi aurudes, kuivatuskapis (BINDER FD 53 E2) temperatuuril 40 °C (60 min).

Enne elektroodide sukeldamist uuritavasse lahusesse kanti elektroodile Milli-Q vee tilk, et aidata kaasa katalüsaatori kihi märgamisele. Pärast elektroodi sukeldamist argooniga (6.0, Linde Gas) küllastatud lahusesse tsükleeriti elektroodi potentsiaalide vahemikus 0,025–1,20 V vs RHE laotuskiirusel 500 mV s^{-1} [17]. Seejärel tehti elektrookeemilise impedantsspektroskoopia (EIS) mõõtmised. EIS-i põhjal määrati takistus, mida kasutati ECA ja ORR-i kineetika mõõtmistel oomilise pingelanguse kompenseerimiseks. EIS mõõdeti potentsiaalil 450 mV vs RHE sagedus vahemikus 0,1–10000 Hz, koguti 51 punkti logaritmilises skaalas, potentsiaali amplituud oli $0,01 V_{\text{RMS}}$. Elektrolüüdi takistust, R_{el} , hinnati impedantsi reaalosa, Z' , ekstrapoleerimisel lõpmata suurele sagedusele, f ($R_{\text{el}} = Z'(f \rightarrow \infty)$). Vältimaks ülekompenseerimist teostati tsüklilise voltammeetria (CV) varieerides takistust kuni potentsiostaat muutus ebastabiilseks ja potentsiaal hakkas ostsilleeruma. Kompenseerimiseks kasutatav takistus jäi vahemikku 18–24 Ω . ECA hindamiseks teostati CV mõõtmised potentsiaalide vahemikus 0,02–1,00 V vs RHE, laotuskiirustel 10 mV s^{-1} kuni 400 mV s^{-1} . ORR-i kineetika mõõtmised tehti laotuskiirusel 20 mV s^{-1} potentsiaalide vahemikus $-0,01 \text{ V}$ kuni $1,00 \text{ V}$. RDE mõõtmised tehti elektroodi pöörlemiskiirusel 1600 rpm (välja arvatud ECA mõõtmistel). Esmalt mõõdeti argooniga küllastunud elektrolüüdi lahuses ja hiljem hapnikuga (5.0 Linde Gas) küllastunud elektrolüüdi lahuses. ORR-i kineetika hindamiseks lahutati hapniku keskkonnas mõõdetud voolust maha argooni keskkonnas mõõdetud vool.

2.6.4. Ühikraku mõõtmised

Valmistatud 5 cm^2 MEA mõõdeti ühikrakus. Gaasivoolukiiruse kontrollimiseks ja gaaside niisutamiseks kasutati FUEL CELL TECHNOLOGIES, INC seadet. Elektrookeemilised mõõtmised tehti potentsiostaadiga (Metrohm, Autolab B. V., PGSTAT302N, BOOSTER20A, FRA32M), mille juhtimiseks kasutati programmi NOVA 1.10.4. Katsetega määrati uuritava katoodi katalüsaatormaterjali elektrookeemiline aktiivsus (pingetel 750 mV, 700 mV ja 670 mV), maksimaalne võimsus ja avatud ahela pinge (OCV) ning arvutati ECA.

Anoodi ja katoodi mõõtetitingimused valiti laboris arendatava 1 kW PEMFC töötingimustele sarnaselt. Elektrookeemilise aktiivsuse hindamisel oli raku temperatuur $62 \text{ }^\circ\text{C}$ ning niisutus anumate ja gaasitrassi temperatuur $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Anoodile juhiti H_2 (5.0, Linde Gas) rõhul 1,4 bar ja gaasi voolukiirus oli $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Katoodile juhiti õhku (AS Linde Gas, Airapy 100%: O_2 21,5% v/v, N_2 78,5% v/v) atmosfääri rõhul ja gaasi voolukiirus oli $2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. Katoodil kasutati katalüsaatormaterjalidena sünteesitud materjale (**NBH sünt.**, **EG sünt.**, **IA sünt.**) ja kommertsiaalset materjali.

Pärast soovitud temperatuuride saavutamist tsükleeriti ühikraku pingete vahemikus OCV kuni 0,4 V, kuni saavutati stabiilne iE -kõver. Pärast tsükleerimist mõõdeti potentsiaali vooluvahemikus 0 A kuni maksimaalne vool (pingel 0,4 V) 0,2 A astmega (saadi raku pinge ja võimsuse sõltuvus voolust). Iga punkti mõõdeti 60 sekundit. Seejärel teostati EIS galvanostaatilistes (2 A) ja potentsiostaatilistes tingimustes (−450 mV vs OCV) sageduste vahemikus 0,5–100000 Hz, koguti 100 punkti logaritmilises skaalas ning vahelduvvoolu amplituud oli 0,02 A_{RMS} ja 0,005 V_{RMS} vastavalt. Galvanostaatiliselt töötab rakk veidi kuivemates tingimustes, potentsiostaatiliselt töötab rakk pinge alas, mil raku niisutus on maksimaalne.

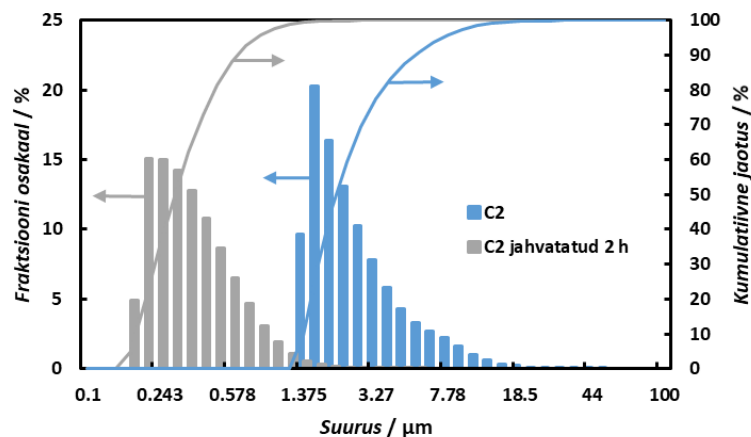
ECA hindamiseks hoiti raku ja niisutus anumaid toatemperatuuril. Anoodile juhiti H₂ atmosfääri rõhul ja gaasi voolukiirus oli 12 cm³ min^{−1}. Katoodile juhiti N₂ (5.0, Linde Gas) atmosfäärirõhul ja gaasi voolukiirus oli 200 cm³ min^{−1}. CV-d mõõdeti potentsiaalide vahemikus 0,08–1,00 V vs RHE potentsiaali laotuskiiruste vahemikus 20 mV s^{−1} kuni 300 mV s^{−1}.

3. Tulemused ja analüüs

3.1. Füüsilised uurimismeetodid

3.1.1. Alusmaterjali osakeste suurus

Materjal **C2** jahvatati. Süsiniku jahvatamine on vajalik selleks, et järgmises etapis oleks võimalik valmistada ajas stabiilne suspensioon. Joonisel 8 on näha, et jahvatamise tulemusel vähenevad süsinike osakeste mõõtmed ühe suurusjärgu võrra. Detailsemalt on osakeste jaotuse andmed toodud lisas 1. Jahvatamise käigus vähenesid **C2** osakese jaotuse parameetreid. Keskmine ruumalaline läbimõõt (MV) vähenes 20 μm ehk algsest ligikaudu 84% võrra. Keskmine pindalaline läbimõõt (MAD) saadi pärast jahvatamist 11 μm , ligikaudu 91% võrra väiksem esialgselt. Pärast jahvatamist oli keskmine arvläbimõõt (MN) 2,5 μm võrra väiksem, vaadeldava piigi laius (d_{piik}) 2,2 μm võrra väiksem ja standardhälve (SD) 1,1 μm võrra väiksem. MN , d_{piik} ja SD vähenesid kõik ligikaudu 87%. Väljatoodud parameetritest kasvas ainult arvutatud eripind (CS). Vastupidiselt MA -le suurenes CS ligikaudu 91% ehk 5,3 ühikut ($\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$). See on mõistetav, sest jahvatamisel osakeste mõõtmed vähenevad ja pindala kasvab. Osakese suurus oli piisavalt väike ja sünteesitud materjalidest valmistatud suspensioonid olid stabiilsed vähemalt ühe tunni jooksul.



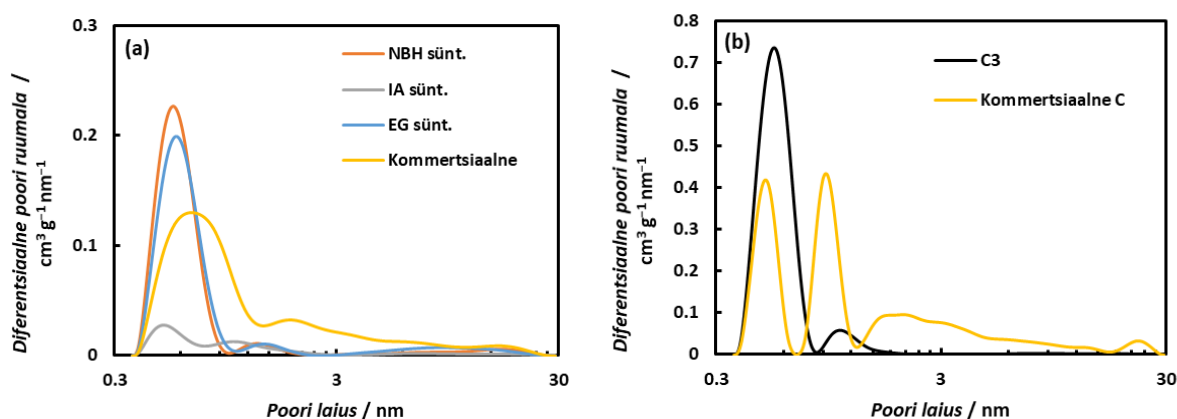
Joonis 8. Alusmaterjali, **C2** osakeste suuruseanalüüs enne ja pärast jahvatamist.

3.1.2. Eripinna mõõtmised

Uuritud materjalide korral tehti N_2 sorptsiooni mõõtmised, mille põhjal hinnati materjalide poorijaotust ja eripinda. BET teooria järgi võeti eripinna arvutuses arvesse kõik poorid, mis on N_2 ligipääsetavad. 2D-NLDFT-HS teooriaga arvutatud poorijaotused kirjeldavad eeskätt mikropoore, kuna üle 30 nm poore ei võeta arvesse, võib mikropooride mõju olla ülehinnatud. Seetõttu on uuritavate materjalide S_{BET} ja S_{DFT} väärtused erinevad, sama käib ka V_{kogu} ja V_{DFT}

kohta. Sellegipoolest jäävad materjalide järjestused eripinna ja pooride ruumala väärtuste osas samaks. [34]

Joonisel 9 on toodud kõigi Pt-C materjalide ja nende alusmaterjalide poorijaotused. Kõik sünteesitud materjalid on mikro-mesoporsed. Plaatina sadestamisel turbast sünteesitud süsinikule vähenes mikropooride osakaal, mis on selgitatav plaatina sadenemisega mikropooridesse. Kommertsiaalse materjaliga see nii ei ole. Kommertsiaalse materjali puhul on mesoporsus suurem kui sünteesitud materjalidel. Uuritud Pt-C materjalide eripind kasvas reas: **IA sünt.** < **NBH sünt.** < **EG sünt.** < kommertsiaalne. Kommertsiaalse materjali puhul moodustab eripind ja pooride ruumala ligikaudu 40% kommertsiaalse süsiniku väärtustest. See näitab, et süsiniku poorne struktuur ei muutunud Pt sadestamise käigus. Töös teostatud sünteeside korral see nii ei olnud. Eriti suured muutused tulid sisse materjali **IA sünt.** korral.



Joonis 9. Uuritud Pt-C materjalide (a) ja vastavate alusmaterjalide (b) poorijaotus.

Iga süsiniku töötlemise etapi puhul suurenes materjalide eripinna väärtus, v.a plaatina sadestamise etapis, siis eripinna väärtused vähenesid (tabel 2). Eelpürolüüsitud ja hape/leelispesu saanud süsiniku, **C1** eripind oli kõige väiksem ($<10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Järelepürolüüsitud süsiniku, **C2** eripind oli oluliselt suurem ($214 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Pärast jahvatamist ja vesinikuga redutseerimist süsiniku, **C3** eripind kahekordistus võrreldes eelmise etapiga ($420 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Plaatina sadestamise etapis eripinna väärtused vähenesid, kuna sünteesiti ligikaudu 60% (massi järgi) Pt sisaldusega katalüsaatormaterjali, seetõttu vähenesid sünteesi käigus katalüsaatormaterjalide eripinna väärtused, ligikaudu 60% võrreldes vastava alusmaterjali eripinnaga (materjal **IA sünt.** nii ei käitunud).

Tabel 2. Uuritud materjalide N₂ sorptsiooni mõõtmise tulemused.

Materjal	$S_{BET} /$ $m^2 g^{-1}$	$S_{DFT} /$ $m^2 g^{-1}$	$S_{mikro} /$ $m^2 g^{-1}$	$V_{kogu} /$ $cm^3 g^{-1}$	$V_{DFT} /$ $cm^3 g^{-1}$	$V_{mikro} /$ $cm^3 g^{-1}$	V_{mikro} / V_{DFT}
C1	<10	-	-	-	-	-	-
C2	214	-	-	0,11	-	-	-
C3	420	660	646	0,25	0,25	0,19	0,76
NBH sünt.	170	240	226	0,17	0,16	0,07	0,44
IA sünt.	40	40	40	0,04	0,04	0,016	0,40
EG sünt.	170	230	210	0,19	0,18	0,067	0,37
Kommertsiaalne alusmaterjal*	830	763	554	0,82	0,92	0,23	0,25
Kommertsiaalne Pt-C materjal	330	310	239	0,36	0,33	0,10	0,30

 S_{BET} – eripind BET teooria järgi S_{DFT} – eripind 2D-NLDF-HS teooria järgi S_{mikro} – mikropooride eripind V_{mikro} – mikropooride ruumala V_{kogu} – pooride ruumala V_{DFT} – pooride ruumala 2D-NLDF-HS teooria järgi

*Ketjenblack EC-300J (FuelCellStore, SKU: 6211786)

3.1.3. Röntgenstruktuuranalüüs

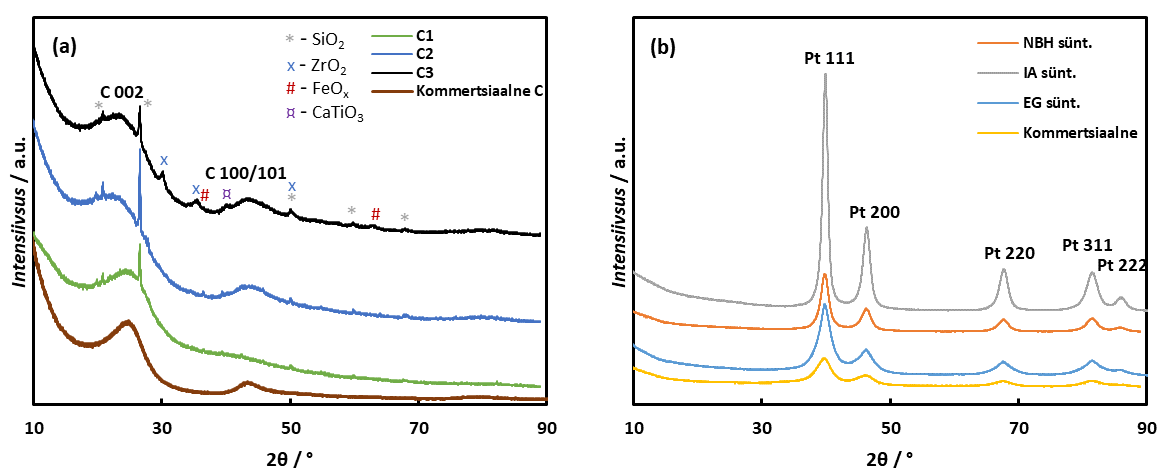
Uuritud materjalidele mõõdeti difraktogrammide (joonis 10). Kõikides proovides on kvartsi (SiO₂) terav maksimum 27° juures. Süsinikalusmaterjalides olid kvartsi maksimumid ka nähtavad 21°, 50°, 60° ja 68° juures. Selgelt on eristatavad ka süsinikule omased maksimumid 25° ja 43° juures, mis vastavad tasanditele 002 ja 100/101 [16]. Silikaatide maksimumid 20°–29° ja 35° leiti materjalides **C1** ja **C2**. Kvartsi ja silikaatide maksimumide olemasolu on tingitud sellest, et lähtematerjal (turvas) pärineb loodusest. Pärast jahvatamist ja vesinikuga redutseerimist lisandus tiiglist ja kuulidest ZrO₂, mille maksimumid olid 30°, 35° ja 50° kraadi juures. Veel lisandus rauaühendeid, maksimumid 36° ja 63° juures, ning titanaadi maksimum 40° juures.

Katalüsaatormaterjalidel on 27° juures õrnalt nähtav kvartsi maksimum, aga domineerivad plaatinalle iseloomulikud refleksid 40°, 46°, 68°, 81° ja 86° juures, mis vastavad Pt tasanditele 111, 200, 220, 311 ja 222 [30]. Võrdluseks mõõdeti kommertsiaalse süsiniku Ketjenblack EC-300J difraktogramm – selgesti eristuvad amorfsele süsinikule iseloomulikud laiad refleksid, lisandi maksimume ei olnud. Võrreldes materjaliga **C3** on Ketjenblack EC-300J refleksid

mõnevõrra kitsamad, mis viitab sellele, et kommersiaalne süsinik on rohkem korrastatud struktuuriga.

Pt-C materjalidele tehti XRD täisprofiilanalüüs, kasutades tarkvara Topas6. Tulemused on toodud tabelis 3. Leiti materjalide Pt kristalliidi suurused ja võreparameetrid. Võreparameeter uuritud materjalide korral on vahemikus 3,91 kuni 3,92 Å. See on väiksem kirjanduses toodud võreparameetrist $a = 3,9236 \pm 0,0006$ [37]. Kirjanduses on näidatud, et kui plaatina kristalliidi suurus on väike, siis võreparameeter väheneb [38]. Seega võib saadud tulemust lugeda mõistlikuks. Üllataval kombel langes XRD difraktogrammide modelleerimisel saadud faasi osakaal mõistlikus piires kokku oodatud väärtusega (60%) enamike materjalide korral: **NBH sünt.** $59 \pm 4\%$, **EG sünt.** $65 \pm 1,8\%$ ja kommersiaalne $57 \pm 2\%$. Ainukesena ei langenud oodatuga kokku materjali **IA sünt.** faasiosakaal $85 \pm 2\%$, tingituna materjali teistsugusest struktuurist.

Tehti XRF uuring, mille eesmärgiks oli saada kinnitust proovi elementkoostise kohta. Tulemused on esitatud lisas 2. XRF tulemused on pigem kvalitatiivsed, sest uuritud proovi kogus oli väike. Ilmselt alahinnati raskemate elementide sisaldust (nt Pt, Zr, Y), sest kogutud signaali polnud piisavalt (proovi kiht oli poorne ja õhuke). Antud seadmega ei olnud võimalik süsinikku määrata. Uuringu põhjal leiti, et kõik proovid sisaldavad looduslikust turbast pärinevaid lisandeid, näiteks SiO_2 , Fe, S, K_2O , Ca ja Ba. Röntgenfluorestsentsmõõtmistest tuleb välja, et pärast jahvatamist on süsinikmaterjalile lisandunud Zr ja Y. Plaatina sadestamine oli edukas, sest pärast Pt sadestamist on selgelt näha oluliselt suuremat Pt sisaldust. XRF tulemused on kooskõlas XRD tulemustega.



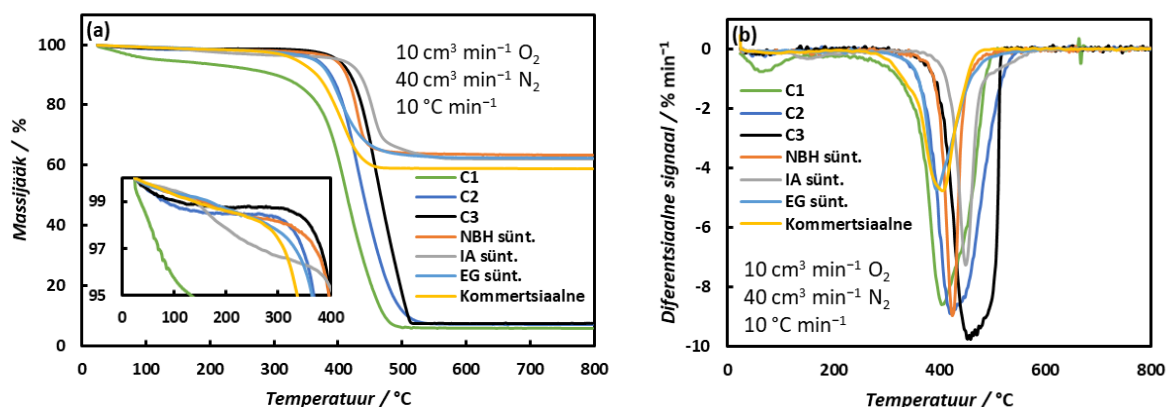
Joonis 10. Uuritud alusmaterjalide (a) ja Pt-C materjalide (b) röntgendifraktogrammid.

Tabel 3. Katalüsaatormaterjalide plaatina kristalliidi suurus (d_{Pt}), võreparameeter ja massiprotsent.

Materjal	d_{Pt} / nm	Võreparameeter a / Å	Pt massiprotsent
NBH sünt.	6,3	$3,9149 \pm 0,0004$	60,4
IA sünt.	9,5	$3,9157 \pm 0,0003$	58,6
EG sünt.	3,8	$3,920 \pm 0,011$	59,1
Kommertsiaalne (Pt-C)	3,0	$3,906 \pm 0,007$	58,8

3.1.4. Termogravimeetria

Termogravimeetriat kasutati lisandite (tiiglist, kuulidest, turbast) ja plaatina koguse määramiseks ning sünteesitud materjalide termilise stabiilsuse hindamiseks. TGA tulemused on toodud joonisel 11. Eristada saab kahte etappi, tähtsam neist on suur massimuutus 300 °C ja 500 °C vahel, mis vastab süsiniku oksüdeerumisele. Massimuutus 100 °C juures vastab tõenäoliselt vee aurustumisele. Kommertsiaalse materjali mõõdetud Pt sisaldus oli massi järgi 58,8%. Oodatust väiksem Pt sisaldus on ilmselt tingitud vee sisaldusest materjalis. Tõenäoliselt oleks materjali mõõdetud Pt sisaldus massi järgi 60%, kui oleks võimalik mõõta materjali täiesti kuivalt (ehk massimuutus oleks tingitud ainult süsiniku välja oksüdeerumisest).



Joonis 11. Materjalide massijäägi (a) ja termogravimeetri diferentsiaalse signaali (b) sõltuvus temperatuurist.

Lisas 3 on toodud välja termogravimeetriliste mõõtmiste parameetrid: $T_{\text{lähete}}$, $T_{\text{lõpp}}$, T_{piik} . Alusmaterjali ja katalüsaatormaterjali massikao järgi saab arvutada katalüsaatormaterjalis oleva Pt sisalduse valemi 9 abil. Eelduseks on, et katalüsaatormaterjali sünteesi ajal jääb süsinikmaterjal koos lisanditega algsesse vormi ja sünteesi käigus lisandub alusmaterjalile ainult plaatina.

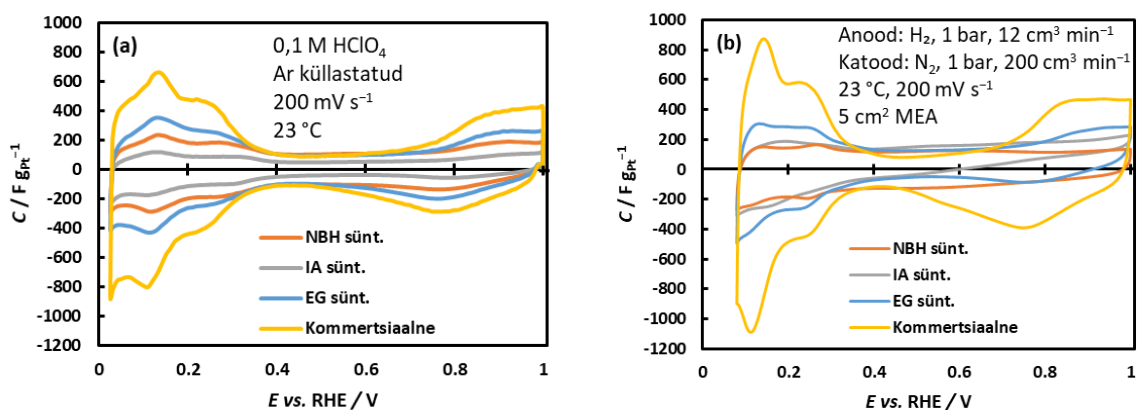
$$Pt \text{ sisaldus (\%)} = 100 - \frac{Katalüsaatormaterjali \text{ massikadu}}{Alusmaterjali \text{ massikadu}} \times 100 \quad (9)$$

Kõikide sünteesitud katalüsaatorite arvatud Pt sisaldus on toodud tabelis 3. Sünteesiti 60% (massi järgi) Pt sisaldusega materjale. TGA tulemustest arvatud Pt sisaldused vastavad oodatule. Kuid esines ka kadusid, nt materjalide **EG sünt.** ja **IA sünt.** korral on Pt sisaldus natukene väiksem kui 60%. **EG sünt.** korral võis mingi osa Pt nanoosakesi jäi sünteesi käigus lahuse faasi.

3.2. Elektrokeemilised mõõtmised

3.2.1. Elektrokeemiliselt aktiivne pindala 0,1 M HClO₄ lahuses

ECA väärtused leiti, kasutades kirjanduse ülevaates toodud arvutusmetoodikat (ptk 1.7.), arvatud väärtused on tabelis 4. Kõverate kujud on ootuspärased, vesiniku ja hapniku ads/des alad on selgelt eristatavad. Kõveratel on näha Pt-C materjalidele iseloomulikud teravad vesiniku ads/des piigid, mis kujunevad paremini välja materjalide puhul, millel on kõrgem ECA väärtus. Vesiniku ads/des piikide potentsiaal ei sõltu materjalist ning anoodi ja katoodi piigi potentsiaali väärtus on ligilähedaselt sama – mida väiksem on nende potentsiaalide erinevus, seda puhtamaks võib lahust pidada. C, E-sõltuvustel puuduvad lisa piigid, mis viitab sellele, et elektrolüüdi lahus ja rakk olid puhtad. EKK alas kasvab mahtuvus reas: **IA sünt.** < **NBH sünt.** < **EG sünt.** < kommertsiaalne. EKK alas korreleerub mahtuvus teatud määral materjalide eripinnaga (tabel 2). Vesiniku ads/des alas kasvab piikide kõrgus reas: **IA sünt.** < **NBH sünt.** < **EG sünt.** < kommertsiaalne. Kolmeelektroodses süsteemis (0,1 M HClO₄ lahuses) mõõdetud j, E-sõltuvustest arvutati C, E-sõltuvused, joonisel 12 (a). See on heas kooskõlas ECA väärtustega (tabel 4). Samuti on ECA väärtuste muutus selles reas kooskõlas Pt kristalliidi suuruse (tabel 3) vähenemisega samas reas. Ehk siis mida suurem on materjali ECA, seda väiksem on Pt kristalliidi suurus.



Joonis 12. Sünteesitud ja kommertsiaalse Pt-C materjalide mahtuvuse sõltuvus potentsiaalst kolmeelektroodses süsteemis (a) ja ühikraku mõõtmises (b).

Tabel 4. Uuritud katalüsaatorite hapniku redutseerimise aktiivsus ja Pt elektrokeemiliselt aktiivne pindala (ECA) 0,1 M HClO₄ lahuses.

Materjal	ECA / m _{Pt} ² g _{Pt} ⁻¹	j _d / A m ⁻²	j _{kin} / A m ⁻²	MA / A g ⁻¹ Pt	SA / A m ⁻² Pt	Tafeli tõus* / mV	Pt pindkont- sentratsioon / µg _{Pt} cm ⁻²
NBH sünt.	13,9	-57,2	-36,3	67,3	4,7	63	3 × 18
IA sünt.	9,5	-48,3	-26,4	49	5,1	65	3 × 18
EG sünt.	26,7	-58,2	-57,4	106,3	3,9	61	3 × 18
Kommertsiaalne	58,6	-60,2	-32,2	179	3,2	61	18

j_d – difusioonivoolu tihedus

j_{kin} – kineetilise voolutihedus

MA – aktiivsus Pt massi kohta

SA – aktiivsus Pt elektrokeemiliselt aktiivse pindala kohta

*Tafeli tõus leiti väikeste voolutiheduste vahemikus (0.91...1.00 V vs RHE)

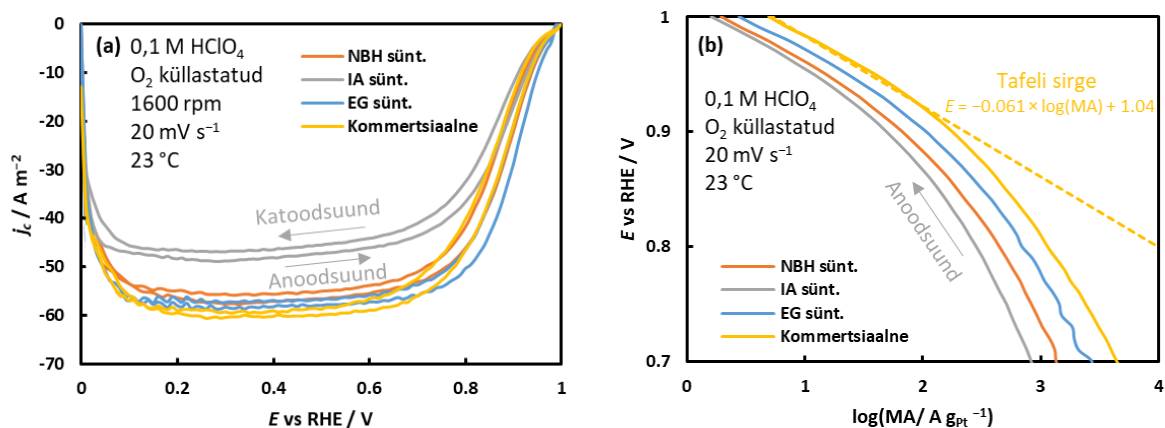
3.2.2. Pöörleva ketaselektroodi mõõtmised

Uuritud materjalide pöörleva ketaselektroodi meetodiga mõõdetud ORR-i voolutiheduse, j_c sõltuvus elektroodi potentsiaalst on toodud joonisel 13 (a). Jooniselt 13 (a) on selgesti eristatavad laenguülekanne, segakineetika ja difusioonikineetika alad kõigi materjalide korral. Kommertsiaalse katalüsaatori, **EG sünt.** ja **NBH sünt.** korral saavutatakse ligilähedaselt arvutuslikud difusioonlimiteeritud protsessi voolutiheduse väärtused ($n = 4$). Sünteesitud Pt-C materjalidega suurendati elektrodide pindkontsentratsioon kolmekordseks, et saavutada kommertsiaalse materjaliga sarnane j_d väärtus (tabel 4). Kommertsiaalse alusmaterjali, Ketjenblack EC-300J osakese suurus on nii väike (40 nm [39]), et moodustub ühtlaselt kaetud katalüsaatori kiht klaassüsinikelektroodi pinnal. Sünteesitud alusmaterjali, **C3** puhul on

osakesed suuremad ($MN = 0,36 \mu\text{m}$, lisa 1) ja ühtlaselt kaetud kihi saavutamiseks on vaja katalüsaatori suuremat pindkontsentratsiooni. **IA sünt.** materjaliga kolmekordse pindkontsentratsiooniga difusioonlimiteeritud voolutiheduse platood ei saavutatud. Selle katalüsaatori pindkontsentratsiooni ei tõstetud, sest oli näha, et materjali ECA ja aktiivsus on väga väikesed. Kuna plaatina sisaldus eri katalüsaatorite korral oli erinev, siis pole katalüsaatorite võrdlemine joonise 13 (a) põhjal mõistlik.

Selleks, et analüüsida laenguülekande kineetikat, arvatati RDE andmetest, kasutades K-L valemit (valem 4), kineetilised voolud. Kuna elektrodide pindkontsentratsioonid ei olnud samad, siis leiti kineetiline vool plaatina massi kohta ($A \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$). Andmed esitati Tafeli sõltuvustena (joonis 13 (b)). Madalate voolutiheduste alas on Tafeli sõltuvused lineaarsed ja nende sõltuvuste tõusud on toodud tabelis 4. Tafeli tõusud on vahemikus 61...65 mV ja ei sõltu oluliselt katalüsaatorist. See on kooskõlas kirjanduse andmetega [40]. Kõrgemate voolutiheduste alas on Tafeli tõus järsem – see võib olla seotud laenguülekande mehhanismi muutusest või on pigem tegemist katalüsaatori kihi mitte-ideaalsusest tingitud kõrvalekalletega ehk lihtne K-L mudel ei kehti [41].

Tabelis 4 on toodud materjalide aktiivsused Pt massi kohta (MA) ja Pt elektrokeemiliselt aktiivse pindala kohta (SA) potentsiaalil 0,9 V vs RHE. Kõige aktiivsem materjal MA põhjal oli kommertsiaalne materjal. Sünteesitud materjalidest oli kõige aktiivsem **EG sünt.**, seejärel **NBH sünt.** ja väikseimat aktiivsust näitas **IA sünt.** Võrreldes tabelis 4 olevaid aktiivsuste väärtuseid ja tabelis 3 olevaid kristalliidi suuruseid, kehtib lihtne korrelatsioon: mida väiksem on Pt kristalliit (kõrgem on ECA väärtus), seda aktiivsem on materjal. Samas on SA korral sõltuvus täpselt vastupidine. Antud töö raames pole võimalik SA käitumist täpsemalt analüüsida.



Joonis 13. Sünteesitud ja kommertsiaalse Pt-C materjalide pöörleva ketaselektroodi kõverad (a) ja Tafeli sõltuvused (b).

3.2.3. Elektrokeemiliselt aktiivne pindala ühikraku mõõtmistel

Joonisel 12 (b) on toodud sünteesitud ja kommertsiaalse katalüsaatormaterjalide mahtuvuse sõltuvus potentsiaalst, graafiku andmete alusel arvutati ECA väärtused. Kõigi materjalide korral oli kõverate kuju ootuspärane, sest vesiniku ja hapniku ads/des alad on selgelt eristatavad. EKK alas on sünteesitud materjalidest suurim mahtuvus materjalil **NBH sünt.** – see on ligikaudu sama suur kui kommertsiaalsel katalüsaatoril. Teistel sünteesitud Pt-C materjalidel on mahtuvus EKK alas selgelt väiksem. **NBH sünt.** materjali suur mahtuvus EKK alas näitab, et Nafioni ahelad on heas kontaktis katalüsaatori osakestega.

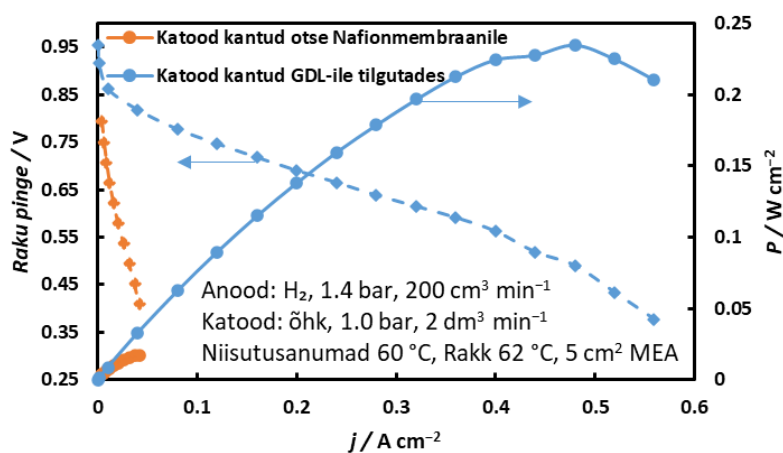
Tabelis 4 kolmeelektroodses süsteemis (0,1 M HClO₄ lahuses) mõõdetud ECA väärtused on üldjuhul suuremad ühikrakuga mõõdetud ECA väärtustest (lisa 4). Elektrolüüdi lahuses on Pt kontakt elektrolüüdiga parem kui ühikrakus, sest prootonid jõuavad paremini platinani. Ühikrakus saavutas kõige parema kontakti Nafioni ahelatega kommertsiaalne materjal, ECA väärtus on ainult 1 mPt² gPt⁻¹ võrra väiksem elektrolüüdi lahuses mõõdetud tulemusest. Sünteesitud materjalidest näitas parimat kontakti **EG sünt.**, ECA väärtuse erinevus kahe- ja kolmeelektroodses süsteemis oli 4,7 mPt² gPt⁻¹. Seejärel materjal **NBH sünt.**, mille ECA väärtused erinesid omavahel 7,7 mPt² gPt⁻¹ võrra. Materjali **IA sünt.** puhul ei saa järeldust teha, sest materjali struktuuriliste eripärade tõttu langesid ühikrakuga ja kolmeelektroodse süsteemiga mõõdetud ECA väärtused kokku. Paratamatult oli väikese ECA korral ka integreerimise määramatus suurem.

Võrreldes lisa 4 olevaid ECA väärtuseid ja tabelis 3 olevaid Pt kristalliidi suuruseid leiti, et kui sünteesis saadi materjal, mille Pt kristalliidi suurus on väike, siis ECA on suurem. Sünteesitud materjalidest suurima ECA väärtusega, 22 mPt² gPt⁻¹, oli materjal **EG sünt.** Sellel materjalil oli ka kõige väiksem Pt kristalliidi suurus 3,7 nm. Materjal **EG sünt.** näitas sünteesitud materjalidest kõige paremat aktiivsust. Erinevate materjalide aktiivsused on toodud lisa 4 ja joonisel 17. Kui kristalliidid ei ole aglomeerunud, siis on kristalliidi suuruse ja ECA vaheline korrelatsioon hea. Korrelatsiooni headust mõjutab ka Pt osakeste asukoht. Kui Pt nanoosakesed on süsinikalusmaterjali pooride sees, siis ionomeeri ahelad ei ulatu platinani ja viimane ei panusta seetõttu elektrokeemilisse aktiivsusesse. Väiksemate ECA väärtustega 9,5 mPt² gPt⁻¹ ja 6,2 mPt² gPt⁻¹ olid vastavalt materjalid **IA sünt.** ja **NBH sünt.** Materjalil **NBH sünt.** on nii Pt kristalliidi suurus kui ka ECA väärtus väiksem materjali **IA sünt.** väärtustest, kuid paremat aktiivsust näitas **NBH sünt.** See võib tuleneda materjali **IA sünt.** ebasoodsast struktuurist, Pt nanoosakesed on süsiniku pooride sees, mistõttu reagendid ja ionomeeri ahelad ei pääse katalüsaatorile ligi või on platinana osakesed aglomeerunud. Kommertsiaalse materjali ECA väärtus ühikrakus ületab sünteesitud materjalide ECA-t rohkem kui kahekordselt.

ECA väärtus sõltub ka elektroodide katmismeetodist. Lisas 4 toodud andmete alusel saab võrrelda katmismeetoditest tingitud ECA erinevusi kahe materjali puhul (**NBH sünt.** ja **EG sünt.**). Materjali **NBH sünt.** katoodi katmist katsetati kahel erineval meetodil – UH pihustussüsteemiga otse Nafion membraanile ja pipetiga tilgutades GDL-ile. GDL-ile tilgutades oli materjali ECA väärtus $4,8 \text{ mPt}^2 \text{ gPt}^{-1}$ võrra suurem. Sama korrelatsioon oli ka materjali **EG sünt.** puhul, kus oli ECA erinevus $3,8 \text{ mPt}^2 \text{ gPt}^{-1}$. UH pihustussüsteem kannab materjali membraanile ühtlase (kokku paakunud) kihina, seetõttu on ECA väärtus väiksem, sest Pt osakesed on raskemini kättesaadavad elektrolüüdile.

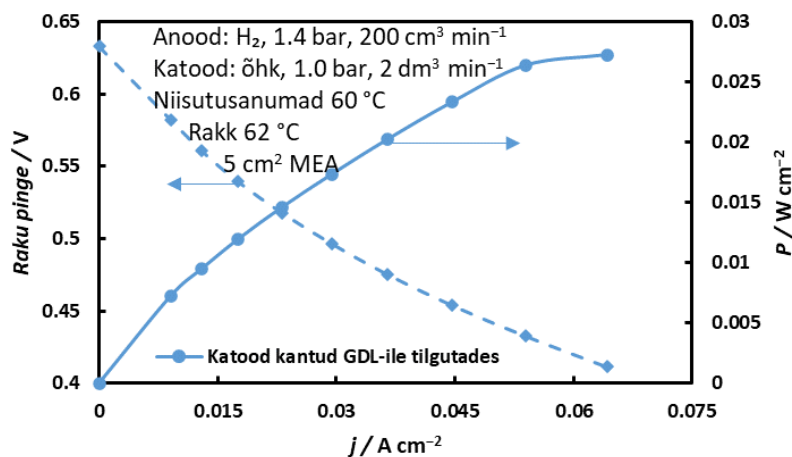
3.2.4. Ühikraku mõõtmised

Materjali **NBH sünt.** ühikraku katsete tulemused on toodud joonisel 14 ja lisas 4. Materjali mõõdeti kahe erineva katmismeetodiga MEA-de korral: katood kanti UH pihustussüsteemiga otse Nafion membraanile või katood pipetiga tilgutades GDL-ile. Kõigepealt kanti suspensioon pihustussüsteemiga membraanile, selle katmismeetodiga saadud tulemused ei olnud head (maksimaalne võimsus ja OCV olid väga madalad). Teise variandina kanti suspensioon pipetiga tilgutades GDL-i peale. Suspensiooni kandmisel pipetiga tilgutades tõusis materjali aktiivsus võrreldes esialgse katmismeetodiga (maksimaalne võimsus kasvas märgatavalt), sest suspensiooni GDL-i peale tilgutades võib moodustuda õhulisem katalüsaatori kiht, millel on parem transportpoorsus. Reagendid pääsevad Pt katalüsaatorile paremini ligi ja ka vee transport võib parem olla. Samuti saavutati suspensiooni GDL-ile kandes parem kontakt Pt katalüsaatori ja ionomeeri vahel, seda näitab kõrgem OCV (110 mV võrra) ja suurem ECA väärtus ($4,8 \text{ mPt}^2 \text{ gPt}^{-1}$ võrra suurem). Samas on aga **NBH sünt.** materjali väikese ECA väärtuse tõttu üldine aktiivsus madal mõlema katmismeetodi puhul.



Joonis 14. Raku pinge (katkendlik joon) ja võimsustiheduse (pidev joon) sõltuvus voolutihedusest materjaliga **NBH sünt.**

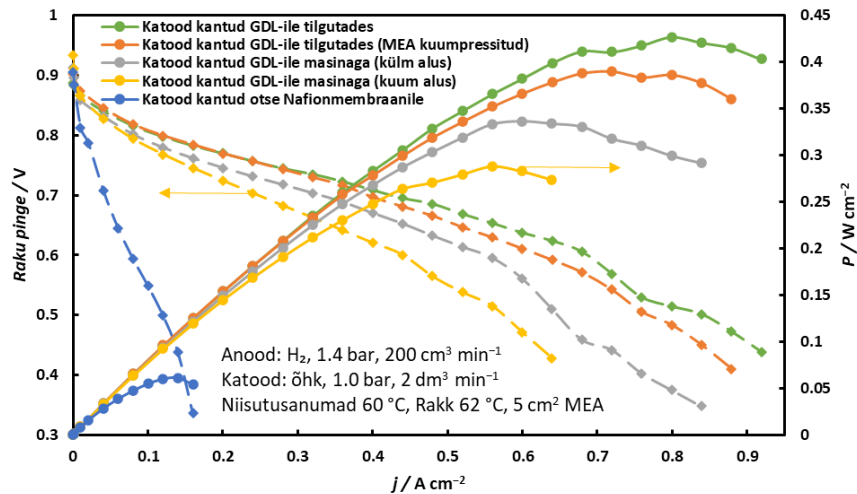
Kui redutseerijana kasutati isopropüülalkoholi (**IA sünt.**), siis selle materjali korral on mõõtmistulemused toodud joonisel 15 ja lisas 4. Jooniselt ja tabeli andmetest on näha, et kasutades parimaid tulemusi näidanud katmisviisi, kandes suspensiooni GDL-ile tilgutades, on materjali elektrokeemiline aktiivsus endiselt halb (maksimaalne võimsus on väga madal). See võib tuleneda katalüsaatori mittesobilikust struktuurist, näiteks on Pt nanoosakesed süsiniku pooride sees, mistõttu reagentid ei pääse katalüsaatorile ligi. Madal ECA väärtus võib viidata ka plaatina osakeste aglomereerumisele. Samuti on materjalil madal OCV, mis näitab, et kontakt katalüsaatormaterjali ja ionomeeri vahel on ka halb.



Joonis 15. Raku pingeline (katkendlik joon) ja võimsustiheduse (pidev joon) sõltuvus voolutihedusest materjaliga **IA sünt.**

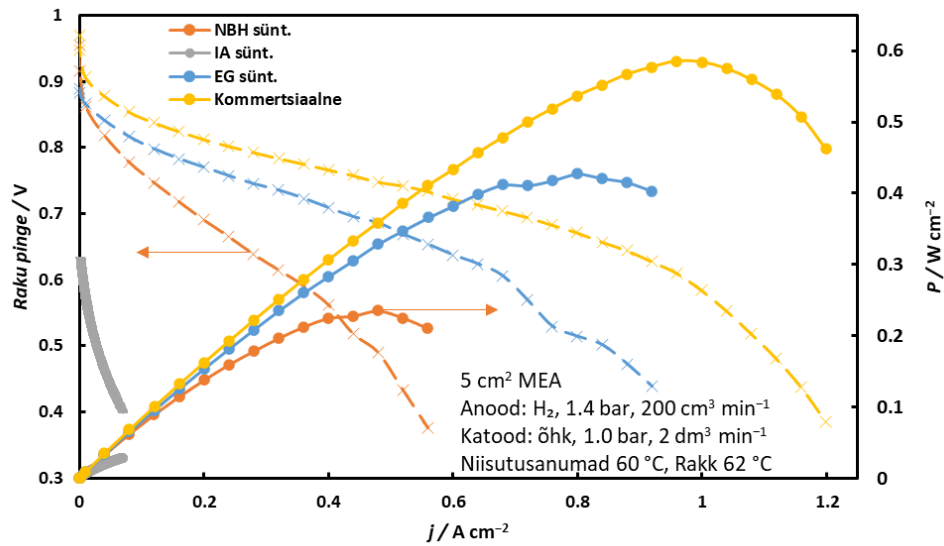
Materjalil **EG sünt.**, mille sünteesil kasutati redutseerijana etüleenglükooli, olid ühikrakukatsete tulemused teistest sünteesitud materjalidest oluliselt paremad. Selle materjaliga katsetati viit erinevat katmismeetodit. Erinevate peale kandmismeetodite ühikrakukatsete tulemused on esitatud joonisel 16 ja lisas 4. Kõige väiksemat aktiivsust näitas MEA, mille anood ja katood olid kantud UH pihustussüsteemiga otse Nafion membraanile. UH pihustussüsteem kattis membraani suspensiooniga väga ühtlaselt ja kuumutatud aluse tõttu kuivas materjal tõenäoliselt tihedalt kokku. Niimoodi kattes moodustas materjal kokku paakunud kihi, mistõttu oli aine transport takistatud. Leiti, et kõrgemat aktiivsust näitasid MEA-d, mille katoodi katalüsaatormaterjali kiht oli kantud GDL-i peale. UH pihustussüsteemiga GDL-ile kattes jäi materjali kiht endiselt tihedaks. Samas jaheda aluse peal kattes näitas materjal paremat aktiivsust, sest solvendid aurasisid aeglasemalt välja (pipetiga tilgutamise meetodi sarnaselt) ja moodustus õhulisem kiht. Parimat aktiivsust näitasid MEA-d, mis olid kaetud suspensiooni pipetiga GDL-i peale tilgutades. Aeglaselt toatemperatuuril suspensiooni katalüsaatormaterjali kihiks kuivamisel moodustus arvatavasti õhuline ja hea

transportpoorsusega kiht. Prooviti ka kuumpressimist, et saavutada parem kontakt GDL-ile kantud materjali ja Nafion membraani vahel. Selle tulemusel aktiivsus langes, sest kuumpressimisel tõenäoliselt pressiti katalüsaatormaterjal liiga tihedalt kokku ning õhulisus ja hea transportpoorsus vähenes, mille tagajärjel langes vähesel määral ka materjali aktiivsus. OCV ja ECA väärtused olid **EG sünt.** materjali korral kõigi mõõtmiste puhul sarnased, keskmine OCV oli 904 mV ja keskmine ECA oli $18,4 \text{ mPt}^2 \text{ gPt}^{-1}$.



Joonis 16. Raku pinge (katkendlik joon) ja võimsustiheduse (pidev joon) sõltuvus voolutihedusest materjaliga **EG sünt.**

Joonisele 17 on toodud võrdluseks iga materjali korral saavutatud parim tulemus, kui katmise meetod oli optimeeritud (suspensioon tilgutati pipetiga GDL-i peale). Väikseimat aktiivsust näitas **IA sünt.** materjal, temast kõrgemat aktiivsust näitas **NBH sünt.** materjal. Sünteesitud materjalidest parimat aktiivsust näitas **EG sünt.** materjal, millel oli ka kõige suurem ECA väärtus. Leiti, et mida suurem on materjali ECA väärtus, seda paremat aktiivsust materjal näitab. ECA väärtus sõltub materjalil olevate Pt osakeste suurusest. Materjalide Pt kristalliidi suurused on toodud tabelis 3. Mida väiksem on materjali Pt kristalliidi suurus, seda suurem on materjali ECA. **EG sünt.** materjali süntees toimus suspensiooni faasis, mille tulemusena sadenesid alusmaterjalile väiksemad Pt osakesed kui **IA sünt.** (pasta) ja **NBH sünt.** (lahus) materjalide sünteeside korral. Mõõdetud materjalide võimsusmaksimumid kasvavad reas **IA sünt.** < **NBH sünt.** < **EG sünt.** < kommertsiaalne. Kõikide sünteesitud materjalide aktiivsused on väiksemad kommertsiaalsest materjalist. Et jõuda kommertsiaalse materjali tasemele, on vaja teha veel arendustööd.



Joonis 17. Uuritud materjalide parimate mõõtmiste raku pinge (katkendlik joon) ja võimsustiheduse (pidev joon) sõltuvus voolutihedusest.

Kokkuvõte

Töös uuriti kolme erineva sünteesi meetodiga valmistatud Pt-C katalüsaatormaterjalide aktiivsust. Uuringus kasutatud süsinik oli sünteesitud Eesti maardlast pärit turbast. Süsinik jahvatati planetaarveskis ja seejärel redutseeriti vesinikuga, et stabiliseerida ja puhastada süsiniku pinda. Süsinikmaterjali jahvatamine oli edukas, seda näitas osakeste mõõtmete vähendamine ühe suurusjärgu võrra. Eripinna mõõtmine näitas, et sünteesitud materjalid olid valdavalt mikro-mesoporsed. Järelepürolüüsi käigus kasvas eripind olulisel määral. Lisaks leiti, et vesinikuga redutseerimine avas poore ja seetõttu eripind kasvas. XRD ja XRF meetodid näitasid, et vaatamata hape/leelispesule sisaldasid süsinikud ränidioksiidi, leelis- ja leelismuldmetallide (Mg, Ca, Ba, K), ning rauaühendeid. Jahvatamise käigus lisandus materjalisse ütrium ja tsirkoonium (planetaarveski tiiglist ja kuulidest).

Plaatina alusmaterjalile sadestamine NaBH_4 (**NBH sünt.**), etüleenglükool (**EG sünt.**) ja isopropüülalkoholi (**IA sünt.**) meetodil oli edukas. Nii XRD kui ka XRF analüüs näitasid kõigis Pt-C materjalides plaatina olemasolu. Samuti arvutati TGA tulemuste põhjal sünteesitud Pt-C materjalide Pt sisalduseks ligikaudu 60% (massi järgi). XRD mõõtmistega määrati materjalide Pt kristalliidi suurused. Katalüsaatormaterjalide eripind oli üldjuhul võrdeline jahvatatud ja redutseeritud süsiniku osakaaluga katalüsaatoris. Plaatina sadestamise käigus vähenes mikropooride osakaal, mis võib olla selgitatav plaatina sadenemisega mikropooridesse.

Sünteesitud Pt-C materjale karakteriseeriti elektrokeemiliselt, kasutades erinevaid elektrokeemilisi meetodeid. ECA mõõdeti nii kolmeelektroodse süsteemiga 0,1 M HClO_4 lahuses kui ka PEMFC ühikrakus. Materjalide ORR-i kineetikat uuriti RDE meetodiga. RDE mõõtmistest selgus, et mida väiksem on materjali Pt kristalliit, seda suurem on ECA ja mida suurem on ECA, seda parem on materjali katalüütiline aktiivsus. Sama korrelatsioon kehtis ka ühikraku mõõtmistel. PEMFC ühikrakus uuriti materjalide aktiivsust, optimeerides MEA-de suspensiooniga katmise meetodeid. Selgus, et parim katmismeetod on suspensiooni tilgutamine otse GDL-ile. Nii kattes moodustus õhuline ja hea transportpoorsusega katalüsaatori kiht. Materjalide võimsus- ja voolutihedust võrreldi kommertsiaalse katalüsaatormaterjaliga (60% Pt on HSA Ketjenblack). Materjalide aktiivsus kasvab reas **IA sünt.** < **NBH sünt.** < **EG sünt.** < kommertsiaalne. Võrreldes kommertsiaalse materjaliga on töös uuritud materjalid vähemaktiivsed. Selleks, et saavutada kommertsiaalse materjaliga sarnast aktiivsust, on vaja täiendavat arendustööd.

Kasutatud kirjandus

- [1] M.H. Esfe, M. Afrand, *J. Therm. Anal. Calorim.* 140 (2020) 1633.
- [2] R.K. Pachauri, Y.K. Chauhan, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 43 (2015) 1301.
- [3] O.Z. Sharaf, M.F. Orhan, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 32 (2014) 810.
- [4] Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S.C. Cho, X.C. Adroher, *Appl. Energ.* 88 (2011) 981.
- [5] Frano Barbir, *PEM Fuel Cells. Theory and Practice*, 2nd ed., Elsevier Inc., Amsterdam, Boston, 2013, pp. 1-518.
- [6] S. Sharma, B.G. Pollet, *J. Power Sources* 208 (2012) 96.
- [7] M. Prasanna, H.Y. Ha, E.A. Cho, S.-A. Hong, I.-H. Oh, *J. Power Sources* 137 (2004) 1.
- [8] 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.
- [9] F. Jaouen, V. Goellner, M. Lefèvre, J. Herranz, E. Proietti, J.P. Dodelet, *Electrochim. Acta* 87 (2013) 619.
- [10] M.B. Sassin, Y. Garsany, B.D. Gould, K.E. Swider-Lyons, *Anal. Chem.* 89 (2017) 511.
- [11] R. Othman, A.L. Dicks, Z. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energ.* 37 (2012) 357.
- [12] F.D. Sanij, P. Balakrishnan, P. Leung, A. Shah, H. Su, Q. Xu, *Int. J. Hydrogen Energ.* 46 (2021) 14596.
- [13] E. Antolini, *Appl. Catal. B-Environ.* 88 (2009) 1.
- [14] S. Samad, K.S. Loh, W.Y. Wong, T.K. Lee, J. Sunarso, S.T. Chong, W.R. Wan Daud, *Int. J. Hydrogen Energ.* 43 (2018) 7823.
- [15] Y.-J. Wang, B. Fang, H. Li, X.T. Bi, H. Wang, *Prog. Mater. Sci.* 82 (2016) 445.
- [16] M. Härmas, R. Palm, T. Thomberg, R. Härmas, M. Koppel, M. Paalo, I. Tallo, T. Romann, A. Jänes, E. Lust, *J. Appl. Electrochem.* 50 (2020) 15.
- [17] K. Shinozaki, J.W. Zack, S. Pylypenko, B.S. Pivovarov, S.S. Kocha, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1384.
- [18] C. Du, Q. Tan, G. Yin, J. Zhang, in: W. Xing, G. Yin, J. Zhang (Eds.), *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 171–198.
- [19] J. Zhang, ed., *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, Springer London, London, 2008, pp. 1-916.
- [20] S. Srinivasan, *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Springer Science & Business media, Boston, 2006, pp. 27-91.
- [21] N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3411.

- [22] K. Vaarmets, Electrochemical and Physical Characterization of Pristine and Activated Molybdenum Carbide - Derived Carbon Electrodes for the Oxygen Electroreduction Reaction, Doktoritöö, Tartu, 2014. <https://dspace.ut.ee/handle/10062/41042>
- [23] S. Sepp, Influence of Porosity of the Carbide-Derived Carbon on the Properties of the Composite Electrocatalysts and Characteristics of Polymer Electrolyte Fuel Cells, Doktoritöö, Tartu, 2016. <https://dspace.ut.ee/handle/10062/55070>
- [24] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Wiley, New York, 2001, pp. 1-814.
- [25] M.K. Debe, *Nature* 486 (2012) 43.
- [26] S. Trasatti, O.A. Petrii, *J. Electroanal. Chem.* 327 (1992) 353.
- [27] T. Biegler, D.A.J. Rand, R. Wood, *J. Electroanal. Chem.* 29 (1971) 269.
- [28] K. Shinozaki, J.W. Zack, R.M. Richards, B.S. Pivovar, S.S. Kocha, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1144.
- [29] A. Adamson, R. Väli, M. Paalo, J. Aruväli, M. Koppel, R. Palm, E. Härk, J. Nerut, T. Romann, E. Lust, A. Jänes, *RSC Adv.* 10 (2020) 20145.
- [30] S. Sepp, K. Vaarmets, J. Nerut, I. Tallo, E. Tee, H. Kurig, J. Aruväli, R. Kanarbik, E. Lust, *Electrochim. Acta* 203 (2016) 221.
- [31] K. Vaarmets, P. Valk, J. Nerut, I. Tallo, J. Aruväli, S. Sepp, E. Lust, *ECS Trans.* 80 (2017) 743.
- [32] P. Valk, J. Nerut, R. Kanarbik, I. Tallo, J. Aruväli, E. Lust, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F315.
- [33] Microtrac Inc.. Microtrac FLEX Software Operations Manual. http://eng.auburn.edu/files/acad_depts/matl/lab-manuels/261%20-%20Analytical%20Lab/manuals/particle-size-analyzer-manual.pdf (viimati alla laetud 26.05.2021.)
- [34] M. Koppel, Mo₂C-st sünteesitud süsinike karakteriseerimine gaasisorptsiooni analüüsiga ja vesiniku difusiooni uurimine kvaasielastse neutronhajumise meetodiga, Bakalaureusetöö, Tartu, 2019. <https://dspace.ut.ee/handle/10062/64720>
- [35] S. Sepp, K. Vaarmets, J. Nerut, I. Tallo, E. Tee, H. Kurig, J. Aruväli, R. Kanarbik, E. Lust, *Electrochim. Acta* 21 (2017) 1035.
- [36] E. Lust, K. Vaarmets, J. Nerut, I. Tallo, P. Valk, S. Sepp, E. Härk, *Electrochim. Acta* 140 (2014) 294.
- [37] J.W. Arblaster, *Platin. Met. Rev.* 50 (2006) 118.

- [38] I.N. Leontyev, A.B. Kuriganova, N.G. Leontyev, L. Hennem, A. Rakhmatullin, N.V. Smirnova, V. Dmitriev, *RSC Adv.* 4 (2014) 35959.
- [39] Lion Specialty Chemicals Co., Ltd.. Ketjenblack Highly Electro-Conductive Carbon Black. <https://www.lion-specialty-chem.co.jp/en/product/carbon/carbon01.htm> (viimati alla laetud 26.03.2021.)
- [40] T. Shinagawa, A.T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, *Sci. Rep.* 5 (2015) 13801.
- [41] Y. Garsany, I.L. Singer, K.E. Swider-Lyons, *J. Electroanal. Chem.* 662 (2011) 396.
- [42] P.E. Plantz. Explanation of Data Reported by Microtrac Instruments. <http://vahitech.com/Assets/MicrotracDataExplinationSheet.pdf> (viimati alla laetud 26.05.2021.)

Tänuavaldused

Autor soovib tänada oma juhendajaid Jaak Nerutit ja Heili Kasukit. Veel soovib autor tänada Anu Adamsoni süsinikalusmaterjali sünteesi teostamise eest. Thomas Thombergi tänab autor abi eest süsinikmaterjali vesinikuga redutseerimisel. Samuti soovib autor tänada Jaan Aruvälja röntgenstruktuuranalüüsi teostamise eest ja Peeter Valku abi eest Pt sadestamisel ning osakese suuruse mõõtmistel. Miriam Koppelit ja Patrick Tepporit soovib autor tänada abi eest madalatemperatuurse lämmastiku sorptsiooni mõõtmise teostamisel. Tänatakse ka füüsilise keemia õppetooli ja professor Enn Lusti.

Autor tänab 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) finantsilise toetuse eest. Samuti avaldatakse tänu osäühingule AuVe Tech.

Lisad

Lisa 1.

Tabel 1. Jahvatamata ja 2 h jahvatatud süsiniku osakese suuruse jaotuse karakteristikud.

Parameeter / Materjal	C3	C3 jahvatatud
$MV / \mu\text{m}$	23	3,6
$MN / \mu\text{m}$	2,9	0,36
$MA / \mu\text{m}$	12	1,0
$d_{\text{piik}} / \mu\text{m}$	2,5	0,32
$CS / \text{m}^2 \text{cm}^{-3}$	0,51	5,8
$SD / \mu\text{m}$	1,3	0,16

Selgitused ja valemid parameetrite kohta [33,42]:

MV – keskmine ruumalaline läbimõõt. Ruumala jaotuse keskmine läbimõõt (μm) kujutab jaotuse enda raskuskeset. Jaotuse arvutamiseks kasutatakse Mie või modifitseeritud Mie arvutusi. MV arvutamiseks kasutatud võrrandi rakendamine näitab, et seda mõjutab tugevalt suurte osakeste koguse muutumine. See on osakeste keskmise suuruse tüüp või keskne kalduvus.

MN – keskmine arvläbimõõt. Arvjaotuse keskmine läbimõõt (μm) arvutatakse ruumala jaotuse andmete põhjal ja on tugevalt mõjutatud väiksemate osakeste osakaalust. Seda tüüpi osakeste keskmine suurus on seotud populatsiooni või osakeste loendamiselega.

MAD – keskmine pindalaline läbimõõt. Pindalajaotuse keskmine läbimõõt (μm) arvutatakse ruumala jaotuse põhjal. See pindala keskmine on tüübi keskmine, mis on jaotises jämedate osakeste koguse muutuste suhtes vähem tundlik kui MV , seetõttu näitab see väiksemat osakese suurust kui MV . Annab teavet osakeste pindala jaotuse kohta.

d_{piik} – vaadeldava piigi laius (μm).

CS – arvutatud eripind, näitab osakeste faasi ruumala kohta pindala ($\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$). Selle võib teisendada ühikuks $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, jagades väärtuse osakeste tegeliku tihedusega (g cm^{-3}). Arvutamisel eeldatakse, et osakesed on siledad, tahked ja sfäärilised. Seda suurust ei tohiks asendada BET

või mõnel muul adsorptsiooni meetodil saadud eripinna suurusega. Arvutatud eripind ei kajasta osakeste poorsust, adsorptsiooni spetsiifilisust ega osakeste ainulaadseid topograafilisi omadusi.

SD – standardhälve kirjeldab (μm) mõõdetud osakeste suuruse jaotuse laiust. Ei näita statistilist viga korduvate mõõtmiste keskmise kohta.

$$\mathbf{MV} = \Sigma V_i d_i / \Sigma V_i$$

$$\mathbf{MN} = \Sigma(V_i d_i^2) / \Sigma(V_i d_i^3)$$

$$\mathbf{MAD} = \Sigma V_i / \Sigma(V_i / d_i)$$

$$\mathbf{SD} = (d_{84\%} - d_{16\%}) / 2$$

$$d_{\text{piik}} = 2 (\mathbf{SD}) = d_{84\%} - d_{16\%}$$

Lisa 2.

Tabel 1. Uuritud alusmaterjalides C1, C2 ja C3 ning Pt-C materjalis **NBH sünt.** sisalduvate komponentide massiprotsent lähtuvalt röntgenfluorestsentsmõõtmistest.

Komponent	C1		C2		C3		NBH sünt.		Allikas
	Massi- protsent	Määramatus	Massi- protsent	Määramatus	Massi- protsent	Määramatus	Massi- protsent	Määramatus	
SiO₂	1.5	0.11	3.1	0.15	5.0	0.19	1.7	0.13	Turbast
MgO	1.5	0.74	1.6	0.82	1.6	0.84	< LOD		
Fe	1.6	0.02	2.7	0.02	3.0	0.02	0.2	0.01	
S	0.4	0.02	0.8	0.02	0.1	0.02	0.2	0.02	
K₂O	0.3	0.01	0.6	0.01	0.6	0.01	0.02	0.01	
Ca	0.1	0.01	0.4	0.01	0.4	0.01	0.04	0.01	
Ba	0.03	0.01	0.1	0.01	0.2	0.01	0.2	0.02	
Ti	0.2	0.01	0.4	0.01	0.2	0.01	< LOD		
U	0.005	0.002	0.009	0.002	0.010	0.003	0.3	0.01	
Zr	< LOD		< LOD		0.7	0.01	0.04	0.002	Tiiglist ja kuulidest
Y	< LOD		< LOD		0.034	0.001	< LOD		
Pt	< LOD		< LOD		0.1	0.005	23.1	0.08	Pt sadestamine
Hg	< LOD		< LOD		< LOD		0.1	0.01	Allikas teadmata
Pb	< LOD		< LOD		< LOD		0.2	0.01	

< **LOD** - allpool määramispiiri

Lisa 3.

Tabel 1. Uuritud materjalide termogravimeetriliste mõõtmiste tulemused.

Materjal	$T_{\text{l\ae}hte}$ / °C	$T_{\text{l\o}pp}$ / °C	T_{piik} / °C	Massikadu / %
C1	369	462	405	94,0
C2	389	484	423	92,9
C3	422	508	465	91,9
NBH sünt.	407	448	424	36,4
IA sünt.	431	477	450	38,1
EG sünt.	371	447	396	37,6
Kommertsiaalne alusmaterjal	529	692	669	99,7
Kommertsiaalne (Pt-C)	410	532	494	38,4

$T_{\text{l\ae}hte}$ – oksüdeerimise lähtetemperatuur

$T_{\text{l\o}pp}$ – oksüdeerimise lõpptemperatuur

T_{piik} – temperatuur, mis vastab termogravimeetri signaali esimese tuletise haripunktile

Lisa 4.

Tabel 1. Sünteesitud katalüsaatorite ja kommertsiaalse katalüsaatori 5 cm² ühikraku mõõtmiste tulemused.

Süntees	ECA / mPt ² gPt ⁻¹	OCV / mV	j / A cm ⁻²			Võimsuse maksimum			R / mΩ		Katmismeetod
			@ 750 mV	@ 700 mV	@ 670 mV	P / W cm ⁻²	j / A cm ⁻²	E / mV	@0.4 A cm ⁻²	@-450 mV vs OCV	
NBH sünt.	1,4	844	0,007	0,011	0,013	0,0172	0,04	400	-	-	Anood ja katood kantud membraanile
	6,2	954	0,116	0,186	0,232	0,235	0,48	490	12,7	12,3	Katood GDL-ile tilgutatud
IA sünt.	9,5	633	-	-	-	0,028	0,07	399	-	-	Katood GDL-ile tilgutatud
EG sünt.	18,2	898	0,03	0,043	0,053	0,061	0,14	438	-	13,9	Anood ja katood kantud membraanile
	22	882	0,263	0,426	0,517	0,421	0,84	502	10,1	9,6	Katood GDL-ile tilgutatud
	15,5	927	0,152	0,247	0,305	0,288	0,56	515	12,4	11,5	Katood GDL-ile masinaga (kuum alus)
	16,6	919	0,19	0,329	0,4	0,337	0,6	562	11,5	11,2	Katood GDL-ile masinaga (külm alus)
	19,8	896	0,26	0,393	0,469	0,39	0,72	542	10,7	10,2	Katood GDL-ile tilgutatud (MEA kuumpressitud)
Kommerts.	57,6	977	0,472	0,696	0,803	0,585	0,96	610	9,6	9,6	Anood ja katood kantud membraanile

Raku temperatuur oli 62 °C, niisutusnumate temperatuur oli 60 °C. Anoodi mõõtettingimused: H₂, 1,4 bar, 200 cm³ min⁻¹. Katoodi mõõtettingimused: õhk, 1,0 bar, 2 dm³ min⁻¹. Anoodi katalüsaatori pindkontsentratsioon on 0,5 g cm⁻². Katoodi katalüsaatori pindkontsentratsioon on 0,7 g cm⁻². Anoodi katalüsaator on kõigi korral 60% Pt on HSA Ketjenblack. Nii anoodil kui ka katoodil kasutati sama gaasidifusioonikihti. Membraan oli Nafion. ECA on Pt elektrokeemiliselt aktiivne pindala. OCV on avatud ahela pinge.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Wiljar Lobjakas,

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

„Hapniku redutseerimise uurimine plaatina nanoosakestel, mis on sadestatud turbast sünteesitud süsinikkandjale“,

mille juhendajad on Jaak Nerut ja Heili Kasuk,

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 **27.05.2024** 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.

Wiljar Lobjakas

26.05.2021