



Kemian tekniikan korkeakoulu
Kemian tekniikan koulutusohjelma

Olli Sorsa

PtCo-KATALYYTTI POLTTOKENNON HAPENPELKISTYSREAKTIOSSA

**Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin
tutkintoa varten Espoossa 14.9.2015.**

Valvoja

Professori Lasse Murtomäki

Ohjaaja

TkT Tanja Kallio

Tekijä Olli Sorsa

Työn nimi PtCo-katalyytti polttokennon hapenpelkistysreaktiossa

Laitos Kemian laitos

Professuuri Fysikaalinen kemia**Professuurikoodi** KE-31

Työn valvoja Lasse Murtomäki

Työn ohjaaja(t)/Työn tarkastaja(t) Tanja Kallio

Päivämäärä 14.09.2015**Sivumäärä** 60**Kieli** suomi

Tiivistelmä

Polttokenno on sähkökemiallinen laite, jolla voidaan muuttaa polttoaineen (usein vety) kemiallinen energia suoraan sähköksi korkeammalla hyötysuhteella kuin polttomoottorissa. Tämä tapahtuu sähkökemiallisilla reaktioilla siten, että polttoaine hapettuu anodilla ja happi pelkistyy katodilla. Hapenpelkistys on yksi suurimmista polttokennon suorituskykyä rajoittavista tekijöistä. Sen katalysointiin käytetään usein platinananopartikkeleita, jotka on sidottu hiilikantajan päälle. Platinan kalliista hinnasta ja kohtuullisen huonosta kestävyydestä johtuen vaihtoehtoisia katalyyttejä on alettu kehittää, ja yhtenä esimerkkinä ovat platinaseosmetallikatalyytit. Tässä työssä platinan seosmetalliksi on valittu koboltti kolmesta syystä. Ensinnäkin koboltti muodostaa platinan kanssa Pt₃Co fcc-rakenteen, jossa platina-atomit ovat lähempänä toisiaan ja siten hapenpelkistykselle aktiivisempia. Toiseksi, koboltti toimii partikkeleissa uhrimetallina ja siten parantaa platinan kestävyyttä. Näiden lisäksi puhdas koboltti katalysoi hapenpelkistysreaktiota.

Kirjallisuusosuudessa käsitellään polttokennon sovelluskohteita, hapenpelkistyksen teoriaa, seosmetallikatalyytin syntetisointimenetelmiä ja sitä, miten polttokennokatalyyttiä voidaan karakterisoida. Työn tavoitteena on kehittää toistettava syntetisointimenetelmä seosmetallikatalyytille ja selvittää, onko koboltin lisäämisestä platinakatalyyttiin hyötyä polttokennon hapenpelkistysreaktion suorituskyvyn tai kestävyuden kannalta.

Kokeellisessa työssä syntetisoitiin PtCo-katalyyttiä kahdella menetelmällä: pelkistämällä nanopartikkeleita mikroemulsiosta ja sähkösaostamalla nestekideliuoksesta. Nestekidesaostuksella muodostuu halkaisijaltaan 1-3 µm kokoisia mesohuukoisia partikkeleita. Näitä verrattiin sekä kaupalliseen platinakatalyyttiin että samoilla menetelmillä valmistettuihin platinakatalyytteihin. Kaikkien katalyyttien toimintaa tutkittiin polttokennossa ja lisäksi nanopartikkelikatalyyttejä pyörivällä levyelektrodilla. Nanopartikkeleiden karakterisointiin käytettiin myös termogravimetriä, läpäisyelektronimikroskooppia ja röntgendiffraktometriä sekä mesohuukoisten mikropartikkeleiden karakterisointiin pyyhkäisyelektronimikroskooppia ja röntgenfluoresenssispektrometriä.

Platinakobolttinanopartikkeleita tehtiin kolmella eri sekoitussuhteella: Pt₃Co, PtCo ja PtCo₃. Näistä parhaaksi katalyytiksi osoittautui kirjallisuudessaakin eniten mielenkiintoa herättänyt Pt₃Co. Sähkösaostetut katalyytit osoittautuivat hapenpelkistykselle nanopartikkelikatalyyttejä huomattavasti aktiivisemmiksi ja etenkin yhtäaikaisesti sähkösaostetulla PtCo-katalyytillä saavutettiin 50 % suurempi maksimiteho kuin kaupallisella katalyytillä. Lisäksi sähkökemiallisella karakterisoinnilla saatiin viitteitä siitä, että koboltti todella parantaisi platinan kestävyyttä.

Avainsanat Polttokenno, hapenpelkistysreaktio, elektrokatalyyysi, sähkösaostus

Author	Olli Sorsa	
Title of thesis	PtCo Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cell	
Department	Department of Chemistry	
Professorship	Physical Chemistry	Code of professorship KE-31
Thesis supervisor	Lasse Murtomäki	
Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s)	Tanja Kallio	
Date	Number of pages	Language
14.09.2015	60	Finnish

Abstract

A fuel cell is an electrochemical device which transfers the chemical energy of a fuel (often hydrogen) into electricity with higher efficiency than a combustion engine. This happens through electrochemical reactions so that fuel is oxidized at an anode and oxygen is reduced at a cathode. Oxygen reduction is one of the major cell performance determining factors. As an oxygen reduction reaction catalyst, carbon supported platinum nanoparticles are most commonly used. Due to the high cost of platinum and its moderately low durability alternative catalysts are being researched. One of these alternatives is a platinum alloy catalyst in which a low cost transition metal is alloyed with platinum. In this work cobalt has been selected as the transition metal due to mainly three reasons. Firstly, it forms a stable Pt₃Co face centred cubic structure in which platinum atoms are closer to each other and therefore more active for oxygen reduction. Secondly, as a less noble metal cobalt dissolves more easily than platinum and therefore increases its durability. Finally, cobalt also catalyses oxygen reduction.

In the literature part applications of fuel cells, theory of oxygen reduction, synthesis methods of alloy catalysts and characterizing methods of a fuel cell catalyst are reviewed. The goal of this work is to develop a practical method to synthesize alloy catalysts and to find out whether cobalt increases the oxygen reduction activity of platinum or its durability in fuel cell conditions.

In the experimental part PtCo catalyst has been synthesized using two methods: reduction through microemulsion to form nanoparticles and by electrodeposition from a liquid crystal phase. The electrodeposition generates mesoporous particles that have a diameter of 1-3 μm. These catalysts were compared to a commercial platinum nanoparticle catalyst and to platinum catalysts prepared using the same methods. All catalysts were examined in a fuel cell and additionally nanoparticle catalysts were studied using a rotating disc electrode. The nanoparticles were also characterized using a thermo gravimeter, a transmission electron microscope and an X-ray diffractometer and the mesoporous microparticles were characterized using a scanning electron microscope and an X-ray fluorescence spectrometer.

The alloy nanoparticles were prepared using three different atomic ratios: Pt₃Co, PtCo and PtCo₃. Pt₃Co is the most studied in literature and was found to be the best ratio. The electrodeposited catalysts proved to be significantly more active towards oxygen reduction than the nanoparticles. Especially using a co-deposited PtCo-catalyst 50 % higher maximum power was achieved when compared to the commercial catalyst. Additionally, the electrochemical characterization suggests that cobalt truly improves the durability of platinum.

Keywords Fuel cell, oxygen reduction reaction, electrocatalysis, electrodeposition

Esipuhe

Tämä diplomityö suoritettiin Aalto-yliopiston Kemian tekniikan korkeakoulun Kemian laitoksella 1/2015 – 7/2015. Haluan kiittää diplomityöni ohjaajaa Tanja Kalliota ja valvojaa Lasse Murtomäkeä unohtamatta laitoksen muuta henkilökuntaa ja tutkijoita. Epäorgaanikoita ja laboratoriomestari Anita Pirhosta haluan kiittää kärsivällisyydestä ja opastuksesta laitteiden käytöstä. Erityisesti Taneli Tiittasta XRD:stä, Anne Tanskasta XRF:stä ja Mikko Nisulaa uuneista. Suurkiitos myös polttokennotutkimusryhmälle, etenkin kokeellisessa työssä minua auttaneille Petri Kanniselle ja Sami Tuomelle. Ystäviäni haluan kiittää tuesta ja oikolukemisesta sekä Jussi Niemistä valokuvauksesta ja taiteellisen näkemyksen tuomisesta.

Tämän työn mahdollistamisesta haluan kiittää rahoittajaani Freeport Cobaltia ja sen tutkijoita, etenkin Samuli Räsästä ja Janne Marjelundia.

Espoossa, 14.9.2015,

Olli Sorsa

Sisällys

Lyhenne- ja symboliluettelo	
1 Johdanto.....	1
2 Polymeerielektrolyttimembraanipolttokenno	2
2.1 Rakenne ja toimintaperiaate.....	2
2.2 Reaktiot.....	4
2.3 Polttokennojen sovelluskohteet.....	4
3 Hapenpelkistysreaktio	7
3.1 Hapenpelkistyminen Pt-katalyytillä	7
3.2 Hapenpelkistykseen käytettyjä katalyyttejä	10
3.3 PtCo-katalyytin ominaisuudet.....	11
4 PtCo-katalyytin syntetisointimenetelmät.....	13
4.1 Liuossynteesit	13
4.2 Sähkösaostus nestekidefaasin avulla.....	14
4.3 Ohutkerrosmenetelmät.....	15
4.4 Katalyytin lämpökäsittely	15
5 Polttokennokatalyytin karakterisointimenetelmät.....	17
5.1 Rakenteen karakterisointi.....	17
5.1.1 TEM	17
5.1.2 SEM.....	17
5.1.3 XRD	18
5.1.4 XRF.....	19
5.1.5 TGA	19
5.2 Sähkökemiallinen karakterisointi	20
5.2.1 EASA	21
5.2.2 RDE	21
5.2.3 Karakterisointi polttokennossa.....	22

6 Tutkimusmenetelmät.....	25
6.1 Katalyytin syntetisointi.....	25
6.1.1 Mikroemulsiomenetelmä	25
6.1.2 Sähkösaostus nestekidefaasin avulla.....	26
6.2 Rakenteen karakterisointi.....	28
6.2.1 TEM	28
6.2.2 SEM.....	29
6.2.3 XRD	29
6.2.4 XRF.....	29
6.2.5 TGA	30
6.3 Sähkökemiallinen karakterisointi	30
6.3.1 RDE	30
6.3.2 Polttokennokokeet.....	33
7 Tulokset.....	35
7.1 TGA	35
7.2 XRF	35
7.3 TEM	36
7.4 XRD	38
7.5 SEM.....	40
7.6 RDE	41
7.7 Polttokennokokeet	43
7.7.1 EASA	44
7.7.2 Impedanssi.....	45
7.7.3 Suorituskyky.....	46
7.7.4 Kestävyys.....	48
8 Tutkimustulosten tarkastelu	51
9 Yhteenveto	53
Lähteet	54

Lyhenne- ja symboliluettelo

ALD	Atomikerroskasvatus, <i>Atomic Layer Deposition</i>
a.u.	Mielivaltainen yksikkö, <i>Arbitrary Unit</i>
CHP	Sähkön ja lämmön yhteistuotanto, <i>Combined Heat and Power</i>
CPE	Vakiovaihe-elementti, <i>Constant Phase Element</i>
CPM	Vakiopotentiaalimittaus, <i>Constant Potential Measurement</i>
DLFC	Suoranestepolttokenno, <i>Direct Liquid Fuel Cell</i>
EASA	Platinan sähkökemiallisesti aktiivinen pinta-ala, <i>Electrochemically Active Surface Area</i> ($\text{m}_{\text{Pt}}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
MA	Platinan massa-aktiivisuus, <i>Mass Activity</i> ($\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
MEA	Yhteenliitetty elektrodimembraani, <i>Membrane Electrode Assembly</i>
OCV	Avoimessa virtapiirissä olevan kennon elektrodien välinen potentiaaliero, <i>Open Circuit Voltage</i>
ORR	Hapenpelkistysreaktio, <i>Oxygen Reduction Reaction</i>
PEMFC	Polymeerielektrolyttimembraanipolttokenno, <i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i> tai <i>Proton-Exchange Membrane Fuel Cell</i>
PTFE	Polytetrafluorieteeni, <i>Polytetrafluoroethylene</i>
RDS	Reaktionopeuden määräävä vaihe, <i>Rate-determining Step</i>
RHE	Reversiibelivetyelektrodi, <i>Reversible Hydrogen Electrode</i>
SA	Platinan pinta-ala-aktiivisuus, <i>Specific Activity</i> ($\text{A m}_{\text{Pt}}^{-2}$)
SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskopia, <i>Scanning Electron Microscopy</i>
SHE	Standardivetyelektrodi, <i>Standard Hydrogen Electrode</i>
SOFC	Kiinteäoksidipolttokenno, <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
TEM	Läpäisyelektronimikroskopia, <i>Transmission Electron Microscopy</i>
TGA	Termogravimetrinen analyysi, <i>Thermogravimetric analysis</i>
XRD	Röntgendifraktometria, <i>X-Ray Diffractometry</i>
XRF	Röntgenfluoresenssi, <i>X-Ray Fluorescence</i>

a	Hilavakio (Å)
A	Geometrinen pinta-ala (cm ²)
C_{O_2}	Hapen konsentraatio (mol cm ⁻³)
d	Partikkelin halkaisija, etäisyys (nm)
D_{O_2}	Hapen diffuusiokerroin (cm ² s ⁻¹)
E	Jännite (V)
E^0	Standardipotentiali (V)
F	Faradayn vakio (96485 C mol ⁻¹)
i	Imaginaariyksikkö
I	Virta (A)
j	Virrantiheys (mA cm ⁻²)
k	Heijastuksen kertaluokka
m	Massa (g)
M	Moolimassa (g mol ⁻¹)
n	Sähkökemiallista reaktiota kohden siirtyneiden elektronien lukumäärä
n_i	Komponentin i mooliosuus
p	Tehotiheys (mW cm ⁻²)
P	Sähköteho (W)
q	CPE:n parametri ($\Omega^{-1} s^\alpha$)
Q	Varausmäärä (C)
R_i	Komponentin i vastus (Ω)
t	Aika (s, h)
x_i	Komponentin i massaosuus
Z	Impedanssi (Ω)
α	CPE:n parametri
$\beta_{2\theta}$	Röntgenheijastuksen puoliarvoleveys (rad)
θ	Röntgenheijastuksen kulma
λ	Röntgensäteilyn aallonpituus (nm)
ν	Kinemaattinen viskositeetti (cm ² s ⁻¹)
ω	Kulmataajuus, pyörimisnopeus (rpm, rad s ⁻¹)

1 Johdanto

Sähkön- ja energiantuotanto fossiilisista polttoaineista kallistuu, kun niiden saatavuus vaikeutuu ja päästömaksut suurenevat. Samalla sähkönkulutus kasvaa etenkin kehitysmaissa, kun sähkölaitteet yleistyvät ja niiden tehon tarve suurenee. Tämän takia on tärkeää pystyä tuottamaan sähköä mahdollisimman tehokkaasti ja ympäristöystävällisesti. Polttokenno on sähkökemiallinen laite, jossa katodilla ja anodilla tapahtuvista sähkökemiallisista reaktioista aiheutuu sähkömotorinen voima kennon yli. Polttokennolla on teoreettisesti mahdollista päästä parempiin sähköntuotannon hyötysuhteisiin kuin polttamalla raaka-aineet, sillä polttokennon reaktioista aiheutuu vähemmän hukkalämpöä. Jotta polttokennosta tulisi taloudellisesti järkevä vaihtoehto, tulee sille kehittää nykyistä halvempia ja kestävämpiä komponentteja, erityisesti membraaneja ja katalyyttejä.

Hapenpelkistysreaktion nopeus on usein vetypolttokennon tehoa rajoittava tekijä ja siksi sen kehittäminen on tärkeä osa polttokennoteknologiaa. Platinan on todettu olevan puhtaista alkuaineista paras katalyytti [1], mutta se on hyvin kallis metalli. Katalyyttistä voidaan tehdä edullisempaa esimerkiksi sekoittamalla platinaan hinnaltaan halvempaa metallia, joka mahdollisesti myös parantaa platinan katalyyttistä aktiivisuutta. Tähän tarkoitukseen on kokeiltu eri siirtymämetalleja, kuten kobolttia. Koboltin on todettu paitsi edistävän katalyytin kestävyyttä [2], myös parantavan platinan katalyyttistä aktiivisuutta [3].

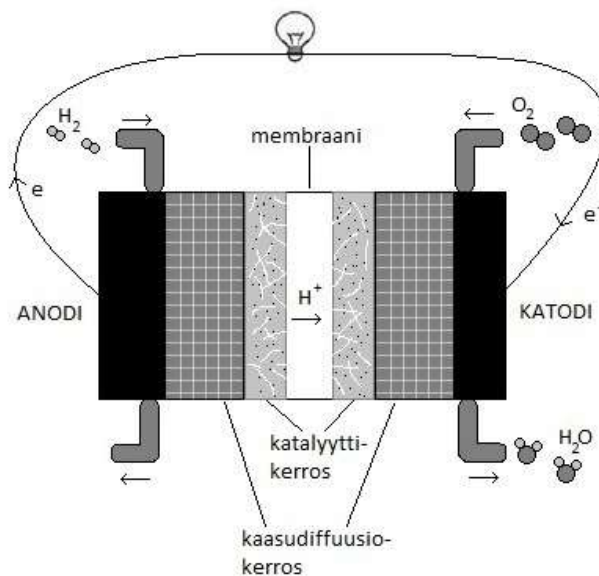
Tämä diplomityö tutkii PtCo-katalyyttiä polttokennon hapenpelkistyksessä. Työssä esitellään myös muita seosmetallikatalyyttejä, mutta ei oteta tarkemmin kantaa niiden ominaisuuksiin. Aluksi määritellään polttokenno ja sen sovelluskohteet, jonka jälkeen keskitytään hapenpelkistysreaktion teoriaan. Teorian jälkeen tutustutaan PtCo-katalyytin synteesimenetelmiin ja esitellään eri menetelmiä tutkia polttokennokatalyyttiä. Kirjallisuusosuuden jälkeen kuvaillaan työn kokeellinen osuus ja esitellään olennaisimmat tulokset. Lopuksi analysoidaan tuloksia ja verrataan niitä kirjallisuuteen. Työn tavoitteena on selvittää, onko koboltin lisäämisestä platinakatalyyttiin hyötyä polttokennon hapenpelkistysreaktion suorituskyvyn tai kestävyuden kannalta.

2 Polymeerielektrolyttimembraanipolttokenno

Polymeerielektrolyttimembraanipolttokenno (PEMFC, *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) on matalan lämpötilan polttokenno, jossa anodin ja katodin välissä on polyelektrolyyttistä valmistettu membraani, jonka läpi pääsee ideaalilanteessa vain protoneita. Tästä tulee PEMFC:n toinen englannin kielen nimitys: *Proton-Exchange Membrane Fuel Cell* eli protoninvaihtomembraanipolttokenno.

2.1 Rakenne ja toimintaperiaate

PEMFC koostuu päätylevyistä, diffuusiokerroksista, katalyyttikerroksista ja polyelektrolyttimembraanista. Membraanista, jonka molemmilla puolilla on katalyyttikerros, käytetään tässä yhteydessä nimitystä MEA (*Membrane Electrode Assembly*). Polttokennon rakenne on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Vety-polttokennon rakenne ja toimintaperiaate.

Membraani on ohut polyelektrolyttikerros, jonka paksuus vaihtelee 10 ja 200 μm välillä [4]. Membraanin on tarkoitus johtaa protoneita anodilta katodille päästämättä lävitseen polttoainetta. Happamissa polttokennoissa membraani valmistetaan usein perfluoratuista polymeereistä, kuten Nafionista[®], jossa

aktiivisina ryhminä toimivat negatiivisesti varautuneet sulfonihapporyhmät. Katalyyttikerros on polttokennoissa perinteisesti huokoista hiilimateriaalia, jonka pinnalla on kennoreaktioita aktivoivia katalyyttipartikkeleita, usein platinaa. [5] Esimerkiksi hiilikantajan päällä olevalle platinalle käytetään usein merkintää Pt/C. Yleisesti katalyyttikerros koostuu kantajasta, aktiivisesta komponentista ja mahdollisista lisäaineista. Katalyyttikerroksen sidosaineena käytetään yleisesti samaa materiaalia kuin mistä membraani on valmistettu.

MEA:n molemmilla puolilla on hiilikankaasta tai hiilikuitupaperista valmistetut diffuusiokerrokset, joiden tarkoituksena on jakaa syötettävät aineet tasaisesti katalyyttikerroksen pintaan [6]. Ne antavat myös mekaanista tukea MEA:lle, suojaavat katalyyttiä korroosiolta ja eroosiolta sekä johtavat reaktioissa vapautuvan lämmön pois [5]. Komponentit puristetaan yhteen päätylevyjen avulla. Sähkö johdetaan päätylevyissä olevien virrankerääjien kautta ulkoiseen piiriin. Sekä katalyytti- että diffuusiokerrosten tulee myös johtaa hyvin sähköä, jotta elektronit pääsevät liikkumaan reaktiopaikan ja virrankerääjän välillä. Päätylevyjen sisäpuolella on pienet virtauskanavat, joissa polttoaine tai hapetin ja mahdolliset reaktiotuotteet pääsevät liikkumaan.

Kennon anodipuolelle syötetään polttoainetta (usein vetykaasua) ja katodipuolelle hapetinta (puhdasta happea tai yleisemmin ilmaa). Anodipuolella polttoaineen hapettumisesta vapautuu protoneita ja elektroneita. Protonit siirtyvät membraanin kautta katodille, jossa ne elektronien kanssa pelkistävät hapen vedeksi. Sähköenergian tuottavat polttoaineesta vapautuneet elektronit, jotka aiheuttavat sähkövirtaa kulkeutuessaan ulkoista virtapiiriä pitkin katodille. Jos polttoaineena käytetään metanolia tai etanolia, anodipuolen reaktiossa kuluu lisäksi vettä ja muodostuu hiilidioksidia.

2.2 Reaktiot

Vetypolttokennon sähkökemialliset reaktiot ja niiden standardipotentiaalit ovat esitettynä reaktioyhtälöissä (1a), (1b) ja (1c) [5].



Vetypolttokennossa siis vety hapettuu anodilla ja happi pelkistyy katodilla. Lopputuotteena on ympäristöystävällinen päästö: vesi. Poltettaessa hiilivetyjä (esimerkiksi fossiilisia polttoaineita) lopputuotteena on veden lisäksi hiilidioksidia. Sekä vesi että hiilidioksidi määrittellään kasvihuonekaasuiksi, mutta veden määrään alailmakehässä ei voida vaikuttaa, sillä ylimääräinen kosteus tiivistyy aina lopulta sateeksi. Tämän takia vettä ei mielletä yhtä haitalliseksi päästökä kuin hiilidioksidia ja siten vetypolttokenno on perinteistä polttomoottoria ympäristöystävällisempi.

2.3 Polttokennojen sovelluskohteet

Jos kaikki vetypolttokennon reaktiossa vapautuva lämpö oletetaan hukkaenergiaksi, kennon teoreettinen maksimihyötysuhde on 83 % [6]. Tyypillisesti auton polttomoottorin teoreettinen maksimihyötysuhde on noin 50 % [7]. Polttokennoja onkin paremman teoreettisen hyötysuhteensa takia kaavailtu käytettäväksi samoihin sovelluksiin kuin polttomoottoreita.

Autonvalmistukseen kiinnostavin polttokenno on vetyä polttoaineena käyttävä PEMFC, koska sillä on muihin polttokennoihin verrattuna suuri tehoteho [4]. Liikkuivissa kohteissa haasteina ovat vedyn varastointi ja se, mistä vety valmistetaan. Tällä hetkellä kaksi automerkkiä ovat tuoneet markkinoille kaupallisen polttokennoauton: Hyundai ja Toyota [8, 9]. Myös monet muut autoalan yritykset, kuten Audi, Daimler, Ford, General Motors, Honda, ja Nissan ovat investoineet polttokennotekniikkaan viime vuosina [4, 8]. Sähköautoihin

verrattuna suurin ero on se, että vedyn tankkaaminen on huomattavasti nopeampaa kuin sähköauton akun lataaminen.

Haasteena uuden tekniikan leviämiseen on tankkauspisteiden määrä. Hondan Japaniin keväällä 2012 rakennetun vedyntankkauspisteen erikoisuutena on se, että vety valmistetaan tankkauspisteessä aurinkovoiman avulla. Näin ollen kyseistä vetyä kuluttavan polttokennoauton käyttämisestä ei synny missään vaiheessa hiilidioksidipäästöjä. Vuorokaudessa tankkauspisteen sisäänrakennettu pieni vetyvoimala tuottaa 1,5 kg vetyä, jolla voi Hondan vetypolttokennoautoilla ajaa noin 150 km. [10] Tämän tyyppinen ratkaisu voisi toimia myös kotitalouskäytössä menetelmään sopivassa ilmastossa.

Koska polttokennot eivät ole vielä kaupallisesti kilpailukykyisiä polttomoottoreiden kanssa, on kehitetty kansainvälisiä projekteja, joiden kautta niitä on kokeiltu käytettäväksi esimerkiksi joukkoliikenteessä. CUTE-projektissa (*Clean Urban Transport for Europe*) otettiin käyttöön 27 polttokennoilla toimivaa bussia yhdeksässä Euroopan kaupungissa, joista Suomea lähin on Tukholma. Bussit olivat käytössä vuosina 2003–2006 ja niiden avulla kerättiin tietoa esimerkiksi vedyn tuotannon toimivuudesta, laitteiden huollon tarpeesta ja turvallisuudesta. [11]

Vetypolttokennoja on suunniteltu käytettäväksi myös muihin liikkuviin sovelluksiin. Prototyyppejä on valmistettu esimerkiksi skoottereille, golfkärryille, lennokeille ja veneille. Suuremmissa kulkuvälineissä, kuten junissa, laivoissa ja lentokoneissa vetypolttokennoa voitaisiin käyttää sähkön tai varasähkön tuotantoon. [6] Pienempiin kannettaviin tilanteisiin soveltuu vetypolttokennoa paremmin suoranestepolttokenno (DLFC, *Direct Liquid Fuel Cell*), jossa polttoaineena käytetään pienimolekyylisiä alkoholeja tai niiden johdannaisia. Näiden etuna on helppo polttoaineen varastointi ja tankkaus. Suoranestepolttokennojen käyttöä rajoittaa kuitenkin niiden suhteellisen pieni teho. Vastaavalla tekniikalla toimii myös viranomaisten käyttämä seulonta-alkometri, jossa kennosta saadun virran määrä on verrannollinen puhaltajan hengityksen etanolipitoisuuteen [12].

Liikuteltavien kohteiden lisäksi polttokennotekniikkaa voidaan käyttää kotitalouksien sähkön ja lämmön tuotantoon CHP-yksiköillä (*Combined Heat and*

Power). Tähän käytettäviä polttokennotyyppejä ovat PEMFC ja korkean lämpötilan polttokennoihin kuuluva kiinteäoksidipolttokenno (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*). Tällöin polttokennon hukkalämpö otetaan hyötykäyttöön kuumana vetenä ja siten systeemin kokonaishyötysuhde voi olla jopa 95 %. Maantieteellisesti tarkasteltuna polttokennojen suosio on suurinta Koillis-Aasiassa ja erityisesti Japanissa, jossa on tarkoitus ottaa käyttöön yli 10 000 CHP-yksikköä 2010-luvun loppuun mennessä. Nämäkin kustannetaan toki osittain valtion avustuksilla. [13]

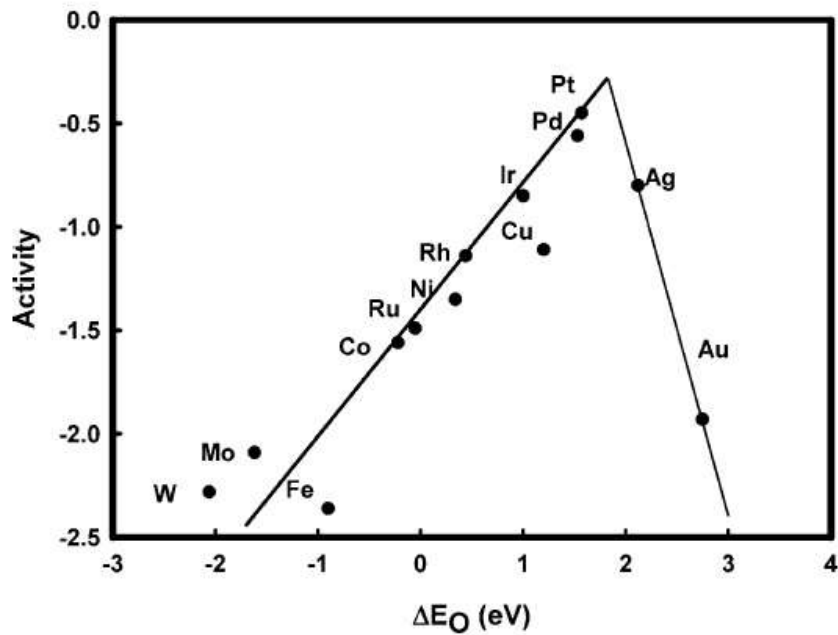
Sähköntuotanto polttokennoilla on sikäli järkevää, että se voidaan suorittaa paikan päällä pienessä mittaluokassa ja sen käynnistys on kohtuullisen nopeaa. Paikallaan olevissa generaattoreissa ja muissa yksittäisissä virtalähteissä vedyn varastointi ei ole yhtä suuri ongelma kuin liikkuvissa laitteissa. Erityisesti sähkönsaannin kannalta herkäät alat, kuten pankki- ja IT-ala, voivat olla jatkossa kiinnostuneita polttokennoista niiden toimintavarmuuden takia varasähkön tuotannossa.

3 Hapenpelkistysreaktio

3.1 Hapenpelkistyminen Pt-katalyytillä

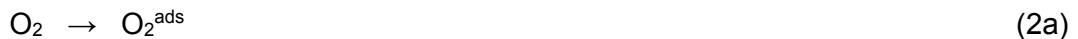
Hapenpelkistysreaktio (ORR, *Oxygen Reduction Reaction*) on usein vetypolttokennon tehoa rajoittava tekijä ja siksi sen tutkiminen on oleellista polttokennojen tulevaisuuden kannalta. Jos hapenpelkistysreaktiota onnistutaan nopeuttamaan, parantaa se kaikkien PEMFC:ien suorituskykyä, sillä riippumatta anodireaktioista, katodireaktio on aina sama. Lisäksi, koska osassa paristoista ja akuista vallitsee samantyyppiset olosuhteet, voidaan hapenpelkistystutkimuksella suurentaa myös tiettyjen sähkönvarastointilaitteiden jännitettä ja niistä saatavan virran määrää. [1]

Hapenpelkistysreaktiolle polttokennossa ei ole yhtä vallitsevaa reittiä, koska reaktio-olosuhteet muuttuvat kennossa jatkuvasti. Reaktiolle on esitetty monia eri mekanismeja, joissa on useita välivaiheita ja eri reaktionopeuden määrääviä vaiheita (RDS, *Rate-Determining step*) [14]. Sähkökemiallisilla kokeilla saadaan määriteltyä vain reaktion RDS [1]. Jos reaktion RDS:n nopeus kasvaa, nopeutuu myös kennon kokonaisreaktio ja näin ollen kennon tuottama virta kasvaa eli sen suorituskyky paranee. Katalyytin tulee adsorboida happimolekyyli tarpeeksi voimakkaasti, jotta se aktivoituu ja välituotteen muodostumiseen tarvittava energia pienenee, muttei kuitenkaan niin voimakkaasti, että se sitoutuisi pysyvästi katalyyttiin [1]. Tästä katalyytin ominaisuudesta voidaan piirtää niin sanottu *Volcano plot* (kuva 2), jossa vaaka-akselilla on sitoutumisenergia ja pystyakselilla katalyytin aktiivisuus reaktiossa. Sopivalla sitoutumisenergialla saavutetaan maksimiaktiivisuus.



Kuva 2. Katalyytin ORR-aktiivisuus hapen sitoutumisenergian funktiona eli niin sanottu *Volcano plot*. Julkaistu tekijän luvalla. [15] Copyright 2004 American Chemical Society.

Yleisesti ottaen hapen pelkistyminen polttokennossa alkaa hapen adsorboitumisella katalyytin pinnalle.



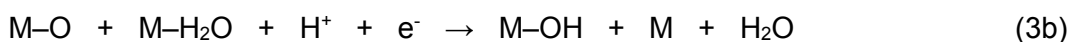
Tätä voi seurata esimerkiksi happimolekyylin hajoaminen ja tätä edelleen kahden protonin ja kahden elektronin lisäys ja lopulta vesimolekyylin irtoaminen.



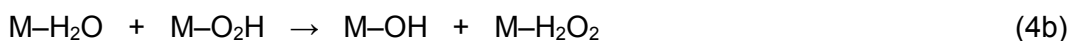
Tilannetta monimutkaistaa se, että happimolekyyli voi reagoida adsorboituneena myös yksittäisen protonin, yksittäisen elektronin tai jonkin muun välituotteen kanssa [16]. Lisäksi reaktio voi edetä useita rinnakkaisia reittejä pitkin ja se on jatkuvasti vuorovaikutuksissa muiden reaktioiden välituotteiden kanssa [1]. Välituotteisiin voi lukeutua esimerkiksi vetyperoksidi H_2O_2 , hydroksidi-ioni OH^- tai oksidi-ioni O^{2-} [16].

Gnanamuthu ja Petrocelli [16] ovat ehdottaneet työssään useita eri reittejä, joista alla on esitetty kolme vetypolttokennolle sopivinta. M kuvaa katalyyttimetallia.

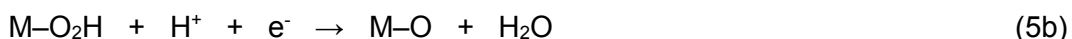
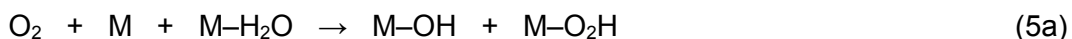
”Sähkökemiallinen oksidi” - reitti:



”Vetyperoksidi” - reitti:



”Sähkökemiallinen metalliperoksidi” - reitti:



Platinakatalyytille on esitetty, että reitin (4) RDS on vaihe (4b) ja reitin (5) RDS on vaihe (5d). Reaktiolle (3) ei ole löydetty selvää hitainta vaihetta platinakatalyytillä. [16] Kaikissa mekanismeissa on sama viimeinen vaihe, jossa katalyytin pinnalla olevaan hydroksidiryhmään (OH) sitoutuu yksi protoni ja yksi elektroni, jotka vapauttavat metallin pinnalta vesimolekyylin. Vaikka hapenpelkistys on vain hapen ja vedyn välinen reaktio, membraanin läpi kulkeutuvat ja hapessa epäpuhtautena olevat aineet (CO₂, CO, metanoli) eivät saisi myrkyttää sitä. Platina onkin erityisen herkkä myrkyttymään esimerkiksi hiilimonoksidista.

3.2 Hapenpelkistykseen käytettyjä katalyyttejä

Yleisin ja puhtaana alkuaineena aktiivisuudeltaan ylivoimaisesti paras polttokennon hapenpelkistäjä on platina [1]. Ennen platinan yleistymistä katalyyttinä käytettiin puhdasta palladiumia [14], joka kuvasta 2 tarkasteltaessa on hyvin lähellä platinan ominaisuuksia. Platinan kallis hinta on kuitenkin pakottanut kehittämään halvempia katalyyttejä. Halvemman katalyytin valmistamiseen on muutamia menetelmiä:

- Korvata platina halvemmalla jalometallilla
- Lisätä platinan sekaan sen aktiivisuutta nostavaa siirtymämetallia
- Käyttää aktiivisena metallina siirtymämetallia
- Käyttää täysin metallitonta katalyyttiä

Muina jalometalleina on tutkittu metanolinhapetukseen usein platinan kanssa saostettavaa ruteniumia sekä iridiumia, rodiumia ja kultaa [16, 17]. Platinan seosmetallikatalyyttejä on tutkittu laajasti, enimmäkseen kaksimetallisia, mutta myös kolmi- ja nelimetallisia [18, 19, 20, 21]. He *et al.* [22] luokittelivat PtM/C-katalyytit neljään ryhmään: (1) Erittäin epästabiilit ja erittäin aktiiviset (Fe, Co, V, Mn), (2) epästabiilit ja erittäin aktiiviset (Zn, Cu, Mo ja Ni), (3) stabiilit ja vähemmän aktiiviset (Zr, Cr, Ta), (4) stabiilit ja aktiiviset (W, Ti). Erityisesti koboltti on herättänyt mielenkiintoa ja Fernández *et al.* [19] huomasivat, että se parantaa myös palladiumin, hopean ja kullan hapenpelkistysaktiivisuutta, kun taas Raghuveer *et al.* [23] valmistivat hapenpelkistykseen kaupallisen platinakatalyytin tasolla toimivan Pd-Co-Au-katalyytin.

Metallikatalyytit, joissa ei ole jalometalleja ovat usein luonnon entsyymien kaltaisia hiilirakenteita, joiden aktiivisessa kohdassa on jokin siirtymämetalli, kuten rauta tai koboltti [24, 25]. Täysin metallittomia katalyyttejä ovat hiilen nanorakenteet, joihin on lisätty epäpuhtauksia. Yleisin käytetty epäpuhtaus on typpi, mutta myös fosforia ja rikkiä on kokeiltu [26]. Näistä esimerkkinä on typpidoupattu hiiliinanoputki, jonka hapenpelkistysaktiivisuus on alkalisessa ympäristössä verrattavissa platinaan etenkin, kun katodille syötettiin puhtaan hapen sijasta ilmaa [27].

Täysin platinattomien katalyyttien aktiivisuudet jäävät kuitenkin usein mataliksi platinaan verrattuna. Siksi ne eivät ainakaan vielä sovellu käyttökohteisiin, joissa kennosta saatavan virran on oltava suuri. Ensimmäisen rivin siirtymämetallit ovat polttokennoteknologian kannalta erityisen mielenkiintoisia, koska niitä voidaan räätälöidä atomitasolla termisillä ja sähkökemiallisilla menetelmillä [28]. Lisäksi osalla niistä on kohtuullisen hyvä ORR-aktiivisuus (kuva 2) ja osa niistä muodostaa platinan kanssa Pt₃M fcc-rakenteen (*face centred cubic structure*) [29]. Lähinnä näiden syiden takia platinan seosmetallina on tutkittu titaania, vanadiinia, kromia, rautaa, kobolttia, nikkeliä ja kuparia [3, 29, 30, 31, 32].

3.3 PtCo-katalyytin ominaisuudet

Pourbaix-kuvaajasta [33] nähdään, että metallinen platina on epästabiili alle pH 1 potentiaalivälillä 1,0–1,2 V vs. SHE (standardivetyelektrodi, *Standard Hydrogen Electrode*). pH 0–2 on tyypillinen olosuhde happamien polttokennojen katalyyteille. Samalla alueella myös monet siirtymämetallit, kuten koboltti, liukenevat veteen. Darling ja Meyers [34] tekivät teoreettisen mallin, joka kuvaa platinan liukenemista polymeerielektrolyttimembraanipolttokennoissa. Mallin mukaan platinaa liukenee polttokennossa eniten potentiaalivälillä 0,9–1,2 V vs. SHE. Heidän kokeelliset tuloksensa tukevat matemaattista mallia. Ball *et al.* [35] huomasivat kokeissaan, että platinan liukeneminen on riippuvainen lämpötilasta. He mittasivat MEA:a 24 tunnin ajan 1,2 V jännitteellä. 20–40 °C:ssa platinan efektiivisestä pinta-alasta menetettiin noin 5 %, kun taas 80 °C:ssa menetettiin yli 30 %. Platinaa liukenee siis huomattavasti enemmän korkeammissa lämpötiloissa.

Useat tutkimukset ovat vahvistaneet, että PtCo-seosmetallikatalyytillä on platinaan verrattuna 2–4-kertainen aktiivisuus hapenpelkistykselle [2, 3, 29, 36, 37, 38]. Tätä on selitetty sillä, että vaikka partikkelikoko onkin usein seosmetallikatalyytillä suurempi, nanopartikkeleiden pinnalla olevan ohuen platinakerroksen atomit ovat lähempänä toisiaan ja siksi aktiivisempia erityisesti hapen atomisoinnissa (2b) [39, 40, 41]. Monessa hapenpelkistysreaktion mekanismissa osa välireaktioista tapahtuu kahteen metalliatomiin

adsorboituneiden aineiden välillä tai lopputuote adsorboituu toiseen metalliatomiin. Lyhyempi Pt-Pt-sidos nopeuttaa luultavasti näitä reaktioita.

Seostamalla platinan joukkoon kobolttia saadaan platinan epästabiilisuus mahdollisesti hallittua ja kennon kestävyyttä parannettua. Ramírez-Caballeron *et al.* [39] laskennallisen ja Maillard *et al.* [28] kokeellisen tutkimuksen mukaan koboltti liukenee helposti polttokennon olosuhteissa platinan pinnalta ja tämän lisäksi platinaa pienempänä atomina kobolttiatomit voivat diffundoitua partikkelin ytimeistä sen pinnalle. Näin ollen koboltti liukenee uhrimetallina platinan sijasta ja siten parantaa itse platinan stabiilisuutta katalyytissä. Jos kobolttia kuitenkin liukenee kennon käytön aikana liikaa, voi MEA kontaminoitua, mistä voi seurata membraanin kuivuminen, sen ionijohtokyvyn aleneminen, hapen diffuusion vaikeutuminen ja kennojännitteen laskeminen [41]. Tätä varten on kehitetty eri menetelmiä välttää koboltin liiallista liukenemistä [36, 37, 41], joista yleisin on katalyytin happokäsittely.

Tässä työssä katalyytin aktiivisuus on esitetty usein suhteessa sen sisältämän platinan massaan, koska platina on huomattavasti kobolttia kalliimpi. Keväällä 2015 platinan hinta oli noin 40 000 \$ kg⁻¹, kun taas koboltin hinta oli noin 25 \$ kg⁻¹ [42, 43].

4 PtCo-katalyytin syntetisointimenetelmät

4.1 Liuosynteesit

Platinaseosmetallikatalyytin tutkimuksissa käytetyt liuosynteesimenetelmät voidaan jakaa neljään luokkaan: metallisuolan lisäys valmiin platinakatalyytin päälle, pelkistys polyolilla, mikroaaltoreaktori ja pelkistys mikroemulsiosta.

Näistä ensimmäinen tapahtuu tekemällä platinakatalyytistä ja kobolttisuolasta (esimerkeissä $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) väkevä vesiliuos. Liuosta sekoitetaan voimakkaasti ja lopulta vesi haihdutetaan. Varsinainen pelkistys tapahtuu lämpökäsittelyllä. [2, 3, 44, 45, 46, 47] Tässä menetelmässä haasteeksi jää kuitenkin hyvän metallien sekoitusasteen saavuttaminen ilman, että partikkelikoko pääsee lämpökäsittelyssä kasvamaan liian suureksi. Tämän takia on kehitetty menetelmiä, joissa metallit pelkistetään samanaikaisesti. Kehitettäessä synteesimenetelmää, jossa metallipartikkelit valmistetaan itse, on haasteena lisäksi niiden siirtäminen hiilikantajan päälle, eli impregnointi, siten, että partikkelit jakaantuvat kantajan päälle tasaisesti.

Polyolipelkistys tehdään liuottamalla suolat orgaaniseen liuottimeen ja lisäämällä pelkistimenä toimiva polyoli, eli useamman hydroksyyliyhdyntä sisältävä alkoholi, kuten 1,2-heksadekaanidioli. Jotta partikkelikoko pysyy nanoluokassa, liuokseen lisätään partikkelikokoa stabiloivaa ja agglomeroitumista estävää orgaanista happoa, kuten oleiinihappoa. Platina- ja kobolttisuoloina käytetään joko asetyyliasetonaattia (acac) tai metallikarbonyyliä. [17, 48, 49]

Liu *et al.* [50] valmistivat nanopartikkelinsa sekoittamalla metallisuolojen vesiliuoksia etyleeniglykoliin ja pitämällä niitä 60 sekunnin ajan mikroaaltoreaktorissa. Liuos laimennettiin ja partikkelit siirrettiin orgaaniseen faasiin, jossa ne impregnoitiin hiilikantajan päälle. Menetelmä on periaatteessa sama kuin polyolipelkistys, sillä etyleeniglykoli on dioli. Toisaalta pelkistysreaktio herätetään mikroaalloilla ja menetelmässä ei käytetä happoa stabiloimaan partikkelikokoa.

Mikroemulsiomenetelmässä pelkistettävien metallien vesiliuoksista tehdään pieniä vesimisellejä orgaaniseen faasiin surfaktantin avulla. Surfaktantti koostuu

yhdestä tai useammasta hiiliketjusta, joiden toinen pää on hydrofiilinen ja toinen hydrofobinen. Tähän seokseen lisätään ylimäärin natriumborohydridiä, joka pelkistää metallit misellien sisällä muodostaen nanopartikkeleita. Pieneksi ongelmaksi muodostuu partikkeleiden pesu, koska surfaktantti ei liukene helposti partikkeleiden tai hiilikantajan pinnalta. Surfaktantin saa kuitenkin poistettua jo hyvinkin miedolla lämpökäsittelyllä helposti. [51]

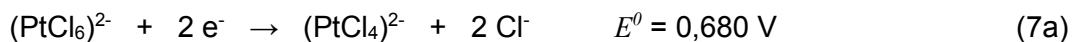
4.2 Sähkösaostus nestekidefaasin avulla

Sähkösaostus on prosessi, jossa metalli pelkistetään elektrodin pinnalle luomalla sopiva potentiaaliero elektrodien välille. Pelkistyneen metallin määrää voidaan tutkia laskemalla saostuksen aikana elektrodien läpi kulkeneen varauksen määrä Q . Faradayn laki antaa tälle ehdon [1].

$$Q = \int Idt = \frac{nmF}{M} \quad (6)$$

Tässä I on virta, t aika, n siirtyneiden elektronien lukumäärä, m saostuneen metallin massa, F Faradayn vakio ja M saostuvan metallin moolimassa. Yhtälöstä voidaan laskea pelkistyneen metallin massa, jos voidaan olettaa, että elektrodin pinnalla ei tapahdu sivureaktioita.

Sopivaa potentiaaliero voidaan arvioida standardipotentiaalien avulla. Tässä työssä käytetty platinasuola pelkistyy standardiolosuhteissa kahdessa vaiheessa [52].



Koboltti pelkistyy standardiolosuhteissa yhdessä vaiheessa [52].



Koska koboltilla on huomattavasti platinaa alhaisempi pelkistyspotentiaali, kobolttipinnan päälle ei voi saostaa platinaa. Sen sijaan platinapinnan päälle voi pelkistää kobolttia sekä platinan ja koboltin yhtäaikainen saostus on mahdollista, jos liuoksessa on sopiva platina-koboltti-suhde ja jos pelkistykselle käytetään sopivaa potentiaalia. Jottei elektrodille saostuisi massa-aktiivisuudeltaan heikkoa bulkkimetallia, käytettiin elektrolyytinä surfaktantin avulla muodostettua nestekideliuosta.

4.3 Ohutkerrosmenetelmät

Joissain tutkimuksissa on nanopartikkelisynteesin sijaan käytetty sputterointia tai atomikerroskasvatusta (ALD, *Atomic Layer Deposition*) joko suoraan elektrodin pinnalle tai valmiiden nanopartikkeleiden päälle. Molemmissa menetelmissä pystytään muodostamaan kantajan päälle ohuita kerroksia haluttuja aineita. Tällöin pystytään säätelemään tarkasti platinan ja koboltin määrää sekä järjestystä metalliseoksessa. ALD tapahtuu kaasufaasissa lisäten haluttua ainetta kerroksittain kantajan päälle, kun taas sputterointi tapahtuu plasmafaasin kautta tyhjiössä. [30, 32, 53]

4.4 Katalyytin lämpökäsittely

Kobolttia tai monia muita siirtymämetalleja pelkistäessä on otettava huomioon se, että ne hapettuvat helposti ilmassa oksideiksi. Siksi puhtaan metalliseoksen aikaansaamiseksi tehdään lämpökäsittely pelkistävässä ilmakehässä, kuten vähän vetyä sisältävässä argonatmosfäärissä. Joissain synteeseissä siirtymämetallia ei ole tarkoitukseen pelkistää ennen lämpökäsittelyä. Vaikka lämpökäsittelyllä saadaankin muodostettua metallisen koboltin ja platinan seos, on hyvä muistaa, että ainakin pinnan kobolttiatomit hapettuvat helposti huoneilman hapen vaikutuksesta. Metallien kemiallisen tilan lisäksi lämpökäsittelyllä voidaan vaikuttaa partikkelikokoon, metallien sekoittumisasteeseen seoksessa (*alloying degree*), pinnan muotoon ja partikkeleiden jakaantumiseen kantajan päällä [54]. Platinananopartikkeleiden optimihalkaisijana hapenpelkistykselle voidaan pitää noin viittä nanometriä [55].

Partikkeleiden jakaantumiseen kantajan päällä voidaan vaikuttaa paremmin kantajan esikäsitteilyllä. Yleisesti happea sisältävät pintaryhmät huonontavat partikkeleiden jakaantumista ja nopeuttavat niiden sintraantumista. Pintaryhmien happo-emäsluonteella on myös vaikutusta näihin katalyytin ominaisuuksiin. Pintaryhmiä saadaan muutettua esimerkiksi kantajan lämpökäsittelyllä, happo-emäskäsittelyllä ja vetyperoksidilla. [55] Kantajan lämpökäsittelyllä saadaan myös parannettua sen kestävyyttä korroosiota vastaan [56].

5 Polttokennokatalyytin karakterisointimenetelmät

5.1 Rakenteen karakterisointi

5.1.1 TEM

Läpäisyelektronimikroskopia (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) on mikroskooppitekniikka, jossa näytteeseen ammutaan elektronisuihku ja tutkitaan näytteen läpäisseitä elektroneita. Osa elektroneista johtuu näytettä pitkin pois, osa herättää näytteen karakteristisen röntgensäteilyn, osa siroaa takaisin ja osa läpäisee näytteen. Näytteen läpäisseet elektronit voidaan erotella sen perusteella missä kulmassa ne tulevat näytteestä ulos. Koska elektronit muuttavat kulmaansa enemmän alueilla, joissa on tiheämpää ainetta, voidaan näytteestä muodostaa nanoskaalan kuva, kun detektoidaan elektroneja vain sopivalta kulmaväliltä. Koska tiheämmän aineen läpi pääsee pienellä kulmamuuutoksella vähemmän elektroneja, kuvassa tiheämmät alueet näkyvät tummempina. [57]

Koska kantajaa tiheämmät nanopartikkelit erottuvat TEM-kuvissa tummina pisteinä, voidaan niiden kokoa ja sitä miten tasaisesti niitä on kantajan pinnalla tutkia. Partikkeleiden tasainen jakautuminen on olennaista siksi, että katalyyttikerroksen on oltava polttokennossa tasaisesti aktiivinen, jotta ylimääräisiä lämmön tai aineen kuljetusongelmia ei ilmene. Keskimääräinen partikkelikoko saadaan määritettyä myös XRD:llä, mutta TEM-kuvista voidaan määrittää tämän lisäksi kokojakauma, josta saa huomattavasti laajemman käsityksen tutkituista partikkeleista. Tässä työssä TEM:llä kuvattiin mikroemulsiomenetelmällä valmistettuja hiilikantajan päälle impregnoituja platina- ja platinakobolttinanopartikkeleita.

5.1.2 SEM

Pyyhkäisyelektronimikroskopia (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) on samantyyppinen mikroskooppitekniikka kuin TEM, mutta siinä tarkastellaan näytteestä takaisin sironneita elektroneita. Tästä johtuen SEM:llä voidaan tutkia vain näytteen pintaa. Toisaalta tämä antaa mahdollisuuden sille, että itse näyte voi olla suhteellisen paksu.

Näytteestä siroaa takaisin kahdenlaisia elektroneja: ammutun elektronin ja näytteen atomiydinten välisten vuorovaikutusten takia suuntaansa muuttaneita elektroneja sekä näytteen atomien elektroniverhosta irronneita elektroneja. Nämä eroavat toisistaan siten, että jälkimmäisten kineettinen energia on huomattavasti alhaisempi. Se, kuinka paljon elektroni muuttaa suuntaansa ytimen ohittaessaan ja se, kuinka monta elektroniverhosta poistettua elektronia detektoidaan riippuvat ytimen massoista. Elektronisuihkulla näytettä skannaamalla ja näitä kahta elektronityyppiä tutkimalla voidaan muodostaa erilaisia kuvia, joissa näkyy esimerkiksi näytteen pinnan muoto tai suhteessa raskaampien alkuaineiden sijainti sen pinnalla. Elektroniverhoon kajoamisesta syntyneestä röntgensäteilystä voidaan määrittää myös atomikonsentraatioita halutulla alueella tai tarkastella konsentraation muutoksia näytteen pinnalla. [58] Tässä työssä SEM:llä kuvattiin hiilikankaan päälle sähkösaostettuja katalyyttejä.

5.1.3 XRD

Röntgendiffraktometria (XRD, *X-Ray Diffractometry*) on mittausmenetelmä, joka perustuu röntgensäteilyn siroamiseen näytteen atomien elektroniverhosta. Kiteinen aine on järjestynyt säännömukaisesti, joten kiteessä on tasaisin välimatkoin kidetasoja. Jos kiteeseen suunnataan sopivassa kulmassa sopivan aallonpituuden säteilyä, alemmalta kidetasolta heijastuneet säteet interferoivat ylempänä heijastuneiden säteiden kanssa. Kun pidetään lähteen aallonpituus vakiona, tapahtuu diffraktiota heijastuskulman funktiona. Röntgendiffraktometriaa käytetään yleisesti kiteisten aineiden tunnistamiseen ja kiderakenteen määrittämiseen. [59] Polttokennokatalyytin tapauksessa XRD soveltuu hilavakion ja partikkeleiden halkaisijan määrittämiseen. Braggin laki on [59].

$$k\lambda = 2d \sin \theta \quad (9)$$

Tässä d on kidetasojen välinen etäisyys, λ säteilylähteen aallonpituus (kuparin $K_{\alpha,1}$ säteilylle 0,15406 nm), k heijastuksen kertaluokka ja θ heijastuksen kulma. Yksikkökopilla on aina kolme hilaparametria ja kaksi kulmaa, mutta tässä työssä hilavakiolla tarkoitetaan suunnan (100) kidetasojen etäisyyttä eli yleisesti ensimmäistä hilaparametria. Partikkeleiden halkaisijan laskemiseen voidaan

käyttää Scherrerin yhtälöä, jos voidaan olettaa, että jokainen partikkeli koostuu vain yhdestä kiteestä [53, 60].

$$d = \frac{0,9\lambda}{\beta_{2\theta} \cos \theta} \quad (10)$$

Tässä d on partikkeleiden keskimääräinen halkaisija ja $\beta_{2\theta}$ heijastuksen puoliarvoveveys (*Full Width at Half Maximum*) radiaaneina. Tässä työssä XRD:llä määritettiin mikroemulsiomenetelmällä valmistettujen nanopartikkeleiden halkaisija ja hilavakio.

5.1.4 XRF

Röntgenfluoresenssi (XRF, *X-Ray Fluorescence*) on menetelmä, jolla tehdään kvalitatiivisia ja puolikvantitatiivisia analyysyjä herättämällä tutkittava näytteen röntgenspektri röntgenlähteestä tulevan primäärisäteilyn avulla. Näytteen säteily ohjataan kollimaattorin läpi analyysikiteeseen, josta säteily siroaa toisen kollimaattorin kautta detektorille. Säteille tapahtuu analyysikiteessä sama ilmiö kuin XRD:ssä, joten sekundäärisäteily voidaan tunnistaa. Vaihtelemalla analyysikidettä ja muita laitteen parametreja, voidaan XRF:llä tunnistaa suurin osa alkuaineista ja tehdä etenkin metalleille kohtuullisen tarkka puolikvantitatiivinen analyysi. [61] XRF on polttokennokatalyyttien tapauksessa hyvä keino määrittää katalyyttimetallien suhteellisia pitoisuuksia, tunnistaa epäorgaanisia epäpuhtauksia ja mitata niiden määrää. Tässä työssä XRF:llä määritettiin platinan ja koboltin suhteellisia pitoisuuksia syntetisoiduissa katalyyteissä.

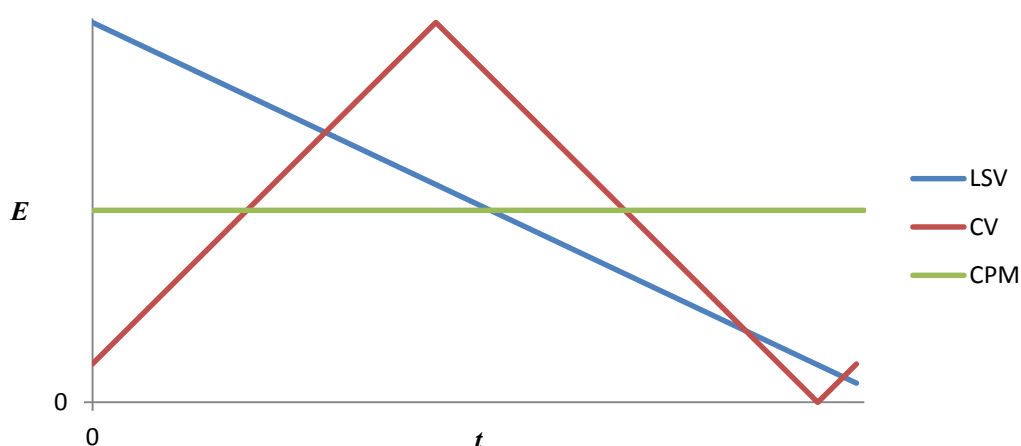
5.1.5 TGA

Termogravimetrinen analyysi (TGA, *Thermogravimetric Analysis*) on tekniikka, joka perustuu näytteen lämmön vaikutuksesta tapahtuviin massamuutosta aiheuttaviin kemiallisiin ja fysikaalisiin ilmiöihin. TGA:lla voidaan määrittää esimerkiksi näytteen hajoamisreaktion alku- ja loppulämpötilat, hajoamiseen liittyvä massan muutos sekä vastaavat ominaisuudet mahdollisilta välireaktioilta. Polttokennokatalyyteille TGA on hyödyllinen orgaanisten epäpuhtauksien

havaitsemiseen ja niiden hajoamislämpötilojen määrittämiseen. Tämän lisäksi voidaan määrittää myös itse katalyytin kestävyyttä eri kaasujen vaikutuksen alla sekä liuotinjäämien ja kosteuden määrää eri prosessien jälkeen.

5.2 Sähkökemiallinen karakterisointi

Tässä työssä tehtiin pääasiassa kolmenlaisia sähkökemiallisia mittauksia: potentiaalipyyhkäisyjä (LSV, *Linear Sweep Voltammetry*), syklisiä voltametreja (CV, *Cyclic Voltammetry*) ja vakiopotentiaalimittauksia (CPM, *Constant Potential Measurement*). Kuvassa 3 on esitetty esimerkkitapaus jännitteen muutoksesta potentiaalipyyhkäisyyn, syklisen voltametrin ja vakiopotentiaalimittauksen edetessä. Potentiaalipyyhkäisy aloitetaan halutusta jännitteestä, edetään vakio pyyhkäisy nopeudella ja lopetetaan haluttuun jännitteeseen. Syklinen voltametri on kaksisuuntainen potentiaalipyyhkäisy, jossa tehdään edestakainen potentiaalipyyhkäisy, esimerkiksi nolasta voltista yhteen ja takaisin nolaaan. Tämän lisäksi CV voidaan aloittaa eri jännitteestä ja se voidaan lopettaa eri jännitteeseen. Vesiliuoksessa valitaan usein maksimijännitteeksi se, missä hapenkehitysreaktio alkaa ja minimijännitteeksi vastaava vedynkehitykselle. [62] Joskus tehdään useita CV-mittauksia peräkkäin eli yhteen mittaukseen kuuluu useampi CV-pyyhkäisy, jotta nähdään muuttuuko systeemi mittausten edetessä vai onko se stabiili. Vakiopotentiaalimittauksessa pidetään jännite vakiona ja mitataan kennon läpi kulkenutta virtaa ajan funktiona. Näin saadaan tietoa kennon pidemmän ajan kestävydestä.



Kuva 3. Esimerkki mittausjännitteestä potentiaalipyyhkäisyyn (LSV), syklisen voltametrin (CV) ja vakiopotentiaalimittauksen (CPM) edetessä.

5.2.1 EASA

Polttokennokatalyytin yksi tärkeimmistä ominaisuuksista on sähkökemiallisesti aktiivinen pinta-ala (EASA, *Electrochemically Active Surface Area*), jonka yksikkönä platinalle käytetään $m_{Pt}^{-2} g_{Pt}^{-1}$. Aktiivisella pinta-alalla on suora yhteys partikkeleiden kokoon, sillä pienemmillä partikkeleilla on suhteessa massaan enemmän aktiivista pintaa. Aktiivinen pinta-ala voidaan määrittää esimerkiksi myrkyttämällä platinan pinta hiilimonoksidilla, tekemällä potentiaalipyyhkäisy tai CV-pyyhkäisy elektrodille, jolloin hiilimonoksidin desorptiosta aiheutunut virta voidaan integroida ja pinta-ala laskea seuraavasta [63].

$$EASA = \frac{\int Idt}{xQ_{ML}} \quad (11)$$

Tässä Q_{ML} on desorboituvan komponentin yksittäisen atomikerroksen varaustiheys $\mu C cm^{-2}$ ja x kuvaa kylläisen pinnan täyttöastetta. Tässä työssä EASA määritettiin sekä hiilimonoksidin että vedyn avulla.

5.2.2 RDE

Pyörivä levyelektrodi (RDE, *Rotating Disc Electrode*) on hydrodynaaminen mittaustekniikka, jossa katalyytti on pyöreän elektrodin pinnalla, jota pyöritetään akselinsa ympäri, jotta saadaan aikaan hallittu sekoitus. Sekoitus saa aikaan elektrolyytin liikkeen kohti elektrodia ja mitattu sähkövirta on verrannollinen pintaa vasten kohtisuorassa olevaan vuohon. Jos systeemin rajavirta I_{lim} ratkaistaan, saadaan Levichin yhtälö. [1]

$$I_{lim} = 0,62nFAC_{O_2}D_{O_2}^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}\omega^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Tässä n on siirtyneiden elektronien lukumäärä, F Faradayn vakio, A elektrodin geometrinen pinta-ala, C_{O_2} hapen konsentraatio, D_{O_2} hapen diffuusiokerroin, ν elektrolyytin kinemaattinen viskositeetti ja ω pyörimisnopeus yksikössä $rad s^{-1}$. Kokonaisvirta I koostuu rajavirran lisäksi myös kineettisestä virrasta I_{kin} , joka

kuvaa sitä virtaa, joka olisi voimassa, jos aineensiirto ei rajoittaisi virtaa ollenkaan eli jos rajavirta olisi ääretön.

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_{\text{kin}}} + \frac{1}{I_{\text{lim}}} \quad (13)$$

Kun yhdistetään yhtälöt (12) ja (13) huomataan, että kokonaisvirran käänteisluku I^{-1} on lineaarisesti riippuvainen pyörimisnopeuden käänteisluvun neliöjuuresta $\omega^{-1/2}$. Linearisoinnilla saadaan siis selville kineettinen virta ja siirtyneiden elektronien lukumäärä, kun muut vakiot tunnetaan. [1] RDE-mittaukset suoritetaan kolmielektrodikytkennällä, jossa työelektrodina toimii varsinainen näyte, vastaelektrodina platinalanka ja referenssinä usein joko itse valmistettu vetyelektrodi tai kaupallinen referenssielektrodi. Referenssielektrodi tuodaan työelektrodin ”lähelle” Luggin-kapillaarilla, joka on elektrolyytillä täytetty ohut lasiputki. Tällöin työelektrodilla tai vastaelektrodilla tapahtuvat reaktiot eivät pääse häiritsemään referenssielektrodin potentiaalia.

5.2.3 Karakterisointi polttokennossa

Katalyytin hapenpelkistysaktiivisuutta polttokennossa voidaan tutkia usealla eri mittaamenetelmällä, joista perinteisin on varsinainen polttokennotilanne, jossa anodina on polttoainetta hapettava katalyytti siten, että kennon virtaa rajaa hapenpelkistys.

Polttokennon suorituskykyä voidaan mitata polarisaatiokäyrällä tai tehokäyrällä. Polarisaatiokäyrän mittaus aloitetaan usein avoimen virtapiirin jännitteestä (OCV, *Open Circuit Voltage*) ja tehdään potentiaalipyyhkäisy haluttuun alhaiseen potentiaaliin asti. Kokeessa mitataan polttokennosta saadun virran suuruutta ja piirretään kennojännite virran funktiona. Virran suuruus esitetään usein virrantiheytenä j , joka saadaan virran I ja MEA:n geometrisen pinta-alan A_{MEA} osamääränä. Virrantiheyden yksikkönä käytetään mA cm⁻².

$$j = \frac{I}{A_{\text{MEA}}} \quad (14)$$

Kennon tuottama virta voidaan suhteuttaa katalyytin massaan tai sen aktiiviseen pinta-alaan, jolloin suureet ovat massa-aktiivisuus (MA, *Mass Activity*) ja pinta-ala-aktiivisuus (SA, *Specific Activity*) [14]. Koska katalyyttinä käytetään usein platinaa tai katalyyttistä halutaan verrata vain platinan ominaisuuksia, suhteutetaan virta usein vain platinan aktiiviseen pinta-alaan tai massaan.

$$MA = \frac{I}{m_{Pt}} \quad \text{ja} \quad SA = \frac{I}{EASA} \quad (15)$$

Massa-aktiivisuus MA on itse asiassa pinta-ala-aktiivisuuden SA ja sähkökemiallisesti aktiivisen pinta-alan tulo [36].

$$MA \text{ (A} \cdot \text{g}_{Pt}^{-1}) = SA \text{ (A} \cdot \text{m}_{Pt}^{-2}) \cdot EASA \text{ (m}_{Pt}^2 \cdot \text{g}_{Pt}^{-1})} \quad (16)$$

Tehokäyrässä pystyakselilla on jännitteen sijaan teho P tai tehotiheys p . Koska teho on jännitteen E ja virran I tulo, erottuvat tehokäyrissä pienet muutokset polarisaatiokäyrää selkeämmin. Tehon yksikkönä voidaan käyttää mW ja tehotiheyden mW cm⁻² tai W g_{Pt}⁻¹.

$$P = I \cdot E \quad \text{ja} \quad p = j \cdot E \quad (17)$$

Kennon kestävyyttä voidaan mitata esimerkiksi vakio potentiaali- tai vakiovirtamittauksilla ja syklaamalla. Vakio potentiaalimittauksessa kenno pidetään halutussa jännitteessä halutun ajan verran (useita tunteja tai päiviä) ja mitataan virtaa ajan funktiona. Vakiovirtamittauksessa tilanne on päinvastainen, joten mitattava suure on kennon jännite. Syklauksessa tehdään nopeita syklisiä voltammetreja halutulla potentiaalivälillä satoja tai tuhansia kertoja. Sykliä jälkeen kennoa tutkitaan esimerkiksi mittaamalla polarisaatiokäyrä, jota verrataan aiempiin käyriin. Näin saadaan tietoa kennon pidemmän ajan kestävyydestä.

Näiden lisäksi kennolle voidaan tehdä impedanssimittaus, jossa sähkökemiallista systeemiä häiritään periodisella signaalilla ja mitataan sen aiheuttama vaste. Menetelmä perustuu siihen, että sähkökemiallinen systeemi voidaan esittää erilaisten komponenttien kuten vastusten, kondensaattorien ja käämien avulla.

Jos mitattu data onnistutaan mallittamaan jollakin sähköpiirillä, saadaan selville esimerkiksi systeemin vastusten suuruudet tai kapasitiiviset ominaisuudet. [1] Tämän työn impedanssispektrit mallitettiin Randlesin piirillä, jonka kondensaattori on korvattu vakiovaihe-elementillä (CPE, *Constant Phase Element*). Tämä siksi, että spektrit eivät ole täydellisiä puoliympyröitä, vaan hieman litistyneitä reaaliakselin suhteen. CPE:n impedanssi Z_{CPE} on. [1, 64]

$$Z_{CPE}(\omega) = q^{-1}(i\omega)^{-\alpha} \quad (18)$$

Jossa q kuvaa riippuen α arvosta eri komponenttien ominaisuuksia. Jos $\alpha = 1$, kuvaa CPE kondensaattoria ja tällöin termillä q on kapasitanssin dimensio. Tässä työssä α on lähinnä hieman alle 1. Ero voidaan selittää elektrodin pinnan epätasaisuudella tai sillä, että virta ei ole vakio elektrodin pinnan funktiona. Toisin sanottuna, virtaa kulkee tietyistä paikoista enemmän, koska katalyytti on usein jakaantunut elektrodin pinnalle hieman epätasaisesti. [64] CPE-piirin impedanssiksi saadaan.

$$Z(\omega) = R_{el} + \frac{1}{q(i\omega)^\alpha + \frac{1}{R_{ct}}} \quad (19)$$

Jossa R_{el} kuvaa elektrolyytin (polttokennoille lähinnä membraanin) resistanssia ja R_{ct} varauksensiirtovastusta.

6 Tutkimusmenetelmät

Kaikki tässä työssä käytetyt kemikaalit olivat kaupallisia ja puhtaudeltaan vähintään reagenssiluokkaa, paitsi kobolttiliuokset ja kobolttisuolat, jotka saatiin Freeport Cobaltilta sekä pesuun käytetty etanoli. Tässä työssä käytetty vesi oli erittäin puhdasta Milli-Q -vettä.

6.1 Katalyytin syntetisointi

Puhdasta platinakatalyyttiä ja platina-kobolttiseosmetallikatalyyttiä syntetisoitiin kahdella eri tavalla. Molemmissa menetelmissä katalyyttimetalli impregnoitiin hiilikantajan päälle.

6.1.1 Mikroemulsiomenetelmä

Tässä työssä käytetty mikroemulsiomenetelmä perustuu Coutanceau *et al.* [51] käyttämään menetelmään. Synteesi aloitettiin sekoittamalla *n*-heptaania ja surfaktanttia Brij[®]30 (Fisher scientific) massasuhteella 5:1. Tähän lisättiin 0,1 M H₂PtCl₆-vesiliuosta ja tarvittaessa 0,1 M CoCl₂- tai CoSO₄-vesiliuosta siten, että veden osuus oli lopulta 3 *m*- %. Tätä sekoitettiin magneettisekoittajalla vähintään 5 min, jotta surfaktantti muodosti vedestä pieniä misellejä. Tähän lisättiin metallien yhteismäärään verrattuna 15-kertainen ainemäärä natriumborohydridiä NaBH₄, joka pelkisti metallin miselleissä muodostaen nanopartikkeleita. Sekoitusta jatkettiin 10 min tai kunnes vetykaasukuplien muodostus loppui. Nanopartikkeleiden joukkoon lisättiin hiilikantaja (Vulcan XC72R), jota oli kuivattu yön yli vakuumiuunissa 100 °C:ssa. Hiiltä lisättiin siten, että katalyytin metallipitoisuus oli 20 *m*- %. Katalyyttiä sekoitettiin vielä vähintään kolmesti vuorotellen magneettisekoittajalla ja ultraäänihauteessa siten, että se oli yhtäjaksoisesti korkeintaan 10 min ultraäänessä ja vähintään 10 min magneettisekoituksessa. Sitä pestiin vielä useaan kertaan asetonilla, metanolilla ja vedellä, jonka jälkeen se imusuodatettiin ja kuivattiin yön yli 70 °C:ssa. Kuivatusta katalyytistä poistettiin lopuksi surfaktantti 250 °C:ssa uunissa 2,5 h ajan ilma-atmosfäärissä.

6.1.2 Sähkösaostus nestekidefaasin avulla

Nestekideliuokset valmistettiin sekoittamalla Brij® C10 (Aldrich) surfaktanttia, metallisuolaa ja vettä lasiastiassa lasisauvalla taulukon 1 massasuhteiden mukaisesti. Liuos siirrettiin 30 min 40 °C:een uuniin, sekoitettiin uudelleen ja annettiin sen stabiloitua vähintään 24 h ennen saostusta. Käytetty platinasuola (H₂PtCl₆, Aldrich) ja CoCl₂ olivat kidevedettämiä. Myös kidevedellistä BaPt(CN)₄:a (Aldrich) ja CoSO₄:a kokeiltiin, mutta niistä ei onnistuttu valmistamaan nestekideliuosta, josta metallia olisi saostunut merkittävästi.

Taulukko 1. Nestekideliuosten komponenttien massaosuudet.

<i>m</i> - %	Pt	Co	PtCo
Brij® C10	45	56	53
H ₂ O	26	32	29
H ₂ PtCl ₆	29		9
CoCl ₂		12	9

Hiilikankaasta, jonka toisella puolella on ohut huokoinen hiilikerros (GDL-CT, FuelCellsEtc) leikattiin 3 cm · 3 cm neliönmuotoisia paloja, jotka esikäsiteltiin upottamalla ne 30 min 0,5 M H₂SO₄ liuokseen. Paloja kuivattiin 80 °C:ssa vakuumiunissa 2 h aina ennen saostusta. Sähkösaostus suoritettiin kolmi-elektrodikonfiguraatiolla käyttäen AUTOLAB:n PGSTAT100-potentiostaattia ja AUTOLAB:n GPES-ohjelmaa. Saostuksen mittaussysteemi on esitetty kuvassa 4. Nestekideliuoksesta levitettiin tasainen kerros 2,3 cm · 2,3 cm neliönmuotoiselle alueelle, joka ympäröitiin palalla polytetrafluorieteeniä (PTFE). Liuoksen päälle asetettiin vastaelektrodiksi platinaverkko ja systeemiä puristettiin kevyesti kasaan lasilevyjen avulla. Yhteen reunaan asetettiin Dri-Ref (World Precision Instruments, Inc.) referenssielektrodi. Hiilikangas toimi työelektrodina.

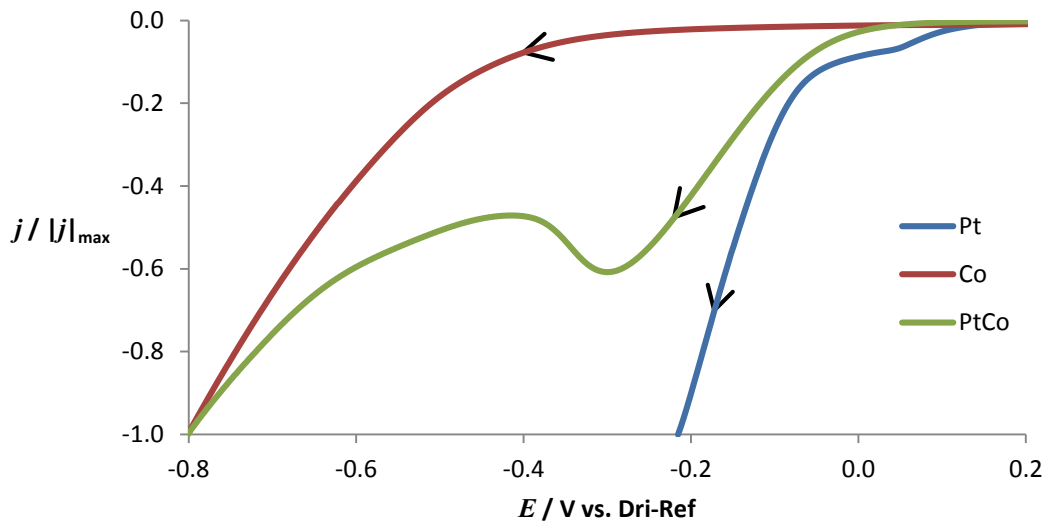


Kuva 4. Nestekidesaostuksen konfiguraatio.

Ennen varsinaista saostusta kennolle tehtiin $0,05 \text{ V s}^{-1}$ potentiaalipyyhkäisy OCV:sta pelkän platinan tapauksessa $-0,4 \text{ V}$ ja kobolttia sisältävän liuoksen tapauksessa $-0,8 \text{ V}$. Kuvaan 5 on piirretty esimerkkitapaukset platinalle, koboltille ja näiden seokselle. Tämän perusteella valittiin sopiva potentiaali saostukselle, joka suoritettiin vakipotentialimittauksella. Pelkälle platinalle tämä oli noin $-0,2 \text{ V}$ ja pelkälle koboltille noin $-0,7 \text{ V}$. Yhtaikaisen saostuksen pystyy suorittamaan kaikilla jännitteillä näiden välillä, mutta jotta molempia metalleja saostuisi huomattavia määriä, on jännitteen oltava lähellä sitä, jossa kobolttia alkaa saostumaan. Kuvassa 5 tämä on noin $-0,4 \text{ V}$. Saostuksen jälkeen ylimääräinen nestekideliuos liuotettiin yön yli etanolissa.

Koboltti-ionin oletetaan liikkuvan systeemissä nopeammin kuin platinaionin. Valitsemalla jännitteen, jossa kobolttin pelkistys ei ole kineettisesti rajoitettu, on saostuksen lopputuloksena se, että saostuneen platinan suhteellinen määrä on hyvin pieni. Konsentraatioiden suhde vaikuttaa myös lopputulokseen, mutta suuremman eron saa aikaan vaihtelemalla pelkistyspotentiaalia. Tässä työssä käytetyillä parametreilla 50 mV muutos potentiaalissa aiheutti noin 10 prosenttiyksikön muutoksen metallien massasuhteissa. Koska platina värjää

liuoksen keltaiseksi ja koboltti siniseksi, on näiden yhdistelmä ruskean, oranssin ja vihreän välillä. Liuoksen väri myös muuttuu pelkistyksen edetessä, jos metalleja pelkistää eri suhteella kuin niitä liuoksessa alun perin on. Tavallisesti värimuutos tapahtui oranssista vihreäksi.



Kuva 5. Potentiaalipyöhkäisyt, joissa pelkistyy platinaa, kobolttia tai platinaa ja kobolttia.

6.2 Rakenteen karakterisointi

6.2.1 TEM

Tässä työssä nanopartikkelikatalyyttejä tutkittiin TEM:n avulla. TEM-näyte valmistettiin liuottamalla pieni määrä katalyyttiä 5 ml vesi-etanoli seokseen ja sekoittamalla sitä sekä käsin että ultraäänihäuteen avulla. Liuoksen ollessa sopivan homogeenista siitä pudotettiin muutama pisara C/Cu TEM-gridin (Agar Scientific) päälle ja jätettiin se yön yli peitteen alle kuivumaan. TEM-grid asetettiin näytteenpidikkeelle, kiinnitettiin siihen jousen avulla ja analysoitiin Tecnai G²-mikroskoopilla käyttäen 120 kV jännitettä. TEM-kuvien avulla varmistettiin nanopartikkeleiden koko ja saatiin kuvaa siitä miten tasaisesti nanopartikkeleita oli hiilen pinnalla.

6.2.2 SEM

Hiilikankaan päälle sähkösaostettua platinaa ja kobolttia kuvattiin JEOL JSM7500F-mikroskoopilla. Hiilikangasnäytteestä leikattiin sopivan pieni pala (~2 mm · 2 mm), joka liimattiin SEM-näytteenpidikkeelle (Ted Pella, Inc.) kaksipuoleisella kupariteipillä.

6.2.3 XRD

Näytteiden partikkelikoko ja hilavakio määritettiin Pan Analytical X'Pert Pro MPD Alpha-1 röntgendiffraktometrillä käyttäen säteilylähteenä kuparin $K_{\alpha,1}$ -säteilyä, jonka aallonpituus on 0,15406 nm. Mikroemulsiomenetelmällä valmistetut näytteet jauhettiin morttelilla hienoksi ja siitä tehtiin näytteenpidikkeelle tasainen pinta. Katalyyttiä mitattiin 2θ kulmavälillä 10° ja 130° askelvälillä $0,026^\circ$ mitaten jokaista askelta 120 sekunnin ajan. Mittaus kesti noin puoli tuntia. PHD-alueeksi (*Pulse Height Discrimination*) valittiin 35–100 %, koska koboltin fluoresenssi häiritsee mittausta. Näytettä, joka sisälsi eniten kobolttia (PtCo_3) mitattiin yön yli (askelväli $0,013^\circ$, mittausaika 1850 s) käyttäen PHD-aluetta 44–100 %. Lisäksi tehtiin kobolttinanopartikkelierä, jolle tehtiin vain XRD-mittaus, jotta heijastusten tunnistaminen olisi helpompaa. Tämä näyte mitattiin samalla ohjelmalla kuin PtCo_3 .

Nanopartikkeleiden halkaisijan määrittämiseen käytettiin neljää eri platinan heijastusta: Pt(111), Pt(200), Pt(220) ja Pt(311). Heijastukselle tehtiin tilastollinen analyysi, jonka avulla sille mallinnettiin normaalijakauma, josta saatiin yhtälöön (20) tarvittavat parametrit. Hilavakio saatiin, kun puolitettiin heijastuksen Pt(200) kidetasojen välinen etäisyys.

6.2.4 XRF

XRF:llä määritettiin jokaiselle mikroemulsion eri platina-koboltti-suhteelle yhdestä erästä metallisuhde. Lisäksi sähkösaostuksesta mallitettiin liuospitoisuuden ja pelkistyspotentiaalın vaikutusta saostetun materiaalin pitoisuuteen. Hiilikangasnäytteet asetettiin kahden polyesterikalvon (Somar Laboratories Inc.) väliin näytteenpidikkeelle, mikroemulsionäytettä kaadettiin noin 50 mg muovi-astiaan, joka tiivistettiin kahdella muovirenkaalla ja polyesterikalvolla sekä asetettiin

näytteenpidikkeeseen. Näytteet mitattiin PANalytical AXios mAX röntgenfluoresenssispektrometrillä käyttäen röntgenlähteenä rodium-röntgenputkea. Näytteille tehtiin täysi, lähes kaikki alkuaineet sisältävä määritys, josta platina ja koboltti mitattiin LiF (220)-kiteellä. Platinan tapauksessa mittauksen kulmaväli oli 26,6-42°, mittaussnopeus 0,2° s⁻¹, jännite 60 kV, virta 50 mA ja detektorina tuikeilmaisoin. Koboltin tapauksessa mittauksen kulmaväli oli 61-126°, mittaussnopeus 0,25° s⁻¹, jännite 50 kV, virta 60 mA ja detektorina sekä tuike- että virtausilmaisoin.

6.2.5 TGA

Tässä työssä TGA:ta käytettiin surfaktantin haihtumiseen sopivan lämpötilaohjelman määrittämiseen. Ensimmäisestä platinaerästä punnittiin noin 15 mg näytettä alumiinioksidipokkaaseen, joka asetettiin PerkinElmer Pyris 1-termovaakaan ja lämmitettiin 100 °C h⁻¹ lämpötilasta 30 °C lämpötilaan 250 °C työssä. Näytettä pidettiin 250 °C:ssa kunnes sen massassa ei havaittu enää merkittäviä muutoksia.

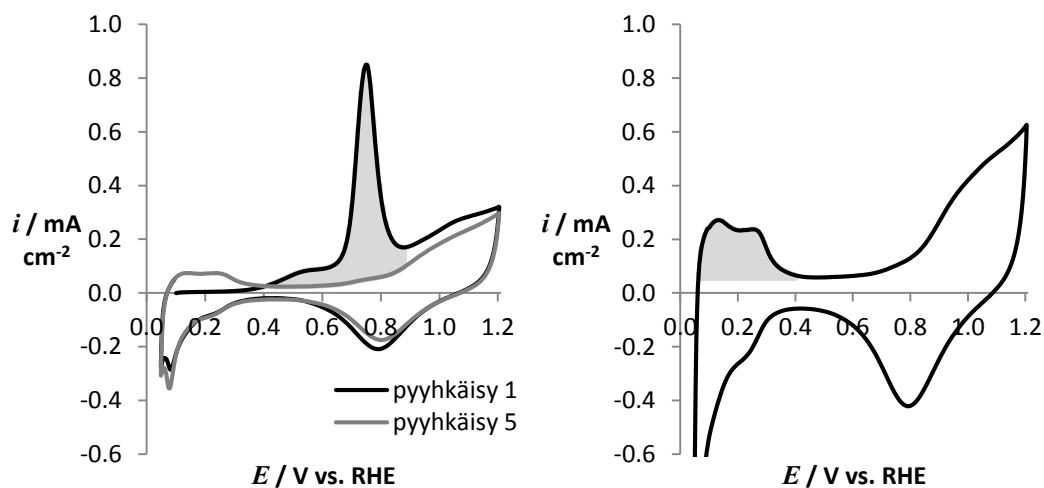
6.3 Sähkökemiallinen karakterisointi

RDE-mittaukset ja polttokennomittaukset tehtiin AUTOLAB:n PGSTAT100-potentiostaattilla käyttäen AUTOLAB:n GPES-ohjelmaa. Impedanssimittaukset tehtiin AUTOLAB:n FRA-ohjelmalla. Syntetisoitujen katalyyttien tuloksia verrattiin kaupalliseen Pt/C katalyyttiin (ref), jossa oli 20 m- % platinaa (Alfa Aesar).

6.3.1 RDE

RDE-mittausta varten valmistettiin RDE-muste sekoittamalla noin 5 mg katalyyttiä 200 µl veden ja etanolin (1:1) seosta. Tähän lisättiin vielä 20 µl Nafion® - ionomeeriä (5 m- %, Aldrich), jotta katalyytti pysyisi kiinni elektrodissa ja jotta systeemi olisi lähempänä polttokennotilannetta. Tätä sekoitettiin vähintään 15 minuuttia magneettisekoittajalla, korkeintaan 15 minuuttia ultraäänellä ja taas vähintään 15 minuuttia magneettisekoittajalla. Näytettä sekoitettiin vielä ultraäänellä juuri ennen kuin sitä tiputettiin 4 µl alumiinioksidilla puhdistetun lasihiilielektrodin päälle. Liuottimien annettiin haihtua yön yli ilmassa kuvun alla.

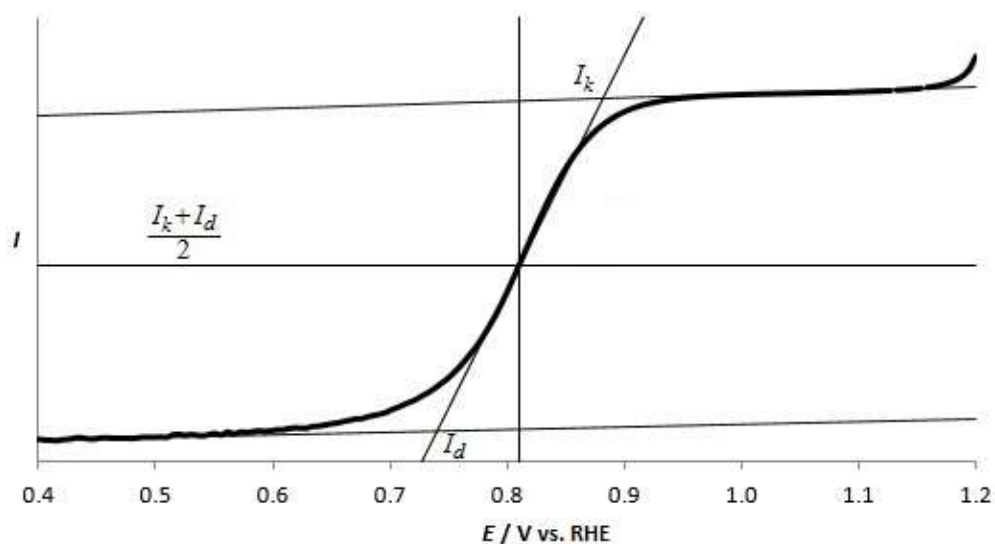
Kaikki RDE-mittauksessa käytetyt lasitavarat pestiin permanganaatilla, vedellä, vetyperoksidilla, vedellä ja lopuksi kiehuvalle vedelle. Platinalangot puhdistettiin hehkuttamalla niitä bunsen-liekissä. Mittaukset suoritettiin 25 °C:n lämpötilassa ja elektrolyytinä käytettiin 0,5 M H₂SO₄ liuosta. Referenssielektrodina käytettiin itse valmistettua reversiibelivetyelektrodia (RHE, *Reversible Hydrogen Electrode*) ja vastaelektrodina platinaelektrodia. Elektrodin pinta puhdistettiin hiilimonoksidilla siten, että elektrolyyttiin kuplitettiin hiilimonoksidia ja tehtiin 25 CV-pyyhkäisyä jännitevälillä 0,05 ja 0,35 V, jolloin pinta kyllästyi hiilimonoksidilla. Tämän jälkeen systeemiä kuplitettiin 15 minuutin ajan tyypellä ja tehtiin viisi CV-pyyhkäisyä jännitevälillä 0,1 ja 1,2 V. Tämän ensimmäisestä ja toisesta pyyhkäisystä integroitiin hiilimonoksidin hapettumisen aiheuttama pinta-ala vertaamalla niitä viidenteen mittaukseen. Kuvassa 6 on piirretty ensimmäinen ja viides pyyhkäisy ja värjätty harmaalla alue, joka integroitiin EASA:n määrittämiseksi. Näiden mittausten jälkeen tehtiin tyypikuplituksessa kolme CV-pyyhkäisyä, joista keskimmaisesta laskettiin vedyn avulla EASA. Vedyn desorptioalue on esitetty myös kuvassa 6.



Kuva 6. Vasemmalla hiilimonoksidin hapettumista kuvaavat pyyhkäisyt 1 ja 5 sekä oikealla vedyn desorptioalue. Harmaalla värjätty alueet on integroitu ja niistä on laskettu katalyytin EASA:t.

Lopuksi systeemiä kuplitettiin 15 minuuttia hapella ja tehtiin potentiaalipyyhkäisy potentiaalista 1,2 V potentiaaliin 0,2 V sekoitusnopeuksilla 0, 360, 610, 1200, 1800, 2400, 3000 ja 0 rpm. Aina kun kennoa ei mitattu, se pidettiin 0,1 V potentiaalissa.

EASA laskettiin yhtälön (11) avulla. Hiilimonoksidille käytettiin $x = 0,7$ ja varausastetta $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ sekä vedylle $x = 1$ ja varausastetta $200 \mu\text{C cm}^{-2}$ [65]. Eri sekoitusnopeuksilla mitatut virrat linearisoitiin yhtälöiden (12) ja (13) mukaisesti sekä ratkaistiin reaktiossa siirtyneiden elektronien lukumäärä n . Hapen konsentraatiolle käytettiin arvoa $1,13 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ja diffuusiokertoimelle arvoa $1,8 \cdot 10^{-5}$ [66]. Elektrolyytin kinemaattisena viskositeettina käytettiin arvoa $0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [67]. Lisäksi laskettiin katalyytin MA ja SA. Näitä suureita vertailtiin puoliaaltopotentiaalissa, jossa reaktio on osittain kineettisesti ja osittain kuljetuksellisesti rajoitettu. Puoliaaltopotentiaali määritellään tässä RDE:n potentiaalipyyhkäisyssä siksi potentiaaliksi, jolla virta on puolessa välissä niistä virroista, joissa reaktio on täysin kineettisesti I_k ja kuljetuksellisesti I_d rajoitettu. Kuvasta 7 nähdään, että hapenpelkistykseksi tässä systeemissä puoliaaltopotentiaali on platinan pinnalla noin 0,81 V.



Kuva 7. Puoliaaltopotentiaali platinan pinnalla RDE-systeemissä.

6.3.2 Polttokennokokeet

Katalyyttimuste valmistettiin sekoittamalla katalyytti veteen, isopropanoliin ja Nafionin ionomeeriliuokseen taulukon 2 pitoisuuksien mukaisesti. Mustetta sekoitettiin ensin vähintään 20 minuuttia magneettisekoittajalla, korkeintaan 15 minuuttia ultraäänellä ja lopuksi vähintään 30 minuuttia magneettisekoittajalla. Muste maalattiin membraanin pintaan kynäruiskulla (Badger NO 100G) typpikaasun avulla. Membraanit (Nafion 115, Aldrich) oli esikäsitelty sekoittamalla niitä kiehuvaan 5 m-% vetyperoksidissa, vedessä, 0,5 M rikkihapossa ja vielä kolmesti vedessä. Katalyyttikerroksia kuivattiin 80 °C:ssa vakuuunissa 2 h, jonka jälkeen MEA:a kuumapuristettiin 5 t voimalla 130 °C 2 min. Anodina käytettiin PtRu/C-katalyyttiä, jossa oli platinaa 40 m-% ja ruteniumia 20 m-% (Alfa Aesar) ja katodina tutkittavaa katalyyttiä. Anodille pyrittiin maalaamaan platinaa 2 mg cm⁻² ja katodille 1 mg cm⁻². Sähkösaostetun katalyytin tapauksessa anodi valmistettiin ensin normaalisti ja sitten sen päälle kuumapuristettiin sähkösaostettu katalyytti 1 t voimalla 130 °C 2 min ajan.

Taulukko 2. Katalyyttimusteiden pitoisuudet.

Komponentti	Pt	PtRu	PtCo
Katalyytti / m-%	70	78	60
Nafion ionomeeri / m-%	30	22	40
Vesi / ml g ⁻¹ _{kuiva-ainetta}	3,1	4,1	4,1
Isopropanoli / ml g ⁻¹ _{kuiva-ainetta}	12,6	16,4	16,4

Polttokenno koottiin sijoittamalla virtauskanavien kohdalle kaasudiffuusioerrokset, joiden väliin asetettiin edellä kuvatulla menetelmällä valmistettu MEA. Kaasudiffuusioerroksina käytettiin PTFE-käsiteltyjä hiilikankaita (Ludlow Coated Products Inc.), joista anodipuolella oli 40 % märkäläpäisevyys (*wet proofing*) ja katodipuolella 60 %. Sähkösaostetun katalyytin tapauksessa katodipuolelle ei tarvittu erillistä kaasudiffuusioerrosta, koska katalyytti oli valmistettu sellaisen päälle. Päätylevyt eristettiin toisistaan PTFE-paloilla ja kenno puristettiin yhteen 10 Nm voimalla. Kennoon syötettiin aluksi anodille vetyä ja katodille happea 20 cm³ min⁻¹ ja annettiin sen stabiloitua yön yli 30 °C:ssa.

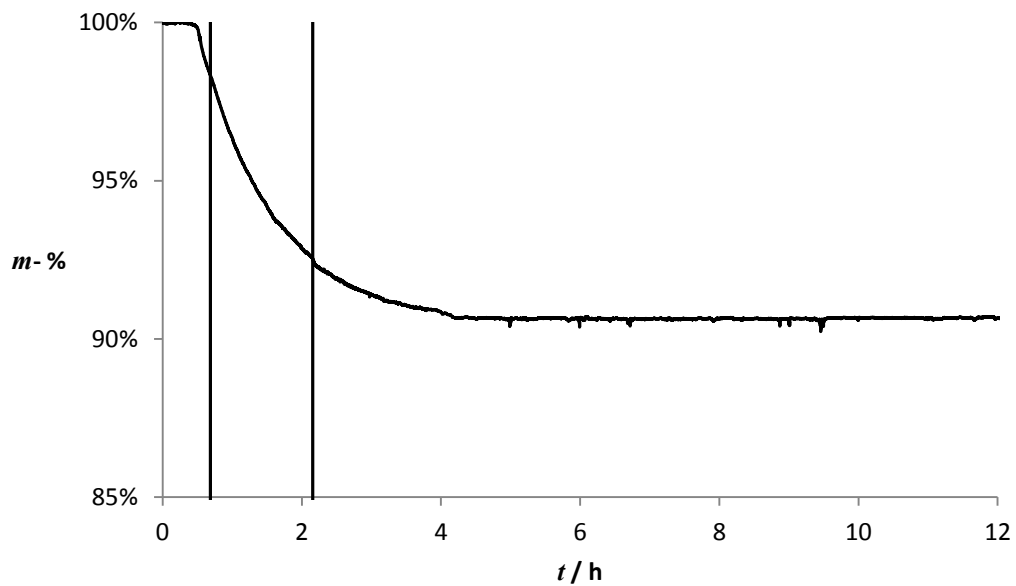
Kennolla mitattiin CV (syöttönä anodi/katodi) H_2/N_2 , impedanssikoe H_2/O_2 , ja polarisaatiokäyrät sekä H_2/O_2 että $MeOH/O_2$ ennen potentiaalisyklausta ja sen jälkeen. CV mitattiin potentiaalivälillä 0,05 ja 1,2 V nopeudella 50 mV s^{-1} . Impedanssia mitattiin 0,5 V jännitteellä taajuusvälillä 0,1 Hz ja 100 kHz jänniteherätteellä 5 mV. Polarisaatiokäyrät tehtiin OCV:sta 0,05 V nopeudella $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Potentiaalisyklauksessa tehtiin 3000 CV-pyyhkäisyä potentiaalivälillä 0,3 V ja 0,7 V nopeudella 50 mV s^{-1} $MeOH/O_2$. Näiden lisäksi kennolle tehtiin kaksi perättäistä tunnin kestänyttä vakio potentiaalimittausta $MeOH/O_2$ 0,3 V jännitteellä. CV mitattiin $30 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa, kun muut mittaukset suoritettiin $70 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Lyhyissä mittauksissa kaasujen virtaukset olivat $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ja metanolin virtaus noin $2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, kun taas syklauksessa hapen virtausnopeus $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ja metanolin noin $0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Käytetyn metanolin konsentraatio oli 1 mol dm^{-3} . CV mitattiin kuivilla kaasuilla, koska liika kosteus haittasi mittausta. Muissa mittauksissa kaasut kostutettiin vedellä.

Lyhyemmän mittaussarjan lisäksi tehtiin viikon kestävä mittaussarja, jossa kennoa syklattiin neljän päivän ajan potentiaalivälillä 0,3 V ja 0,7 V nopeudella 50 mV s^{-1} mitaten polarisaatiokäyrä päivittäin $MeOH/O_2$. Yhden päivän aikana suoritettiin noin 5000 pyyhkäisyä. Tämän jälkeen tehtiin 65 h kestänyt vakio potentiaalimittaus ja lopuksi mitattiin vielä CV, impedanssikoe ja polarisaatiokäyrät kuten lyhyessä mittaussarjassa. Mittaussarjojen välissä MEA:t säilöttiin ilmassa suodatinpaperin välissä.

7 Tulokset

7.1 TGA

Platina nanopartikkeleille mitattu termogrammi on esitetty kuvassa 8. Tämän perusteella todettiin, että 2,5 h 250 °C lämpötilassa on riittävä surfaktantin poistamiseksi.



Kuva 8. Mikroemulsiomenetelmällä valmistettujen platinan nanopartikkeleiden termogrammi. Pystyviivat esittävät aikoja, joissa lämpötila oli ensin 100 °C ja sitten 250 °C.

7.2 XRF

Taulukossa 3 on esitetty mikroemulsiomenetelmällä valmistettujen nanopartikkeleiden platinan massa- ja ainemääräosuudet määritettynä XRF:llä. Tämän perusteella pääteltiin, että oletus siitä, että natriumborohydridi pelkistää kaiken metallin pitää paikkansa riittävällä tarkkuudella. Näin ollen laskuissa ja kuvissa käytetään platinan pitoisuuksina tavoitteellisia mooliosuuksia.

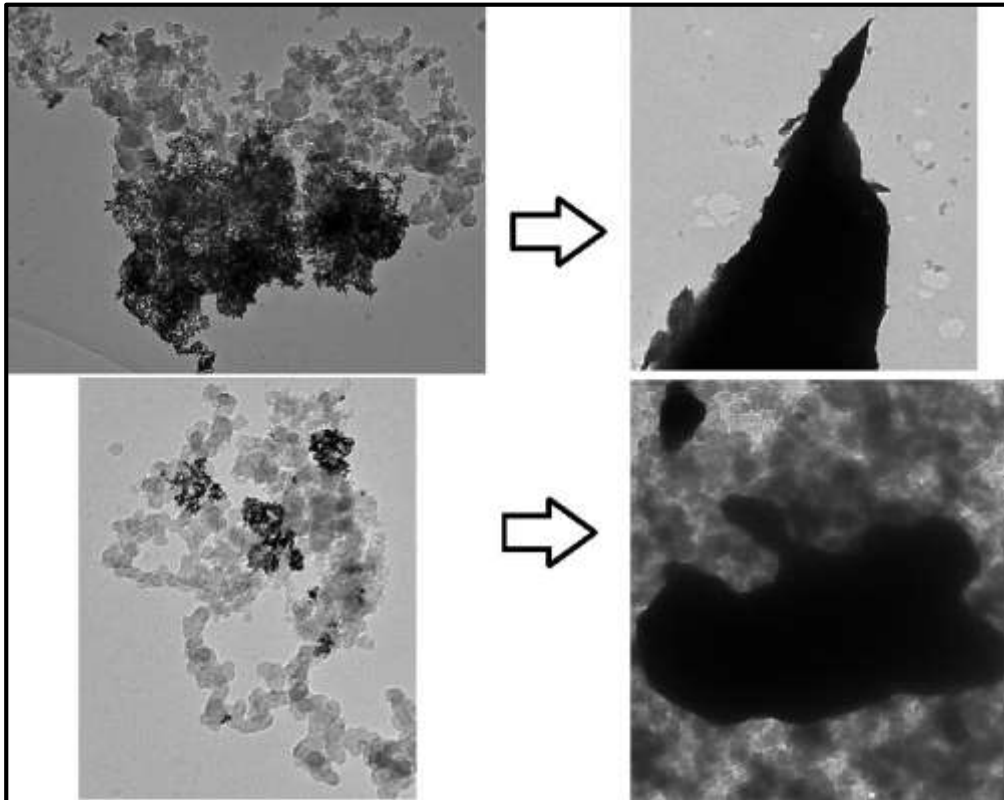
Taulukko 3. XRF:llä analysoitu platinan suhteellinen määrä nanopartikkeleissa.

Katalyytti	x_{Pt}	n_{Pt}
Pt	1,000	1,000
Pt ₃ Co	0,904	0,740
PtCo	0,727	0,445
PtCo ₃	0,510	0,239

7.3 TEM

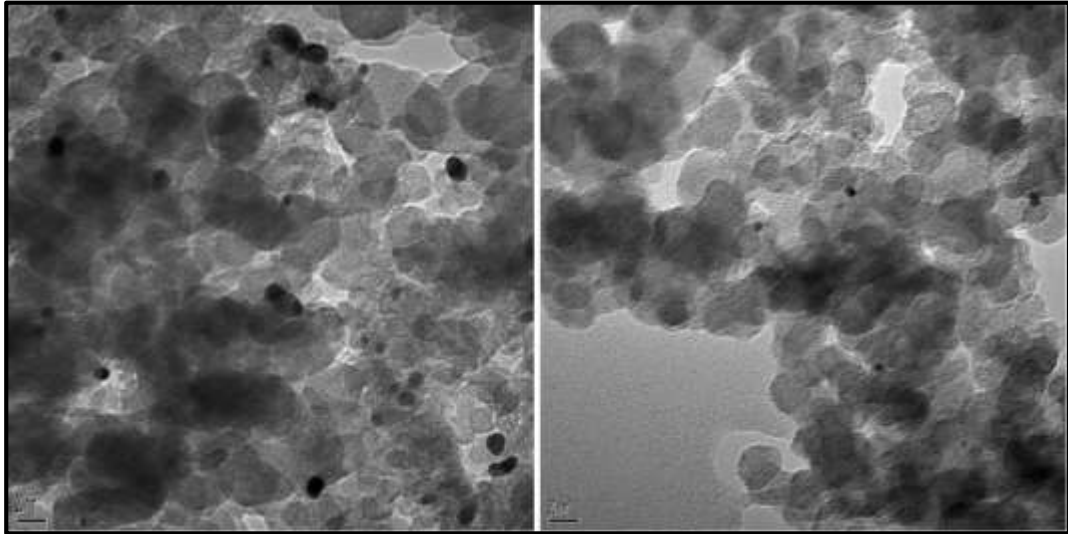
TEM:lla tehtiin kaksi oleellista havaintoa partikkeleista. Ensinnäkään partikkelit eivät olleet tasaisesti jakaantuneet hiilen pinnalle ja toiseksi seosmetalli-katalyyttien partikkelikoko oli puhdasta platinaa selvästi pienempi. Partikkeleiden dispersiota yritettiin parantaa synteessin sekoitusta muuntelemalla ja hiilen esikäsitteilyllä, mutta suuria muutoksia ei pystytty luomaan.

Koska partikkelit eivät jakaantuneet tasaisesti hiilen pinnalle, lämpökäsittelyn tuloksena partikkeleita tiheästi sisältäneet alueet sulautuivat yhteen. Ilmiötä on havainnollistettu kuvassa 9. Pt- ja Pt₃Co-katalyyttejä käsiteltiin 400, 600 tai 900 °C:ssa 2 h ajan H₂/Ar (5:95) kaasukehässä lämmitysnopeudella 100 °C h⁻¹, mutta lopputuloksena oli aina heikosti aktiivinen katalyytti. Tämä huomattiin siitä, että RDE:n CV-mittauksessa ei näkynyt juurikaan aktiivisuutta hapenpelkistykselle ja kapasitiiviset virrat olivat olemattomat. CV näytti lähes pelkältä potentiaali-ikkunalta, ikään kuin näytteessä ei olisi katalyyttimetallia lainkaan.



Kuva 9. Lämpökäsittelyn vaikutus huonosti dispergoituille $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$ nanopartikkeleille. Vasemmalla ennen lämpökäsittelyä ja oikealla sen jälkeen.

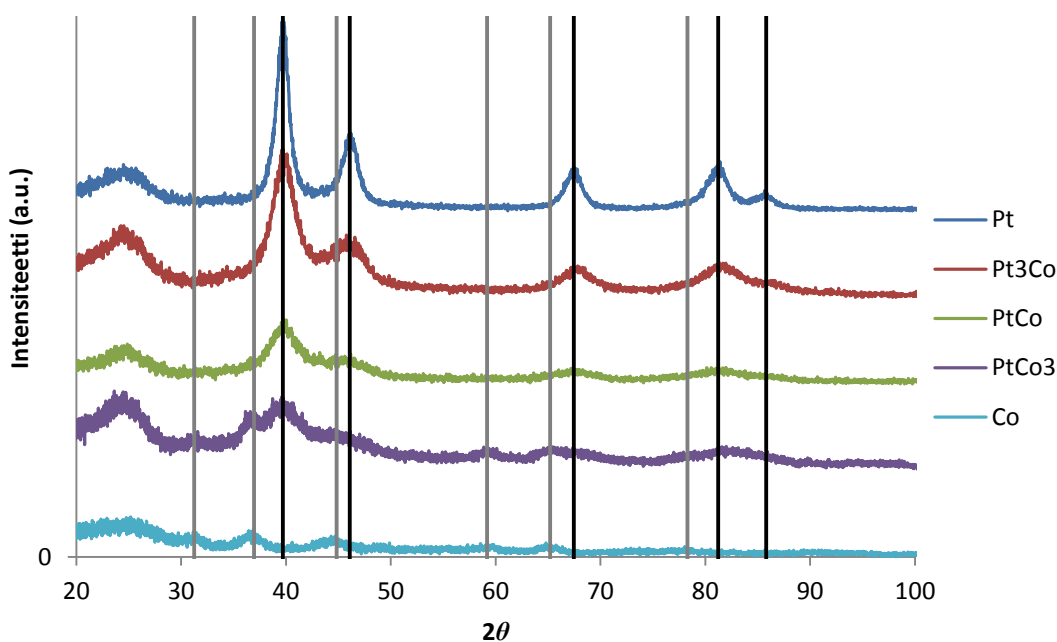
Vaikka katalyytin aktiivisuus menetettiin lämpökäsittelyllä, voitiin TEM:llä tutkia lämpökäsittelyn vaikutusta partikkeleihin niillä alueilla, joissa partikkeleita ei ollut liian tiheästi. Kuvassa 10 on lämpökäsitelty Pt- ja Pt_3Co -katalyytti näiltä alueilta. Ennen lämpökäsittelyä Pt_3Co -katalyytissä on paljon pieniä, 1-2 nm kokoisia partikkeleita ja lisäksi suurempia 4-5 nm kokoisia. Lämpökäsittelyn jälkeen näytteestä löytyy yhä pieniä partikkeleita, mutta vähemmän ja suuremmat partikkelit ovat hieman kasvaneet. Puhtaan platinan tapauksessa lämpökäsittelyn jälkeen pieniä partikkeleita ei ollut juuri ollenkaan ja suuremmatkin olivat kasvaneet 5-20 nm kokoisiksi. Toisaalta tämä johtui varmasti osittain siitä, että puhtaan platinan partikkelit olivat jo aluksi seosmetallikatalyyttejä suurempia.



Kuva 10. Lämpökäsitellyt nanopartikkelit alueelta, jossa partikkeleita ei ollut liian tiheästi. Vasemmalla Pt/C ja oikealla Pt₃Co/C. Lämpökäsittely tehtiin 400 °C:ssa tunnin ajan H₂/Ar (5:95) kaasukehässä.

7.4 XRD

Mikroemulsiomenetelmällä valmistettujen katalyyttien diffraktogrammit on esitetty kuvassa 11. Kuvasta nähdään selvästi, että platinan määrän vähetessä etenkin sen heikkomat heijastukset tulevat vaikeiksi havaita. Heijastusten muodon leviäminen tarkoittaa sitä, että partikkelikoko pienenee. Tämän lisäksi koboltin määrän lisääntyessä spektristä voidaan havaita CoO·Co₂O₃:n heijastuksia. On myös mahdollista, että näytteessä on metallista kobolttia ja CoO:ta, mutta niiden heijastukset ovat niin heikkoja, että ne peittyvät muihin heijastuksiin tai pohjaviivaan. Noin 25° löytyy hiilen heijastus, joka näkyy kaikissa näytteissä.



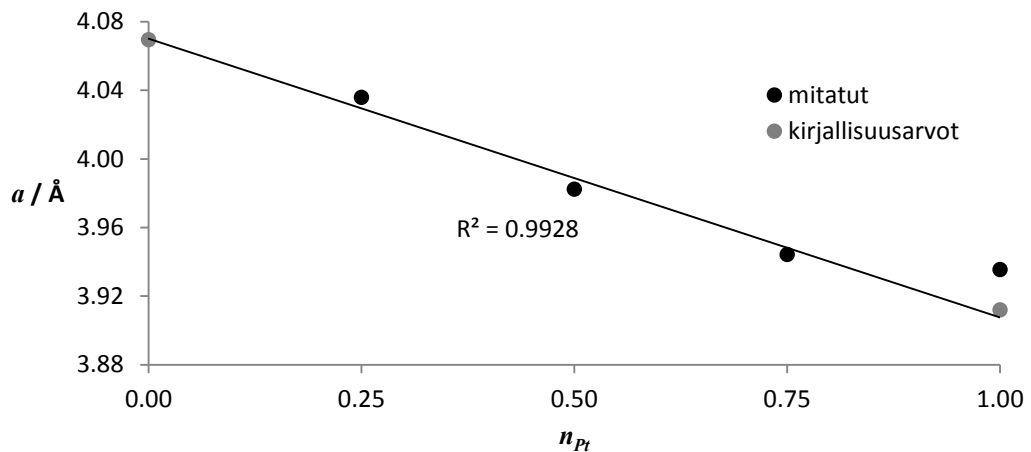
Kuva 11. Mikroemulsiomenetelmällä valmistettujen katalyyttien diffraktogrammit. Mustat pystyviivat esittävät platinan heijastuksia järjestyksessä vasemmalta oikealle (111), (200), (220), (311) ja (222). Harmaat pystyviivat esittävät kobolttioksidin ($\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$) heijastuksia järjestyksessä vasemmalta oikealle (220), (311), (400), (511), (440) ja (622) [68].

Taulukosta 4 nähdään, että koboltin suhteellisella määrällä on suuri vaikutus syntyneiden kiteiden keskimääräiseen kokoon. Tämä voidaan tulkita siten, että joko partikkelit ovat huomattavasti pienempiä tai siten että syntyneissä partikkeleissa on useita kiteitä. Todennäköisesti tämä on molempien näiden summa, sillä kobolttierän partikkeleiden halkaisijaksi saatiin XRD:llä 3,7 nm.

Kuvaan 12 on piirretty hilavakio platinan mooliosuuden funktiona. Hilavakion muuttuminen lineaarisesti voidaan tulkita siten, että metallien sekoittumisaste partikkeleissa on hyvä. Samalla saadaan vahvistusta XRF:llä mitattuihin pitoisuuksiin. Mukerjee *et al.* [69] ovat määrittäneet Pt_3Co :n hilavakioksi 3,854 Å. Tässä työssä valmistettujen katalyyttien hilavakio kasvaa kuitenkin koboltin määrän kasvaessa. Toisaalta lämpökäsittely pienensi Pt_3Co -katalyytin hilavakiota. Tämä on selitettävissä sillä, että muodostuneet partikkelit eivät ole järjestyneet Pt_3Co hilan muotoisesti vaan ovat satunnaisesti järjestyneitä ja lämpökäsittely antaa niille järjestymiseen tarvittavan kineettisen energian. Pelkän platinan lämpökäsittely ei muuttanut hilavakion arvoa.

Taulukko 4. Platina- ja platinakobolttinanopartikkeleiden koko ja hilavakion arvo platinan eri pitoisuuksilla.

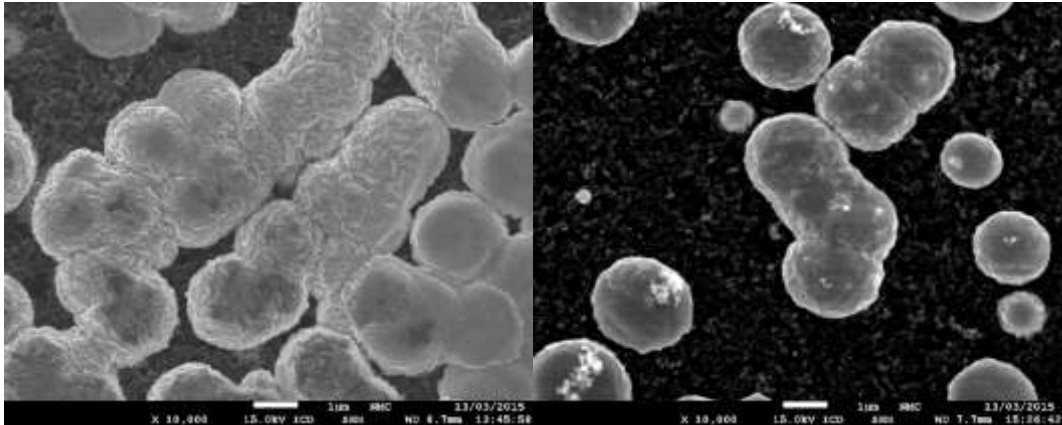
Katalyytti	d / nm	$a / \text{Å}$
Pt	4,7	3,935
Pt ₃ Co	2,8	3,945
PtCo	2,4	3,982
PtCo ₃	1,8	4,024



Kuva 12. Hilavakio platinan pitoisuuden funktiona ja lineaarinen malli mitatuille seosmetallikatalyyteille ja puhtaille kirjallisuuden [45] arvoille.

7.5 SEM

Kuvassa 13 on kaksi SEM-kuvaa sähkösaostetuista platinapartikkeleista, joista vasemmanpuoleista ei ole lämpökäsitelty ja oikeanpuoleinen on ollut kaksi tuntia 600 °C:ssa H₂/Ar (5:95) kaasukehässä. Kuvista huomataan, että partikkeleiden hienorakenne menetetään lämpökäsittelyssä ja että partikkelit alkavat hiljalleen sulautua yhteen. Partikkeleiden halkaisija oli noin 1-2 μm. Pidempi lämmitys teki niistä yhä pyöreämpiä ja ne sulautuivat toisiinsa aiempaa tiiviimmin.

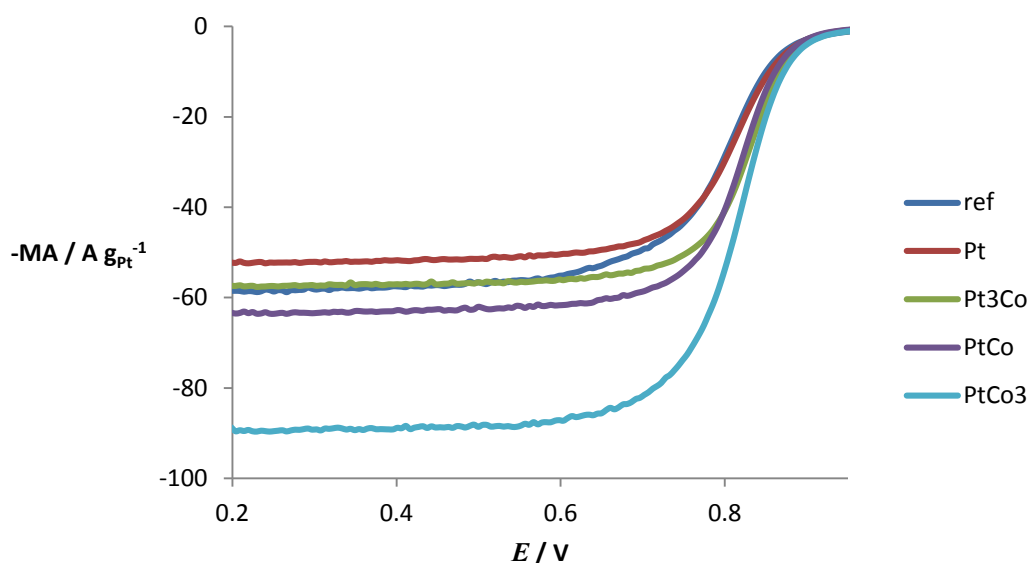


Kuva 13. SEM kuvat sähkösaostetuista platinapartikkeleista. Vasemmanpuoleista ei ole lämpökäsitelty ja oikeanpuoleinen on ollut kaksi tuntia 600 °C:ssa H₂/Ar.

SEM-kuvista nähtiin myös, että partikkelit saostuvat mielellään paikkoihin, joissa hiilikantaja oli hieman haljennut. Varsinkin näillä alueilla partikkeleita oli erittäin tiheästi ja niitä oli saostunut toistensa päälle. Kokonaisuudessaan suurin osa partikkeleista oli kuitenkin saostunut suoraan hiilen päälle. Partikkeleiden dispersiosta voidaan sanoa, että ne olivat kohtuullisen hyvin jakaantuneet kantajan päälle.

7.6 RDE

RDE:llä mitatut hapenpelkistysaktiivisuutta kuvaavat potentiaalipyhäisyt on esitetty kuvassa 14. Mielenkiintoisin alue RDE-mittauksissa on siis alue, jossa reaktio on vielä kineettisesti osittain rajattu, eli ennen kuin virta tasaantuu. Tällä alueella nähdään selvästi, että kobolttipitoisten nanopartikkeleiden onset-potentiaali, eli potentiaali jossa reaktio todellisuudessa alkaa, on platinananopartikkeleita korkeampi.

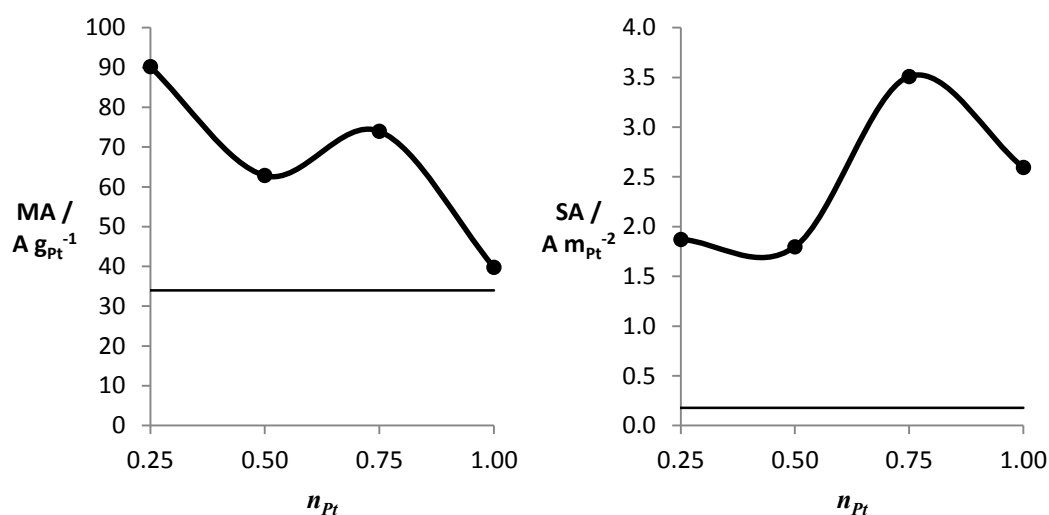


Kuva 14. RDE:llä mitatut potentiaalipyyhkäisyt mikroemulsiomenetelmällä valmistetuille katalyyteille massa-aktiivisuuksina pyörimisnopeudella 1800 rpm.

Taulukkoon 5 on koottu mikroemulsiomenetelmällä valmistettujen katalyyttien tärkeimpiä RDE:llä määritettyjä ominaisuuksia, kuten hapenpelkistysreaktiossa siirtyneiden elektronien lukumäärä. Jos happimolekyylä pelkistyy vedeksi, siirtyy reaktiossa neljä elektronia ja jos se pelkistyy vetyperoksidiksi, kaksi elektronia. Taulukosta nähdään, että vaikka koboltin suhteellisen määrän kasvaessa siirtyneiden elektronien lukumäärä pienenee, on se kaikille katalyyteille silti likimäärin 4. Kuvassa 15 on esitettyä katalyyttien massa-aktiivisuudet ja pinta-ala-aktiivisuudet käyttäen hiilimonoksidilla määritettyä pinta-alaa. Aktiivisuutena on käytetty taulukossa 5 esitettyä kineettistä virtaa, joka on laskettu yhtälöillä (12) ja (13). Pinta-ala-aktiivisuus ei ole ainakaan referenssin ja itse valmistettujen katalyyttien suhteen vertailukelpoinen suure, koska johtuen todennäköisesti huonosta dispersiosta itse valmistettujen katalyyttien EASA on hyvin alhainen.

Taulukko 5. Katalyyttien aktiiviset pinta-alat määritettynä sekä hiilimonoksidin että vedyn avulla, hapenpelkistyksessä siirtyneiden elektronien lukumäärä ja kineettisen virran suuruus puolialtopotentiaalissa.

Katalyytti	$EASA_{CO} / \text{cm}_{Pt}^2$	$EASA_{H_2} / \text{cm}_{Pt}^2$	$n (E = 0,3 \text{ V})$	$I_{kin} (E = 0,81 \text{ V}) / \text{mA}$
ref	34,5	15,4	4,2	0,62
Pt	2,8	1,4	3,8	0,72
Pt ₃ Co	3,5	2,9	3,6	1,22
PtCo	4,9	1,6	3,6	0,88
PtCo ₃	4,6	1,1	3,4	0,86



Kuva 15. Katalyyttien kineettinen massa-aktiivisuus MA ja pinta-ala-aktiivisuus SA puolialtopotentiaalissa platinan eri pitoisuuksilla. Pallot viittaavat syntetisoituihin katalyytteihin ja vaakaviiva platinareferenssiin.

7.7 Polttokennokokeet

Polttokennomittauksissa MEA:t on nimetty katodikatalyytin mukaan. Kaupallinen platinakatalyytti (ref) ja itse valmistetut nanopartikkelit on nimetty samaan tapaan kuin aiemmin. Sähkösaostetuissa katalyyteissä mPt tarkoittaa sähkösaostettua platinaa, mPtCo yhtäaikaista saostettua platinakobolttia ja mPtCo katalyyttiä, johon on ensin saostettu platinaa ja sen päälle kobolttia. Platinan määrät MEA:issa on esitetty taulukossa 6.

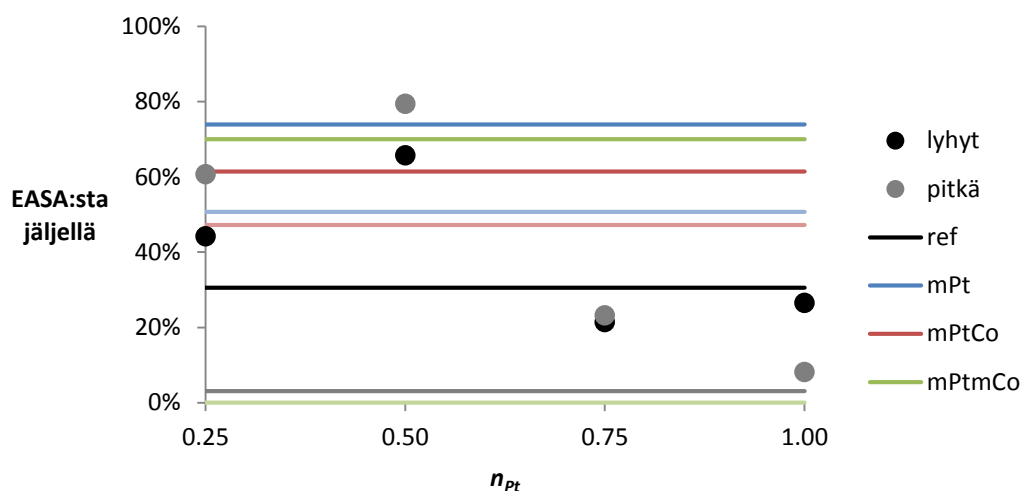
Taulukko 6. Platinan tavoitteellinen ja todellinen määrä polttokennossa mitatuissa MEA:issa. Katalyyttikerroksen geometrinen pinta-ala oli 5.29 cm².

MEA	Katodilla platinaa / mg _{Pt} cm ⁻²	Anodilla platinaa / mg _{Pt} cm ⁻²
Tavoite	1,00	2,00
ref	0,78	1,86
Pt	1,04	2,73
Pt ₃ Co	1,05	1,92
PtCo	0,40	1,45
PtCo ₃	0,15	1,59
mPt	0,59	2,12
mPtCo	0,47	2,15
mPtmCo	0,83	2,24

Anodin maalauksessa onnistuttiin kohtuullisen hyvin, ja voidaan luotettavasti sanoa, että MeOH/O₂ kennossa anodi ei ole rajoittava tekijä, eli tulokset kuvaavat katodin reaktionopeutta. Sen sijaan johtuen maalausteknisistä haasteista katodilla platinan määrät vaihtelevat erityisesti paljon kobolttia sisältävissä MEA:issa. Kobolttipitoisia katalyyttejä oli vaikea maalata, koska niissä oli huono adheesio ja siksi katalyyttikerroksen kasvaessa liian paksuksi se halkeili helposti. Sidosaineen määrän kasvattaminen auttoi, kun kobolttia oli vain vähän, mutta suurilla kobolttipitoisuuksilla jouduttiin maalaus lopettamaan kesken. Sähkösaostetuissa katalyyteissä jäätin myös kovin alhaiseen platinan määrään. Jos kuitenkin vertaillaan katalyyttien ominaisuuksia suhteessa platinan määrään, voidaan pienellä varauksella sanoa, että sähkösaostetut katalyytit ovat keskenään ja referenssin suhteen vertailukelpoisia. Sen sijaan PtCo- ja PtCo₃-katalyyttejä ei voida vertailla suoraan muihin.

7.7.1 EASA

Polttokennossa mitatuista CV:istä laskettiin platinan aktiivinen pinta-ala samalla tavalla kuin RDE-mittauksista. Nämä eivät ole kuitenkaan yhtä tarkkoja, koska ionomeerin suhteellinen määrä ja katalyytin absoluuttinen määrä vaihtelevat suuresti näytekohtaisesti. Lisäksi polttokenno on RDE:tä monimutkaisempi mittaajärjestelmä ja kaksielektrodimitauksesta johtuen epätarkempi. Siksi jokaisen katalyytin pinta-alaa on tarkasteltu vain suhteessa sen alkutilanteeseen, eli ensimmäiseen CV-mittaukseen. Nämä on esitetty kuvassa 16.



Kuva 16. EASA:sta jäljellä oleva osa mittaussarjojen jälkeen. Pallot esittävät syntetisoituja nanopartikkeleita vaaka-akselinaan platinan mooliosuus. Tummat värit viittaavat tilanteeseen lyhyen ja vaaleat pitkän mittaussarjan jälkeen.

Kuvasta 16 nähdään, että syklaus pienensi sähkösaostettujen katalyyttien EASA:ta suhteellisesti vähemmän kuin nanopartikkelikatalyyttien. Toisaalta sähkösaostettujen katalyyttien platinan massa suhteutettu EASA oli alun perin huomattavasti pienempi kuin nanopartikkeleilla, lyhyen mittaussarjan jälkeen ne olivat samaa suuruusluokkaa, ja pitkän mittaussarjan jälkeen sähkösaostetuilla oli suurempi EASA. Tästä voidaan päätellä, että sähkösaostetut katalyytit ovat mahdollisesti nanopartikkelikatalyyttejä kestävämpiä. Se, että nanopartikkeleille on suurempi pinta-ala aluksi, ei yllätä, koska niiden partikkelikoko on huomattavasti pienempi. Koboltin vaikutus EASA:n säilymisen kannalta on nanopartikkeleiden tapauksessa positiivinen ja sähkösaostettujen katalyyttien tapauksessa negatiivinen. Toisaalta sähkösaostetuille tämä ero on melko pieni.

7.7.2 Impedanssi

Mitatut impedanssispektrit mallinnettiin yhtälön (19) mukaisesti ja lyhyen mittaussarjan yön yli syklauksen jälkeen mitatusta impedanssispektristä saatiin parametreille taulukon 7 mukaiset arvot pienimmän neliösumman menetelmällä, kun annettiin kaikkien parametrien muuttua. Jos jätetään $PtCo_3$ - ja $mPtMCo$ -katalyytit huomiotta, ovat kaikkien resistanssit ja varauksensiirtovastukset samaa suuruusluokkaa. MEA:n resistanssissa referenssi näyttäisi erottuvan edukseen, mikä kertoo siitä, että katalyyttikerroksessa sekä elektronit että protonit liikkuvat

nopeasti. Varauksensiirtovastuksen tulisi kertoa puhtaasti reaktionopeudesta ja se näyttäisi olevan pienin PtCo-katalyytille. Koska parametrejä ei voida suhteuttaa platinan massaan, voidaan tästä kuitenkin päätellä, että platinakobolttikatalyytit ovat vähintään yhtä hyviä hapenpelkistyksessä kuin platinakatalyytit, todennäköisesti hieman parempia.

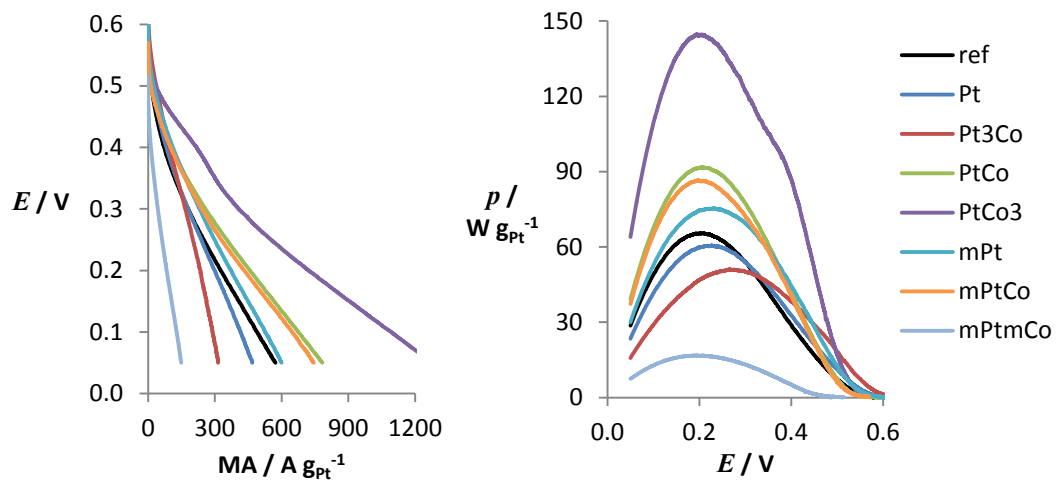
CPE:n parametri n , joka määrää Q :n merkityksen on kaikilla katalyyteillä välillä 0,5–1,0 (Warburg-elementti - kondensaattori). Huomionarvoista on myös se, että Q , joka ainakin osittain kuvaa kapasitanssia, on samalla tavalla kuin EASA huomattavasti suurempi nanopartikkeleille ja pienempi sähkösaostetuille. Tässä tapauksessa tulos on selitettävissä sillä, että sähkösaostettujen katalyyttien kantajalla on huomattavasti vähemmän pinta-alaa, jolloin kapasitiiviset virrat ovat pienempiä. Q :n vaihtelu nanopartikkelikatalyyteissä voidaan selittää osittain katalyytin määrän ja siten myös kantajan määrän vaihtelulla MEA:issa.

Taulukko 7. Impedanssimittauksille mallitetut parametrit: MEA:n resistanssi, hapenpelkistysreaktion varauksensiirtovastus sekä CPE:n parametrit Q ja n .

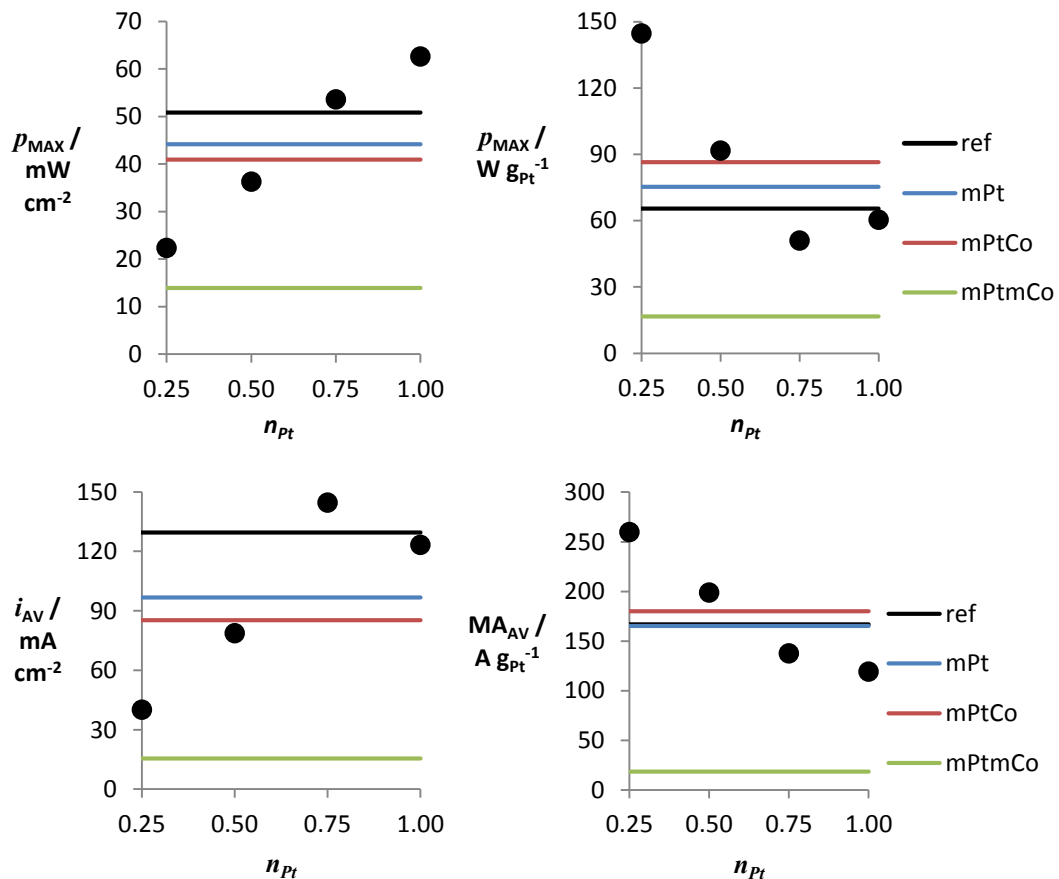
Katalyytti	R_{el} / Ω	R_{ct} / Ω	$Q / \Omega^{-1} s^n$	n
ref	0,9	2,1	0,26	0,60
Pt	1,5	2,5	0,13	0,89
Pt ₃ Co	1,9	2,1	0,39	0,86
PtCo	1,2	0,9	0,25	0,85
PtCo ₃	3,3	7,4	0,10	0,74
mPt	1,9	1,5	0,05	0,85
mPtCo	1,8	2,4	0,03	0,77
mPtmCo	3,2	10,4	0,04	0,77

7.7.3 Suorituskyky

Parhaiten kennon suorituskykyä voidaan vertailla polarisaatiokäyrillä. Suorituskyvyn vertailuksi on valittu ne polarisaatiokäyrät, jotka mitattiin lyhyessä mittausarjassa yön yli syklauksen jälkeen käyttäen polttoaineena metanolia. Kuvaan 17 on koottu nämä polarisaatiokäyrät ja niiden tehokäyrät kaikille tutkituille katalyyteille. Tämän lisäksi, jotta katalyyttien vertailu olisi helpompaa, on kuvaan 18 koottu katalyyttien maksimitehot polarisaatiokäyrissä ja keskimääräiset aktiivisuudet tunnin vakio potentiaalimittauksissa.



Kuva 17. Tutkittujen katalyyttien polarisaatiokäyrät ja tehokäyrät polttokennossa suhteutettuna platinan massaan.



Kuva 18. Polarisaatiokäyrien maksimitehoitehoisuus ja maksimiteho suhteessa platinan massaan sekä vakipotentialimittauksen (0,3 V) keskimääräinen virrantiheys ja massa-aktiivisuus. Pallot kuvaavat syntetisoituja nanopartikkeleita vaaka-akselinaan platinan mooliosuus.

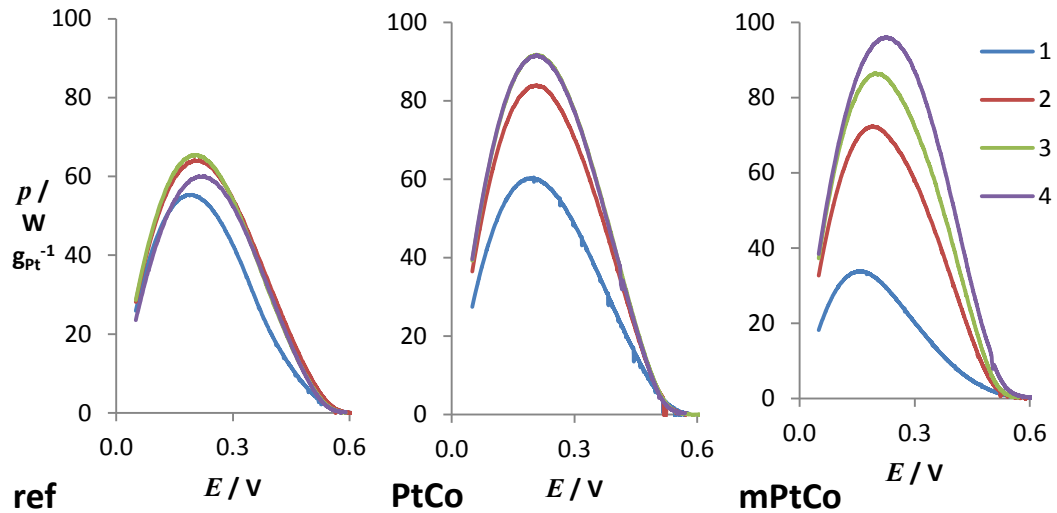
Mikroemulsiomenetelmällä valmistetuista katalyyteistä PtCo₃- ja PtCo-katalyytit näyttävät platinan massaan suhteutetulta suorituskyvyltään parhailta, mutta johtuen alhaisesta platinan määrästä, niitä ei voi verrata suoraan muihin katalyytteihin. Todennäköisesti ne ovat aktiivisuudeltaan suunnilleen samaa tasoa kuin referenssi ja platina, ehkä hieman parempia. Lisäksi PtCo₃-katalyytin polarisaatiokäyrän alussa on nähtävissä mutka, joka todennäköisesti johtuu kobolttin liukenemisestä. Itse valmistettu platina on suorituskyvyltään hyvin lähellä kaupallista referenssiä, mikä todistaa sen, että huolimatta huonosta dispersiosta, mikroemulsiomenetelmä on vertailukelpoinen muihin synteesisimenetelmiin. Lisäksi, samoin kuin RDE-mittauksissa, kobolttipitoisten nanopartikkeleiden onset-potentiaali on platinan nanopartikkeleita korkeampi.

Sähkösaostetun platinan suorituskkyky on yllättäen hieman referenssiä parempi ja yhtäaikaisesti saostetun platinakobolttin vielä selvästi tätä parempi. Kuten impedanssimittaukset osoittivat, platinan päälle saostettu koboltti ei ole kovinkaan aktiivinen hapenpelkistyksessä ja siksi sille ei ole tehty kestävyysmittauksia. Kahdessa tunnin vakio potentiaalimittauksissa katalyyttien aktiivisuudet pysyivät lähes vakioina tai nousivat hieman. Niiden tulokset vastaavat hyvin polarisaatiokäyriä.

7.7.4 Kestävyys

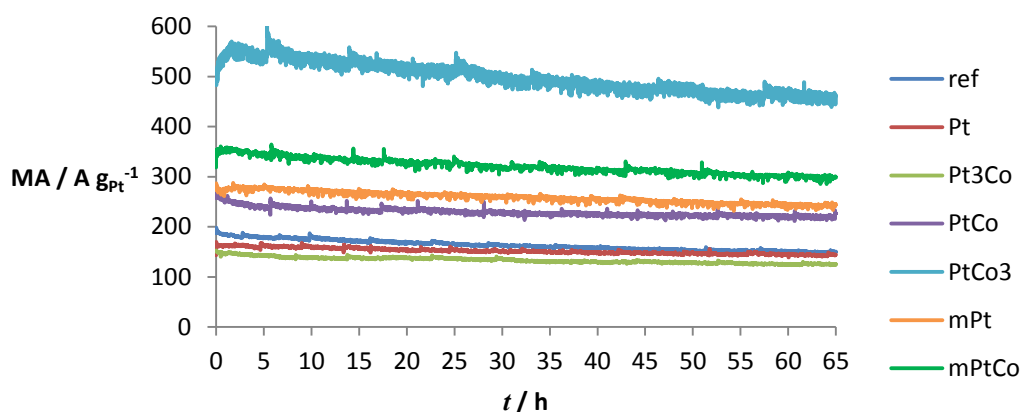
Kestävyysmittauksissa kennoa syklattiin neljän päivän ajan ja mitattiin polarisaatiokäyrä päivittäin. Ottaen huomioon sen, että MEA:lle oli tehty jo lyhyen mittausarjan mittaukset, voidaan tuloksista arvioida, että katalyytti saavuttaa huippusuorituskkykynsä noin 1-2 päivän syklauksen jälkeen. Mittausarjojen eri vaiheissa mitatut polarisaatiokäyrät kolmelle eri katalyytille on esitetty kuvassa 19 tehokäyrinä. Referenssin aktiivisuus heikkeni pitkän mittausarjan aikana, kun taas PtCo-katalyytin aktiivisuus pysyi samana ja sähkösaostetun platinakobolttikatalyytin aktiivisuus nousi. Pt- ja Pt₃Co-katalyytit ovat trendeiltään sijoitettavissa kahden ensimmäisen väliin, kun taas sähkösaostettu platina kahden jäljemmän. Tästä voidaan päätellä jo, että koboltille olisi positiivinen vaikutus platinan kestävyteen. Sähkösaostettujen katalyyttien aktiivisuus oli aina alussa heikko, mutta se nousi nopeasti ja niiden huippusuorituskkyky saavutettiin

vasta pitkän mittaussarjan aikana. Ne siis vaativat paljon aikaa aktivoituakseen ja/tai ovat muutoin paljon nanopartikkelikatalyyttejä kestävämpiä.



Kuva 19. Metanolilla mitatut polarisaatiokäyrät referenssi-, PtCo- ja sähkösaostetulle PtCo-MEA:lle mittausten edetessä, 1 = alussa, 2 = lyhyiden vakipotentialimittausten jälkeen, 3 = yön yli syklausen jälkeen, 4 = viikon syklausen ja pitkän vakipotentialimittauksen jälkeen.

Syklauksen lisäksi suoritettiin 65 tunnin vakipotentialimittaus, jonka tulokset on esitetty kuvassa 20. Lisäksi taulukosta 8 löytyy vakipotentialimittauksen aikana mitatut virrat 10 tunnin välein. Sähkösaostetuilla katalyyteillä on tässä vaiheessa suurin aktiivisuus johtuen niiden aktivoitumisesta syklausen aikana. Kaikkien katalyyttien aktiivisuus heikkenee vakipotentialimittauksen aikana. Suhteessa alkuperäiseen aktiivisuuteen kaupallisen katalyytin aktiivisuus heikkenee eniten. Oletettavasti kaikkien katalyyttien aktiivisuus lähestyy raja-arvoa, johon se lopulta stabiloituu. Tästä on nähtävissä viitteitä 65 tunnin mittauksen aikana erityisesti Pt_3Co - ja PtCo-katalyyteillä.



Kuva 20. Katalyyteille mitatut 65 tunnin vakipotentialimittaukset (0,3 V).

Taulukko 8. Virta pitkän vakipotentialimittauksen (0,3 V) aikana 10 tunnin välein ja hetkellinen virta suhteessa alkuun.

t / h		0	10	20	30	40	50	60
ref	$MA / mA g_{Pt}^{-1}$	183	178	168	164	158	153	151
	$MA_t / MA_{t=0}$	1,00	0,98	0,92	0,90	0,87	0,84	0,83
Pt	$MA / mA g_{Pt}^{-1}$	162	160	154	151	148	147	145
	$MA_t / MA_{t=0}$	1,00	0,99	0,95	0,93	0,92	0,91	0,89
Pt ₃ Co	$MA / mA g_{Pt}^{-1}$	146	139	138	136	130	129	125
	$MA_t / MA_{t=0}$	1,00	0,95	0,95	0,93	0,89	0,88	0,86
PtCo	$MA / mA g_{Pt}^{-1}$	249	239	234	229	226	223	221
	$MA_t / MA_{t=0}$	1,00	0,96	0,94	0,92	0,91	0,90	0,89
PtCo ₃	$MA / mA g_{Pt}^{-1}$	547	539	519	500	486	477	468
	$MA_t / MA_{t=0}$	1,00	0,99	0,95	0,91	0,89	0,87	0,86
mPt	$MA / mA g_{Pt}^{-1}$	277	274	266	261	257	249	245
	$MA_t / MA_{t=0}$	1,00	0,99	0,96	0,94	0,92	0,90	0,88
mPtCo	$MA / mA g_{Pt}^{-1}$	351	338	328	319	315	307	303
	$MA_t / MA_{t=0}$	1,00	0,96	0,94	0,91	0,90	0,88	0,86

8 Tutkimustulosten tarkastelu

Nanopartikkeleiden lämpökäsittelyllä ei saatu parannettua katalyytin aktiivisuutta, koska partikkelit eivät olleet tasaisesti jakautuneet ja siksi lämpökäsittely sulatti suurimman osat partikkeleista yhteen. Riippuen synteessimenetelmästä lämpökäsittelyllä on kirjallisuudessa saatu parannettua katalyytin aktiivisuutta huomattavastikin. Beard ja Ross [47] käyttivät yksinkertaista liuossynteesiä, jossa kobolttisuola lisättiin kaupallisen Pt/C-katalyytin päälle. Heidän valmistamansa Pt₃Co-katalyytin ORR-aktiivisuus nousi 60 %, kun se lämpökäsiteltiin 900 °C:ssa. Lisäksi koboltin liukeneminen väheni selvästi, kun katalyyttiä oli lämpökäsitelty.

RDE-mittausten perusteella ORR-katalyytille paras Pt:Co suhde olisi 1:3, noin kolminkertaisella aktiivisuudella platinaan verrattuna. Myös Oezaslan ja Strasser [3] mittasivat PtCo₃-katalyytille noin kolminkertaisen aktiivisuuden kaupalliseen platinaan verrattuna lähellä puoliaaltpotentiaalia. Toimiakseen käytännössä kuitenkin samalla tasolla puhtaan platinan kanssa, PtCo₃-katalyyttikerroksen tulisi olla huomattavasti paksumpi, mikä lisää kennon resistanssia ja hankaloittaa kuljetusta. Lisäksi paksummassa kerroksessa on suhteessa vähemmän aktiivisia partikkeleita kuin ohuemmassa. Näin ollen parhaaksi nanopartikkelikatalyytiksi RDE-mittausten perusteella valikoituisi Pt₃Co, joka on muutenkin tutkituin metallisuhde johtuen erillisen Pt₃Co-kiteen muodostumisesta ja siten platina-atomien välisen etäisyyden pienentymisestä [69].

Polttokennomittauksia vertailtaessa on otettava huomioon se, että platinan määrä on osassa MEA:ista niin pieni, että ne eivät ole vertailukelpoisia muihin verrattuna (taulukko 6). Pt₃Co-katalyytin aktiivisuus ei ollut polttokennossa RDE-tulosten kaltainen, vaan Pt₃Co, itse valmistettu platina ja kaupallinen platina olivat aktiivisuudeltaan samansuuruisia. Tätä voidaan selittää sillä, että käytetty MEA:n valmistusmenetelmä ei ollut optimaalinen kyseiselle katalyytille. Esimerkiksi ionomeerin määrä saattaa olla liian suuri tai liian pieni. Kirjallisuudessa vähemmän tutkittu sähkösaostus suoriutui nanopartikkelisynteesiin verrattuna erinomaisesti ja erityisesti PtCo-katalyytti osoitti hyviä tuloksia. Niiden EASA on pieni, mutta se pysyy kohtuullisen stabiilina nanopartikkeleihin verrattuna. Korkea aktiivisuus on selitettävissä mesohuukoisella rakenteella (kuva 13).

Kirjallisuudessa on selvästi todettu koboltin parantavan platinan kestävyttä polttokennossa [2, 37, 46] Tässä työssä on kuitenkin näihin tutkimuksiin erona se, että itse valmistettua PtCo-katalyyttiä verrataan sekä kaupalliseen että itse valmistettuun platinakatalyyttiin. Näistä kestävyysmittauksissa selvästi huonommin pärjasi kaupallinen. Itse valmistettujen platinakatalyyttien kestävyys oli vakio potentiaalimittauksessa hieman kobolttia sisältäviä katalyyttejä parempi. Syklus ei juurikaan vähentänyt minkään katalyytin aktiivisuutta, vaan aktivoi etenkin kobolttia sisältäviä katalyyttejä pitkään ja kobolttipitoisten nanopartikkeleiden EASA jopa nousi syklauksen aikana samaan tapaan kuin Maillard *et al.* työssä [28].

Vaikka työssä saatiinkin todistettua, että koboltti parantaa platinan hapenpelkistysaktiivisuutta ja kestävyttä, jäi moni mielenkiintoinen asia tässä työssä tutkimatta. Nanopartikkeleita ei saatu onnistuneesti lämpökäsiteltyä huonon dispersion takia, joten mikroemulsiomenetelmän kehittäminen siten, että partikkelit jakaantuisivat hiilen pinnalle tasaisemmin, olisi toivottavaa. Joiltakin katalyyteiltä kesti kauan aktivoitua polttokennossa ja saavuttaa siten maksimiaktiivisuus. Tähän ongelmaan mahdollinen ratkaisu voisi olla katalyytin esikäsitteleminen hapolla. Koboltin lisäksi muiden siirtymämetallien, etenkin raudan, nikkelin ja kuparin tutkiminen olisi kiinnostavaa.

Sähkösaostussysteemissä jäi paljon tutkittavaa, kuten saostusnopeuden vaikutus partikkelikokoon ja lämpökäsitelyjen katalyyttien aktiivisuus. Tämän lisäksi olisi hyvä kokeilla eri saostettavia metalleja ja tutkia pystyykö ilmiön yleistämään kaikille siirtymämetalleille. Kokeellisesti haastavampana työnä voisi kokeilla myös useamman kuin kahden metallin saostamista. Systeemin yleinen mallinnus voisi olla hyödyllistä, jotta ymmärrettäisiin paremmin, miten prosessi etenee. Katalyyttien tutkiminen on tärkeä osa polttokennotekniikan kehitystä, mutta jotta polymeerielektrolyttimembraanipolttokennot tekisivät läpimurron kaupallisilla markkinoilla, tulee myös membraanien hintaa pystyä alentamaan ja kestävyttä parantamaan sekä polttokennoille sopivien polttoaineiden saatavuutta parantaa.

9 Yhteenveto

Platinakobolttikatalyyttiä tutkittiin syntetisoimalla sitä kahdella tavalla: pelkistämällä mikroemulsiosta nanopartikkeleita ja sähkösaostamalla nestekidefaasista mesohuukoisia mikropartikkeleita. Katalyyttejä karakterisoitiin eri menetelmin ja niiden toimivuutta tutkittiin varsinaisessa sovelluskohteessa, polttokennon hapenpelkistysreaktion katalyyttinä. Nanopartikkelikatalyyttien synteessissä ei onnistuttu halutulla tavalla, koska partikkelit jäivät hiilikantajan päälle epätasaisesti, jolloin lämpökäsittelyn tuloksena partikkelikeskittymät sulautuivat yhteen.

Tästä huolimatta nanopartikkelikatalyyteillä saatiin lupaavia tuloksia. Parhaaksi Pt:Co-suhteeksi todettiin 3:1, jolle mitattiin RDE:llä kaksinkertainen ORR-aktiivisuus verrattuna sekä samalla menetelmällä valmistettuun platinaan että kaupalliseen platinaan. Polttokennossa Pt₃Co-katalyytin aktiivisuus oli hieman platinakatalyyttejä pienempi, mutta kestävyydeltään se ja muut enemmän kobolttia sisältäneet nanopartikkelikatalyytit näyttivät paremmilta. Niiden sähkökemiallisesti aktiivisen pinta-alan menetys koko mittausarjan aikana oli 25–70 %, kun se oli itse valmistetulle platinalle 92 % ja kaupalliselle 97 %.

Sähkösaostetut mikropartikkelit toimivat polttokennossa alussa vaisusti, mutta parin päivän syklauksen jälkeen ne aktivoituivat. Huippuaktiivisuus nähtiin pitkän vakio potentiaalimittauksen aikana, jonka alussa sähkösaostettu platinakatalyytti oli 50 % ja platinakobolttikatalyytti 100 % kaupallista platinakatalyyttiä aktiivisempi. Platinakobolttikatalyytillä saavutettiin myös 50 % kaupallista katalyyttiä suurempi maksimiteho mitatessa polarisaatiokäyrää.

Näistä tuloksista voidaan päätellä, että koboltti parantaa platinan kestävyyttä polttokennon hapenpelkistyskatalyyttinä, ja käyttämällä sopivaa synteesi-menetelmää koboltilla saadaan parannettua platinan aktiivisuutta 1,5...3-kertaiseksi.

Lähteet

- 1 Murtomäki, L., Kallio, T., Lahtinen, R., Kontturi, K., Sähkökemia, Espoo, 2010.
- 2 Yu, P., Pemberton, M., Plasse, P., PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs, *J. Power Sources*, **144** (2005) 11-20.
- 3 Oezaslan, M., Strasser, P., Activity of dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Power Sources*, **196** (2011) 5240-5249.
- 4 Wang, Y., Chen, K.S., Mishler, J., Cho, S.C., Adroher, X.C., A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Applied Energy*, **88** (2011) 981-1007.
- 5 Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H.A., Handbook of Fuel Cells, osa/vuosik. Volume 1:, Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2003.
- 6 Barbir, F., PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2005.
- 7 Wolfson, R., Essential University Physics, osa/vuosik. 1, San Francisco: Pearson Addison-Wesley, 2007.
- 8 Anonyymi, Automotive IT, <http://www.automotiveit.com/long-road-ahead-seen-for-fuel-cell-vehicles/news/id-009934>, 16.1.2015.
- 9 Anonyymi, Wall Street Journal, <http://blogs.wsj.com/japanrealtime/2014/12/15/toyotas-fuel-cell-powered-mirai-hits-showrooms/>, 16 1 16.1.2015.
- 10 Anonyymi, Honda, <http://world.honda.com/news/2012/4120327Solar-Hydrogen-Station/index.html>, 16.1.2015.
- 11 Haraldsson, K., Folkesson, A., Alvfors, P., Fuel cell buses in the Stockholm CUTE project-First experiences from climate perspective, *J. Power Sources*, **145** (2005) 620-631.
- 12 M. Redsven, Tamperelainen, <http://www.tamperelainen.fi/artikkeli/263059-testi-voiko-alkometriin-luottaa>, 25.5.2015.
- 13 Anonyymi, Fuel Cell Today, www.fuelcelltoday.com/applications, 15.6.2015.

- 14 Kinoshita, K., *Electrochemical Oxygen Technology*, New York: Wiley & Sons, 1992.
- 15 Nørskov, J.K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 17886-17892.
- 16 Gnanamuthu, D.S., Petricelli, J.V., Generalized expression for the tafel slope and the kinetics of oxygen reduction on noble metals and alloys, *J. Electrochem. Soc.*, **114** (1967) 1036-1041.
- 17 González-Huerta, R.G, Chávez-Carvayar, J.A., Solorza-Feria, O., Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Ru-based catalysts in a polymer electrolyte fuel cell, *J. Power Sources*, **153** (2006) 11-17.
- 18 Debe, M.K., *Advanced cathode catalysts and supports for PEM fuel cells*, Washington, 2010.
- 19 Fernández, J.L., Walsh, D.A., Bard, A.J., Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2004) 357-365.
- 20 Zhong, C-J., Luo, J., Njoki, P.N., Mott, D., Wanjala, B., Loukrakpam, R., Lim, S., Wang, L., Fang, B., Xu, Z., Fuel cell technology: nano-engineered multimetallic catalysts, *Energy Environ. Sci.*, **1** (2008) 454-466.
- 21 Watanabe, M., Tryk, D.A., Wakisaka, M., Yano, H., Uchida, H., Recent developments in oxygen reduction electrocatalysis, *Electrochimica Acta*, **84** (2012) 187-201.
- 22 He, T., Kreidler, E., Xiong, L., Luo, J., Zhong, C.J., Alloy electrocatalysts combinatorial discovery and nanosynthesis, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) A1637-A1643.
- 23 Raghuveer, V., Ferreira, P.J., Manthiram, A., Comparison of Pd-Co-Au electrocatalysts prepared by conventional borohydride and microemulsion methods for oxygen reduction in fuel cells, *Electrochem Commun*, **8** (2006) 807-814.

- 24 Jaouen, F., Proietti, E., Lefèvre, M., Chenitz, R., Dodelet, J., Wu, G., Chung, H.T., Johnston, C.M., Zelenay, P., Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, **4** (2011) 114-130.
- 25 Pylypenko, S., Mukherjee, S., Olson, T.S., Atanassov, P., Non-platinum oxygen reduction electrocatalysts based on pyrolyzed transition metal macrocycles, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 7875-7883.
- 26 Yang, Z., Nie, H., Chen, X., Chen, X., Huang, S., Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction, *J Power Sources*, **236** (2013) 283-249.
- 27 Kanninen, P., Borghei, M., Sorsa, O., Pohjalainen, E., Kauppinen, E.I., Ruiz, V., Kallio, T., Highly efficient cathode catalyst layer based on nitrogen-doped carbon nanotubes for the alkaline direct methanol fuel cell, *Applied Catalysis B Environmental*, **156-157** (2014) 341-349.
- 28 Maillard, F., Dubau, F., Durst, J., Chatenet, M., André, J., Rossinot, E., Durability of Pt₃Co/C nanoparticles in a proton-exchange membrane fuel cell: Direct evidence of bulk Co segregation to the surface, *Electrochem. Commun.*, **12** (2010) 1161-1164.
- 29 Mukerjee, S., Srinivasan, S., Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells, *J. Electroanal. Chem*, **357** (1993) 201-224.
- 30 Toda, T., Igarashi, H., Uchida, H., Watanabe, M., Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni and Co, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 3750-3756.
- 31 Antolini, E., Passos, R.R., Ticianelli, E.A., Electrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum-vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochim. Acta*, **48** (2002) 263-270.
- 32 Stamenkovic, V.R., Mun, B.S., Arenz, M., Mayrhofer, K.J.J., Lucas, C.A., Wang, G., Ross, P.N., Markovic, N.M., Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces, *Nat. Mater.*, **6** (2007) 241-247.
- 33 Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, New York: Pergamon Press, 1966.

- 34 Darling, R.M., Meyers, J.P., Kinetic model of platinum dissolution in PEMFCs, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A1523-A1527.
- 35 Ball, S., Hudson, S., Theobald, B., Thompsett, D., An investigation into factors affecting the stability of carbons and carbon supported platinum and platinum/cobalt alloy catalysts during 1.2 V potentiostatic hold regimes at a range of temperatures, *J. Power Sources*, **171** (2006) 18-25.
- 36 Okaya, K., Yano, H., Kakinuma, K., Watanabe, M., Uchida, H., Temperature dependence of oxygen reduction reaction activity at stabilized Pt skin-PtCo alloy/graphitized carbon black catalysts prepared by a modified nanocapsule method, *ACS Appl. Mater.*, **4** (2012) 6982-6991.
- 37 Ball, S., Hudson, S., Theobald, B., Thompsett, D., PtCo, a Durable Catalyst for Automotive Proton Electrolyte Membrane Fuel Cells?, *ECS Trans.*, **11** (2007) 1267-1278.
- 38 Chen, S., Ferreira, P.J., Sheng, W., Yabuuchi, N., Allard, L.F., Shao-Horn, Y., Enhanced activity for oxygen reduction reaction on Pt₃Co nanoparticles: Direct evidence of percolated and sandwich-segregation structures, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 13818-13819.
- 39 Ramírez-Caballero, G.E., Ma, Y., Callejas-Tovar, R., Balbuena, P.B., Surface segregation and stability of core-shell alloy catalysts for oxygen reduction in acidic medium, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 2209-2218.
- 40 Lai, F., Su, W., Sarma, L.S., Liu, D., Hsieh, C., Lee, J., Hwang, B., Chemical dealloying mechanism of bimetallic Pt-Co nanoparticles and enhancement of catalytic activity toward oxygen reduction, *Chem. Eur. J.*, **16** (2010) 4602-4611.
- 41 Gasteiger, H.A., Kocha, S.S., Sompalli, B., Wagner F.T., Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-Alloy, and Non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal., B*, **56** (2005) 9-35.
- 42 Anonymi, Nasdaq, <http://www.nasdaq.com/markets/platinum.aspx>, 7.4.2015.
- 43 Anonymi, InfoMine, <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/cobalt/>, 7.4.2015.
- 44 Koh, S., Yu, C., Mani, P., Srivastava, R., Strasser, P., Activity of ordered and disordered Pt-Co alloy phases for the electroreduction of oxygen in catalysts with multiple coexisting phases, *J of Power Sources*, **172** (2007) 50-56.

- 45 Min, M., Cho, J., Cho, K., Kim, H., Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 4211-4217.
- 46 Antolini, E., Salgado, J.R.C., Gonzalez, E.R., The stability of Pt-M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells A literature review and tests on a Pt-Co catalyst, *J of Power Sources*, **160** (2006) 957-968.
- 47 Beard, B.C., Ross, P.N., The structure and activity of Pt-Co alloys as oxygen reduction electrocatalysts, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 3368-3374.
- 48 Wang, C., Wang, G., van der Vliet, D., Chang, K., Markovic, N.M., Stamenkovic, V.R., Monodisperse Pt₃Co nanoparticles as electrocatalyst: the effects of particle size and pretreatment on electrocatalytic reduction of oxygen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 6933-6939.
- 49 Loukrakpam, R., Lou, J., He, T., Chen, Y., Xu, Z., Njoki, P.N., Wanjala, B.N., Fang, B., Mott, D., Yin, J., Klar, J., Powell, B., Zhong, C., Nanoengineered PtCo and PtNi catalysts for oxygen reduction reaction: an assessment of the structural and electrocatalytic properties, *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 1682-1694.
- 50 Liu, Z., Ling, X.Y., Su, X., Lee, J.Y., Carbon-supported Pt and PtRu nanoparticles as catalyst for a direct methanol fuel cell, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 8234-8240.
- 51 Coutanceau, C., Baranton, S., Napporn, T.W., Platinum fuel cell nanoparticle syntheses: Effect on morphology, structure and electrocatalytic behavior, tekijä: *The delivery of nanoparticles*, Dr. Abbass A. Hashim toim., InTech, 2012.
- 52 Millazzo, G., Caroli, S., Sharma, V.K., Tables of Standard Electrode Potentials, Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1978.
- 53 Sairanen, E., Figueiredo, M.C., Karinen, R., Santasalo-Aarnio, A., Jiang, H., Sainio, J., Kallio, T., Lehtonen, J., Atomic layer deposition in the preparation of Bi-metallic, platinum-based catalysts for fuel cell applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, **148-149** (2014) 11-21.

- 54 Han, K.S., Moon, Y.S., Han, O.H., Hwang, K.J., Kim, I., Kim, H., Heat treatment and potential cycling effects on surface morphology, particle size, and catalytic activity of Pt/C catalysts studied by C NMR, TEM, XRD and CV, *Electrochem. Commun.*, **9** (2007) 317-324.
- 55 Bezerra, C.W.B., Zhang, L., Liu, H., Lee, K., Marques, A.L.B., Marques, E.P., Wang, H., Zhang, J., A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources*, **173** (2007) 891-908.
- 56 Stonehart, P., Carbon substrates for phosphoric acid fuel cell cathodes, *Carbon*, **22** (1984) 423-431.
- 57 Williams, D.B., Carter, C.B., Transmission Electron Microscopy, New York: Springer, 2009.
- 58 Michler, G.H., Electron Microscopy of Polymers, Leipzig: Springer, 2008.
- 59 Warren, B.E., X-Ray Diffraction, Reading: Addison-Wesley, 1969.
- 60 Scherrer, P., Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **26** (1918) 98-100.
- 61 Tertian, R., Claisse, F., Principles of Quantitative X-ray Fluorescence analysis, London: John Wiley & Sons Ltd, 1982.
- 62 Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H.A., Handbook of Fuel Cells, osa/vuosik. Volume 2: Electrocatalysis, Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2003.
- 63 Watt-Smith, M.J., Friedrich, J.M., Rigby, S.P., Ralph, T.R., Walsh, F.C., Determination of the electrochemically active surface area of Pt/C PEM fuel cell electrodes using different adsorbates, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41** (2008) 1-8.
- 64 Yuan, X.-Z.R., Song, C., Wang, H., Zhang, J., Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells, London: Springer, 2010.
- 65 Chen, D., Tao, Q., Liao, L.W., Liu, S.X., Chen, Y.X., Ye, S., Determining the active surface area for various platinum electrodes, *Electrocatal*, **2** (2011) 207-219.
- 66 Ogumi, Z., Takahara, Z., Yoshizawa, S., Gas permeation in SPE method, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 769-773.

- 67 Lide, D.R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th toim., Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., 1994.
- 68 Natta, G., Strada, M., Ossidi ed idrossidi del cobalto, *Gazz. Chim. Ital.*, **58** (1928) 419-433.
- 69 Mukerjee, S., Srinivasan, S., Soriaga, M. P., McBreen, J., Effect of preparation conditions of Pt alloys on their electronic, structural and electrocatalytic activities for oxygen reduction - XRD, XAS and electrochemical studies, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 4577-4589.