

Tartu Ülikool
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Keemia instituut
Keemiahariduse õppetool

Alise-Valentine Prits

**Metanooli oksüdeerimine aergeelist sünteesitud süsinikule
sadestatud plaatina-praseodüümoksiid nanokatalüsaatoril
0,5 M väävelhappelahuses**

Bakalaureusetöö (6 EAP)
Füüsika, keemia ja materjaliteadus

Juhendajad PhD Jaak Nerut
PhD Heili Kasuk

TARTU
2021

Infoleht

Metanooli oksüdeerimine aerogeelist sünteesitud süsinikule sadestatud plaatina-praseodüümoksiid nanokatalüsaatoril 0,5 M väävelhappelahuses

Töös uuriti, mil määral sobib aerogeelist sünteesitud süsinikule sadestatud plaatina-praseodüümoksiidi nanokatalüsaator kasutamiseks metanooli kütuseelementides. Materjali uuriti füüsikaliste karakteriseerimise meetoditega (röntgendifraktsioonanalüüs, eripinnamõõtmised, termogravimeetriline analüüs) ja elektrokeemiliste uurimismeetoditega (tsükliline voltamperomeetria, kronoamperomeetria). Leiti, et materjalil on head omadused metanooli oksüdeerimiseks ja seda oleks võimalik kasutada katalüsaatormaterjalina metanooli kütuseelementides. Materjali omadused metanooli oksüdeerimiseks olid paremad kui kommertsiaalsel materjalil, ent samas kehvemad kui mõningatel kirjanduse ülevaates kirjeldatud teistel sarnastel materjalidel.

Märksõnad: metanooli oksüdeerimine, plaatina, praseodüümoksiid, komposiitkatalüsaator

CERCS: P401 Elektrokeemia, T152 Komposiitmaterjalid, T140 Energeetika

Platinum-praseodymium oxide nanocatalyst on carbon aerogel support for methanol oxidation in 0,5 M sulfuric acid

The aim of the study was to investigate the suitability of platinum-praseodymium oxide nanocatalyst on carbon aerogel support as the catalyst material for direct methanol fuel cells. Material was characterized by X-ray diffraction, low temperature nitrogen adsorption, thermogravimetric analysis, cyclic voltammetry and chronoamperometry methods. The results showed that the material has promising characteristics for methanol oxidation and could be used in direct methanol fuel cells. Material has higher activity for methanol oxidation than commercial platinum catalyst material deposited on Vulcan XR-72 carrier, however not as good as some of the other comparable materials that have been discussed in the literature.

Keywords: methanol oxidation, platinum, praseodymium oxide, composite catalyst

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

Sisukord

Kasutatud lühendid.....	5
Sissejuhatus	6
1. Kirjanduse ülevaade	7
1.1. Kütuseelemendid	7
1.2. Metanooli oksüdeerimise katalüsaatorid	8
1.3. Metanooli oksüdeerimise katalüsaatorite alusmaterjalid.....	10
1.4. Elektrokeemilised uurimismeetodid	11
1.4.1. Tsükliline voltamperomeetria ja elektroodi protsessid	11
1.4.1.1. Metanooli oksüdeerimine.....	13
1.4.1.2. Plaatina elektrokeemiliselt aktiivse pindala arvutamine.....	14
1.4.2. Kronoamperomeetria.....	15
1.4.3. Elektrokeemiline impedantspektroskoopia.....	15
1.5. Füüsikalised uurimismeetodid	16
1.5.1. Röntgendifraktsioonanalüüs	16
1.5.2. Eripinnamõõtmised	16
1.5.3. Termogravimeetiline analüüs.....	17
2. Metoodika.....	18
2.1. Süntees.....	18
2.1.1. Aerogeeli süntees	18
2.1.2. Aerogeeli pürolüüs ja alusmaterjali peenestamine.....	18
2.1.3. Plaatina sadestamine	18
2.2. Füüsikalised uurimismeetodid.....	19
2.3. Nõude pesemine	19
2.4. Lahuste valmistamine	19
2.5. Katalüsaatori kihi valmistamine	20
2.6. Elektrokeemilised mõõtmised	20
3. Tulemused ja arutelu	23

3.1. Materjalide struktuur	23
3.1.1. Röntfendifraktsioonanalüüs	23
3.1.2. Eripinnamõõtmised	24
3.1.3. Termogravimeetiline analüüs.....	25
3.2. Elektrokeemilised mõõtmised	26
3.2.1. Plaatina elektrokeemiliselt aktiivne pindala.....	26
3.2.2. Metanooli oksüdeerimine	31
Kokkuvõte	34
Kasutatud kirjandus.....	35
Tänuavaldused.....	39
Lisad	
Lisa 1. 0,5 M väävelhappe lahuse valmistamine ja kontsentratsiooni määramine	
Lisa 2. Metanooli lahuse valmistamine	
Lisa 3. Katalüsaatori suspensiooni valmistamise retsepti näidis	
Lisa 4. Arvutused termogravimeetria mõõtmisandmete põhjal	
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	

Kasutatud lühendid

BET – Brunauer-Emmet-Teller

CA – kronoamperomeetria (*chronoamperometry*)

CNT – süsiniknanotorud (*carbon nanotubes*)

CV – tsükiline voltamperomeetria (*cyclic voltammetry*)

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

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

EDX – energiadispersiivne röntgenspektroskoopia (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*)

EIS – elektrokeemiline impetantsspektroskoopia (*electrochemical impedance spectroscopy*)

EKK – elektriline kaksikkiht (*electrical double layer*)

MC – mesoporne süsinik (*mesoporous carbon*)

MSE – elavhõbe-elavhõbesulfaat elektrood (*mercury-mercurous sulfate electrode*)

MWCNT – mitmeseinalised süsiniknanotorud (*multi-walled carbon nanotubes*)

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

REM – haruldased muldmetallid (*rare-earth metals*)

RHE – pöörduv vesinikelektrood (*reversible hydrogen electrode*)

SEM – skaneeriv elektronmikroskoopia (*scanning electron microscope*)

SWCNT – üheseinalised süsiniknanotorud (*single-walled carbon nanotubes*)

TGA – termogravimeetriline analüüs (*thermogravimetric analysis*)

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

*Sulgudes on toodud inglisekeelne vaste.

Sissejuhatus

Üks olulisim keskkonnaprobleem on kiiresti kasvav kasvuhoonegaaside, nagu CO₂, emissioon, millest suur osa on põhjustatud fossiilkütuste kasutamisest [1]. Üks alternatiiv praegusele fossiilkütuste põhisele energeetikamudelile oleks üleminek vesinikuenergeetikale. Vesinikuenergeetikas on primaarne kütus kõrge energiatihedusega vesinik, millesse salvestatud energiat kasutatakse. Kütusesse salvestatud keemiline energia on võimalik muundada elektrienergiaks kütuselementide abil. Lisaks vesinikule kasutatakse kütuseelementides kütusena ka alkohole nagu etanool ja metanool, mille eeliseks vesiniku ees on lihtsam transport ja parem kättesaadavus. [2]

Kütuselementide laiemat kasutuselevõttu piirab hetkel oluliselt nende valmistamisel kasutatavate materjalide kõrge hind [3]. Muuhulgas on kütuseelementide kõrge hind tingitud ka platinapõhiste katalüsaatormaterjalide kasutamisest [4]. Seetõttu uuritakse aktiivselt võimalusi kütuseelementides levinud platinaga aktiveeritud materjalides Pt sisalduse vähendamiseks. Selleks sobivad näiteks erinevate metallide nagu ruteenium [5,6] ja metallioksiidide nagu WO₃, TiO₂, MgO ja ZrO₂ [7] lisanditega katalüsaatormaterjalid. Häid tulemusi on andnud ka haruldaste muldmetallide oksiidide lisanditega katalüsaatormaterjalid, kusjuures nende seast ühed parimad katalüütilised omadused metanooli oksüdeerimiseks on saadud PrO_x sisaldavate materjalide korral [8–10]. Antud töös uuritakse plaatina ja praseodüümoksiidi komposiitmaterjali omadusi metanooli kütuseelemendi (DMFC) katalüsaatormaterjalina, kusjuures kasutatakse varasematest uuringutest erinevat alusmaterjali.

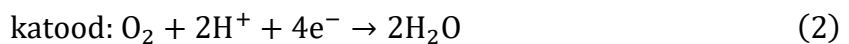
Töö eesmärk on teada saada, mil määral sobib aerogeelist sünteesitud süsinikule sadestatud 20% plaatina massisisaldusega plaatina ja praseodüümoksiidi nanokatalüsaator (Pt-PrO_x-C(aerogeel)) DMFC-des kasutamiseks. Selleks tehti materjaliga elektrokeemilised mõõtmised 0,5 M väävelhappe lahuses ja kirjeldati materjali struktuuri erinevate füüsikaliste uurimismeetoditega. Röntgendifraktsioonanalüüsi põhjal määrati materjali Pt kristalliidi suurus. Gaaside adsorptsiooni meetodiga määrati materjali eripind ja hinnati materjali poorsust. Termogravimeetrilise analüüsi käigus määrati plaatina ja praseodüümoksiidi sisaldus materjalis. Tsüklilise voltamperomeetria mõõtmistulemustest arvutati materjali elektrokeemiliselt aktiivne pindala ja Pt kristalliidi diameeter. Materjali katalüütilist aktiivsust metanooli oksüdeerimiseks hinnati tsüklilise voltamperomeetria põhjal. Kronoamperomeetrilise mõõtmise põhjal hinnati materjali võimet säilitada katalüütilist aktiivsust fikseeritud potentsiaalil ka pikema aja vältel.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1. Kütuseelemendid

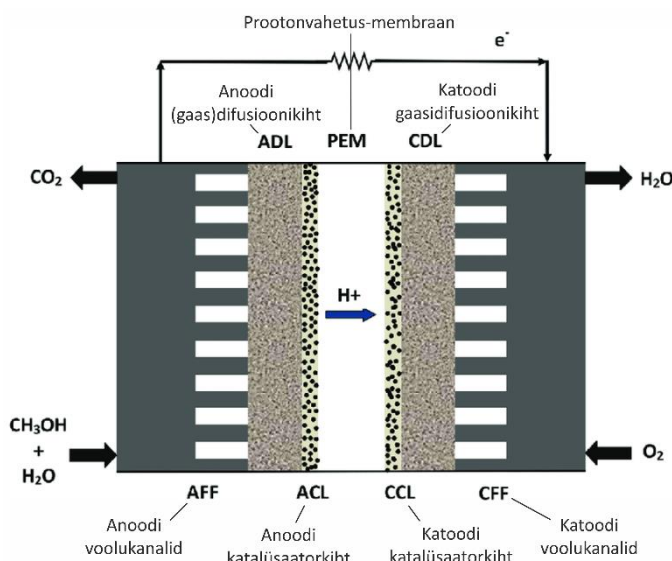
Kütuseelement on elektrokeemiline seade, mille eesmärk on muundada kasutatava kütuse keemiliste sidemete energia elektrienergiaks. Kütuseelementide suurimad eelised on kõrge efektiivsus ja keskkonnasõbralikkus [11]. Enamasti kasutatakse kütusena vesinikku ja oksüdeerijana (õhu)hapnikku. Kuna vesinikku maavarana ei esine, tuleb seda toota. Vesiniku tootmiseks on mitu alternatiivi, neist tuntuimad on vee elektrolüüs ja maagaasi reforming. Kui neist viimasega on seotud mitmeid keskkonnaprobleeme, siis vee elektrolüüs on sobiv meetod näiteks tuule- või päikeseenergia abil genereeritud elektri salvestamiseks. Saadud vesinikku on võimalik transportida ja sellesse keemilisel kujul salvestatud energiat muundada kütuselementide abil elektrienergiaks (ja soojuseks). Vesiniku kasutamist kütusena piirab selle salvestamise ja transportimise keerukus. [3]

Üks levinum kütuseelemendi liik on prootonjuhtivusmembraaniga kütuseelement (PEMFC). PEMFC koosneb anoodist ning katoodist, mida eraldab elektrolüüt. Anoodi poolelt juhitakse süsteemi vesinikku ja anoodil vesinik oksüdeeritakse (valem 1).



Tekkinud prootonid liiguvad läbi elektrolüüdi katoodile. Katoodile juhitakse (õhu)hapnik, mis reageerib seal prootonitega, moodustades vee (valem 2). Elektronid liiguvad mööda välist ahelat katoodile ja tekibki elektrivool. [12]

Kütuseelemendid jaotatakse enamasti vastavalt elektrolüüdi ja kütuse tüübile. Töös uuriti katalüsaatormaterjali, mida võiks kasutada DMFC-des. DMFC-d on prootonvahetus-

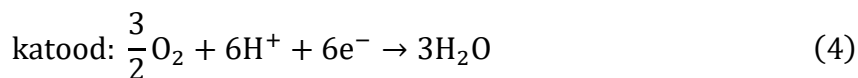
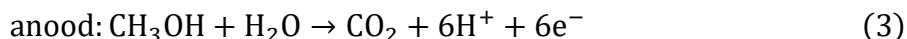


Joonis 1. Metanooli kütuseelemendi skeem [14].

membraaniga kütuseelementide hulka kuuluvad kütuseelemendid, mille puhul kasutatakse kütusena metanooli vesilahust (joonis 1) [12]. DMFC-de töötemperatuur on 50°C – 120°C [13].

DMFC-s oksüdeeritakse metanool anoodil vee juuresolekul, genereerides lõppsaadustena süsinikdioksiidi CO₂ ja prootonid. Lisaks vabanevad elektronid, mis liiguvad läbi välise ahela katoodile (valem 3). Prootonid

liiguvad läbi membraani katoodile. Katoodil redutseerub hapnik prootonite juuresolekul ja moodustub vesi (valem 4). [12]

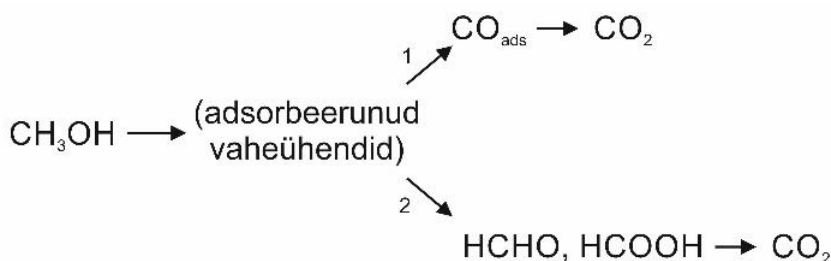


DMFC-de efektiivsust vähendab oluliselt reageerimata metanooli liikumine läbi elektroode eraldava membraani katoodile, mis on põhjustatud kontsentratsioonide erinevustest membraani eri pooltel. Seetõttu tekib elektroodidel kõrge ülepinge ja suureneb katalüsaatori mürgitumine adsorbeerunud vaheühenditega. Katalüsaatori mürgitumiseks nimetatakse olukorda, kus metanooli oksüdeerimisreaktsiooni vaheproduktid hõivavad katalüsaatormaterjali pinnal metanooli oksüdeerimiseks sobivad aktiivtsentrid. Seetõttu metanooli oksüdeerimine aeglustub ja kütuseelemendi efektiivsus väheneb. [2,14]

1.2. Metanooli oksüdeerimise katalüsaatorid

Enamasti kasutatakse kütuseelementides suure eripinnaga süsinikmaterjalile sadestatud nanokatalüsaatoreid. Sellisele katalüsaatormaterjalile on iseloomulik suur eripind, mis soodustab katalüsaatoril toimuvaid reaktsioone. Elektrodiprotsessid toimuvad kahe faasi piirpinnal ja seetõttu on suurema eripinnaga materjalide puhul ka rohkem võimalikke reaktsioonitsentreid. [15]

Metanooli elektrooksüdatsiooni võib jagada kaheks paralleelseks protsessiks (joonis 2).



Joonis 2. Metanooli elektrooksüdatsiooni reaktsiooniteed [16].

Mõlemad reaktsiooniteed vajavad katalüsaatorit, mis soodustab süsinik-vesinik sideme lõhkumist ja vaheproduktide oksüdeerimist süsinikdioksiidiks. Metanooli elektrooksüdatsioonil tekib vaheühendina CO, mis põhjustab katalüsaatori pinna mürgistamise. Laialdaselt kasutatakse metanooli oksüdeerimisel katalüsaatorina plaatinat, mis sobib väga hästi C-H sideme lõhkumiseks. Esimese reaktsioonitee korral (joonis 2) on metanooli oksüdeerimiseks vajalik metanooli molekulide adsorbeerumine katalüsaatori pinnale. Plaatina katalüsaatoril toimub see potentsiaalil 0,2 V pöörduva vesinikelektroodi ehk RHE suhtes.

Selleks, et elektrooksüdeerumine saaks toimuda teist teed pidi (joonis 2), on vaja ka hapniku doonorit, mis saadakse vee dissotsiatsioonil. Plaatina puhul on see võimalik vaid kõrgematel potentsiaalidel kui 0,45 V vs. RHE. Seega esineb plaatina kasutamisel DMFC-s mitu probleemi, protsessi kulgemiseks vajalik kõrge ülepinge ja katalüsaatori pinna mürgitumine vahesaadustega. [16]

Metanooli efektiivsemaks oksüdeerimiseks on uuritud platinakatalüsaatoreid erinevate elementide lisanditega. Üks palju uuritud ja heade omadustega lisand on ruteenium [5,6]. Kui vaadata kahte metalli eraldi, siis on näha, et plaatina soodustab metanooli adsorptsiooni madalamatel pingetel kui 0,45 V vs. RHE. Ruteenium seevastu soodustab samadel tingimustel vee dissotsiatsiooni. Selle põhjal on leitud, et PtRu katalüsaatorite efektiivsus on tingitud bifunktsionaalsest mehhanismist. Nimelt tagab Pt metanooli adsorptsiooni ja dissotsiatsiooni ning Ru adsorbeerunud vaheühendite oksüdeerimise. Lisaks sellele selgitatakse PtRu kõrgemat aktiivsust ligandi efektiga – ruteeniumi osakesed loovutavad elektrone naabruses olevatele plaatina osakestele, Pt osakese ja vaheühendi vaheline side nõrgeneb ning seetõttu langeb katalüsaatori pinnale adsorbeerunud süsinikmonooksiidi oksüdeerumise potentsiaal. PtRu katalüsaatori efektiivsus sõltub oluliselt materjali struktuurist, nanoosakeste suuruselt ja pinna ning katalüsaatori morfoloogiast. [16,17]

Katalüsaatormaterjali omadusi on võimalik parandada ka metallioksiidide, karbiidide ja nitriidide lisanditega. Lisandite mõjul väheneb vee dissotsiatsiooniseerumise ülepinge, soodustades seega süsinikmonooksiidi oksüdeerumist ja vähendades seeläbi katalüsaatori pinna mürgistumist CO-ga. Oksiidide, karbiidide ja nitriidide kasutamine katalüsaatormaterjalis võimaldab vähendada ka plaatina hulka katalüsaatoris, mis omakorda alandab katalüsaatori hinda. Katalüsaatori aktiivsuse suurenemist metalli oksiidi lisamisel on täheldatud mitmete erinevate metallide oksiidiga, nagu WO_3 , TiO_2 , MgO ja ZrO_2 . [7,17]

Katalüsaatori pinna mürgistumist on võimalik vähendada lisades katalüsaatorile haruldaste muldmetallide (REM-ide) oksiide [8–10]. REM-id paistavad silma 4f-alamnivoo täitumisest põhjustatud iseloomulike optiliste, elektriliste ja magnetiliste omaduste poolest. REM-i osakesed mõjutavad plaatina ja süsinikmonooksiidi vahelise sideme konfiguratsiooni. Mõjutuse tulemusena nõrgeneb Pt-CO side ja metanooli oksüdeerumine kiireneb. Häid tulemusi on REM-ide oksiide sisaldavate komposiitkatalüsaatorite seast saadud PrO_x sisaldavate materjalidega [8–10]. Tabel 1 annab ülevaate erinevatest praseodüümoksiide sisaldavatest katalüsaatormaterjalidest. Iga artikli puhul on toodud parimate näitajatega materjal. [18,19]

Tabel 1. Erinevate praseodüümoksiide sisaldavate katalüsaatormaterjalide võrdlus.

Materjal	Metanooli (1 M) oksüdeerumist iseloomustavad elektrokeemilised parameetrid	Viide
Pt-PrO _x -C(Vulcan) (Artiklis: Pt-PrO _x -C 700)	$j_{p1} = 323 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$, $j_{p2} = 375 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$ $j_{E = -0,2 \text{ V}, t = 1800 \text{ s}} = 0,85 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$	[10]
Pt ₃ -(PrO _x) ₁ -C(Vulcan) (Artiklis: Pt ₃ -(PrO _x) ₁)	$j_{p1} = 92,2 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$, $j_{p2} = 60 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$ $j_{E = 0,19 \text{ V}, t = 1000 \text{ s}} = 4,2 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$ Metanooli kontsentratsioon 0.5 M	[8]
Pt-PrO _{2-x} -C(teemant) (Artiklis: Pt-PrO _{2-x})	$j_{p1} = 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$, $j_{p2} = 3,1 \text{ mA cm}^{-2}$ $j_{E = 0,1 \text{ V}, t = 1000 \text{ s}} = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$	[20]
PtPr-C(Vulcan) (Artiklis: PtPr/C)	$j_{E = -0,2 \text{ V}, t = 1800 \text{ s}} = 1,6 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$ Metanooli oksüdeerimispiike ei esinenud	[21]

j_{p1} (j_{p2}) – anoodsuuna (katoodsuuna) piigi maksimumile vastav voolutihedus

$j_{E = x \text{ V}, t = y \text{ s}}$ – voolutihedus kronoamperomeetrilisel mõõtmisel potentsiaalil x V vs MSE y sekundil

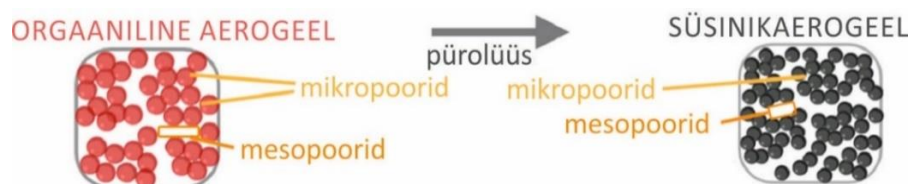
1.3. Metanooli oksüdeerimise katalüsaatorite alusmaterjalid

Selleks, et tagada võimalikult suur katalüsaatori aktiivsus, kantakse kütuseelementides katalüsaatormaterjal suure eripinnaga alusmaterjalile. Katalüsaatori alusmaterjaliks sobivad keemiliselt vastupidavad poorsed ja hea elektrijuhtivusega materjalid. Tänu heale elektrijuhtivusele, suurele eripinnale ja võrdlemisi heale stabiilsusele nii aluselises kui ka happelises keskkonnas sobivad katalüsaatorite alusmaterjaliks ka süsinikmaterjalid. Plaatina põhiste katalüsaatorite puhul kasutatakse sageli süsivesinike pürolüüsil saadud süsiniktahmasid, nagu Vulcan XC-72R [22]. Kui katalüsaatorite alusmaterjalina kasutatakse süsiniktahmasid, siis võivad takistada katalüsaatori maksimaalse aktiivsuse saavutamist alusmaterjali ebasobiv poorijaotus, eripind ja katalüsaatori keemilised omadused. Seetõttu uuritakse uusi süsinikmaterjale, nagu süsiniknanotorud (CNT-d), mesopoorne süsinik, grafeen ja süsinikaerogeelid, mis võiksid katalüsaatorite alusmaterjaliks paremini sobida. [23]

Mesopoorseks süsinikuks (MC) nimetatakse olulisel hulgal 2-50 nm läbimõõduga poore sisaldavaid süsinikmaterjale. Sellistele materjalidele on iseloomulik suur eripind ja hea elektrijuhtivus. MC-de struktuur võib soodustada nii metanooli kui ka saaduste difusiooni. See omakorda muudab metanooli oksüdeerimisprotsessi efektiivsemaks. Lisaks aitavad MC-de pinnal olevad hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad katalüsaatoril paremini alusmaterjalilis dispergeeruda. [24]

CNT-d on kahedimensionaalsed silindrikujulise nanostruktuuriga süsiniku allotroobid. Tänu materjali headele elektrilistele, magnetilistele ja mehaanilistele omadustele ning võimele haarata teiste elementide aatomeid oma struktuuri, on süsiniknanotorusid palju uuritud. Süsiniknanotorud jaotatakse üheseinalisteks süsiniknanotorudeks (SWCNT-deks) ja mitmeseinalisteks süsiniknanotorudeks (MWCNT-deks). SWCNT-de eelis on suur eripind, ent MWCNT-del on parem elektrijuhtivus. Eriti häid tulemusi on saavutatud lämmastikuga dopeeritud CNT-de puhul [25]. Süsiniknanotorude kasutuselevõttu kütuseelementide katalüsaatori alusmaterjalina takistab aga masstootmiseks sobiva sünteesiprotsessi puudumine. [23]

Katalüsaatori alusmaterjalina kasutamiseks, sealhulgas ka DMFC-es, sobib ka süsinikaerogeel [26–29]. Süsinikaerogeeli eripinda ja poorijaotust on võimalik muuta materjali sünteesi tingimuste muutmisega. Süsinikaerogeelid saadakse sool-geel-polükondensatsioonil valmistatud orgaaniliste aerogeelide karboniseerimisel. Süsiniku aerogeelid moodustuvad üksteisega seotud süsiniku osakeste gruppidest ehk aglomeraatidest. Süsiniku aerogeelides tuleneb materjali mikropoorsus aglomeraatide sisesest struktuurist ning meso- ja makropooride hulk aglomeraatide vahelisest struktuurist (joonis 3). Seega on materjali töötlemise käigus võimalik mõjutada eraldi mikro- ja mesopooride hulka ning sünteesida vajadustele vastav alusmaterjal. [30,31]



Joonis 3. Orgaanilisest aerogelist süsinikaerogeeli saamise skeem [32].

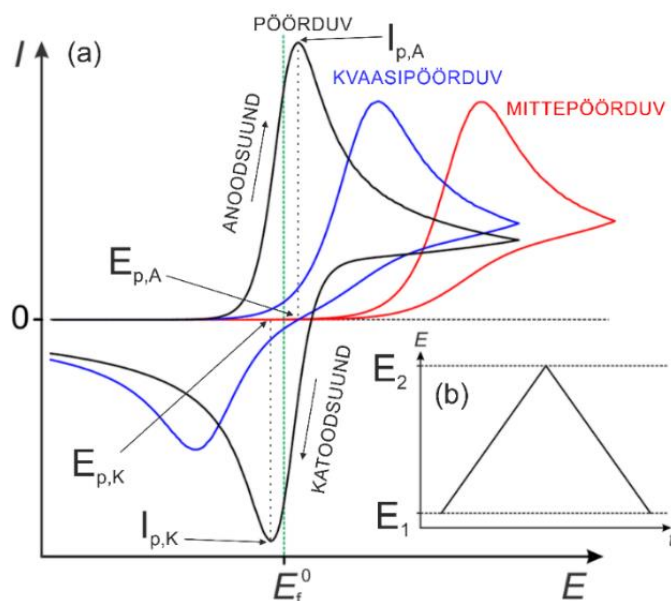
1.4. Elektrokeemilised uurimismeetodid

1.4.1. Tsükliline voltamperomeetria ja elektroodi protsessid

Tsükliline voltamperomeetria (CV) on elektrokeemiline analüüsimeetod, mille käigus rakendatakse tööelektroodile ajas lineaarselt muutuvat potentsiaali ja mõõdetakse voolutugevust. Mõõtmise tulemuseks saadakse potentsiaali ja voolutugevuse sõltuvus erinevatel fikseeritud laotuskiirustel ehk tsükliline voltamperogramm (joonis 4 (a)). CV mõõtmist alustatakse kindlalt algpotentsiaalilt, kus protsesside toimumiskiirus on minimaalne. Üldjuhul muudetakse potentsiaali ühtlase kiirusega lõpp-potentsiaalini ja seejärel tagasi algpotentsiaalini. Järjestikused potentsiaalilaotuse suunad moodustavad potentsiaalide tsükli (joonis 4 (b)). Potentsiaali muutmise kiirust ajas nimetatakse laotuskiiruseks v (V/s). [33]

Elektroodiprotsesse on kahte tüüpi – Faraday protsessid ja mahtuvuslikud protsessid. Faraday protsesside puhul on voolutiheduste väärtused tingitud elektronide ehk laenguülekandest lahuse ja elektroodi piirpinna vahel. Faraday protsesside korral sõltub difusioonlimiteeritud vool lineaarselt laotuskiiruse ruutjuurest ja on seega määratud massiülekande kiirusega. Mahtuvuslike protsesside korral on voolutiheduste väärtused põhjustatud elektrilise kaksikkihi laadumisest või tühjenemisest. Elektrilise kaksikkihi ehk EKK korral on elektroodi (nt metalli või süsiniku) pind laadunud ja elektrolüüdist on tõmmatud elektroodi poole vastasmärgilised ioonid. Tekib laengute eraldatus ruumis analoogselt elektrilise kondensaatoriga. Mahtuvuslike protsesside voolutiheduse väärtused sõltuvad laotuskiirusest lineaarselt. [34,35]

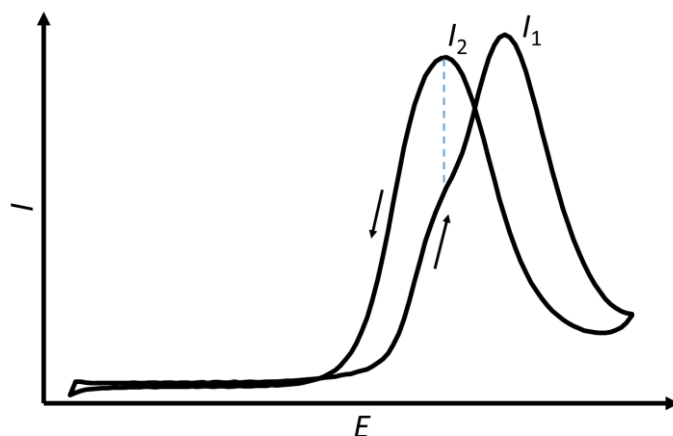
Kui uuritavas süsteemis on elektrookeemiliselt aktiivne aine, mis osaleb laenguülekande protsessis, siis saadakse vastavale elektronide ülekande protsessile iseloomuliku kujuga voltamperogramm (joonis 4 (a)). Protsesside iseloomu saab hinnata voltamperogrammide piikide alusel, määrates anoodse ja katoodse suuna piikide potentsiaalid, $E_{p,A}$ ja $E_{p,K}$, voolutugevuste väärtused, $I_{p,A}$ ja $I_{p,K}$, ja piikide pindalad erinevatel laotuskiirustel. Laenguülekandeprotsess võib olla pöörduv, kvaasipöörduv või mittepöörduv. Pöörduva protsessi korral toimub laenguülekande elektrookeemiliselt aktiivse aine ja elektroodi vahel kiiresti ja voltamperogrammilt leitud piigi maksimumide erinevus on $E_{p,A} - E_{p,K} = 58/n$ mV, kus n on Faraday protsessis üleminevate elektronide arv. Kui laenguülekande kiirus jääb pöörduva ja mittepöörduva protsessi vahepeale, nimetatakse protsessi kvaasipöörduvaks [36]. Kvaasipöörduva protsessi korral on piikide maksimumide erinevus suurem, kui pöörduva protsessi korral. Mittepöörduvprotsess on väga aeglane, esineb ainult üks nn pärisuunaline piik ja puudub pöördprotsessi piik. [34,37]



Joonis 4. (a) Pöörduvale, kvaasipöörduvale ja mittepöörduvale laenguülekandele iseloomulikud tsüklilised voltamperogrammid (CV-d), kus E_f^0 on formaalne potentsiaal, $E_{p,A}$ on anoodse suuna piigi potentsiaal, $E_{p,K}$ on katoodse suuna piigi potentsiaal, $I_{p,A}$ on anoodse suuna piigi voolutugevus ja $I_{p,K}$ on katoodse suuna piigi voolutugevus. (b) CV mõõtmisel elektroodile rakendatava potentsiaali üks tsükkel, kus E_1 on lähtepotentsiaal ja E_2 on lõpp-potentsiaal. [38]

1.4.1.1. Metanooli oksüdeerimine

Metanooli oksüdeerumine on mittepöörduv protsess [39]. Metanooli oksüdeerumise puhul esineb piik nii anood-, I_1 , kui ka katoodlaotusel, I_2 , kusjuures anoodlaotuse piigil on kaks kühmu (joonis 5). Kuna anoodsuuna piigi esimene kühm ja katoodsuuna piik asuvad ligikaudselt samal potentsiaalil, on leitud, et need võivad olla sama päritolu [9]. Viimased uuringud on näidanud, et nii positiivse kui negatiivse suuna piikide tekkepõhjuseks on adsorbeerunud metanooli oksüdeerumine [54,55]. Kirjanduse andmetel saab negatiivsel potentsiaalide laotuse suunal metanooli adsorptsioon ja oksüdeerumine toimuda alles siis, kui osa katalüsaatori pinda blokeerivast adsorbeerunud OH-rühmadest on redutseerunud. Seda peetakse ka anood- ja katoodsuuna piikide potentsiaalide vahelise hüstereesi tekkepõhjuseks. REM osakeste aitavad negatiivsel suunal kaasa metanooli oksüdeerumisel. Seetõttu on mitmete REM osakeste sisaldavate Pt komposiitkatalüsaatorite puhul katoodsuuna metanooli oksüdatsiooni piigi voolutugevuse maksimum kõrgematel voolutugevuseväärtustel, kui anoodsuuna puhul. REM osakeste mitte sisaldavate materjalide puhul on see vastupidi. [9,10,40–42]



Joonis 5. Metanooli oksüdeerimise voltamperogramm.

1.4.1.2. Plaatina elektrokeemiliselt aktiivse pindala arvutamine

Kuna elektrodiprotsessid toimuvad kahe faasi piirpinnal, on plaatina katalüsaatorite korral väga oluline materjali elektrokeemiliselt aktiivne pindala (ECA), millel protsessid toimuda saavad [43–46]. ECA leidmiseks arvutatakse esmalt CV andmete põhjal erinevatel laotuskiirustel mõõdetud voolutugevusest, I , (A) voolutihedus, j , ($A\ m^{-2}$) kasutades valemit 5:

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

kus S on elektroodi geomeetiline pindala.

Voolutiheduse väärtused saab arvutada ümber mahtuvuseks, C , ($F\ m^{-2}$):

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

Plaatina põhiste materjalide korral leitakse ECA vesiniku adsorptsiooni/desorptsiooni, $H_{ads/des}$, alast.

EKK võib vaadelda kondensaatorina, mille mahtuvus, C , on avaldatav valemiga [37,43]:

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

Viimasest valemist on võimalik leida summaarset laengut, q :

$$\int_{q_1=0}^{q_2=q} dq = \int_{E_1}^{E_2} C dE \quad (8)$$

$$q|_0^q = \int_{E_1}^{E_2} C dE \quad (9)$$

$$q = \int_{E_1}^{E_2} C dE \quad (10)$$

$H_{ads/des}$ alast integreerides on võimalik arvutada kogu laeng ka voolutiheduse järgi asetades sisse mahtuvuse avaldis (valem 6):

$$q = \int_{E_1}^{E_2} \frac{j}{v} dE = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} j dE \quad (11)$$

Summaarne integreeritud laengu väärtus koosneb kahest komponendist – EKK laadimise laengust, q_{EKK} , ja $H_{\text{ads/des}}$ laengust, q_{H} (C). Seega on võimalik $H_{\text{ads/des}}$ laeng leida valemiga:

$$q_{\text{H}} = q - q_{\text{EKK}} \quad (12)$$

EKK laengu leidmisel eeldatakse, et EKK mahtuvus on $H_{\text{ads/des}}$ alas teatud lähenduses konstantne ($C = \text{const}$) ja on leitav EKK mahtuvuse järgi. Rakendades valemit (10) saadakse:

$$q_{\text{EKK}} = \int_{E_1}^{E_2} C dE = C \int_{E_1}^{E_2} dE = CE \Big|_{E_1}^{E_2} = C(E_2 - E_1) = \frac{j}{v}(E_2 - E_1) \quad (13)$$

Katood- ja anoodsuuna mõõtmisandmete põhjal keskmistatud $H_{\text{ads/des}}$ laengu põhjal saab leida ECA väärtuse kasutades valemit:

$$\text{ECA} = \frac{q_{\text{H}}}{q_{\text{Pt-H, poly}} \cdot m_{\text{Pt}}}, \quad (14)$$

kus m_{Pt} on plaatina mass elektroodil ja $q_{\text{Pt-H, poly}}$ on adsorbeerunud monomolekulaarse vesiniku kihi moodustumiseks kuluv laeng ideaalselt siledal Pt elektroodil, kus $q_{\text{Pt-H, poly}} = 210 \mu\text{C cm}^{-2}$ [46].

1.4.2. Kronoamperomeetria

Kronoamperomeetria (CA) on analüüsimeetod, mille käigus rakendatakse tööelektroodile fikseeritud potentsiaal ja mõõdetakse voolutugevuse muutust ajas. Analüüsi tulemuseks saadakse kronoamperogramm. Kronoamperomeetrilise analüüsi andmete põhjal on võimalik hinnata katalüsaatori töövõimet pikema aja vältel, imiteerides sellega DMFC töötingimusi. [34,37]

1.4.3. Elektrokeemiline impedantspektroskoopia

Elektrokeemiline impedantspektroskoopia (EIS) on meetod, mille puhul rakendatakse uuritavale süsteemile väikse amplituudiga vahelduvpotentsiaal erinevatel sagedustel ja mõõdetakse süsteemi läbiva voolutugevuse väärtust [47]. EIS tulemuste põhjal on võimalik saada informatsiooni materjali massitranspordi, keemiliste reaktsioonide, korrosiooni, dielektriliste omaduste, defektide ja mikrostruktuuri kohta. Lisaks võimaldab EIS analüüs ennustada ka kütuseelementide võimsust ja keemiliste sensorite tundlikust. [48]

EIS võimaldab mõõdetud andmetest leida elektrokeemilise reaktsiooni järjestiktakistuse, kogutakistuse ja Faraday protsessi takistuse. EIS andmed esitatakse sageli Nyquist sõltuvuse abil. Nyquist sõltuvus koosneb impedantsi reaali- ning imaginaarosast:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'', \quad (15)$$

kus Z on impedants, $j = \sqrt{-1}$ on imaginaararv, Z' on impedantsi reaalosa, Z'' on impedantsi imaginaarosa ja ω on nurksagedus ($\omega = 2\pi f$, kus f on vahelduvvoolu sagedus). Kui järjestikku on ühendatud takisti ja kondensaator, siis kehtivad impedantsi reaali- ja imaginaarosa kohta seosed:

$$R = Z' \quad (16)$$

$$C = -\frac{1}{Z''\omega}, \quad (17)$$

kus R on süsteemi järjestikune takistus, C järjestikune mahtuvus. Ideaalselt mittepolariseeritava elektroodi, st piirpinnal ei toimu Faraday protsesse, Nyquisti sõltuvuse kuju on modelleeritav esimeses lähenduses jadamisi ühendatud takistusega, mis vastab elektrolüüdi takistusele ja kondensaatorile – vastab lihtsustatud EKK mudelile. [49]

1.5. Füüsikalised uurimismeetodid

1.5.1. Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD) on meetod, mis võimaldab uurida kristalseid materjale esialgset kristalli struktuuri lõhkumata. XRD tulemuste põhjal on võimalik saada informatsiooni uuritava objekti struktuuri iseloomustavate parameetrite kohta nagu ühikraku struktuuri tüüp, võreparameetrid, erinevate faaside olemasolu ja kristalliidi suurus. [50]

XRD puhul suunatakse kristalsele proovile monokromaatne röntgenkiirgus, mis kindla nurga alt teatud kristallvõre tasanditelt difrageerub vastavalt Braggi seadusele. Erinevate nurkade alt proovile suunatud röntgenkiirgusest difrageerunud kiirgus detekteeritakse. Saadakse materjalile iseloomulik graafik, kus x -teljel on difraktsiooni nurk 2θ ehk nurk röntgenkiirguse ning difrageerunud kiirguse vahel ja y -teljel on difrageerunud kiirguse intensiivsus. [51,52]

Kristalliidi diameeter on võimalik välja arvutada Scherrer'i valemi (valem 18) põhjal, kus d on kristalliidi mõõde, κ on Scherreri konstant, λ on mõõtmiseks kasutatava röntgenkiirguse lainepikkus, β on piigi laius poole piigi kõrgusel ja θ on nurk, mille all on kiirgus suunatud proovile. [51–53]

$$d = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (18)$$

1.5.2. Eripinnamõõtmised

Gaasi sorptsioon on üks olulisemaid ja informatiivsemaid meetode tahkete materjalide pooride ruumala ja nende jaotuse karakteriseerimiseks [54]. Nanopoorsete süsinikmaterjalide poorsust

mõõdetakse mõõtes N₂ adsorptsiooni 77 K juures, Ar adsorptsiooni 87 K juures või CO₂ adsorptsiooni 273 K juures [55]. Vastavalt IUPACi määratlusele nimetatakse poore, mille laius on alla 2 nm mikropoorideks, poore laiusega 2 nm kuni 50 nm mesopoorideks ja poore laiusega üle 50 nm makropoorideks [56].

Levinuim meetod pooride eripinna arvutamiseks on Brunauer-Emmet-Teller (BET) teooria [55]. BET teooria on edasiarendus Langmuiri adsorptsiooni teooriast. Langmuiri teooria puhul eeldatakse, et adsorbeerunud gaasi osakesed moodustavad monokihi. BET teooria puhul eeldatakse aga ka polükihilist adsorptsiooni, kus iga kihi jaoks saab kasutada Langmuiri teooriat. BET teooria põhjal saab olla iga esimese kihi molekul adsorptsioonitsentriks järgmise kihi molekulile. [57] BET isotermi võrrand on:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \cdot \frac{p}{p_0}, \quad (19)$$

kus v on adsorbeerunud aine hulk, v_m on maksimaalne monokihis adsorbeerunud gaasi hulk, p/p_0 on suhteline rõhk ja c on BET konstant. Saadud adsorbeerunud gaasi hulga abil saab arvutada välja adsorbendi eripinna:

$$S_{\text{BET}} = \frac{v_m \cdot N_A \cdot s}{m}, \quad (20)$$

kus N_A on Avogadro konstant, s on adsorbaadi molekuli tasapinnale projekteeritud pindala ja m on adsorbendi mass. [58]

1.5.3. Termogravimeetriline analüüs

Termogravimeetrilise analüüsi (TGA) puhul uuritakse proovi kaalu sõltuvust temperatuurist ja/või ajast. Uuritav objekt asetatakse proovihoidjasse ja temperatuuri hakatakse kontrollitud kiirusega muutma, kusjuures kindla ajavahemiku tagant registreeritakse objekti täpne kaal. Isotermilise mõõtmise korral hoitakse temperatuur konstantsena ja mõõdetakse kaalu muutu ajas. Mõõtmised viiakse üldjuhul läbi kindla koostisega gaasivoolus. [59]

Mõõtmistulemustest saadakse graafik, kus x -teljel on enamasti toodud temperatuur (või aeg) ning y -teljel mass või massiprotsent. Graafikul näeb erinevaid alasid, mis võivad iseloomustada sõltuvalt konkreetsest materjalist ja mõõtmistingimustest näiteks aine termilist stabiilust, kvantitatiivset koostist, oksüdeerumist, redutseerumist, aurustumist või erinevaid adsorptsiooni või absorptsiooni või desorptsiooni protsesse. [59]

2. Metoodika

2.1. Süntees

2.1.1. Aerogeeli süntees

Tallina Tehnikaülikooli (TalTech) ja Tartu Ülikooli (TÜ) koostööprojekti raames kasutati antud töö raames juhtivteadur Mihkel Koeli töögrupis (TalTech) valmistatud aerogeeli. Aerogeel valmistati 2019. aasta jaanuaris vastavalt varasemalt publitseeritud protokollidele [60,61]. Aerogeeli dopeeriti praseodüüm(III)nitraadiga ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$) ja kuivatati ülekritilise CO_2 -ga, mille tulemusena saadi orgaaniline aerogeel, kuhu oliioonvahetuse meetodiga lisatud metall. Seejärel pesti aerogeelmaterjal sooladest puhtaks ja kuivatati. [60,61]

2.1.2. Aerogeeli pürolüüs ja alusmaterjali peenestamine

Aerogeeli pürolüüsi süsinikmaterjali saamiseks ja selle peenestamise viis läbi TÜ teadur Silver Sepp. Pürolüüsiks võeti 0,84 g aerogeeli, mida kuumutati ahjus (Carbolite) alates toatemperatuurist tõstes temperatuuri $5\text{ }^\circ\text{C}$ minutis kuni temperatuurini $700\text{ }^\circ\text{C}$. Temperatuuri hoiti $700\text{ }^\circ\text{C}$ juures 2 h ja seejärel lülitati ahi välja. Pürolüüsitud materjali saadi 0,39 g, saagisega 46%. Saadud süsinik jahvatati tsirkooniumoksiidist kuulveskis (Fritsch, Pulverisette 6) etanooli keskkonnas tunni aja jooksul kiirusel 300 pööret minutis.

2.1.3. Plaatina sadestamine

Plaatina sadestamise materjalile viisid läbi 28.06.19 TÜ kaasprofessor Jaak Nerut ja TÜ keemik Peeter Valk. Sadestamise metoodika, 20 wt% (massiprotsendi) plaatina sadestamiseks, põhines allikal [62] ja on ka varem töögrupi poolt kasutatud [9]. Plaatina sadestamiseks segati väikeses vääs 133,2 mg $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99,9%, metals basis) ja 200,07 mg pürolüüsitud ning peenestatud aerogeeli. Lisati 100 μl kaupa 300 μl veevaba etanooli, segu segati 30 min ultrahelivannis (Elma Schmidbauer GmbH, Elmasonic P 30 H) (võimsus: 100%, sagedus: 37 Hz). Reaktsioonisegu kuivas enne ahju viimist õhu käes 5h. Etanool aurustati ahjus $100\text{ }^\circ\text{C}$ juures argooni (Linde Gas, 99,9999%) keskkonnas 60 min jooksul. Gaas asendati 30% vesiniku (> 99,9999%, Model NMH2 500, Linde Gas) ja argooni seguga ning temperatuuri tõsteti kuni $250\text{ }^\circ\text{C}$, kiirusega $2,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Temperatuuri hoiti tund aega ja seejärel jahutati segu argooni keskkonnas toatemperatuurini kiirusel $2,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Gaasi voolukiirus oli $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Produkti saadi 260,88 mg, saagisega 104%. Teoreetilisest kõrgem saagis võib olla tingitud osaliselt PrCl_3 tekkimisest sünteesi käigus.

2.2. Füüsikalised uurimismeetodid

XRD mõõtmised viis läbi TÜ vaneminsener Jaan Aruväli Brunker D8 Advance difraktomeetriga kasutades Ni-filtriga CuK_α radiatsiooni (0.6 mm laiune paralleelne kiir, kaks 2.5° Soller pilu ja LynxEye joondetektor). Skaneerimissamm oli 0.01° ning seda rakendati 2θ vahemikus 16° kuni 90° . Ühe sammu summaarne mõõtmisaeg oli 166 s.

Katalüsaatori poorsust hinnati madalatemperatuurse lämmastiku sorptsiooni meetodil 3FLEX instrumendiga (Micrometrics, USA). Poori suuruse jaotuse andmed arvutati SAIEUSE tarkvaraga (Micrometrics, USA) „Süsinik-N2.77, 2D-NLDFT heterogeense pinna“ mudeli järgi. Eripind arvutati Brunauer-Emmett-Teller (BET) teooria põhjal. Mõõtmised ja arvutused viis läbi TÜ keemik Miriam Koppel.

TGA tulemused mõõdeti NETZSCH STA449F3 seadmega gaasikeskkonnas, mis koosnes 80% ruumalaprotsendist lämmastikust ja 20% ruumalaprotsendist hapnikust. Gaasivoolukiirus oli $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Temperatuuri tõsteti temperatuurilt 40°C temperatuurini 1000°C kiirusega 10°C/min . Proovid kanti Al_2O_3 tiiglile, analüüsitud proovide kogus oli 10 mg.

2.3. Nõude pesemine

Kõik katsetes kasutatud klaasist laborinõud ja plaatinavõrk abielektrood pesti 80°C 95% väävelhappe (Sigma-Aldrich, ACS Reagent, 95,0–98,0%) ja 30% vesinikperoksiidi (Merck, EMSURE ISO for analysis, 30%) lahusega. Vesinikperoksiidi lisati väävelhappesse nii palju, et oleks näha mullide eraldumist. Seejärel loputati nõud korduvalt MilliQ⁺ veega ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Mõõterakk ja plaatinavõrkelektrood jäeti seisma MilliQ⁺ vette, et vältida nende saastumist õhust adsorbeeruvate osakestega. Ülejäänud klaasnõud kuivatati 100°C juures kuivatuskapis Binder (FD 53 E2).

2.4. Lahuste valmistamine

Elektrokeemilistes mõõtmistes kasutati elektrolüüdina 0,5 M väävelhappe lahust, mis valmistati vahelahjenduse teel 95% väävelhappe lahusest (Fluka, TraceSELECT, 95%, $\rho = 1,840 \text{ g/cm}^3$) ja MilliQ⁺ veest. Lahuse valmistamiseks mõõdeti 100 cm^3 mõõtkolbi klaaspipetiga arvutuste (Lisa 1) põhjal saadud vajalik kogus kontsentreeritud väävelhapet. Saadud, umbes 5 M väävelhappe täpne kontsentratsioon määrati tiitrimise teel. Tiitrimiseks kasutati 0,097 M NaOH (CMS Chempure Brand, 98,6%) lahust, mille täpne kontsentratsioon oli eelnevalt määratud 0,1000 M HCl fiksanaali (Lachner) lahuse suhtes (Lisa 1). Indikaatorina kasutati fenoolftaleiini. Mõõtmisteks kasutatava 0,50 M väävelhappe lahuse saamiseks mõõdeti

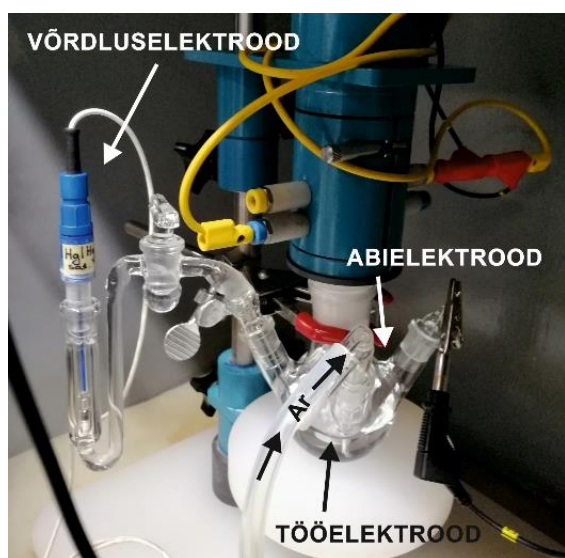
arvutuste põhjal (Lisa 1) 250 cm³ mõõtkolbi vajalik kogus vahelahjendust ja kolb täideti märgini MilliQ⁺ veega.

2.5. Katalüsaatori kihi valmistamine

Elektroodidele kantava katalüsaatori kihi valmistamiseks kaaluti klaasist viaali ligikaudu 10 mg aerogeelist sünteesitud süsinikule sadestatud 20% plaatina massisisaldusega plaatinaprasedüümoksiidi nanokatalüsaatormaterjali (Pt-PrO_x-C(aerogeel)). Vastavalt retseptile (Lisa 3) lisati automaatpipetiga vajalik kogus MilliQ⁺ vett, isopropüülalkoholi (Sigma-Aldrich, >99%) ja Nafioni (Aldrich). Saadud segu segati esmalt mehaanilise segajaga (Heidolph, REAX control) pöörlemiskiirusel 700 pöret min⁻¹ ja seejärel ultrahelisondiga (Sonic & Materials INC) liikudes 20% amplituudist 35% amplituudini 5% sammuga, kusjuures igal amplituudil hoiti suspensiooni 30 sekundit. Klaassüsinikelektroodi (GCDE, PINE Instrument Company, elektroodide diameeter 5 mm) pind poleeriti kasutades 0,05 µm alumiiniumoksiidi poleerimispastat (Buehler) ja MilliQ⁺ vett. Klaassüsinik-elektroodidele kanti automaatpipetiga 9 µl katalüsaatori suspensiooni ja kuivatati isopropüülalkoholi aurudes 40 °C juures kuivatuskapis 1 h jooksul.

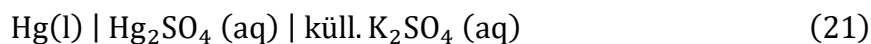
2.6. Elektrokeemilised mõõtmised

Mõõtmised teostati kasutades pöörlevketaselektroodi seadet (PINE Instrument Company), potentsiostaati (Metrohm Autolab PGSTAT204) ja tarkvara Nova versiooni 1.10.4. Mõõtmised viidi läbi klaasist mõõterakus (joonis 6) 50 cm³ 0,5 M väävelhappe lahuses Ar (99,9999%,



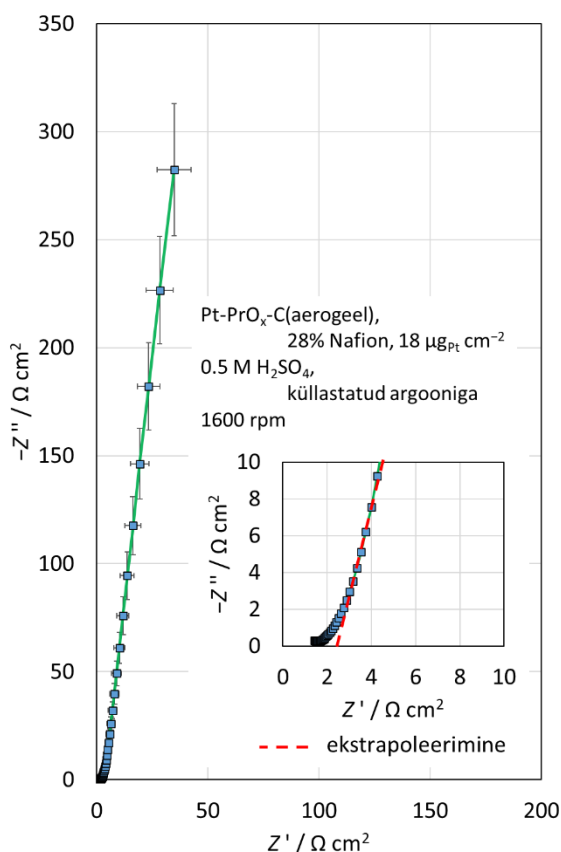
Joonis 6. Pöörleva ketaselektroodi seade elektrokeemistel mõõtmisel.

Linde Gas) keskkonnas. Tööelektroodi geomeetriline pindala oli $S = 0,196 \text{ cm}^2$. Abielektroodina kasutati suure eripinnaga plaatinavörkelektroodi ja võrdluselektroodina MSE ehk elavhõbe-elavhõbesulfaat elektroodi (skeem 21). Kõik potentsiaalid antud töös on esitatud MSE suhtes, MSE potentsiaal pöörduva vesinikelektroodi suhtes on 0,70 V. Materjaliga Pt-PrO_x-C(aerogeel) tehti 5 ja materjaliga Pt-C(Vulcan) 3 korduskatset. Töös on esitatud mõõtmiste keskmistatud tulemused.



Katalüsaatormaterjaliga kaetud elektroodi tsükleeriti elektrolüüdi lahuses laotuskiiruselel 500 mV s^{-1} potentsiaalivahemikus $-0,65 \text{ V}$ kuni $0,5 \text{ V}$ elektroodi pöörlemiskiirusel $1600 \text{ pöret min}^{-1}$ vastavalt Shinozaki et al metoodikale, et tagada katalüsaatormaterjali ühtlane märgumine ja aktiveerumine [44,45].

EIS mõõtmised tehti potentsiaalil $-0,3 \text{ V}$ varieerides vahelduvvoolu sagedust $0,1 \text{ Hz}$ kuni $10\,000 \text{ Hz}$ amplituudiga $5 \text{ mV}_{\text{rms}}$ (10 punkti ühe sageduse suurusjärgu kohta) seisval elektroodil (joonis 7). Saadud EIS andmete põhjal määrati elektrolüüdi takistus, R_s , mida kasutati ECA mõõtmistel oomilise pingelanguse kompenseerimiseks. Nyquist sõltuvusest määrati elektrolüüdi takistus ekstrapoleerides reaalsa impedantsi, Z' , lõpmatult suurele sagedusele ($f \rightarrow \infty$). Üldjuhul soovitatakse kompenseerimiseks võtta EIS andmetest määratud elektrolüüdi takistusest 90% [63]. Korrektset kompensatsiooni rakendamist kontrolliti CV mõõtmistega. CV mõõtmised tehti potentsiaalivahemikus $-0,68 \text{ V}$ kuni $0,3 \text{ V}$ laotuskiirusel 100 mVs^{-1} , varieerides kompenseerimiseks leitud takistuse väärtust. Alustati ekstrapoleerimistulemusest mõnevõrra väiksemast R_s väärtusest ning suurendati takistust 2Ω võrra kuni ostsillatsioonide



Joonis 7. Argooniga küllastatud $0,5 \text{ M}$ väävelhappe lahuses mõõdetud materjali Pt-PrO_x-C(aerogel) Nyquist sõltuvus.

tekkeni CV-del. CV mõõtmistel kasutati kompenseerimiseks suurimat takistuse väärtust, mille puhul ostsillatsioonid puudusid.

Elektrokeemiliselt aktiivse pinna (ECA) arvutamiseks viidi läbi CV mõõtmised potentsiaalivahemikus $-0,68 \text{ V}$ kuni $0,3 \text{ V}$ erinevatel laotuskiirustel ($10 - 400 \text{ mVs}^{-1}$).

Metanooli elektrooksüdatsiooni uurimiseks lisati rakus olevale elektrolüüdi lahusele $2,09 \text{ cm}^3$ metanooli (Aldrich, 99,9+%, HPLC Grade) saades $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M CH}_3\text{OH}$ lahuse (Lisa 2). CV mõõtmised metanooli lisandiga elektrolüüdi lahuses teostati potentsiaalivahemikus $-0,65 \text{ V}$ kuni $0,41 \text{ V}$ laotuskiirusel 10 mV s^{-1} ja elektroodi pöörlemiskiirusel $1600 \text{ pöret min}^{-1}$ selleks, et gaaside eraldumine ei limiteeriks metanooli oksüdeerimise reaktsiooni kiirust.

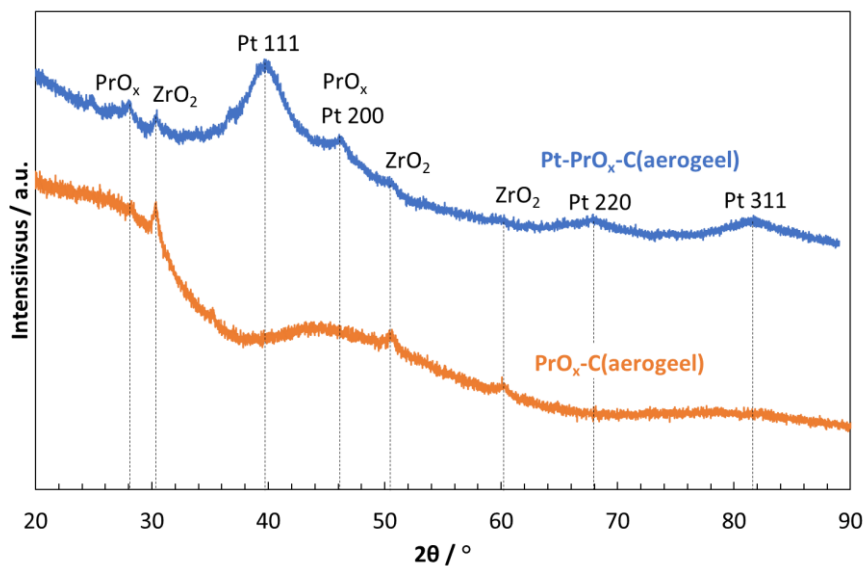
Katalüsaatormaterjali aktiivsuse uurimiseks viidi läbi kronoamperomeetriline mõõtmine 30 minuti vältel $-0,2$ V vs MSE juures seisval elektroodil. Enne potentsiaalihüpet hoiti elektroodi potentsiaalil $-0,65$ V juures 15 sekundit, eeldades, et selle aja jooksul elektroodi pind puhastub metanooli oksüdeerumisel tekkinud vaheühendistest.

3. Tulemused ja arutelu

3.1. Materjalide struktuur

3.1.1. Röntfendifraktsioonanalüüs

Joonis 8 visualiseerib $\text{PrO}_x\text{-C(aerogeel)}$ ja $\text{Pt-PrO}_x\text{-C(aerogeel)}$ XRD mõõtmise tulemusi. Mõlema materjali puhul on näha PrO_x vastavad maksimumid 2θ väärtuste 29° ja 47° juures. Maksimumide intensiivsused on väga väikesed, kuna tekkinud PrO_x faas on amorfne. Maksimumide laiusest võime järeldada, et tõenäoliselt on PrO_x osakesed väga väikesed. Materjali $\text{Pt-PrO}_x\text{-C(aerogeel)}$ puhul asuvad plaatinalle iseloomulikud maksimumid 2θ väärtuste 40° , 47° , 68° ja 82° juures. Plaatinat sisaldava materjali korral on 47° juures olev PrO_x maksimum tunduvalt teravam, maksimumi intensiivsust võib mõjutada samal alal asuv $\text{Pt}(200)$ iseloomustav maksimum. Süsinikule iseloomulikke maksimume pole võimalik täheldada – ilmselt on süsinik väga ebakorrapärase struktuuriga. Mõlema materjali puhul on näha ka uhmerdamise käigus materjalile lisandunud tsirkooniumoksiidile vastavad maksimumid 30° , 50° ja 60° juures.



Joonis 8. Materjalide $\text{Pt-PrO}_x\text{-C(aerogeel)}$ ja $\text{PrO}_x\text{-C(aerogeel)}$ difraktogrammide.

Analüüsi tulemusena saadi materjali $\text{Pt-PrO}_x\text{-C(aerogeel)}$ puhul Pt võre parameetrikaks $3,95 \text{ \AA}$ ja Pt kristalliidi suuruseks $1,4 - 1,5 \text{ nm}$. Võrreldes mõõdetud materjale kirjandusest saadud andmetega (tabel 2) näeme, et Pt kristalliidi suurus on väiksem kui teiste sarnaste materjalide puhul. Mida väiksem on kristalliidi suurus, seda rohkem on materjalil aktiivset pinda. Sellest lähtuvalt saame XRD mõõtmistulemustest järeldada, et tegemist võiks olla katalüütiliselt aktiivse materjaliga.

Tabel 2. Erinevate katalüsaatormaterjalide struktuuri iseloomustavad parameetrid.

Materjal	Pt % _{wt}	<i>a</i> / nm	<i>d</i> _{XRD} / nm	<i>d</i> _{Pt} / nm	ECA / mPt ² gPt ⁻¹	Viide
Pt-PrO _x -C(aerogeel)	21	0,395	1,4	5,5±1,4	54±11	Käesolev töö
Pt-PrO _x -C(Vulcan)	16	-	0,9*	5,4	52	[10]
Pt ₃ -(PrO _x) ₁ /C	-	0,392	5,4	-	-	[8]
Kommertsmaterjal	16	0,391	5,6	17±3	17±1	Käesolev töö
Pt-C(Vulcan)		[9]	[9]			

Pt %_{wt} – Pt sisaldus materjalis massiprotsendi järgi

a – Pt võreparameeter

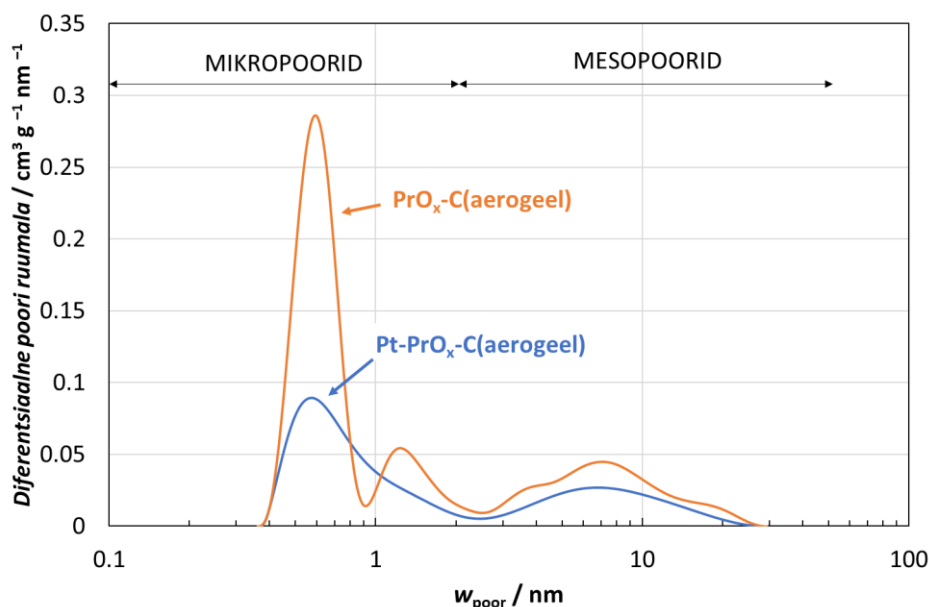
*d*_{XRD} – Pt kristalliidi suurus XRD tulemuste põhjal

*d*_{Pt} – tsüklilise voltammeetria tulemustest arvatud plaatina kristalliidi suurus

ECA – Pt elektrokeemiliselt aktiivne pindala

3.1.2. Eripinnamõõtmised

Joonis 9 illustreerib materjalide PrO_x-C(aerogeel) ja Pt-PrO_x-C(aerogeel) poorijaotusi. Tulemustest (tabel 3) näeme, et mõlemad materjalid on mikro-mesopoorid. Kahe materjali poorijaotusi võrreldes näeme, et Pt sisaldava materjali korral on summaarne pooride hulk väiksem.



Joonis 9. Materjalide Pt-PrO_x-C(aerogeel) ja PrO_x-C(aerogeel) poorijaotused.

Materjali PrO_x-C(aerogeel) korral on mikroporide osakaal kogu materjali eripinnast ($S_{\text{mikro}} / S_{\text{BET}}$) 34% ja materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) korral 30%. Seega väheneb Pt sadestamisel

mikropooride osakaal ligikaudu 4%. Samas vähenes pärast Pt sadestamist materjali eripind, S_{BET} , koguni 44% võrra võrreldes esialgse materjaliga. Lisaks vähenes ka mikropooride ruumala, V_{mikro} , pärast Pt sadestamist kaks korda. Selline efekt on arvatavasti põhjustatud Pt osakeste sadenemisest $\text{PrO}_x\text{-C}$ (aerogeel) väiksematesse pooridesse.

Võrreldes materjali Pt- $\text{PrO}_x\text{-C}$ (aerogeel) eripinna mõõtmiste tulemusi kommertsiaalse materjali parameetritega (tabel 3), näeme, et antud materjali S_{BET} , V_{tot} , $S_{\text{mikro}} / S_{\text{BET}}$, mikropooride pindala, S_{mikro} , mikropooride ruumala, V_{mikro} , mikropooride ruumala osakaal pooride koguruumalast, $V_{\text{mikro}} / V_{\text{tot}}$, on väiksemad kommertsiaalse materjali tulemustest. Seega on tegemist porsema materjaliga kui kommertsiaalne Pt-C(Vulcan) materjal.

Tabel 3. Eripinnamõõtmiste tulemused erinevate materjalide korral.

Materjal	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$S_{\text{mikro}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$S_{\text{mikro}} / S_{\text{BET}}$	$V_{\text{tot}} / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{mikro}} / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{mikro}} / V_{\text{tot}}$	Viide
Pt- $\text{PrO}_x\text{-C}$ (aerogeel)	230	70	30%	0,370	0,032	9%	Käesolev töö
$\text{PrO}_x\text{-C}$ (aerogeel)	410	140	34%	0,62	0,063	10%	Käesolev töö
Kommertsmaterjal Pt-C(Vulcan)	180	110	59%	0,41	0,052	13%	[9,10]

S_{BET} – eripind BET teooria põhjal

V_{tot} – pooride koguruumala

S_{mikro} – mikropooride pindala

V_{mikro} – mikropooride ruumala

$S_{\text{mikro}} / S_{\text{BET}}$ - mikropooride pindala osakaal materjali eripinnast

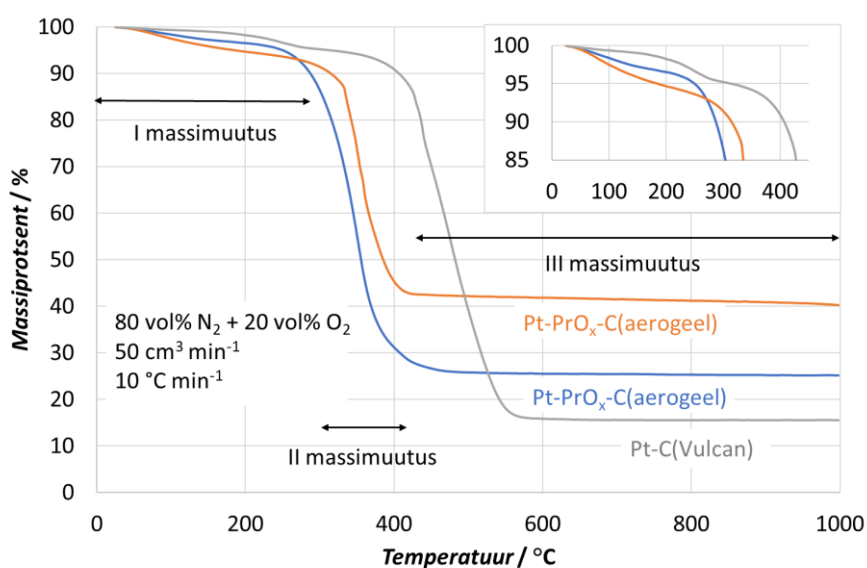
$V_{\text{mikro}} / V_{\text{tot}}$ - mikropooride ruumala osakaal pooride koguruumalast

3.1.3. Termogravimeetriline analüüs

Joonis 10 tutvustab materjalide $\text{PrO}_x\text{-C}$ (aerogeel), Pt- $\text{PrO}_x\text{-C}$ (aerogeel) ja Pt-C(Vulcan) TGA mõõtmiste tulemusi. Kõigi materjalide puhul on näha kolme massi muutuse piirkonda. Esmane massi muutus toimub materjalidel $\text{PrO}_x\text{-C}$ (aerogeel) ja Pt- $\text{PrO}_x\text{-C}$ (aerogeel) temperatuurivahemikus umbes 25 °C kuni 250 °C ja võrdlusmaterjali Pt-C(Vulcan) puhul vahemikus umbes 25 °C kuni 300 °C. Selles etapis väheneb materjali mass 3% kuni 5% võrra, mis on ilmselt tingitud vee aurustumisest ja süsinikmaterjali osalisest oksüdeerumisest. Seega saame väita, et materjal on piisava termilise stabiilsusega DMFC-des kasutamiseks. Alates temperatuurist umbes 300 °C kuni 400 °C (võrdlusmaterjali korral umbes 400 °C kuni 550 °C) toimub järsk massi muutus, mis on iseloomulik süsinikmaterjali kiirele oksüdeerumisele. Temperatuurivahemikus 400 °C kuni 1000 °C (võrdlusmaterjali Pt-C(Vulcan) korral umbes 550 °C kuni 1000 °C) proovi mass stabiliseerub. Materjali Pt- $\text{PrO}_x\text{-C}$ (aerogeel) korral on

viimases piirkonnas näha umbes 2% massimuutus, mis võib olla tingitud baasijoonel muutumisest ajas või praseodüümi oksiidide struktuuri üleminekust.

Tulemustest näeme, et materjali $\text{PrO}_x\text{-C}$ (aerogeel) puhul toimub analüüsi tulemusena summaarne massi muutus 75%. Seega on PrO_x sisaldus materjalis $\text{PrO}_x\text{-C}$ (aerogeel) umbes 25%. Materjali $\text{Pt-PrO}_x\text{-C}$ (aerogeel) puhul toimub summaarne massi muutus 59%. Seega saame järeldada, et materjal $\text{Pt-PrO}_x\text{-C}$ (aerogeel) sisaldab massiprotsendi järgi 20% PrO_x ja 21% Pt (Lisa 4). Võrdlusmaterjali Pt-C (Vulcan) puhul on toimuv summaarne massimuutus 84% ja seega on plaatina massisisaldus materjalis umbes 16%. Kommertsiaalse materjali Pt-C (Vulcan) nominaalsest (20%) väiksem plaatina sisaldus on tingitud ilmselt õhust katalüsaatorisse imendunud niiskusest.

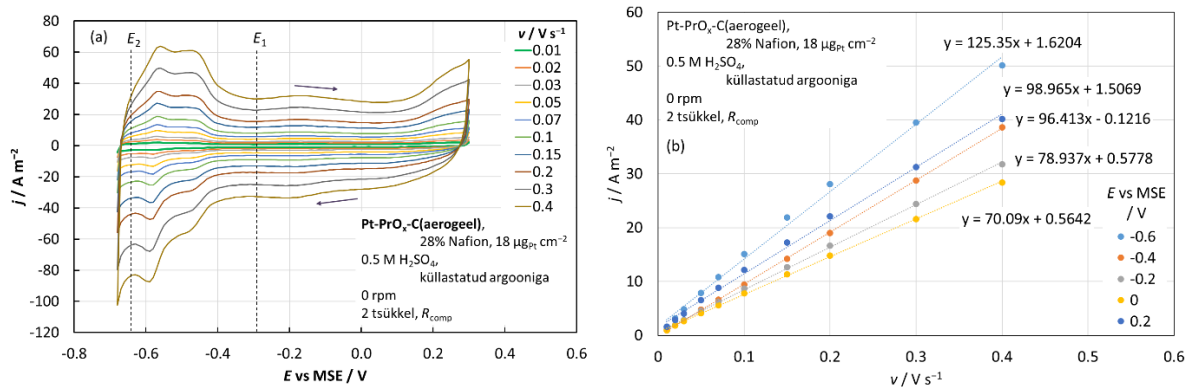


Joonis 10. Materjalide $\text{PrO}_x\text{-C}$ (aerogeel), $\text{Pt-PrO}_x\text{-C}$ (aerogeel) ja Pt-C (Vulcan) termograafiline analüüs.

3.2. Elektrokeemilised mõõtmised

3.2.1. Plaatina elektrokeemiliselt aktiivne pindala

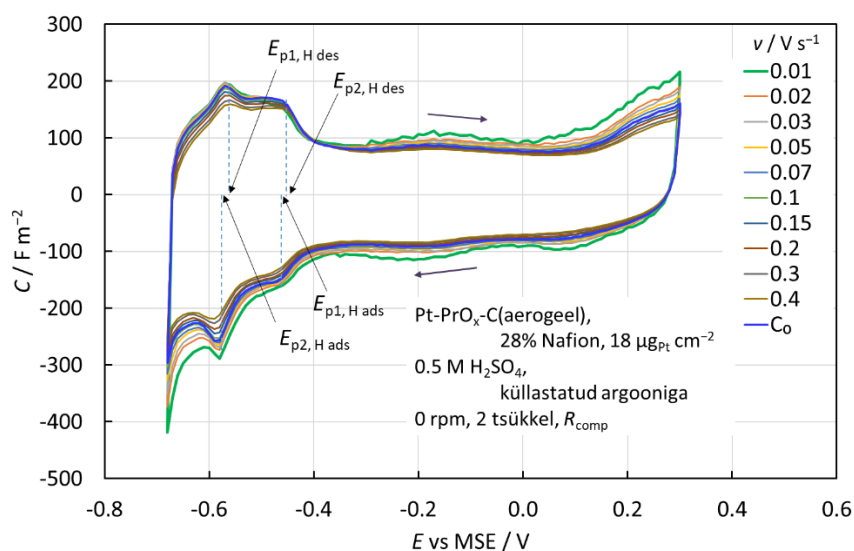
CV mõõtmisandmetest arvutati välja voolutihedused erinevatel laotuskiirustel (joonis 11 (a)). Nooled joonisel tähistavad potentsiaali laotuse suunda. Joonisel on selgesti eristatavad karakteristiklikud piirkonnad. Potentsiaalivahemikus $-0,68\text{ V}$ kuni $-0,35\text{ V}$ esinevad vesiniku adsorptsiooni ja desorptsiooni iseloomustavad piigid. Potentsiaalivahemiku $-0,35\text{ V}$ kuni 0 V peetakse EKK alaks, vahemikku 0 V kuni $0,3\text{ V}$ Pt osakeste oksüdeerumise (anoodsuund) ja sellele järgneva Pt osakesteks redutseerumise (katoodusuund) alaks. [4]



Joonis 11. Materjali Pt-PrO_x-C(aerogel) (a) voolutiheduse sõltuvus potentsiaalil erinevatel laotuskiirustel ja (b) voolutiheduse sõltuvus laotuskiirusest (arvutatud anoodsuunas mõõdetud andmetest). Joonise (a) osal tähistab E_1 adsorbeerunud ja desorbeerunud vesiniku laenguhulga integreerimise lähtepotentsiaali ja E_2 lõpp-potentsiaali.

EKK alas annab peamise mahtuvusliku käitumise süsinikmaterjal. Joonis 11 (b) illustreerib voolutiheduse sõltuvust laotuskiirustest erinevatel potentsiaalidel. Leiti, et tegemist on lineaarsete sõltuvustega, mis alluvad valemile 6 ja seega on tegemist adsorptsioonilimeeritud protsessiga. Sõltuvuste regressioonikordajad, R^2 , jäid vahemikku 0,9956 kuni 0,9999, mis näitab tugevat seost. Lineaarsete sõltuvuste võrrandite vabaliige on väike. Sellest võib järeldada, et mõõdetud voolutihedused on peamiselt mahtuvuslikud ja laotuskiiruse suurenemisel suureneb ka voolutiheduse väärtus.

Mõõtmistulemuste põhjal arvutati välja mahtuvuse väärtused ja koostati C vs. E sõltuvused erinevatel laotuskiirustel (joonis 12). Jooniselt on näha, et eri potentsiaali laotuskiirustest leitud mahtuvuse väärtuste kõverad langevad ligilähedasel kokku – see on iseloomulik mahtuvuslikule käitumisele. Katoodsematel elektroodi potentsiaali väärtustel võib mahtuvuse väärtuste väiksem kokkulangevus eri laotuskiirustel olla tingitud vesiniku eraldumisest plaatinal, anoodsematel elektroodi potentsiaali väärtustel alusmaterjali oksüdeerumisest ja vee lagunemisest. Madalamate laotuskiiruste ($10\text{--}70\text{ mV s}^{-1}$) puhul leiti sirgete j vs v tõusudest tasakaaluline mahtuvus, C_0 (joonis 11 (b)). Arvutusteks kasutati pigem madalamaid laotuskiirusi, sest kõrgemate laotuskiiruste voolutihedused on oomilise pingelangusest rohkem mõjutatud – seda vaatamata teostatud oomilise pingelanguse kompenseerimisele. Tasakaaluline mahtuvus on vähemal määral mõjutatud elektroodil toimuvatest Faraday protsessidest.

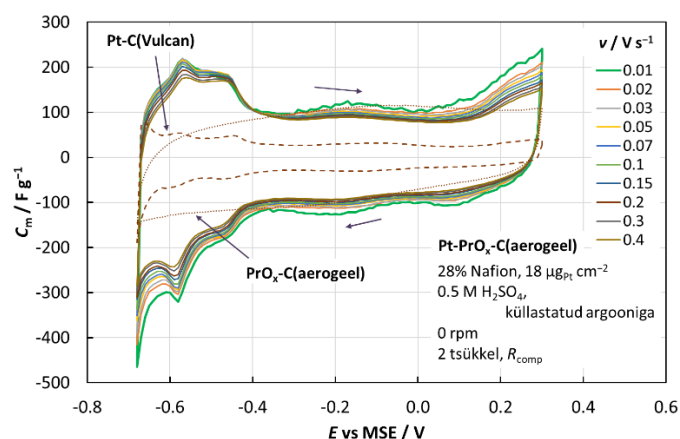


Joonis 12. Materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) mahtuvuste sõltuvus potentsiaalset erinevatel laotuskiirustel. Katkendjoonega on näidatud vesiniku adsorptsiooni ja desorptsiooni iseloomustavate piikide potentsiaalid.

Praktilistes rakendustes pakub ka huvi gravimeetiline mahtuvus C_m ($F g^{-1}$):

$$C_m = \frac{I}{v m}, \quad (22)$$

kus m (g) on elektroodile kantud katalüsaatori mass (Nafioni massita). Arvutatud C_m väärtustest koostati C_m vs E sõltuvused (joonis 13). Jooniselt näeme, et sünteesitud materjalidel on arvestatav mahtuvus, kuna EKK alas on gravimeetiline mahtuvus, $|C_m|$, ligilähedaselt $100 F g^{-1}$. Võrreldes kommertsiaalse materjaliga on materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) gravimeetiline mahtuvus ligi kaks korda suurem. Ka kommertsiaalse materjali korral on vool peamiselt mahtuvuslik, st voolutihedus sõltub lineaarselt potentsiaali laotuskiirusest. Kommertsiaalse materjali Pt-C(Vulcan) väiksem mahtuvus on selgitatav väiksema eripinnaga (tabel 3). Aerogeelist sünteesitud materjalide PrO_x-C(aerogeel) ja Pt-PrO_x-C(aerogeel) korral langevad mahtuvused EKK alas ligilähedaselt kokku – see kinnitab veel kord, et EKK alas on mahtuvus peamiselt tingitud alusmaterjalist PrO_x-C(aerogeel). Ka alusmaterjali PrO_x-C(aerogeel) puhul võib täheldada äärmistel katoodsetel potentsiaali väärtustel vähesel määral vesiniku eraldumist – seetõttu kaldub CV kõrvale riskülikulisest kujust. Kommertsiaalse materjali vesiniku adsorptsiooni/desorptsiooni piigid on oluliselt väiksemad, seega on ka ECA oluliselt väiksem. Samas joonistuvad vesiniku eraldumise ja oksüdeerimise piigid paremini välja materjali Pt-C(Vulcan) korral. Siiski näeme, et vesiniku adsorptsiooni ja desorptsiooni piigid langevad plaatina põhiste materjalide korral kokku.

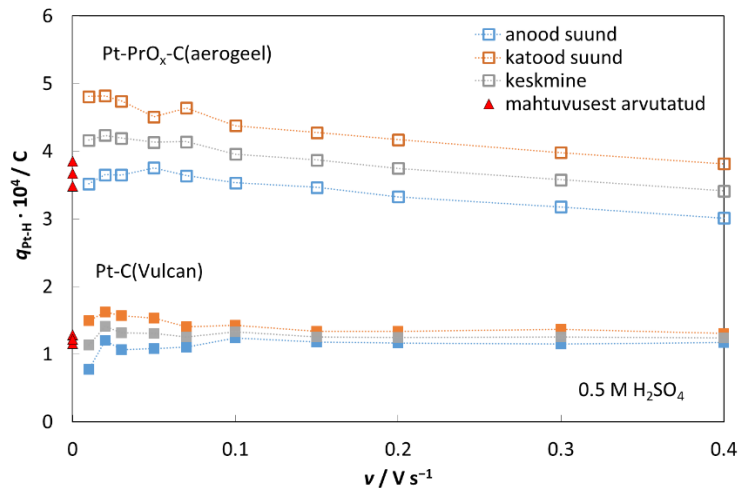


Joonis 13. Materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) gravimeetriseliste mahtuvuste sõltuvus potentsiaalset erinevatel laotuskiirustel. Katkendjoonega on märgitud materjali Pt-C(Vulcan) ja punktiirjoonega materjali PrO_x-C(aerogeel) tulemused laotuskiirusel 0,2 V s⁻¹.

H_{ads/des} laengu, $q_{\text{Pt-H}}$, leidmiseks teostati voolutiheduse ja potentsiaali sõltuvuste integreerimine. Integreerimise lähtepotentsiaal, E_1 , määrati EKK alast (j, E - sõltuvuse miinimum, $E_1 = -0,3$ V (joonis 11 (a)). Integreerimise lõpp-potentsiaal, E_2 , määrati katoodsuunalt pärast teist H_{ads/des} maksimumi ($E_2 = -0,66 \dots -0,64$ V). Anoodlaotuse potentsiaal, E_2 , määrati katoodlaotuse järgi.

Võttes arvesse integreerimisel leitud summaarse laengu väärtust, q , ja välja arvatud EKK laadimise laengu väärtust, q_{EKK} , arvutati $q_{\text{Pt-H}}$ nii negatiivsemate kui ka positiivsemate potentsiaali laotuse suunas mõõdetud andmetest ja leiti nende keskmine igal laotuskiirusel (joonis 14). Mõlema potentsiaali laotuse suunast arvutatud laengu väärtused, $q_{\text{Pt-H}}$, ei lange kokku. Katoodlaotusest leitud laeng on suurem ja anoodlaotusest leitud laeng väiksem, sest kasutatud mudel ($C_{\text{EKK}} = \text{const}$) ei võta korrektselt arvesse EKK mahtuvuse panust vesiniku adsorptsiooni ja desorptsiooni laengu arvutamisel. Katoodsuuna korral peaks olema EKK laengu panus suurem ja anoodsuuna korral väiksem – see on tingitud alusmaterjali PrO_x-C(aerogeel) mahtuvuse asümmeetrilisest väärtustest (joonis 13). Kuna aga alusmaterjali PrO_x-C(aerogeel) mahtuvus kaldub kõrvale anood- ja katoodlaotuse korral ligilähedaselt samamoodi, siis pole arvatavasti sellest tingitud viga suur. [43]

Lisaks teostati ka $q_{\text{Pt-H}}$ laengu arvutamine tasakaalulisest mahtuvusest (joonis 14), mis on oluliselt vähem mõjutatud katoodsetel potentsiaalidel toimuvast vesiniku eraldumisest. Seda näitab ka arvutus: anood- ja katoodsuuna mahtuvused langevad mõlema materjali korral oluliselt paremini kokku. Samas on vesiniku adsorptsioonile ja desorptsioonile vastav laeng mõningal määral väiksem, sest integreerimise samm oli suurem ja seetõttu on integreerimine ebatäpsem.



Joonis 14. Positiivse ja negatiivse potentsiaali laotuse suunas mõõdetud andmete põhjal leitud $q_{\text{Pt-H}}$ väärtused erinevatel laotuskiirustel materjalide Pt-PrO_x-C(aerogeel) ja Pt-C(Vulcan) korral. Punased kolmnurgad näitavad tasakaalulisest mahtuvustest arvatud $q_{\text{Pt-H}}$ väärtust.

ECA väärtused (tabel 2) arvutati valemi 14 abil. Materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) ECA väärtuseks saadi $54 \pm 11 \text{ mPt}^2 \text{ gPt}^{-1}$, mis jääb samasse suurusjärku materjaliga Pt-PrO_x-C(Vulcan). Materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) ECA väärtused olid oluliselt suuremad kommertsiaalse materjali tulemustest. See näitab, et materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) katalüütilised omadused võiksid olla oluliselt paremad kommertsiaalsest materjalist ja sarnaneda materjaliga Pt-PrO_x-C(Vulcan).

Elektrokeemiliselt aktiivse pinna põhjal arvutati välja sfäärilise Pt nanoosakese diameeter, d_{Pt} :

$$d_{\text{Pt}} = \frac{6}{\text{ECA} \rho_{\text{Pt}}}, \quad (23)$$

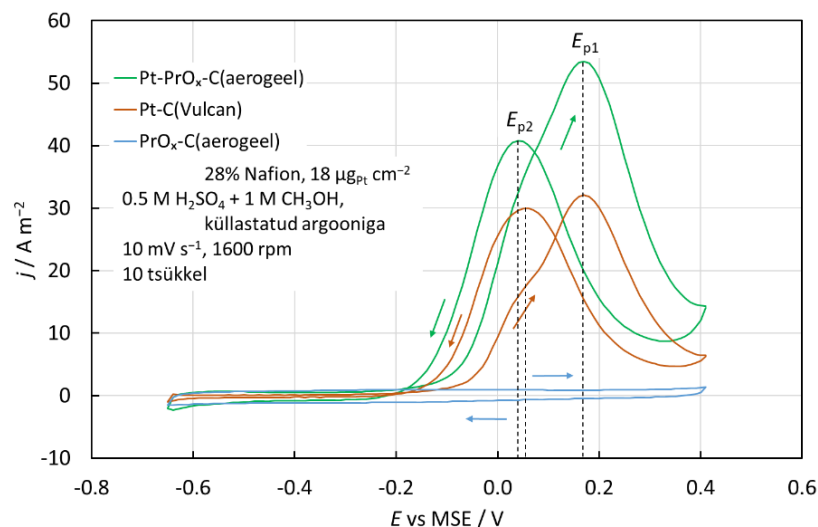
kus ρ_{Pt} on plaatina tihedus ($\rho_{\text{Pt}} = 21,4 \text{ g cm}^{-3}$) [43]. Näeme, et materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) CV mõõtmistulemuste põhjal arvatud Pt kristalliidi suurus on lähedane materjali Pt-PrO_x-C(Vulcan) väärtustele (tabel 2). Kommertsiaalse materjali korral on CV tulemuste põhjal leitud Pt kristalliidi suurus oluliselt suurem. Elektrokeemiliste mõõtmistulemuste põhjal arvatud Pt kristalliidi diameeter on kõikide materjalide korral suurem, kui XRD tulemustest arvatud väärtus (tabel 2). Erinevus võib olla tingitud arvutusmeetodite erinevustest ja tehtud eeldustest. Elektrokeemiliste mõõtmiste tulemused võivad viidata, et Pt kristalliidid on aglomeerunud ja katalüsaatormaterjal pole alusmaterjalil hästi dispergeerunud. ECA-st arvatud väiksem Pt osakese suurus võib olla tingitud ka sellest, et osa Pt nanosakesi on sadenenud pooridesse ja pole elektrolüüdile kätte saadavad ning jäävad seetõttu ka ECA arvutusest välja. Kokkuvõttes omab elektrokatalüüsi mõttes suuremat tähendust ECA, kuna ECA kaudu saame hinnata reaalselt töötavat katalüsaatormaterjali aktiivset pinda. Täpsema kristalliidi suuruse leidmiseks

tuleks materjali uurida kõrglahutus skaneeriva elektronmikroskoobi või tunnelelektronmikroskoobiga.

3.2.2. Metanooli oksüdeerimine

Joonis 15 tutvustab materjalide Pt-PrO_x-C(aerogeel), PrO_x-C(aerogeel) ja Pt-C(Vulcan) metanooli CV mõõtmistulemusi. Tsükleerimist teostati, kuni CVd olid stabiliseerunud. Tsükleerimise käigus voolutugevused mõningal määral kasvasid. Metanooli oksüdeerimise CV-sid ei korrigeeritud EKK laadimisvoolude suhtes. Joonisel on toodud tsükleerimise 10. tsükkel. Jooniselt on näha, et metanooli oksüdeerumine on mittepöörduv ja toimub aeglaselt.

Materjalide Pt-PrO_x-C(aerogeel) ja Pt-C(Vulcan) puhul on näha kahe kühmuga piiki, E_{p1} , maksimumiga 0,18 V vs MSE ja ühe kühmuga piik, E_{p2} , mille maksimum on materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) korral 0,04 V vs MSE juures ja kommertsiaalse materjali korral 0,06 V vs MSE juures. Mõlema materjali puhul asub anoodsuuna piigi esimene kühm ja katoosduuna piik ligikaudselt samal potentsiaalil, mis võib viidata piikide samale päritolule [9]. Alusmaterjali PrO_x-C(aerogeel) puhul metanooli oksüdeerimise aktiivsust polnud.



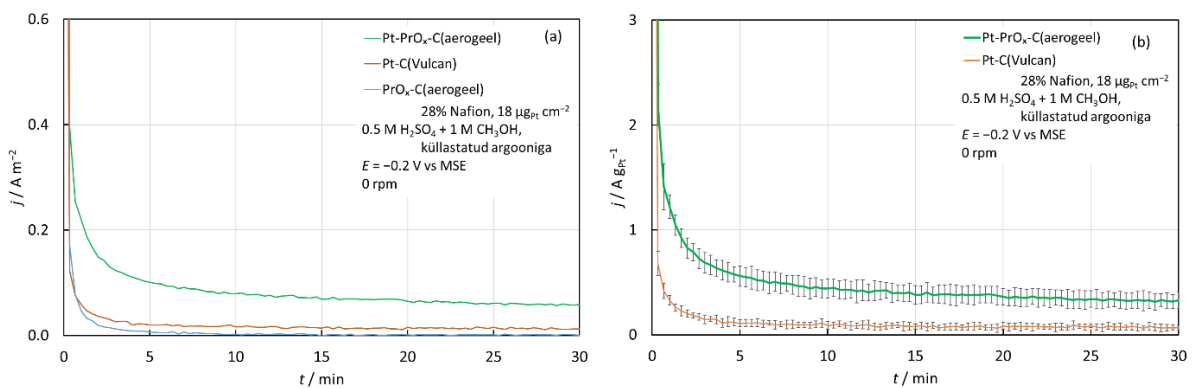
Joonis 15. Materjalide Pt-PrO_x-C(aerogeel), Pt-C(Vulcan) ja PrO_x-C(aerogeel) tsüklilised voltamperogrammid 1 M metanooli lahuses.

CV-delt määrati mõlema materjali korral anood- ja katoosduunast piikide maksimumidele vastavad potentsiaalid ja voolutihedused, j_{p1} ning j_{p2} (tabel 4). Kuna kirjanduses on tulemusi esitatud erinevates ühikutes, siis on ka tabelis toodud j_{p1} ja j_{p2} tulemused nii ühikutes $A\ g_{Pt}^{-1}$, kui ka $A\ m_{Pt}^{-2}$. Kui materjali Pt-C(Vulcan) korral on nii j_{p1} kui ka j_{p2} lähedased, siis materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) korral on j_{p1} on mõnevõrra suurem kui j_{p2} . Kirjanduse andmetest (tabel 1) näeme, et ka materjalide Pt₃-(PrO_x)₁-C(Vulcan) ja Pt-PrO_{2-x}-C(teemant) korral on anoodsuuna

piikide voolutiheduste väärtused suuremad katoosuna piikide voolutiheduste väärtustest [8,20]. Materjali Pt-PrO_x-C(Vulcan) korral on olukord vastupidine - j_{p2} väärtus on suurem kui j_{p1} väärtus [10].

Uuritud materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) nii j_{p2} kui ka j_{p1} väärtused ($A\ g_{Pt}^{-1}$) on väiksemad materjali Pt-PrO_x-C(Vulcan) samadest parameetritest (tabelid 1 ja 4). Siiski on materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) metanooli oksüdeerimise CV näitajad (j_{p1} , j_{p2}) oluliselt suuremad võrreldes materjalidega Pt₃-(PrO_x)₁-C(Vulcan) ja Pt-C(Vulcan) (tabelid 1 ja 4). Seega on materjalil Pt-PrO_x-C(aerogeel) paremad katalüütilised omadused metanooli oksüdeerimiseks kui materjalidel Pt₃-(PrO_x)₁-C(Vulcan) ja Pt-C(Vulcan), ent samas kehvemad omadused kui materjalil Pt-PrO_x-C(Vulcan).

Joonis 16 illustreerib kronoamperomeetria tulemusi. Katse alguses on kõigi materjalide puhul näha järsku voolutiheduse langust – osaliselt on see tingitud EKK laadimisvoolude vähenemisest ja teisalt katalüsaatori mürgistumisest metanooli oksüdeerimise vahesaadustega. Materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) puhul umbes 10 min ja materjali Pt-C(Vulcan) puhul 5 min juures voolutugevus stabiliseerub, jätkates ühtlast aeglast langust katse lõpuni (30 min). Sellist käitumist on võimalik põhjendada metanooli oksüdeerimisreaktsiooni lagunemissaaduste adsorptsiooni tõttu elektroodi pinnale, mis pärast katse algust olulisel määral reaktsiooni kiirust pidurdavad. Ka CA andmetest on näha, et alusmaterjal PrO_x-C(aerogeel) ei ole aktiivne metanooli oksüdeerimise suhtes. Voolutiheduse väärtused langevad kiiresti ja lähenevad nullile.



Joonis 16. Potentsiaalil $E = -0,2\text{ V vs MSE}$ materjalidega Pt-PrO_x-C(aerogeel), Pt-C(Vulcan) ja PrO_x-C(aerogeel) mõõdetud kronoamperomeetria kõverad 1 M metanooli lahuses, kus voolutihedus on antud elektroodi geomeetrilise pindala kohta (a) ja plaatina massi kohta (b). Veapiirid näitavad katse korratavust (standardhälve $k = 1$ tasemel).

CA mõõtmistulemustest leiti voolutihedus 1800 sekundil, $j_{E=-0,2\text{ v}}$ (tabel 4), mis materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) korral oli $0,33\pm 0,08\text{ A g}_{Pt}^{-1}$. Seega on materjal võimeline säilitama

fikseeritud potentsiaalil pikema aja vältel katalüütilist aktiivsust metanooli oksüdeerimise suhtes. Võrdluses kommertsiaalse materjaliga Pt-C(Vulcan), näeme, et materjal Pt-PrO_x-C(aerogeel) säilitab suurema aktiivsuse. Samas on aga materjali Pt-PrO_x-C(Vulcan) puhul $j_{E = -0,2 \text{ V}, t = 1800 \text{ s}}$ väärtus üle kahe korra suurem, kui sünteesitud materjali puhul (tabel 1). Seega võime väita, et materjalil Pt-PrO_x-C(aerogeel) on fikseeritud potentsiaalil pikema aja vältel paremad omadused metanooli oksüdeerimisprotsessi katalüüsiks, kui kommertsiaalsel Pt-C(Vulcan) materjalil, ent samas on veelgi paremaid tulemusi võimalik saavutada materjaliga Pt-PrO_x-C(Vulcan).

Kokkuvõttes on tabelist 4 on näha, et sünteesitud materjal Pt-PrO_x-C(aerogeel) on aktiivsem ($\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$) kui kommertsiaalne materjal Pt-C(Vulcan). Samas on materjal Pt-PrO_x-C(Vulcan) veelgi aktiivsem, omades kõrgemaid piikide voolutiheduste väärtusi ($\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$) ja säilitades poole tunni vältel suuremat aktiivsust (tabel 1).

Tabel 4. Uuritud materjalide 1 M metanooli lahuses teostatud elektrokeemiliste mõõtmiste põhjal arvutatud parameetrid.

Materjal	j_{p1}	j_{p2}	$j_{E = -0,2 \text{ V}, t = 1800 \text{ s}}$
Pt-PrO _x -C(aerogeel)	310±40 A g _{Pt} ⁻¹ 5,9±1,3 A m _{Pt} ⁻² (170 mV)	240±34 A g _{Pt} ⁻¹ 4,6±0,9 A m _{Pt} ⁻² (40 mV)	0,33±0,08 A g _{Pt} ⁻¹ 6,2±1,7 mA m _{Pt} ⁻²
Kommertsmaterjal Pt-C(Vulcan)	178±11 A g _{Pt} ⁻¹ 32±2 A m _{Pt} ⁻² (170 mV)	167±7 A g _{Pt} ⁻¹ 30±1 A m _{Pt} ⁻² (60 mV)	0,07±0,03 A g _{Pt} ⁻¹ 4,2±2,0 mA m _{Pt} ⁻²

j_{p1} – anoodsuunast määratud piigi maksimumile vastav voolutihedus

j_{p2} – katoodusuunast määratud piigi maksimumile vastav voolutihedus

$j_{E = -0,2 \text{ V}, t = 1800 \text{ s}}$ – voolutihedus kronoamperomeetrilisel mõõtmisel –0,2 V juures 1800 sekundil

Voolutihedused ühikutes $\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$ on arvutatud valemiga $\frac{j}{m_{\text{Pt}}}$, kus m_{Pt} on plaatina mass ja

voolutihedused ühikutes $\text{A m}_{\text{Pt}}^{-2}$ valemiga $\frac{j}{m_{\text{Pt}} \cdot ECA}$, kus ECA on plaatina elektrokeemiliselt aktiivne pindala.

Kokkuvõte

Töö käigus viidi läbi elektrokeemilised mõõtmised ja füüsikaline karakteriseerimine aerogeelist sünteetitud süsinikule sadestatud plaatina-praseodüümoksiid nanokatalüsaatoril. Võrdluseks tehti elektrokeemilised mõõtmised plaatinat sisaldava kommertsiaalse katalüsaatoriga, kus alusmaterjaliks on süsiniktahm Vulcan XC-72 ja praseodüümoksiidi sisaldava aerogeelist sünteetitud alusmaterjaliga. Viimasele materjalile tehti ka füüsikaline karakteriseerimine.

Röntgendifraktsioonanalüüsi põhjal saadi Pt kristalliidi suuruseks materjalis Pt-PrO_x-C(aerogeel) 1,4 – 1,5 nm. Eripinnamõõtmiste põhjal leiti, et tegemist on mikro-mesopoorse materjaliga, kusjuures materjali eripinnaks BET teooria põhjal saadi 230 m² g⁻¹. Leiti, et pärast Pt sadestamist PrO_x-C(aerogeel) materjalile mikropooride hulk materjalis vähenes, mis on tõenäoliselt põhjustatud Pt osakeste sadenemisest materjali väiksematesse pooridesse. Termogravimeetrilise analüüsi käigus määrati materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) plaatina massiprotsendiliseks sisalduseks 21% ja praseodüümoksiidi massiprotsendiliseks sisalduseks 20%. Tsüklilise voltamperomeetria mõõtmistulemuste põhjal saadi arvutuslikult materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) elektrokeemiliselt aktiivse pinna väärtuseks 54±11 mPt²gPt⁻¹ ja Pt kristalliidi diameetrik 5,5±1,4 nm. 0,5 M H₂SO₄ + 1 M CH₃OH lahuses läbi viidud CV puhul olid näha metanooli oksüdeerimist iseloomustavad piigid, kus anoodsuuna piigi maksimumi voolutiheduse väärtus oli 310±40 A gPt⁻¹ ja katoodusuuna puhul 240±34 A gPt⁻¹. Kronoamperomeetrilisel mõõtmisel samas lahuses -0,2 V juures 1800 s jooksul, saadi voolutiheduse väärtuseks 0,33±0,08 A gPt⁻¹. Uuritud materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) korral olid metanooli oksüdeerimise piikide ja kronoamperomeetrilise mõõtmise tulemusena saadud voolutihedused suuremad kommertsiaalse materjali Pt-C(Vulcan) väärtustest, ent samas väiksemad varasemalt uuritud materjali Pt-PrO_x-C(Vulcan) tulemustest.

Seega leiti, et uuritud materjalil Pt-PrO_x-C(aerogeel) on head omadused metanooli oksüdeerimiseks ja materjali oleks võimalik kasutada metanooli kütuseelementides. Materjali omadused olid metanooli oksüdeerimisprotsessi katalüüsiks paremad kui kommertsiaalsel materjalid. Samas olid antud materjali omadused mõnevõrra kehvemad sarnaste kirjanduses toodud alternatiivsete katalüsaatormaterjalide omadustest.

Edaspidi võiks uurida ka teiste süsinikaerogeelile kantud haruldaste muldmetallide lisanditega komposiitkatalüsaatorite omadusi metanooli oksüdatsiooni katalüüsiks.

Kasutatud kirjandus

- [1] O. US EPA. Global Greenhouse Gas Emissions Data. <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data> (viimati uuendatud 25.03.2021)
- [2] M.A. Abdelkareem, K. Elsaid, T. Wilberforce, M. Kamil, E.T. Sayed, A. Olabi, *Sci. Total Environ.* 752 (2021) 141803.
- [3] Energia salvestamise tehnoloogiad – Energiatalgud. https://energiatalgud.ee/index.php/Energia_salvestamise_tehnoloogiad?menu-84 (viimati uuendatud 09.02.2021)
- [4] M. Sgroi, F. Zedde, O. Barbera, A. Stassi, D. Sebastián, F. Lufrano, V. Baglio, A. Aricò, J. Lindner Bonde, M. Schuster, *Energies* 9 (2016) 1008.
- [5] O.A. Petrii, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 609.
- [6] Yu.V. Tolmachev, O.A. Petrii, *J. Solid State Electrochem.* 21 (2017) 613.
- [7] P.J. Kulesza, I.S. Pieta, I.A. Rutkowska, A. Wadas, D. Marks, K. Klak, L. Stobinski, J.A. Cox, *Electrochim. Acta* 110 (2013) 474.
- [8] Z. Tang, G. Lu, *J. Power Sources* 162 (2006) 1067.
- [9] P. Valk, J. Nerut, R. Kanarbik, I. Tallo, J. Aruväli, E. Lust, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F315.
- [10] P. Valk, J. Nerut, R. Kanarbik, J. Aruväli, P. Paiste, I. Tallo, E. Lust, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) F1062.
- [11] A. Coralli, B.J.M. Sarruf, P.E.V. de Miranda, Luigi Osmieri, S. Specchia, N.Q. Minh, in: P.E.V. de Miranda (Ed.), *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies*, Academic Press, Rio de Janeiro, 2019, pp. 39–122.
- [12] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed, Wiley, Chichester, West Sussex, 2003.
- [13] M.A. Pringle, C.B. LaBarre, P.A. Cox. A Study of the Effect of Temperature on Direct Methanol Fuel Cells. <https://digital.wpi.edu/pdfviewer/s1784n60r> (viimati uuendatud 28.04.2011)
- [14] D.Y. Chung, H. Kim, Y.-H. Chung, M.J. Lee, S.J. Yoo, A.D. Bokare, W. Choi, Y.-E. Sung, *Sci Rep* 4 (2014).
- [15] O. Feria, F.J. Varela, in: *Direct Alcohol Fuel Cells Materials, Performance, Durability and Applications*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2014, pp. 63–78.
- [16] T. Iwasita, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3663.

- [17] G. Ranga Rao, P. Justin, S.K. Meher, *Catal. Surv. Asia* 15 (2011) 221.
- [18] S.G. Peera, T.G. Lee, A.K. Sahu, *Sustain. Energy Fuels* 3 (2019) 1866.
- [19] Q. Kuang, Z.-W. Lin, W. Lian, Z.-Y. Jiang, Z.-X. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 1236.
- [20] L. Chen, J. Hu, J.S. Foord, *Phys. Status Solidi A* 209 (2012) 1792.
- [21] A.O. Neto, A.Y. Watanabe, M. Brandalise, M.M. Tusi, R.M. de S. Rodrigues, M. Linardi, E.V. Spinacé, C.A.L.G.O. Forbicini, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 288.
- [22] E. Antolini, *Appl. Catal. B-Environ.* 88 (2009) 1.
- [23] M. Mansor, S.N. Timmiati, K.L. Lim, W.Y. Wong, S.K. Kamarudin, N.H. Nazirah Kamarudin, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 14744.
- [24] S. Sharma, B.G. Pollet, *J. Power Sources* 208 (2012) 96.
- [25] S. Ratto, I. Kruusenberg, A. Sarapuu, P. Rauwel, R. Saar, U. Joost, J. Aruväli, P. Kanninen, T. Kallio, K. Tammeveski, *J. Power Sources* 332 (2016) 129.
- [26] N. Shaari, S.K. Kamarudin, *Int. J. Energy Res.* 43 (2019) 2447.
- [27] A. Sarapuu, K. Kreek, K. Kisand, M. Kook, M. Uibu, M. Koel, K. Tammeveski, *Electrochim. Acta* 230 (2017) 81.
- [28] K. Kreek, A. Sarapuu, L. Samolberg, U. Joost, V. Mikli, M. Koel, K. Tammeveski, *ChemElectroChem* 2 (2015) 2079.
- [29] A. Sarapuu, L. Samolberg, K. Kreek, M. Koel, L. Matisen, K. Tammeveski, *J. Electroanal. Chem.* 746 (2015) 9.
- [30] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar, *Carbon* 43 (2005) 455.
- [31] N. Yoshizawa, H. Hatori, Y. Soneda, Y. Hanzawa, K. Kaneko, M.S. Dresselhaus, *J. Non-Cryst. Solids* 330 (2003) 99.
- [32] M. Kéri, B. Nagy, K. László, I. Bányai, *Micropor. Mesopor. Mat.* 317 (2021) 110988.
- [33] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 5.
- [34] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, Incorporated, New York, 1993, pp. 14-282.
- [35] M. Biesheuvel, S. Porada, J. Dykstra, *The Difference between Faradaic and Non-Faradaic Electrode Processes*, 2018. <https://arxiv.org/abs/1809.02930>
- [36] D. Graham. Electrochemical Reversibility. <https://sop4cv.com/chapters/ElectrochemicalReversibility.html> (viimati alla laetud 23.05.2021)
- [37] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed, Wiley, New York, 2001, pp. 1-579.

- [38] J. Lee, Electrochemical Sensing of Oxygen Gas in Ionic Liquids on Screen Printed Electrodes, PhD Thesis, Curtin University, 2014.
- [39] A.S.A. Khan, R. Ahmed, M. Mirza, *The Nucleus* 44 (2007) 133.
- [40] D.Y. Chung, K.-J. Lee, Y.-E. Sung, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 9028.
- [41] A. M. Hofstead-Duffy, D.-J. Chen, S.-G. Sun, Y. J. Tong, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 5205.
- [42] F. Seland, R. Tunold, D.A. Harrington, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3827.
- [43] S. Trasatti, O.A. Petrii, *J. Electroanal. Chem.* 327 (1992) 353.
- [44] K. Shinozaki, J.W. Zack, S. Pylypenko, B.S. Pivovar, S.S. Kocha, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1384.
- [45] K. Shinozaki, J.W. Zack, R.M. Richards, B.S. Pivovar, S.S. Kocha, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1144.
- [46] T. Biegler, D.A.J. Rand, R. Wood, *J. Electroanal. Chem.* 29 (1971) 269.
- [47] K. Acord. Electrochemical Impedance Spectroscopy. [https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_\(Materials_Science\)/Insulators/Electrochemical_Impedance_Spectroscopy](https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_(Materials_Science)/Insulators/Electrochemical_Impedance_Spectroscopy) (viimati uuendatud 21.10.2020)
- [48] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Wiley, John & Sons, Incorporated, Hoboken, New Jersey, 2005, pp. 1-537.
- [49] Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (viimati alla laetud 24.05.2021)
- [50] R. Kohli, in: R. Kohli, K.L. Mittal (Eds.), *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, William Andrew Publishing, Oxford, 2012, pp. 107–178.
- [51] B.L. Dutrow, C.M. Clark. X-ray Powder Diffraction (XRD). <https://serc.carleton.edu/18400> (viimati uuendatud 14.02.2020)
- [52] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011, pp. 1-252.
- [53] A.L. Patterson, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978.
- [54] C.-K. Lee, A. Chiang, C.S. Tsay, *The Characterization of Porous Solids from Gas Adsorption Measurements*, 1996, pp. 21-44.
- [55] M. Thommes, K.A. Cychosz, *Adsorption* 20 (2014) 233.
- [56] K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [57] F. Ambroz, T.J. Macdonald, V. Martis, I.P. Parkin, *Small Methods* 2 (2018) 1800173.

- [58] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [59] S. Loganathan, V. Ravi Babu, R. Mishra, G. Pugazhenti, S. Thomas, *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, Amsterdam, 2017, pp. 67-108.
- [60] K. Kreek, M. Kulp, M. Uibu, A. Mere, M. Koel, *Oil Shale* 31 (2014) 185.
- [61] K. Kreek, K. Kriis, B. Maaten, M. Uibu, A. Mere, T. Kanger, M. Koel, *J. Non-Cryst. Solids* 404 (2014) 43.
- [62] C. Galeano, J.C. Meier, V. Peinecke, H. Bongard, I. Katsounaros, A.A. Topalov, A. Lu, K.J.J. Mayrhofer, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 20457.
- [63] B.-A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, L. Pilon, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 194.

Tänuavaldused

Tänan oma juhendajaid Jaak Nerutit ja Heili Kasukit. Lisaks tänan ka Mihkel Koeli ja tema töögruppide aerogeeli sünteesi, Silver Seppa aerogeeri pürolüüsi ning peenestamise ja Jaak Nerutit ning Peeter Valki plaatina sadestamise eest. Eripinna mõõtmiste ning arvutuste eest tänan Miriam Koppelit ja XRD mõõtmiste eest Jaan Aruvälja. Lisaks tänan ka füüsikalise keemia õppetooli ja Enn Lusti.

Samuti tänan Euroopa Liidu Regionaalarengu Fondi projekti TK141 „Uudsed materjalid ja kõrgtehnoloogilised seadmed energia taaskasutussüsteemide jaoks” (2014-2020.4.01.15-0011), Sihtasutus Eesti Teadusagentuuri projekti (personaalse uurimistoetuse rühmagrant projekt nr PRG676) ja Auve Tech'i finantsilise toetuse eest. Samuti tänan finantsilise toetuse eest Rotalia Foundation'i.

Lisad

Lisa 1. 0,5 M väävelhappe lahuse valmistamine ja kontsentratsiooni määramine

Eesmärgiks oli valmistada 95% väävelhappe emalahusest vahelahjenduse abil 250 cm³ 0,5 M väävelhappe lahus.

Molaarse kontsentratsiooni, c , valem on:

$$c = \frac{n}{V}, \quad (V1)$$

kus n on moolide hulk lahuses ning V on lahuse ruumala. Teades vahelahjenduse ruumala $V_{vl} = 100 \text{ cm}^3$ ning soovivat kontsentratsiooni $c_{vl} = 5 \text{ M}$, saame leida vahelahjenduses oleva happe moolide hulga n_{vl} (valem V1).

Moolide hulka, n , on võimalik avaldada ka aine massi, m ning molaarmassi, M abil:

$$n = \frac{m}{M} \quad (V2)$$

Teades vahelahjenduses oleva happe moolide hulka, ning happe molaarmassi, $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g mol}^{-1}$ ja selle massiprotsenti emalahuses, w , saab valemil V2 tuginedes leida vahelahuse valmistamiseks vajaliku emalahuse massi:

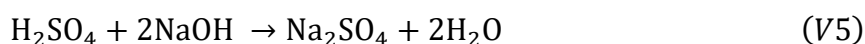
$$m_{ema} = \frac{m_{hape}}{w} = \frac{n_{vl} M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{w} \quad (V3)$$

Vajaliku emalahuse koguse saab avaldada ruumalana:

$$V_{ema} = \frac{m_{ema}}{\rho_{ema}}, \quad (V4)$$

kus V_{ema} on vajaliku emalahuse ruumala ja kontsentreeritud väävelhappe lahuse (95%) tihedus, $\rho_{ema} = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$. Vajalikuks emalahuse koguseks saadi 28,0 cm³. Kuna emalahuse anum oli varem avatud ning töö tegijad eeldasid, et happelahus on mõnevõrra lahjendunud, siis võeti emalahust arvutuslikust kogusest 5% rohkem.

Saadud vahelahuse kontsentratsioon määrati tiitrimisel kolme korduskatsega $c_{titrant} = 0,097 \text{ M}$ NaOH lahusega. Eelnevalt tehti 5 M väävelhappelahusest 50 kordne lahjendus – 1 cm³ vahelahust viidi üle 50 cm³ kolbi, mis täideti veega märgini. Keskmise titrandi kulu oli $V_{titrant} = 22,40 \text{ cm}^3$. Lähtudes tiitrimisreaktsiooni (valem V5) stöhhimeetriast ja valemist V1, saab leida vahelahuse täpse kontsentratsiooni:



$$c_{\text{proov}} = \frac{50 \cdot n}{V_{\text{proov}}} = \frac{50 \cdot c_{\text{titrant}} V_{\text{titrant}}}{2 V_{\text{proov}}}, \quad (V6)$$

kus c_{proov} on tiititud H_2SO_4 proovi kontsentratsioon, n H_2SO_4 hulk moolides (arvestades, et H_2SO_4 reageerib NaOH -ga vahekorras 1:2) ning $V_{\text{proov}} = 10 \text{ cm}^3$ igal tiitimisel võetud proovi hulk. Vahelahuse täpseks kontsentratsiooniks saadi $c_{\text{vl}} = 5,43 \text{ M}$.

Vajaliku ruumala ($V_{\text{lõpp}} = 250 \text{ cm}^3$) kontsentratsiooniga $c_{\text{lõpp}} = 0,5 \text{ M}$ väävelhappelahuse valmistamiseks vajalik vahelahjenduse kogus, V_{vl} arvutati valemi V1 alusel:

$$V_{\text{vl}} = \frac{n_{\text{lõpp}}}{c_{\text{vl}}} = \frac{c_{\text{lõpp}} V_{\text{lõpp}}}{c_{\text{vl}}}, \quad (\text{V7})$$

kus $n_{\text{lõpp}}$ on happe hulk lõpplahuses moolides. Arvutuste põhjal saadi vajalikuks vahelahjenduse koguseks $23,0 \text{ cm}^3$.

Lisa 2. Metanooli lahuse valmistamine

Katalüsaatormaterjali metanooli oksüdeerimise omaduste uurimiseks viidi läbi Elektrokeemilised mõõtmised $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M CH}_3\text{OH}$ elektrolüüdi lahuses. Kuna sellele eelnevalt viidi läbi mõõtmised vaid $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolüüdiga, lisati vahetult enne metanooli oksüdeerumist uurivate eksperimente juba rakus olevale väävelhappe lahusele soovitud kontsentratsiooniga elektrolüüdi saamiseks vajalik kogus metanooli. Valemi V1 põhjal on võimalik avaldada vajaliku metanooli hulk moolides, n_{metanool} :

$$n_{\text{metanool}} = c_{\text{metanool}} V_{\text{lahus}}, \quad (\text{V8})$$

kus $c_{\text{metanool}} = 1 \text{ M}$ ning V_{lahus} on lõpliku lahuse ruumala.

Lahuse tihedust, ρ arvutatakse lahuse massi, m ja ruumala V põhjal:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{V9})$$

V_{lahus} saab avaldada valemi V9 põhjal, kusjuures on teada, et lõpplahuse mass, m_{lahus} on esialgse happelahuse massi, m_{hape} , ja lisatud metanooli massi, m_{metanool} , summa. Happelahuse massi saab samuti avaldada valemi V9 põhjal ning metanooli massi saab leida valemi V2 abil.

$$V_{\text{lahus}} = \frac{m_{\text{lahus}}}{\rho_{\text{lahus}}} = \frac{m_{\text{hape}} + m_{\text{metanool}}}{\rho_{\text{lahus}}} = \frac{V_{\text{hape}} \rho_{\text{hape}} + n_{\text{metanool}} M_{\text{metanool}}}{\rho_{\text{lahus}}}, \quad (\text{V10})$$

kus $0,5 \text{ M}$ väävelhappe vesilahuse tihedus on $\rho_{\text{hape}} = 1,0 \text{ g cm}^{-3}$, metanooli molaarmassi tähistab $M_{\text{metanool}} = 32,04 \text{ g mol}^{-1}$ ja ρ_{lahus} on lõpliku elektrilüüdlahuse tihedus, mille väärtuseks määrati eksperimentaalselt $1,0 \text{ g cm}^{-3}$.

Kombineerides valemeid V8 ja V10, saame leida vajaliku metanooli hulga moolides:

$$n_{\text{metanool}} = \frac{c_{\text{metanool}} V_{\text{hape}} \rho_{\text{hape}}}{\rho_{\text{lahus}} - c_{\text{metanool}} M_{\text{metanool}}}, \quad (\text{V11})$$

kuusjuures metanooli kontsentratsioon lõpplahuses tuleb teisendada ühikutesse mol cm⁻³. Vajalikuks metanooli hulgaks moolides saadi 0,05166 mol. Valemite V2 ja V9 põhjal arvutati välja vajaliku metanooli ruumala:

$$V_{\text{metanool}} = \frac{m_{\text{metanool}}}{\rho_{\text{metanool}}} = \frac{n_{\text{metanool}} M_{\text{metanool}}}{\rho_{\text{metanool}}}, \quad (V12)$$

kus metanooli tihedus on $\rho_{\text{metanool}} = 0,792 \text{ g cm}^{-3}$. Metanooli ruumalaks saadi 2,09 cm⁻³.

Lisa 3. Katalüsaatori suspensiooni valmistamise retsepti näidis

Katalüsaatori suspensiooni valmistamiseks kaaluti klaasviaali 9,69 mg katalüsaatormaterjali Pt-PrO_x-C(aerogeel). Viaali lisati 3,79 g MilliQ⁺ vett, 942 mg isopropüülalkoholi ja 65,9 mg Nafioni. Suspensioon dispergeeriti vastavalt protokollile.

Lisa 4. Arvutused termogravimeetria mõõtmisandmete põhjal

Materjali PrO_x-C(aerogeel) termogravimeetrisel analüüsil saadi summaarseks massimuutuseks 75%. Kuna materjal koosneb süsinikmaterjalist ja PrO_x ning võime eeldada, et analüüsi käigus toimunud massimuutus toimus, süsinikmaterjal oksüdeerumise arvelt, siis võime öelda, et süsinikmaterjali sisaldus proovis oli 75%. Seega oli PrO_x sisaldus materjalis 100% – 75% = 25%.

Materjali Pt-PrO_x-C(aerogeel) termogravimeetrisel analüüsil saadi summaarseks massimuutuseks 59%. Eeldusel, et analüüsi käigus toimunud massimuutus toimus süsinikmaterjali arvelt, siis saame öelda, et süsinikmaterjali sisaldus proovis oli 59%. Oletame, et proovi kogus on x g. Sel juhul on süsinikmaterjali mass 0,59· x g. Võtte arvesse süsiniku sisaldust materjalis PrO_x-C(aerogeel), saame arvutada välja PrO_x massi.

$$m_{\text{PrO}_x} = \frac{25\%}{75\%} \cdot 0,59 \cdot x = 0,200 \cdot x \text{ (g)} \quad (V13)$$

Seega saame leida on PrO_x massiprotsendiline sisaldus materjalis Pt-PrO_x-C(aerogeel).

$$\text{PrO}_x \%_{\text{wt}} = \frac{0,200 \cdot x}{x} \cdot 100\% = 20\% \quad (V14)$$

Kuna materjal Pt-PrO_x-C(aerogeel) koosneb süsinikmaterjalist, PrO_x ja platinast, siis saame leida platinat massiprotsendisalduse materjalis.

$$\text{Pt} \%_{\text{wt}} = 100\% - 59\% - 20\% = 21\% \quad (V15)$$

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Alise-Valentine Prits,

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

„Metanooli oksüdeerimine aerogeelist sünteesitud süsinikule sadestatud plaatina-praseodüümoksiid nanokatalüsaatoril 0,5 M väävelhappelahuses“

mille juhendajad on Jaak Nerut ja Heili Kasuk,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **27.05.2024** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Alise-Valentine Prits

26.05.2021