



TURUN  
YLIOPISTO

In situ Raman spektrosähkökemiallisen menetelmän  
kehittäminen keskittyen hiilidioksidin pelkistämiseen

Pulmu Eloranta  
Pro Gradu -tutkielma  
Materiaalikemia  
Kemian Laitos  
Turun yliopisto  
Joulukuu 2022

*Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu  
Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.*

TURUN YLIOPISTO

Kemian Laitos

ELORANTA PULMU: In situ Raman spektrosähkökemiallisen menetelmän kehittäminen keskittyen hiilidioksidin pelkistämiseen

Ohjaajat: Pia Damlin

Materiaalikemia

Pro gradu -tutkielma, 57 sivua

Joulukuu 2022

---

Hiilidioksidin muuntaminen erilaisiksi hiilipitoisiksi jatkotuotteiksi on kiinnostava tutkimusaihe ilmakehän hiilidioksidin vähentämiseksi. Hiilidioksidin sähkökemiallisessa katalyysissä tai pelkistämisessä saadaan muodostettua tasaisen potentiaalinen tai virran avulla erilaisia hiilipohjaisia yhdisteitä kuten hiilimonoksidia, metaania ja etanolia. Sähkökemiallisessa pelkistämisessä tärkeää ovat käytetty katalyyttimateriaali, sähkökemiallinen kenno ja käytetyt reagenssit sekä niiden puhtaus. Jotta tuotteiden muodostuminen onnistuisi, on otettava huomioon sähkökatalyyttimateriaalin stabiilisuus, selektiivisyys ja faradinen tehokkuus. Raman-spektroskopia perustuu näkyvään valoon ja epäelastiseen fotonien liikkeeseen, mikä aiheuttaa havaitun Raman-sironnan. Ramanilla pystytään tutkimaan erilaisia näytteitä eri olomuodoissa ja saada tietoa esimerkiksi näytteen kemiallisista tai fyysisistä ominaisuuksista. Pintavahvisteisessa Raman-spektroskopiassa (SERS) Raman-signaalin intensiteettiä voidaan vahvistaa karhentamalla elektrodia, jolloin sen aktiivinen pinta-ala suurenee muodostuvien nanorakenteiden ansiosta. Käytetyn metallielektrodin pintaa pystytään karhentamaan esimerkiksi sähkökemiallisesti. Spektrosähkökemiallisissa in situ-menetelmissä tarkastellaan tutkittavaa materiaalia tai kohdetta sähkökemiallisen reaktion aikana, ja suoritetaan samanaikaisesti mittauksia spektroskooppisella menetelmällä. In situ-menetelmät sopivat esimerkiksi hiilidioksidin sähkökemiallisen pelkistysreaktion tutkimiseen, jolloin reaktioon vaikuttavia tekijöitä, katalyyttiä, syntyviä välituotteita ja reaktioreittejä voidaan karakterisoida. Tämän avulla on mahdollista kehittää käytettyjä materiaaleja ja menetelmiä vielä tehokkaammiksi ja toimivimmiksi.

Työssä tutkittiin hiilidioksidin sähkökemiallista pelkistysreaktiota in situ SERS-tekniikan avulla ja kehitettiin tähän tarkoitukseen sähkökemiallinen Raman kenno. Itse rakennettua kennoa optimoitiin sähkökemiallisesti ja Raman-spektroskopiolla sen toiminnan varmistamiseksi. Kultaisen työelektrodia karhennettiin kahdella eri tavalla, joita molempia käytettiin kennossa SERS-efektin toiminnan varmistamiseksi. Menetelmää ja sen toimivuutta kehitetyssä kennossa testattiin varsinaisissa in situ Raman-mittauksissa karhennetulla kultaelektrodilla hiilidioksidin pelkistämisen aikana. Kehitetty kenno toimi in situ Raman-mittauksissa hyvin, ja mittaustuloksista havaittiin kultaelektrodilla pelkistysreaktiossa syntyvä hiilimonoksidi.

---

Avainsanat: hiilidioksidi, sähkökemiallinen pelkistäminen, Raman-spektroskopia, SERS, in situ-menetelmä

# Sisällysluettelo

<b>Lyhenteet</b>	<b>5</b>
<b>1 Johdanto</b>	<b>6</b>
<b>1.1 Hiilidioksidin sähkökemiallinen pelkistäminen</b>	<b>7</b>
1.1.1 Kennon rakenne, elektrodit ja elektrolyytti	8
1.1.2 Katalyyttimateriaalit ja syntyvät tuotteet	10
<b>1.2 Raman-spektroskopia ja in situ spektrosähkökemia</b>	<b>12</b>
1.2.1 Valon säteily ja Raman-sironta	14
1.2.2 Pintavahvisteinen Raman spektroskopia (SERS)	16
1.2.3 In situ sähkökemiallinen kenno	18
<b>1.3 Työn tarkoitus</b>	<b>19</b>
<b>2 Materiaalit ja menetelmät</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Käytetyt materiaalit</b>	<b>20</b>
<b>2.2 Elektrolyyttiliuosten valmistus</b>	<b>22</b>
<b>2.3 Raman-kennon optimointi</b>	<b>22</b>
2.3.1 Sähkökemia	22
2.3.2 Työelektrodien karhennus	23
2.3.3 Taustamittaukset	24
<b>2.4 Kuplituslaitteisto</b>	<b>25</b>
2.4.1 pH- ja johtokyky mittaukset	26
<b>2.5 In situ Raman -mittaukset</b>	<b>26</b>
<b>3 Tulokset</b>	<b>29</b>
<b>3.1 Raman-kennon optimoinnin tulokset</b>	<b>29</b>
3.1.1 Sähkökemia	29
3.1.2 SERS-ilmiö ja SEM	30
<b>3.2 Taustamittaukset</b>	<b>35</b>
<b>3.3 Kuplituslaitteiston testit</b>	<b>38</b>
<b>3.4 In situ Raman -mittaukset</b>	<b>39</b>
3.4.1 Mittaukset 633 nm laserilla	39
3.4.2 Mittaukset 785 nm laserilla	41
<b>4 Johtopäätökset</b>	<b>45</b>
<b>Lähteet</b>	<b>47</b>

<b>Liitteet</b>	<b>52</b>
<b>Liite 1. RRDE mittaukset</b>	<b>52</b>
<b>Liite 2. Ylläpito ja laadunvarmistaminen</b>	<b>54</b>
<b>Liite 3. Kennossa käytetyt o-renkaat</b>	<b>56</b>
<b>Liite 4. Työelektrodin ja kvartsilasin etäisyyden vaikutus sähkökemian</b>	<b>57</b>

## Lyhenteet

CV	<i>Cyclic Voltammetry</i> , syklinen voltammetria
CO <sub>2</sub> RR	<i>Carbon Dioxide Redduction Reaction</i> , hiilidioksidin pelkistysreaktio
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared</i> , fouriermuunnettu infrapuna
HER	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i> , vedyn muodostumisreaktio
iR	<i>Internal Resistance</i> , sisäinen resistanssi
PEEK	<i>Polyether Ether Ketone</i> , polyeetterieetteriketoni
R6G	<i>Rhodamine 6G</i> , rhodamiini 6G
RHE	Reversible Hydrogen Electrode, normaalivetyelektrodi
RRDE	Rotating Ring Disk Electrode, pyörivä työelektrodi
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i> , pyyhkäisyelektronimikroskooppi
SERS	<i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy</i> , pintavahvisteinen Raman-spektroskopia
SHE	<i>Standard Hydrogen Electrode</i> , normaalivetyelektrodi

# 1 Johdanto

Hiilidioksidi CO<sub>2</sub> on maapallolle tärkeä molekyyli. Kasvit sitovat ilman hiilidioksidia ja käyttävät sitä yhteyttämiseen, ja me ihmiset ja muut eläimet taas tuotamme hiilidioksidia soluhengityksen kautta samalla käyttäen kasvien tuottamaa happea. Tämä hiilen kiertokulku on maapallolle hyvin tärkeä ja sen tasapainossa pysyminen on kaiken maapallolla esiintyvän elämän kannalta tärkeää.

Hiilidioksidia syntyy kuitenkin muistakin lähteistä kuin pelkästään eliöiden tuottamana. Me ihmiset käytämme energiantuotantoon fossiilisia polttoaineita. Kivihiiltä, öljyä ja maakaasua käytetään liikenteessä, teollisuudessa, sähkön- ja energiantuotannossa sekä kaupunkien lämmittämisessä. Nämä kaikki aiheuttavat ylimääräisiä hiilidioksidipäästöjä ilmakehäämme, toisin kuin puhtaat energiantuotantomuodot esimerkiksi aurinko- ja vesivoima tai maalämpö.<sup>1</sup> Fossiilisten polttoaineiden liiallisen käytön vuoksi on maapallomme ilmakehä alkanut lämmetä. Ilmaston lämpenemisen hidastamiseksi tarvitaan muutoksia nykyiseen elintapaamme.<sup>2</sup>

Pariisin ilmastosopimuksen (vuonna 2015) mukaan kasvihuonekaasupäästöjen määrän pitäisi alkaa laskea mahdollisimman pian ja ilmaston lämpeneminen tulisi pysäyttää paljon ennen kahden ja mieluiten 1,5 celsiusasteen lämpenemistä verrattuna esiteolliseen aikaan.<sup>2</sup> Suomen tavoitteena on olla hiilineutraali yhteiskunta vuoteen 2035 mennessä, joten päästöjen vähentämisen ja vihreän energiantuotannon lisäksi tutkimusta on alettu tekemään hiilidioksidin sitomisesta, varastoisesta ja sen hyödyntämisestä.<sup>3</sup> Talteen otettua hiilidioksidia voitaisiin hyödyntää esimerkiksi pohjana biopolttoaineille, eri materiaaleille ja kemikaaleille<sup>1</sup> tai jopa keinotekoisien fotosynteesin pohjana<sup>4</sup>. Kyseisten menetelmien kehittäminen voisi potentiaalisesti vähentää hiilidioksidin määrää ilmakehässä ja jopa vähentää fossiilisten polttoaineiden käyttöä.

Useita tapoja ja menetelmiä on tutkittu ja kehitetty hiilidioksidin muuntamiseen hyödyllisiksi hiilipitoisiksi jatkotuotteiksi. Näihin menetelmiin kuuluvat esimerkiksi kemiallinen konversio<sup>5</sup>, biotransformaatio<sup>6</sup>, fotokatalyyysi<sup>7</sup> ja sähkökemiallinen katalyyysi<sup>8</sup>. Vielä ei ole kuitenkaan pystytty kehittämään tarpeeksi aktiivista ja selektiivistä tapaa hiilidioksidin keräämiseen ja sen muokkaamiseen. Tällainen tehokas ja selektiivinen tapa tietyn hiilipitoisen tuotteen muodostamiselle mahdollistaisi suuremman mittakaavan tuotannon sekä käytön. Konversiomenetelmän tehokkuus ei ole ainoa kehitystä vaativa asia, vaan kehitettävien prosessien tulisi myös olla mahdollisimman vähäpäästöisiä ja hyödyntää esimerkiksi uusiutuvia

energianlähteitä, jotta niiden hyödyntäminen ilmaston lämpenemisen hidastamiseen onnistuisi.<sup>1</sup>

Hiilidioksidin sähkökemiallinen pelkistäminen on todettu monilta osin toimivaksi menetelmäksi, ja keskitymmekin tässä työssä kyseiseen tapaan. Reaktio voidaan suorittaa huoneenlämpötilassa ja -paineessa ja sitä pystytään kontrolloimaan potentiaalimutoksilla ja lämpötilan avulla. Käytettävät elektrolyyttiliuokset pystytään usein kierrättämään tai niissä voidaan hyödyntää jätevettä, jolloin reaktiossa syntyvien jätteiden ja kemikaalien määrä vähenee. Pelkistämiseen käytettävä energia voidaan myös tuottaa uusiutuvilla energianlähteillä ja käytetty laitteisto on helppo suunnitella suuremman mittakaavan käyttöön.<sup>9</sup> Tuotteiden muodostaminen ja identifiointi tehokkaasti ja järkevästi on kuitenkin edelleen hankalaa ja kallista sekä vaatii lisää tutkimusta. Tämä johtuu erityisesti  $\text{CO}_2^-$  -radikaalista, jonka kautta reaktiossa useimmat tuotteet syntyvät. Kyseinen radikaali on kuitenkin reaktiossa rajoittava tekijä, sillä sen muodostumiseen tarvittava potentiaaliarvo vesiliuoksissa on  $-1,90$  tai  $-1,85$  V (vs. SHE).<sup>8</sup>

Jos kyseisen radikaalin ja edelleen tuotteiden muodostumiseen vaadittavaa potentiaaliarvoa saataisiin laskettua, prosessista saataisiin kustannustehokkaampi ja kannattavampi. Reaktiossa käytetyt katalyyttimateriaali ja elektrolyyttiliuos ovat tärkeitä muuttujia, koska ne vaikuttavat, mitä tuotteita muodostuu ja kuinka tehokkaasti.<sup>8</sup> Näissä tutkimuksissa voidaan hyödyntää erilaisia spektroskooppisia in-situ-menetelmiä, jotka voivat kertoa tärkeää tietoa sähkökemiallisen pelkistysreaktion kulusta, mahdollisista välituotteista ja käytetystä aktiivisesta katalyyttimateriaalista sekä siinä tapahtuvista muutoksista.<sup>10</sup>

## 1.1 Hiilidioksidin sähkökemiallinen pelkistäminen

Hiilidioksidin sähkökemiallisessa katalyyysissä tai pelkistämisessä ( $\text{CO}_2\text{RR} = \text{Carbon Dioxide Reduction Reaction}$ )<sup>11</sup> lähtöaineesta saadaan muodostettua tasaisen potentiaalimutoksen tai virran avulla erilaisia hiilipohjaisia yhdisteitä kuten hiilimonoksidia ( $\text{CO}$ ), metaania ( $\text{CH}_4$ ), muurahaishappoa ( $\text{HCOOH}$ ) ja jopa alkoholeja kuten metanolia ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ja etanolia ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Menetelmän ensimmäisiä tutkimuksia tehtiin jo 1800-luvulla, mutta viimeisen 30 vuoden aikana tutkimusta on tehty erityisen paljon. Hiilidioksidin pelkistäminen sähkökemiallisesti suoritetaan yleensä vesiliuoksissa, mikä mahdollistaa näiden tuotteiden muodostamisen elektronien ja protonien siirtymisen avulla, jolloin syntyy erilaisia pelkistystuotteita sekä vettä.<sup>8</sup> Myös esimerkiksi ionisia nesteitä sekä orgaanisia liuottimia

voidaan käyttää, jolloin on otettava huomioon eri seikkoja kuin vesiliuoksissa. Hiilidioksidi liukenee heikommin veteen kuin ionisiin nesteisiin tai orgaanisiin liuottimiin, jolloin näiden käyttö voi vaikuttaa positiivisesti reaktion kulkuun. Liuottimen valinnan lisäksi ympäristön paineen ja lämpötilan muutoksilla voidaan vaikuttaa hiilidioksidin liukoisuuteen, jolloin tätä ominaisuutta voidaan parantaa myös vedessä.<sup>12</sup>

Hiilidioksidin sähkökemiallinen pelkistäminen on monimutkainen prosessi, jos sitä verrataan esimerkiksi veden hajoamisprosessiin elektrolyysillä, jossa tuotteina on vain happea ja vetyä. CO<sub>2</sub>R-reaktiolla on monia mahdollisia tuotteita ja reaktioreittejä, ja tällöin niihin voi myös osallistua useampia protoneja ja elektroneja. Pelkistäminen on myös epäsuotuisaa termodynaamisesti, mikä tekee menetelmän käyttämisestä teollisessa mittakaavassa haastavaa. Tällöin reaktioreitti ja käytetty katalyyttimateriaali vaativat korkean aktiivisuuden ja selektiivisyyden haluttua lopputuotetta kohti.<sup>8</sup> Tuotteet vaativat muodostuakseen myös tietyn yli potentiaaliarvon, ja tämä yli potentiaali riippuu käytetystä katalyyttimateriaalista. Pelkistystuotteiden muodostumisen tehokkuutta kuvataan faradisella tehokkuudella, joka vaihtelee käytetystä katalyyttimateriaalista ja halutusta tuotteesta riippuen.<sup>8,13</sup>

Faradiseen tehokkuuteen voivat vaikuttaa myös ominaisuudet, jotka ovat tärkeitä hiilidioksidin sähkökemialliselle pelkistämiseksi esimerkiksi käytetty sähkökemiallinen kenno. Käytettyjen elektrodien laadulla, materiaalilla sekä puhtaudella voi olla hyvin suuri merkitys pelkistymisreaktion onnistumiseen. Esimerkiksi erilaiset epäpuhtaudet voivat olla haitallisia reaktiolle, minkä takia myös käytetty elektrolyyttiliuos, kaasut ja muut välineet on hyvä olla mahdollisimman puhtaita. Kun suunnitellaan hiilidioksidin sähkökemiallista pelkistämistä ja sen tutkimista in situ-menetelmällä, on nämä kaikki puolet käytetystä kennosta ja materiaaleista lähtien otettava huomioon.<sup>10,14</sup>

### 1.1.1 Kennon rakenne, elektrodit ja elektrolyytti

Hiilidioksidin sähkökemiallinen pelkistäminen tapahtuu yleensä kolmielektrodikennossa, joka sisältää työ-, referenssi ja vastaelektrodin. Työelektrodin eli katodin potentiaali ja sen muutokset mitataan verraten referenssiektrodiin, jonka elektrodipotentiaali on tiedossa. Työelektrodi on mittauksissa yleensä jotakin puhdasta metallia kuten kuparia, hopeaa tai kultaa (Kuva 1), erilaisia metalliseoksia ja -yhdisteitä tai inertin substraatin päälle kerrostettua katalyyttimateriaalia (kappale 1.1.2.). Referenssinä käytetään usein hopea-hopeakloridi eli Ag/AgCl- tai kalomeli eli Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-elektrodiä. Vastaelektrodi eli anodi tukee kennossa kulkevaa



virtaa ja tasoittaa työelektrodilla havaittavaa jännitettä. Yleisimpiä vastaelektrodin materiaaleja CO<sub>2</sub>RR-kennoissa ovat inertit materiaalit kuten platina tai hiilisauva, joiden rakenne on huokoisempi ja pinta-ala suurempi kuin työelektrodin.<sup>8,15</sup>

Hiilidioksidiin liittyviä mittauksia voidaan tehdä erilaisissa sähkökemiallisissa kennoissa ja tavallisesti mittauksissa on käytössä yksikammioellinen kenno, jossa kaikki elektrodit ovat samassa elektrolyytissä ja reaktiot tapahtuvat samassa tilassa. Tällöin on kuitenkin mahdollista, että pelkistystuotteet siirtyvät katodilta anodille, jossa ne alkavat reagoida.<sup>13,16</sup> Vastaelektrodista tai elektrolyyttisuolasta voi myös reaktion aikana liueta kontaminaatiota tai metallijäämiä. Tällä voi olla myös negatiivinen vaikutus pelkistymisen onnistumiseen, jos käytetään esimerkiksi platinalankaa vastaelektrodina.<sup>8,17</sup> Epäpuhtauksia voidaan myös yrittää välttää elektrolyytin sähkökemiallisella käsittelyä ennen sen käyttöä mittauksissa esimerkiksi kuparielektrodin pysyvyyden parantamiseksi.<sup>8,18</sup> Myös kaikkien reagenssien puhtaudella voidaan vaikuttaa positiivisesti reaktioon, kun kontaminaation todennäköisyys pienenee.

Mahdollisten epäpuhtauksien vuoksi paras vaihtoehto on käyttää lasista, teflonista tai muusta inertistä materiaalista valmistettua kaksikammioollista kennoa, jossa katodi ja anodi ovat omissa kammioissaan.<sup>16,19</sup> Kennon eri osien välillä voidaan myös käyttää ioninvaihtokalvoa esimerkiksi Nafion-117 perfluorosulfonista kalvoa<sup>20</sup>. Tällaisella kalvolla voidaan vähentää ei-toivottujen ionien siirtymistä kammioiden välillä ja näin välttää sivureaktioita.<sup>17,20,21</sup> Epäpuhtauksien lisäksi, myös kennon tilavuudella on merkitystä ja noin 10-20 ml on tarpeeksi työ- ja referenssielektrodin toiminnalle. Kennon sisäinen resistanssi (iR=Internal Resistance) on tekijä, joka voi myös vaikuttaa reaktioon, ja sitä voidaan minimoida asettamalla työ- ja referenssielektrodi mahdollisimman lähelle toisiaan.<sup>13</sup> Pelkistysreaktiolle on myös tärkeää jatkuva reaktanttien saatavuus työelektrodin läheisyydessä<sup>22</sup>, mitä voidaan parantaa esimerkiksi elektrolyytin sekoituksella, hiilidioksidikaasun puhtaudella ja jatkuvalla kuplituksella<sup>13,21</sup> tai paikallisella hiilidioksidi/bikarbonaatti puskurisysteemillä<sup>23</sup>.

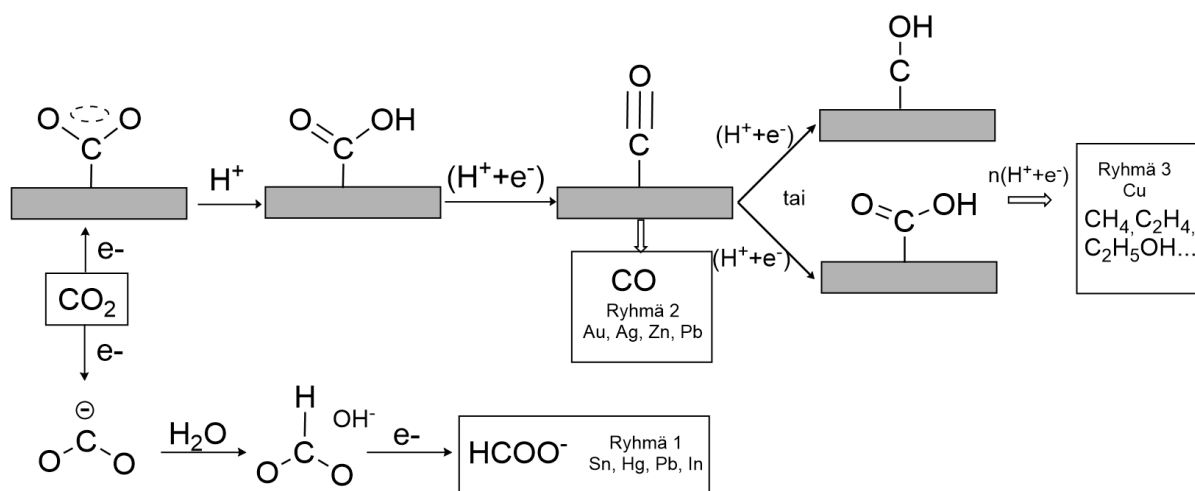
CO<sub>2</sub>R-reaktiota häiritseviä sivureaktioita voivat olla muun muassa vedyn muodostumisreaktiot (HER=Hydrogen Evolution Reaction), jotka ovat seurausta veden sähkökemiallisesta hajoamisesta työelektrodilla käytettäessä vesiliuosta. Nämä reaktiot kilpailevat varsinaisen pelkistymisreaktion kanssa. Tällöin vety- ja hydroksidi-ioneita synnyttävät reaktiot häiritsevät varsinaista hiilidioksidin pelkistymistä varsinkin metallisilla työelektrodilla, ja tekevät siitä epätehokkaan.<sup>8</sup> Näiden häiritsevien reaktioiden vaikutusta voidaan pienentää myös esimerkiksi pyörivän työelektrodin avulla (RRDE=Rotating Ring Disk Electrode)<sup>24</sup> tai käyttämällä eri

liuottimia kuten ionisia nesteitä, jotka sitovat muodostuvan  $\text{CO}_2^-$  -radikaalin tehokkaammin ja voivat alentaa tuotteiden muodostumiseen tarvittavan ylipotentialiarvon.<sup>12</sup>

$\text{CO}_2\text{RR}$ -kennossa on tärkeää ottaa huomioon käytettävä elektrolyytti ja kuinka se vaikuttaa kennon sähkökemian. Elektrolyytin tärkein tehtävä on lisätä liuoksen johtavuutta ja minimoida liuoksen sisäisestä resistanssista johtuvia häiriöitä.<sup>8,13</sup>  $\text{CO}_2\text{R}$ -reaktioissa elektrolyytinä käytetään usein 0,1–0,5 M  $\text{KHCO}_3$ - tai  $\text{NaHCO}_3$ -vesiliuosta, joka toimii sekä elektrolyytti- että puskuriliuoksena. Kun elektrolyyttiä kuplitetaan hiilidioksidikaasulla, muodostuu liuokseen monimutkaisia tasapainotiloja. Tällöin  $\text{CO}_2$ -kylläisen liuoksen pH-arvo on yleensä 6,8–7,5, ja se pysyy myös tasaisena puskuriominaisuuden ansiosta. Tämä puskuriominaisuus, veden käyttö liuottimena ja muodostuvat tasapainotilat mahdollistavat hiilidioksidin ja vetyionien konsentraation pysymisen tasaisena reaktion aikana, mikä on tärkeää reaktion onnistumiselle.<sup>8,23</sup> Kuparielektrodilla on myös tehty tutkimusta, jonka avulla voitaisiin selvittää elektrolyyttiliuoksen puskurikapasiteetin ja pH:n rooli pelkistämismuunnoksessa. Näin voitaisiin selvittää, miten esimerkiksi elektrodin pinnan lokalisoitunut pH muuttuu reaktion aikana ja mikä vaikutus sillä on reaktion etenemiseen.<sup>8,25</sup>

### 1.1.2 Katalyyttimateriaalit ja syntyvät tuotteet

Katalyyttimateriaali on yleisesti sähkökemiallisen kennon työelektrodi. Materiaalin on oltava aktiivinen, jotta sähkökemiallinen hiilidioksidin pelkistys onnistuu. Eniten käytettyjä materiaaleja ovat hyvin puhtaat metallit kuten kupari, kulta ja hopea, joita kaikkia käytettäessä on saatu muodostettua erilaisia tuotteita. Metallielektrodeilla syntyy veteen liuenneita ja kaasumaisia tuotteita usein  $\text{CO}_2^-$  -radikaalin kautta sen joko sitoutuessa metallin pintaan tai reagoidessa eteenpäin elektrolyytissä (Kuva 1).<sup>8</sup> Myös metalleja monimutkaisempia katalyyttimateriaaleja on tutkittu. Näillä materiaaleilla halutaan saavuttaa esimerkiksi metallivapaita katalyytteja, joiden valmistaminen olisi halvempaa ja ympäristöystävällisempää. Myös erilaisten metallien nanorakenteita tai tietynlaista kerrostumista on tutkittu, jotta pelkistysreaktio saataisiin tehokkaammaksi. Materiaalin pinnan rakenteilla ja myös suuremmalla pinta-alalla uskotaan olevan vaikutus esimerkiksi materiaalin pinnan pH-arvoon ja selektiivisyyteen. Tällaisia materiaaleja voivat olla esimerkiksi osittain hapetetut kobolttikerrokset<sup>26</sup> tai erilaiset modifioidut grafeenipohjaiset materiaalit<sup>27,28</sup>.



Kuva 1 Reaktiomekanismit hiilidioksidin sähkökemiallisessa pelkistyksessä metallielektrodeilla vesiliuoksissa. Kuva mukailtu lähteestä 51.

Jos halutaan käyttää puhtaita metalleja katalyyttimateriaaleina, on myös otettava huomioon mitä tuotteita kyseinen metalli tuottaa pelkistysreaktion aikana ja ovatko ne elektrolyyttiliuokseen liuenneina vai kaasumaisia. Esimerkiksi kulta, hopea, sinkki ja lyijy tuottavat suurimmaksi osaksi hiilimonoksidia. Tina, indium, lyijy ja elohopea taas suurissa määrissä formiaatti-ioneita. Kuparin on todettu tuottavan näiden lisäksi myös monimutkaisempia hiilivetyjä kuten etanolia, eteeniä tai metaania. Kaikilla metalleilla syntyy myös reaktion aikana vetyä. Näillä kuparilla syntyvillä tuotteilla taas on kemiallisesti ja jatkotuotannon kannalta mielenkiintoisempia ominaisuuksia ja mahdollisuuksia kuin pelkällä hiilimonoksidilla tai formiaatti-ioneilla. Toisaalta kullan ja hopean faradinen tehokkuus yksittäiselle tuotteelle hiilimonoksidille (Ag 81,5 % ja Au 87,1 %), on korkeampi kuin kuparilla useammille tuotteille (tuotteen mukaan vaihtelee 1–35 % 0,1 M  $\text{KHCO}_3$ -vesiliuoksessa).<sup>8</sup>

Tutkittaessa ja valittaessa katalyyttimateriaaleja on otettava huomioon kyseisen sähkökatalyyttimateriaalin stabiilisuus. Tämä on tärkeää materiaalin selektiivisyyden ja faradisen tehokkuudenkin kannalta. Esimerkiksi kiillotetulla kuparilla hiilidioksidin pelkistämismuutokset ovat stabiileita vain 1–2 tunnin ajan<sup>18</sup>, jonka jälkeen kiinnostavien tuotteiden faradinen tehokkuus laskee huomattavasti. Kun tehokkuus laskee, katalyytin pinnalle voi muodostua siirtymämetalliepäpuhtauksia tai jäämiä eri hiiliyhdisteistä.<sup>18,29</sup> Faradisen tehokkuuden laskuun liittyvät myös  $\text{CO}_2$ -reaktioiden kanssa kilpailevat HER-reaktiot, jotka voivat vaihdella myös katalyyttimateriaalista riippuen.<sup>8,24</sup>

Kupari on puhtaista metallikatalyyteistä mielenkiintoisin, koska se on ainut metalli, joka tuottaa hiilivetyjä, joiden muodostuminen vaatii useamman kuin kahden elektronin siirtymisen

reaktiossa. Kuparilla on myös erityinen piirre, koska sen ja hiilimonoksidin vuorovaikutuksen takia HER-reaktiot vähenevät huomattavasti.<sup>8</sup> Kuparilla näillä reaktioilla on myös tarpeeksi hyvä faradinen tehokkuus kestävyyttä ja pitkäaikaisuutta ajatellen. Kuten muutkin metalliset katalyyttimateriaalit myös kupari tarvitsee suhteellisen suuren yli potentiaaliarvon ja tuottaa eri hiilivetyjä ja myös hapetettuja tuotteita keskimääräisellä -1,04 V (vs. RHE) potentiaaliarvolla.<sup>30</sup>

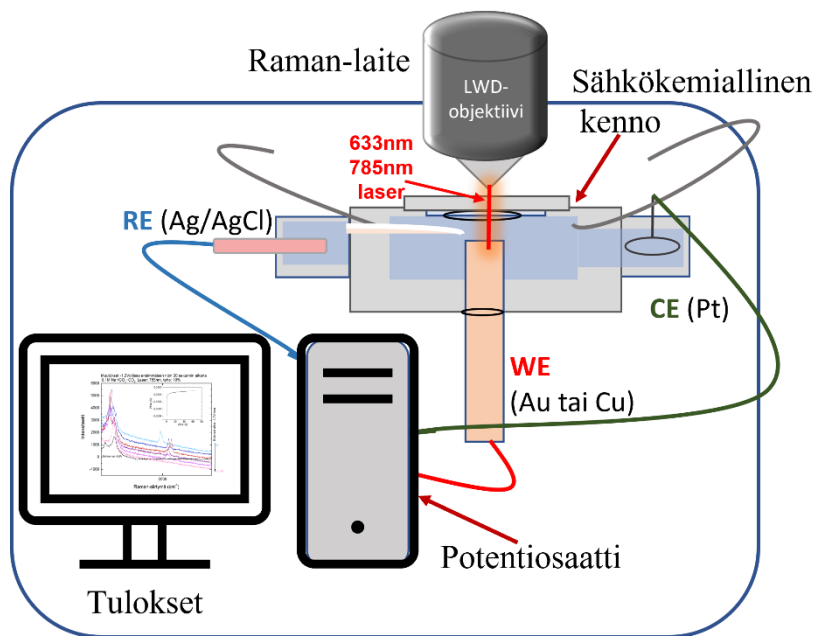
Kulta on toinen hyvin paljon tutkittu metalli hiilidioksidin pelkistämiseen, sen tehokkaan hiilimonoksidituotannon ja siihen tarvittavan melko matalan yli potentiaaliarvon takia (-0,65 V vs. RHE tai -1,14 V vs. SHE).<sup>8,30</sup> Kulta on myös kiinnostava materiaali pelkistysreaktion tutkimista varten. Vetyä ja hiilimonoksidia on ehdotettu reaktion välituotteiksi, joista esimerkiksi kuparilla syntyvät hiilivetytuotteet ovat elektrodin pintaan kiinnittyneen hiilimonoksidin jatko tuotteita. Koska kulta tuottaa pääosin hiilimonoksidia ja vetyä pelkistysreaktiossa, on se ideaalinen reaktion kineettisyyden sekä pinnan selektiivisyyden tutkimiseen.<sup>31</sup>

## 1.2 Raman-spektroskopia ja in situ spektrosähkökemiat

CO<sub>2</sub>R-reaktioihin kehitetään koko ajan yhä tehokkaampia ja spesifisempiä katalyyttimateriaaleja. Hiilidioksidimolekyyli on itsessään hyvin pysyvä molekyyli, joten sen konversio on monimutkaista ja tuotteiden selektiivisyys sekä katalyyttinen tehokkuus heikkoa<sup>11,32</sup>. Hiilidioksidin pelkistäminen on siis vahvasti riippuvainen käytetystä katalyyttimateriaaleista ja sen aktiivisesta pinnasta. Näin ollen tärkeää on määrittää katalyytin aktiiviset komponentit ja dynaaminen evoluutio itse reaktion eli hiilidioksidin sähkökemiallisen pelkistämisen aikana.<sup>33</sup>

In situ-menetelmät ovat hyviä tähän käyttötarkoitukseen, jotta reaktioon vaikuttavia tekijöitä, katalyyttiä, syntyviä välituotteita ja reaktioreittejä voitaisiin karakterisoida. CO<sub>2</sub>R-reaktioissa syntyviä tuotteita on tutkittu eri in situ -tekniikoilla kuten FTIR (Fourier-Transform Infrared)-spektroskopiolla<sup>23</sup>, massaspektroskopiolla<sup>34,35</sup> ja syntyviä kaasumaisia tuotteita voidaan havaita kaasukromatografiolla.<sup>36</sup> RRDE on myös mielenkiintoinen menetelmä, jolla voidaan tutkia tarkemmin tapahtuvaa pelkistysreaktiota ja esimerkiksi sen kanssa kilpailevia HER-reaktioita ilman spektroskooppista menetelmää tai laitetta<sup>24</sup>. Raman-spektroskopia<sup>21,37</sup> on hyvä vaihtoehto CO<sub>2</sub>RR in situ spektrosähkökemiallisiin mittauksiin, koska vettä voidaan käyttää liuottimena. Toisin kuin Raman, IR-spektroskopia on herkkä veden -OH -ryhmän (ja muiden heteronukleaaristen ryhmien) polaaristen sidosten venytysvärähtelyille, jolloin vedestä voi

aiheutua häiriöitä tai liian matala signaalin intensiteetti. Raman taas on herkempi poolittomille sidoksille (esimerkiksi kahden hiilen väliset sidokset), minkä takia se sopii vesiliuosten analysointiin FTIR-tekniikan sijasta. Tämän eron takia menetelmistä voidaan saada erilaista tietoa samalle reaktiolla tai tutkittavalle yhdisteelle, mikä tekee menetelmistä toisilleen komplementaarisia.<sup>38</sup>



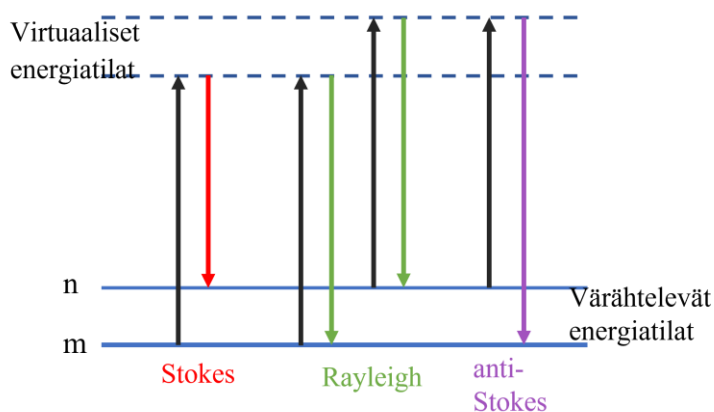
Kuva 2 Yksinkertaistettu kaaviokuva in situ Raman-spektrosähkökemiallisesta laitteistosta. Lyhenteet kuvassa: Työelektrodi (WE = working electrode), referenssielektrodi (RE = reference electrode) ja vastaelektrodi (CE = counter electrode).

Spektrosähkökemiallisissa menetelmissä tarkastellaan tutkittavaa materiaalia tai kohdetta sähkökemiallisen reaktion aikana spektroskooppisesti.<sup>33</sup> Näissä mittauksissa tarvitaan yleisesti kolme eri laitetta tai osa-aluetta. Sähkökemian ohjaamiseen tarvitaan potentiostaatti, joka on kytketty sähkökemialliseen kennoon. Käytetyllä kennolla ja sen laadulla on myös merkitystä varsinkin hiilidioksidin pelkistämistä tutkiessa. Huomioon on otettava käytetty spektroskooppinen menetelmä, mitä sillä halutaan tutkia ja kuinka se on mahdollista toteuttaa samanaikaisesti sähkökemian kanssa. Viimeisenä osana on yksi tai useampi tietokone, jolla mittauksia voidaan suorittaa ja tarkastella saadut tulokset. Esimerkki tällaisesta mittaustalitteistosta, joka perustuu in situ Raman-spektrosähkökemian on esitetty kuvassa 2. Käytettyyn spektroskooppiseen tekniikkaan voidaan myös yhdistää hiilen isotooppinen leimaus, jolloin saadaan tietoa, mistä syntyvät tuotteet ovat peräisin tai ovatko liuenneet epäpuhtaudet vaikuttaneet reaktioon<sup>23</sup>.

### 1.2.1 Valon säteily ja Raman-sironta

Ilmiönä Raman havaittiin 1920-luvulla, jonka jälkeen tekniikka oli suurien ja monimutkaisten laitteiden takia vain pienen kohderyhmän käytössä. Sen jälkeen elektroniikan ja laserien nopea kehitys on vaikuttanut positiivisesti Raman-laitteiden herkkyyteen ja myös tekniikan leviämiseen laajalle tärkeäksi mittausten menetelmäksi. Tieteelliseen käyttöön suunniteltujen suurien ja hyvin herkkien laitteiden lisäksi myös pieniä kannettavia laitteita voidaan käyttää erilaisten näytteiden mittaamiseen arkisissakin olosuhteissa. Itse laitteeseen kuuluu valonlähde eli laser, spektrometri ja detektori sekä peilejä, joiden avulla Raman-sironta saadaan kerättyä. Usein laitteissa voi olla integroituna osana myös mikroskooppi, jonka avulla pystytään tarkastelemaan hyvin pieniäkin näytemääriä.<sup>38</sup>

Raman-spektroskopian hyviin ominaisuuksiin kuuluu myös tutkittavien näytteiden helppo valmistelu. Ramanilla voidaan mitata nestemäisiä, kiinteitä ja kaasumaisia näytteitä erilaisten substraattien päällä tai jopa lasiastioiden sisältä huoneen lämpötilassa ilman häiriöitä. Tekniikkaa käytetään hankkimaan tietoa erilaisten yhdisteiden fyysisistä ja kemiallisista ominaisuuksista. Mittauksessa saadaan tietylle yhdisteelle tietty spektri, jota kutsutaan yhdisteen ”sormenjäljeksi”.<sup>38</sup>



Kuva 3 Kaavio Rayleigh, Stokes ja anti-Stokes sironnasta. Värähtelevien energiatilojen perustilassa (m) energia on alimmillaan ja virittyneellä tilalla (n) energia on korkeampi. Virtuaalisia tiloja on merkattu katkoviivoilla niiden lyhytkestoisuuden takia. Kuva mukailtu lähteestä 38.

Ramanin avulla voidaan tutkia myös monimutkaisempia näytteitä, kuten kerrostuneita materiaaleja tai biopohjaisia näytteitä. Näytteet eivät myöskään tuhoudu mittauksen aikana käytettäessä näytteelle sopivaa laserin tehoa, minkä avulla tuloksia saadaan nopeasti ja mittauksia voidaan suorittaa niin paljon kuin on tarve. Huomioon otettavia seikkoja ovat Ramanin heikkous ilmiönä, mikä voi johtaa alhaisiin intensiteetteihin ja mittauksia mahdollisesti häiritsevään fluoresenssiin.<sup>38</sup>

Raman-spektroskopia perustuu näkyvään valoon ja epäelastiseen fotonien liikkeeseen, mikä aiheuttaa havaitun Raman-sironnan. Näytteeseen osuvalla säteilyllä on yksi taajuus, joka siroaa näytteeseen osuessaan eri energian värähtelyllä. Verrattain taas infrapuna (IR)-spektroskopiassa on useampia säteilyn taajuuksia, jotka ohjataan näytteeseen. Raman-sironnassa valo (esimerkiksi laser näkyvällä aallonpituudella) vaikuttaa tutkittavaan molekyyliin, ja tällöin ytimen ympärillä oleva elektronipilvi polarisoituu ja syntyy lyhytkestoinen ”virtuaalinen tila”, johon fotoni virittyy. Virtuaaliset tilat eivät ole pysyviä ja ne johtuvat laserin ja elektronien vuorovaikutuksesta syntyvästä polarisaatiosta. Sirontaa voi tapahtua eri tavoilla, joista kolme on Rayleigh-, Stokes- ja anti-Stokes -sironna (Kuva 3).<sup>38</sup>

Pelkästään ytimen ympärillä olevan elektronipilven osallistuessa sirontaan, fotoneita siroaa siitä pienillä taajuuksilla, jolloin sironna on elastista eli kimmoisaa eikä fotonien energia muutu. Tätä kutsutaan Rayleigh-sironnaksi. Jos taas ydin osallistuu tapahtuvaan liikkeeseen, energiaa siirtyy joko näytteeseen saapuvavasta fotonista molekyyliin tai molekyylistä siroavaan fotoniin. Sironna on tällöin kimmotonta eli epäelastista ja sitä kutsutaan Raman-sironnaksi. Stokes-sironnassa fotoni voi siirtyä perustilastaan (m) virtuaalisen tilan kautta virittyneelle tasolle (n), jolloin molekyyli absorboi energiaa. Fotoni voi myös sijaita lämpöenergian vaikutuksesta korkeamman energian tilassa (n) ja sirota sieltä perustilaan (m), jolloin sironneelta fotonilta siirtyy energiaa molekyyliin ja tapahtuu anti-Stokes-sirontaa (Kuva 3). Suurin osa tapahtuvasta sironnasta on Rayleigh-sirontaa, joka voidaan poistaa käyttämällä laitteissa olevaa Rayleigh-suodatinta. Vain noin yksi fotoni  $10^6$ – $10^8$  joukossa siroaa Raman-sirontana, ja tästä syystä ilmiö on siis itsessään heikko prosessi.<sup>38</sup>

Raman-sironnan intensiteettiin ja sen suuruuteen voi vaikuttaa useita eri asioita. Stokes-sironna on anti-Stokes-sirontaa vahvempi, mikä johtuu tutkittavan kohteen värähtelytaajuudesta, jonka noustessa, anti-Stokes-sironna heikkenee. Lämpötilan noustessa se taas vahvenee verrattuna pelkkään Stokes-sirontaan. Yleisemmin käytetty sironna on Stokes, mutta esimerkiksi fluoresenssihäiriötä välttäässä voidaan kokeilla anti-Stokes-sirontaa. Korkeaintensiteettinen Raman-siirtymä, joka havaitaan spektrissä piikkinä, on taas seurausta näytteessä tapahtuvista värähtelyistä. Molekyylin sidoksissa voi tapahtua symmetristä tai asymmetristä venytysvärähtelyä tai sidosten vääntymistä, mikä aiheuttaa edellä mainitun muutoksen elektronipilven polarisaatioon. Eri molekyylien värähtelyt pystytään Raman-sironnan avulla erottamaan toisistaan, koska lähes jokainen molekyyli värähtelee tietynlaisella taajuudella, eli niille ominaisella energiatilalla. Nämä molekyylien värähtelyt ja niiden laatu, käytössä oleva

laite tai instrumentti sekä tutkittava näyte vaikuttavat saatuihin tuloksiin ja niiden Raman-sironnan intensiteettiin.<sup>38</sup>

## 1.2.2 Pintavahvisteinen Raman spektroskopia (SERS)

In situ-mittauksissa on otettava huomioon hiilidioksidin ja sen pelkistyksessä saatavien tuotteiden konsentraatio. Hiilidioksidin liukoisuus veteen on pieni,<sup>12</sup> joten pelkistysreaktiossa syntyvät mahdolliset tuotteet ovat pienikonsentraatioisia. Koska Raman on itsessään melko heikko ilmiö, on hyvin pieniä konsentraatioita vaikea havaita Raman-spektroskopiolla.<sup>38</sup> Kun halutaan tutkia pieniäkin määriä näytettä tai haluttua molekyyliä voidaankin siis käyttää pintavahvisteista Raman spektroskopiaa (SERS=Surface Enhanced Raman Spectroscopy). Tämä efekti mahdollistaa Raman-sironnan intensiteetin kasvun, jolloin havaittujen tuotteiden piikit spektrissä suurenevat<sup>38,39</sup>.

SERS-ilmiö löydettiin jo 1970-luvulla vaikka sen toimintaperiaatteesta ei vielä tarkasti tiedetty.<sup>39</sup> Nykyään SERS ja Raman ovat laajalle levinneitä ja laajasti saatavilla suuremmalle yleisölle. Vaikka substraatteja voidaan käsitellä itse, on olemassa myös kaupallisia versioita, jotka ovat valmiita käytettäväksi ja muodostuvat esimerkiksi eri metallien nanorakenteista. Efektia tutkitaan edelleen paljon ja sillä on monia käyttökohteita kuten erilaisten lisäaineiden tai epäpuhtauksien etsimiseen elintarvikkeista<sup>40</sup>, biologinen ja biolääketieteellinen tutkimus<sup>41</sup>, rikostiede<sup>42</sup> tai jopa kemiallisten aseiden detektoiminen<sup>43</sup>.

Ilmiön toimintaperiaatteesta ei olla saatu täyttä varmuutta. On kuitenkin voitu todeta, että metallisen elektrodin karhennus auttaa havaitsemaan elektrodin läheisyydessä olevien tuotteiden pieniäkin konsentraatioita. Tähän vaikuttaa elektrodin pinta-alan kasvu. Kun elektrodia karhennetaan esimerkiksi mekaanisesti tai sähkökemiallisesti se aiheuttaa metallielektrodin pinta-alan suurenemista.<sup>44</sup> Pinta-alan suurentuminen ei kuitenkaan ole ainoa peruste SERS-ilmiölle.

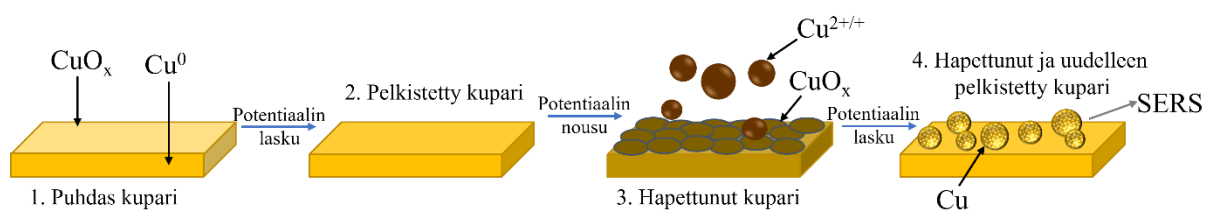
Ensimmäiset SERS-mittaukset onnistuttiin tekemään sähkökemiallisesti karhennetulla hopeaelektrodilla, ja tämän arvioitiin johtuvan pelkästään elektrodin pinta-alan kasvusta<sup>39</sup>. Tämän jälkeen tehtyjen tutkimusten avulla huomattiin, että karhennus ja pinta-alan suurentuminen ei ollut suoraan verrannollinen Raman-intensiteetin kasvun kanssa<sup>45</sup>. Myöhemmin 1970-luvulla pystyttiin osoittamaan että erilaiset nanomittakaavan rakenteet elektrodin tai substraatin pinnalle ovat kaikista toimivimpia SERS-mittauksissa, ei ainoastaan karhennuksella saavutettu suurempi pinta-ala, ja että ilmiöllä oli yhteyksiä pintaplasmonien



resonanssiin ja sitä kautta voimakkaampaan sähkökenttään pinnan läheisyydessä.<sup>45,46</sup> Näitä rakenteita voidaan muodostaa metallin pinnalle useilla eri tavoilla ja näistä toimivia ovat sähkökemialliset menetelmät.

Työelektrodit tai substraatit, joita voidaan käyttää karhentamalla ovat esimerkiksi hopea, kupari ja kulta. Nämä metallit ovat myös tavallisimmat hiilidioksidin pelkistämiseen käytetyt metallielektrodit ja niillä todettu hyviä tuloksia SERS-efektin muodostumisessa. Kun laser osuu karhennetun elektrodin tai muun substraatin pinnalle, sen lähellä sijaitsevan tutkittavan molekyylin Raman-sironta voimistuu huomattavasti. Metallinen elektronien peittävä pinta sopii hyvin SERS-elektrodiksi, sillä valon vuorovaikutuksesta ne alkavat värähdellä. Näitä värähdyksiä kutsutaan pintaplasmoniksi. Kun pintaplasmonit sijaitsevat epätasaisella tai karhealla pinnalla, niiden valon absorptio- sekä sirontakyky voimistuvat.<sup>38</sup>

Tämä signaalin tehostuminen perustuu nimenomaan käytettyyn substraattiin ja sen pintaan riippumatta tutkittavasta näytteestä tai molekyylistä. Tällöin tutkittava näytteen tai molekyylin ja metallisella pinnalla sijaitsevien pintaplasmonien välille muodostuu vuorovaikutuksia. Tätä SERS-muotoa kutsutaan sähkömagneettiseksi kohennukseksi<sup>47</sup>. Sähkömagneettiseen kohennukseen liittyvät vahvasti niin kutsutut ”kuumat kohdat” (eng. hotspot), jolloin metallin pinnalla sijaitsee useampia nanorakenteita tai suurempia klustereita. Raman-sironnan tehostuminen on onnistuttu yhdistämään näihin kohtiin, koska niissä sijaitsee useampia pintaplasmonia.<sup>48</sup> Kemiallinen tai varausten siirtymisestä johtuva kohennus liittyy taas tutkittavan molekyylin ja pinnan välille muodostuviin sidoksiin.<sup>49</sup>



Kuva 4 Esimerkki kuparielektrodin sähkökemiallisesta karhennuksesta hapetus- ja pelkistys syklien avulla. Samankaltaista menetelmää voidaan käyttää myös muille metallielektrodeille vaikkakin käytetyt potentiaaliarvot ja muut ominaisuudet voivat vaihdella. Kuva mukailtu lähteestä 21.

Metallisen elektrodin pintaa voidaan karhentaa SERS-efektin saavuttamiseksi sähkökemiallisesti. Sähkökemiallinen karhennus perustuu sykleittäin tai pulsseittain applikoitaviin positiivisiin potentiaaleihin, jolloin pieniä alueita elektrodin pinnalta liukenee käytettyyn elektrolyyttiin. Tätä seuraa negatiivinen potentiaali, jonka aikana liennut metalli pelkistyy epätasaisesti elektrodin pinnalle muodostaen suurempia klustereita ja

nanorakenteita.<sup>44,47</sup> Sähkökemiallisessa karhentamisessa voidaan myös hyödyntää esimerkiksi peräkkäisiä pyyhkäisyvoltammetrialla suoritettuja hapetus- ja pelkistysyklejä pulssien välissä, joilla on saatu hyviä tuloksia esimerkiksi kultapinnoille.<sup>50</sup> Käytetty elektrolyytti riippuu metallista ja karhennusprosessi on yleensä erilainen eri metalleille.<sup>44</sup> Metallin pinta on kuitenkin oltava mahdollisimman puhdas ennen karhennuksen aloittamista, mikä voidaan saavuttaa esimerkiksi timanttitahtoilla hiomalla sekä ultraäänihaudekäsittelyllä. Kuvassa 4 on esitetty esimerkki sähkökemiallisesta karhennuksesta kuparielektrodille.

### 1.2.3 In situ sähkökemiallinen kenno

Eri hiilidioksidin pelkistämiseen keskittyvillä in situ -menetelmillä on yleisesti viisi eri tavoitetta, jotka ovat tärkeitä ajatellen reaktiota ja sen kehittämistä. Näitä ovat reaktion eri intermediaattien ja aktiivisen materiaalin tunnistaminen, eri reaktioreittien löytäminen, selvittää olosuhteiden vaikutus reaktioon ja tutkia katalyyttimateriaalin läpikäymiä muutoksia reaktion aikana<sup>51</sup>. Näiden asioiden avulla reaktiota ja reaktioiteitä ymmärretään paremmin, mikä tekee katalyyttimateriaalien sekä reaktio-olosuhteiden suunnittelusta helpompaa.

Kuten mainittu edellä, hiilidioksidin sähkökemiallinen pelkistäminen vaatii käytetyltä kennolta tiettyjä ominaisuuksia. Kun halutaan lisäksi käyttää Raman-spektroskopiaa, on kenno kehitettävä käytettyyn laitteeseen sopivaksi. Raman-spektrometrejä on erilaisia, mutta esimerkiksi konfokaalisissa Raman-laitteissa hyödynnetään mikroskooppia materiaalin löytämiseen ja siihen kohdentamiseen. Tällaiseen laitteeseen kennoa kehitettäessä, on työelektrodin pinnan osoitettava ylöspäin ja laserin päästävä kennoon sisälle ja elektrodin pinnalle asti, jolloin Raman-laitteen objektiivi pitkällä työskentelyvälillä on usein ainut toimiva vaihtoehto. Ohuesta kvartsilasista pystytään lisäämään kennoon ikkuna, jonka läpi lasersäde kulkeutuu elektrodin pinnalle. Kvartsilasin avulla on mahdollista rakentaa suljettu kenno, jolloin myös elektrolyyttiliuoksen läpivirtaus kennoon ja siitä ulos on mahdollista. Tällöin kennon on oltava tiivis ja se on pystyttävä täyttämään avaamatta sitä, mikä on myös tärkeää, jos halutaan tutkia reaktiossa muodostuvia kaasumaisia tuotteita. Kenno voidaan rakentaa inerteistä materiaaleista esimerkiksi teflon, PEEK tai lasi.<sup>21,37,52,53</sup>

Ottaen huomioon kaikki in situ-mittauksiin tarvittavat näkökulmat ja yhdistettäessä siihen hiilidioksidin pelkistäminen, on tutkimustarkoituksiin käytettävä sähkökemiallinen kenno lähes aina rakennettava tilannekohtaisesti tai ainakin muokattava kaupallista kennoa sopivaksi.

### 1.3 Työn tarkoitus

Työn tavoitteena oli tutkia hiilidioksidin ( $\text{CO}_2$ :n) sähkökemiallista pelkistysreaktiota in situ SERS-tekniikan avulla ja kehittää tähän tarkoitukseen sähkökemiallinen kenno sekä toimiva menetelmä. Koska sähkökemian vaikuttaa monia asioita, oli kennoa testattava ja optimoitava sen toiminnan varmistamiseksi. Näihin testeihin liittyivät läheisesti myös SERS ja siihen liittyvät testit, joita suoritettiin työn aikana kultaelektrodille. Lopuksi menetelmää ja sen toimivuutta testattiin varsinaisissa mittauksissa kultaelektrodilla hiilidioksidin pelkistämisen aikana. Työllä oli kolme tavoitetta:

1. Tarkoitukseen sopiva optimoitu sähkökemiallinen Raman kenno
2. Toimiva karhennus kultaelektrodille SERS-ilmiötä varten
3. Toistettavasti toimiva in situ -menetelmä hiilidioksidin pelkistämisen aikana

## 2 Materiaalit ja menetelmät

Työn alussa suoritettiin mittauksia RRDE-systeemillä, koska se on mielenkiintoinen vaihtoehto hiilidioksidin pelkistymisreaktiossa syntyvien tuotteiden havaitsemiseen ja tutkimiseen. RRDE-systeemillä tehdyt mittaukset eivät olleet relevantteja in situ Raman-menetelmän kehittämiseksi, joten ne on esitelty tämän tutkielman liitteessä 1.

Potentiaaliarvot on ilmoitettu normaalivetyelektrodia (RHE=Reversible Hydrogen Electrode) vastaan. Alkuperäiset arvot hopea-hopeakloridi- eli Ag/AgCl-elektrodia vastaan on muunnettu kaavalla (ellei toisin mainita)

$$E (\text{vs. RHE}) = E (\text{vs. Ag/AgCl}) + 0,197 \text{ V} + 0,0591 \cdot \text{pH}$$

jossa pH=6,6 (Kuva 22).

Syklisen voltammetrian ja pyyhkäisyvoltammetrian mittaukset suoritettiin pyyhkäisy nopeudella 50 mV/s, ellei toisin mainita.

Kuvaajat piirrettiin Origin-ohjelmalla. Raman-mittausten spektrien pohjaviiva suoritettiin inVia-ohjelmassa ennen datan siirtoa originiin. Suurimmalle osalle kuvaajista on suoritettu Origin-ohjelmassa kohinanpoisto (Adjacent-Averaging, Points of Window: 5–8), jotta spektrien piikit saatiin paremmin näkyville.

### 2.1 Käytetyt materiaalit

Työssä käytettiin kvartsislattua vettä (johtokyky=2,0  $\mu\text{S/cm}$ ) elektrolyyttiliuosten valmistukseen sekä työelektrodien puhdistukseen ja hiontaan. Kiinteät kemikaalit punnittiin analyysivaa'alla (RADWAG, AS 82/220.X2) ja nestemäiset automaattipipetillä. Kaikki työssä käytetyt kemikaalit ja muut tarvikkeet on esitetty taulukossa 1. Kuplitukseen käytetty hiilidioksidi oli puhtaudeltaan  $\geq 99,995 \%$ .

Työssä käytetyt laitteet on lueteltu taulukossa 2. Raman-mittauksissa käytettiin 50 kertaista suurennosta ja pitkän matkan objektiivia (Leica LWD, NA 0.5, 50x suurennos, 8,2 mm työetäisyys), ellei toisin mainita. Kaikissa työssä tehdyissä mittauksissa käytettiin joko 633 nm tai 785 nm laseria.

Sähkökemiallisissa mittauksissa käytettiin kultaisia puikkoelektrodeja (eDAQ, aktiivisen pinnan halkaisija 3 mm, kokonaishalkaisija 6 mm). Aina ennen mittausta tai karhennuksen aloittamista

työelektrodi hiottiin timanttitahnoilla (DP-Paste P, 3, 1 ja 0,25 ( $\mu\text{m}$ )) ja huuhdeltiin hyvin etanolilla tai vedellä eri tahnojen välissä sekä vedellä hionnan jälkeen. Elektrodiä käsiteltiin vielä ultraäänihauteessa vedessä 10 minuutin ajan timanttitahnajäämien poistamiseksi. Kultalevyistä SEM-mittauksia varten valmistetut työelektrodit leikattiin kokoon 3 cm x 0,3 cm ja puhdistettiin sonikoimalla ultraäänihauteessa vedessä, asetonissa ja etanolissa jokaisessa viiden minuutin ajan, minkä jälkeen elektrodit huuhdeltiin vedellä ja karhennettiin heti. Työssä käytettiin kaupallista Ag/AgCl -referenssielektrodiä (Radiometer analytical, General-purpose Red rod reference electrode). Vastaelektrodina käytettiin platinalankaa, joka puhdistettiin polttamalla. Referenssielektrodiä säilytettiin kylläisessä KCl-liuoksessa. Sen kunto tarkistettiin ennen jokaista mittauskertaa ja sitä huollettiin tarvittaessa (Liite 2).

Taulukko 1 Työssä käytetyt kemikaalit ja muut tarvikkeet

Kemikaalin nimi	Kaava	Valmistaja	CAS
Kaliumkloridi (s)	KCl	Fisher Chemical (puhtaus $\geq 99\%$ )	7447-40-7
Kaliumferrisyanaatti (s)	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Merck, pro analysis (puhtaus $\geq 99\%$ )	13746-66-2
Natriumbikarbonaatti (s)	$\text{NaHCO}_3$	Sigma-Aldrich, (puhtaus $\geq 99,7\%$ ), VWR (puhtaus $\geq 99,5\%$ )	144-55-8
Natriumkarbonaatti (s)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Merck, pro analysis (puhtaus $\geq 99\%$ )	497-19-8
Rhodamiini 6G (s)	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$	Aldrich Chemical Company	989-38-8
Etanoliamiini (l)	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	Acros Organics 99 %	141-43-5
Nafion™ perfluorattu kalvo	$(\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{SC}_2\text{F}_4)_x$	Sigma-Aldrich, (paksuus 0,1778 mm)	31175-20-9

Taulukko 2 Työssä käytetyt laitteet

Laite	Valmistaja	Malli
pH-mittari	Vernier	pH Sensor PH-BTA
Johtokyky mittari	Vernier	Conductivity Probe CON-BTA
pH- ja johtokyvyn ohjuslaite	Vernier	LabQuest Mini
Potentiostaatti	Metrohm	Autolab PGSTAT 101 Ohjelma: Nova 2.1.4

Laite	Valmistaja	Malli
Raman konfokaalinen mikroskoopi	Renishaw	Qontor

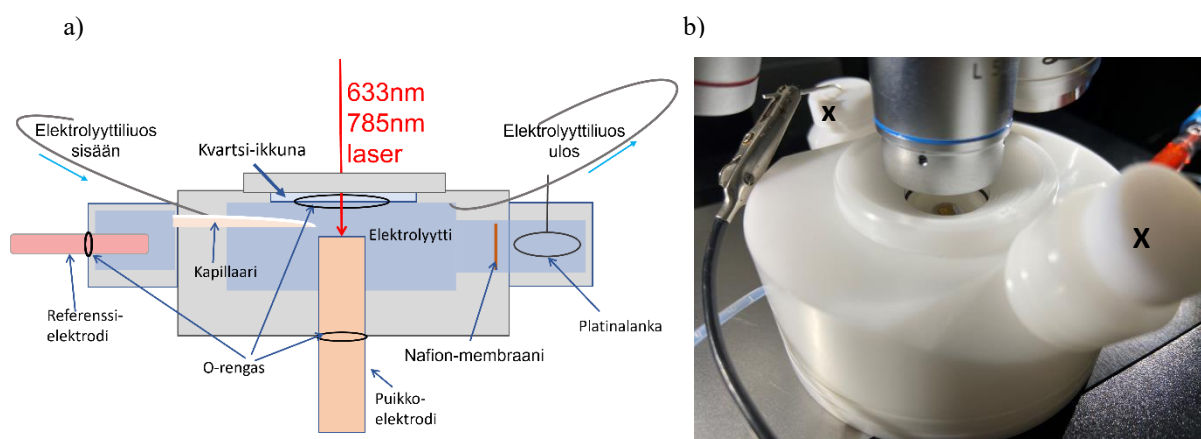
## 2.2 Elektrolyyttiliuosten valmistus

Kaikki työssä käytetyt elektrolyyttiliuokset ovat vesiliuoksia. Elektrolyyttisuola punnittiin puhtain välinein ja lisättiin haluttuun tilavuuteen vettä. Ultrapuhtaita elektrolyyttisuoloja käsiteltäessä kiinnitettiin erityistä huomiota punnitusvälineiden puhtauteen ja käytettiin kertakäyttöisiä välineitä kontaminaation välttämiseksi.

## 2.3 Raman-kennon optimointi

### 2.3.1 Sähkökemia

Työtä varten suunnitellun uuden Raman-kennon sähkökemian testattiin syklisellä voltammetrialla (CV). Elektrolyyttiliuoksena käytettiin 1 M KCl vesiliuosta, johon lisättiin 50 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$ . CV-mittaukset suoritettiin kolmielektrodikennossa (kultainen puikkoelektrodi, kaupallinen Ag/AgCl -referenssielektrodi ja Pt-vastaelektrodi). Työelektrodi hiottiin ennen mittauksien aloittamista. Elektrolyyttiliuosta kuplitettiin typpikaasulla noin 15 minuuttia hapen syrjäyttämiseksi liuoksesta. Mittaukset suoritettiin potentiaalivälillä 0,5–1,2 V.



Kuva 5 (a) Kaaviokuva rakennetusta kennosta ja sen rakenteesta. (b) Valokuva valmiista kennosta täytettynä. Tulpat kennon täyttämistä varten on merkattu x:llä.

Kennona toimi itse tehty teflonista valmistettu tiivis Raman-mittauksia varten suunniteltu ikkunallinen kolmikammioellinen läpivirtauskenno. Tiiviiksi kenno saatiin käyttämällä

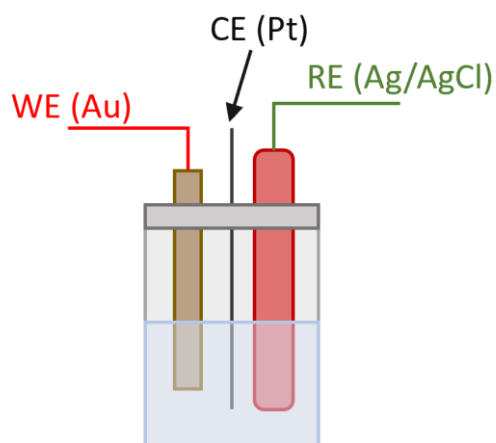
o-renkaita (Liite 3). Ikkunana käytettiin pyöreää kvartsilasia (halkaisija 22,6 mm). Referenssielektrodi sijoitetaan omaan osastoonsa, joka on yhteydessä keskikammioon kapillaarin kautta. Vastaelektrodi taas on kennon toisella puolella omassa kammiossaan, joka erotetaan muusta keskikammioista Nafion<sup>TM</sup>-membraanilla. Kaavio kennosta ja sen rakenteesta sekä valokuva valmiista kennosta on esitetty kuvassa 5.

Raman-kennolle määritettiin myös sisäisen resistanssin (iR) arvo, ja tätä verrattiin tavallisen yksikammioillisen lasikennon iR-arvoon (Liite 2).

### 2.3.2 Työelektrodien karhennus

Työelektrodi karhennettiin ja työssä testattiin kahta eri sähkökemiallista karhennustapaa. Työelektrodi hiottiin, minkä jälkeen elektrodi huuhdeltiin hyvin vedellä ja sitä puhdistettiin ultraäänihauteessa 10 minuutin ajan timanttitahnajäämien poistamiseksi. Tämän jälkeen elektrodi asetettiin yksinkertaiseen sähkökemialliseen kennoon (Kuva 6). Molemmissa karhennustavoissa käytettiin elektrolyyttiliuoksena 0,1 M KCl vesiliuosta, jota kuplitettiin typpikaasulla noin 20 minuuttia ennen karhennuksen aloittamista.

Kaksi eri karhennusta (karhennustapa 1 ja 2) tehtiin sähkökemiallisesti hapetus- ja pelkistyspotentiaaleja käyttäen pienillä eroavaisuuksilla. Karhennuksen jälkeen elektrodi huuhdeltiin hyvin kvartsitislatulla vedellä ja asetettiin suoraan käytettyyn elektrolyyttiliuokseen tai annettiin kuivua eksikaattorissa huoneen lämpötilassa.



Kuva 6 Kultaelektrodin karhennukseen käytetty lasikkeno. Kenno täytettiin noin puolilleen ja liuoksen tilavuus oli 20–40 ml.

**Karhennustapa 1:** Karhennuksessa käytettiin kronoamperometriä. Hapetuspotentiaalissa (1,2 V vs. Ag/AgCl) pysyttiin 5 sekunnin ajan ja pelkistyspotentiaalissa (0,5 V vs. Ag/AgCl) 10 sekunnin ajan. Tätä sykliä toistettiin kahdeksan kertaa.<sup>54</sup>

**Karhennustapa 2:** Karhennuksessa käytettiin lineaarista pyyhkäisyvoltammetriaa sekä kronoamperometriä. Alkupotentiaalista ( $E_1 = -0,3$  V vs. Ag/AgCl) siirryttiin anodisella pyyhkäisyllä (pyyhkäisy nopeus 1 V/s) korkeimpaan potentiaaliarvoon ( $E_2 = 1,2$  V vs. Ag/AgCl), jossa pysyttiin 1,3 sekunnin ajan. Tämän jälkeen pelkistyspotentiaalista siirryttiin katodisella pyyhkäisyllä (500 mV/s) alkupotentiaaliin  $E_1$ , jossa pysyttiin 30 sekunnin ajan. Tätä sykliä toistettiin 25 kertaa.<sup>55</sup>

Raman-spektroskopian yhteensopivuutta kennon kanssa testattiin 0,1 M KCl-vesiliuoksella, johon lisättiin 0,5 mM Rhodamiini 6G:tä (R6G).<sup>54</sup> Kenno täytettiin kokonaan liuoksella tai sitä kuivatettiin pisara elektrodin pinnalle. Vaikutuksia signaalin vahvuuteen seurattiin muuttamalla elektrodin etäisyyttä lasiin ja muuttamalla mikroskooppipöydän etäisyyttä ( $\mu\text{m}$ ). Mittauksissa tarkasteltiin myös, kuinka kauan elektrodin SERS-ominaisuus pysyi aktiivisena. Mittauksissa käytettiin 633 nm laseria.

Näytteitä molemmista karhennustavoista mitattiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM=Scanning Electron Microscope), jota varten karhennettiin kaksi eri kultalevyä. Puikkoelektrodin sijasta karhennuksia vertailtiin kultalevyjen avulla, koska käytetty puikkoelektrodi oli SEM-laitteeseen liian suuri. Kultalevyt puhdistettiin ennen karhennusta ultraäänihauhteessa: vedessä, asetonissa ja etanolissa kaikissa 5 minuuttia. Tämän jälkeen levyt huuhdeltiin hyvin kvartsitislattulla vedellä ja karhennettiin kuten edellä (karhennustapa 1 ja karhennustapa 2). SEM-mittausten jälkeen levyjen päälle kuivatettiin pisara R6G-liuosta ja näistä mitattiin vielä Raman-spektrit (633 nm ja 20 kertainen suurennos) karhennuksen onnistumisen varmistamiseksi.

### 2.3.3 Taustamittaukset

Raman-kennolla suoritettiin sarja erilaisia taustamittauksia erikseen Ramanilla ja sähkökemialla. Mittaukset suoritettiin pelkällä hiotulla ja SERS-elektrodilla (karhennustapa 2), jotta nähtäisiin SERS-ilmiön toimivuus varsinaisessa elektrolyyttiliuoksessa (0,1 M  $\text{NaHCO}_3$ ).

Raman-spektrit ilman sähkökemialla mitattiin mahdollisimman monesta eri työvaiheesta, jotta varmistuttaisiin siitä, mitä tuotteita milläkin mittaushetkellä kennossa on. Mittauksia tehtiin



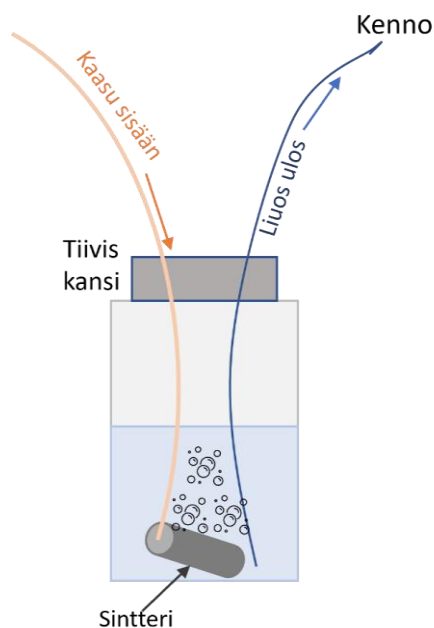
vedelle ja elektrolyyttiliuoksille ennen ja jälkeen argon- ja hiilidioksidikuplituksen. Raman-taustamittauksissa käytettiin pääosin 633 nm laseria (teho 50 % kun kenno täynnä liuosta ja teho 5–10 % kun tyhjä kenno tai elektrodin päälle kuivatettu liuos). Kun kenno täytetään elektrolyyttiliuoksella, mikroskoopin käyttö tarkennukseen vaikeutuu. Ensin kokeiltiin tarkentaa oikeaan kohtaan kennon ollessa tyhjänä, täyttää kenno liikuttamatta sitä ja suorittaa mittaus samasta kohdasta ja samalta etäisyydeltä. Tämä osoittautui kuitenkin vaikeaksi täytön aikana muodostuvien ilmakuplien ja kennon melko suuren koon takia. Tarkentaminen päädyttiin tekemään karhennetun elektrodin pinnalla näkyvien tummempien kohtien avulla ja tekemällä mittauksia eri puolilta elektrodia. Tätä samaa tapaa käytettiin myös myöhemmin in situ-mittauksissa.

Sähkökemialliset taustamittaukset eli syklinen voltammetria mitattiin käytetyssä elektrolyyttiliuoksessa. Mittauksissa tarkasteltava liuos mitattiin ilman kuplitusta sekä hiilidioksidilla ja argonilla kuplitettuna.

## 2.4 Kuplituslaitteisto

Raman-kennoon muodostettiin virtaus kuplituslaitteiston avulla (Kuva 7). Kyseisessä laitteistossa elektrolyyttiliuosta kuplitetaan halutulla kaasulla sintterin läpi, ja muodostuvan paineen avulla saadaan elektrolyyttiliuos kulkemaan letkuja pitkin kennoon ja sieltä ulos. Painetta säädettiin kaasupullossa olevaa virtaussäätömittaria, jolla paine saatiin tarpeeksi pieneksi (70–140 mbar). Vasta- ja referenssielektrodin kammioissa olevat tulpat (katso kuva 5b) avattiin kennon täyttämisen ajaksi ja suljettiin lopuksi. Tämän laitteiston toimivuutta testattiin sähkökemiallisilla mittauksilla (CV ja kronoamperometria).

Tämän lisäksi virtauksen nopeuden vaikutusta sähkökemiaan seurattiin ja kuplien muodostusta virtauksen aikana tarkkailtiin. Laitteiston testaamiseen käytettiin 0,1 M KCl ja NaHCO<sub>3</sub> (ei ultrapuhtaita) -vesiliuoksia. Kuplitettavaa elektrolyyttiliuosta yritettiin myös pitää jäähauteessa hiilidioksidin liukenemisen parantamiseksi, mutta tämä aiheutti kennoon ja letkuihin liikaa kuplanmuodostusta, jolloin virtaus kennoon pysähtyi.



Kuva 7 Elektrolyyttiliuoksen kuplitukseen ja kennon täyttämiseen käytetty kuplituslaitteisto. Liuoksen tilavuus oli noin 80–100 ml, jolloin kuplitukseen käytetty sintteri peittyi kokonaan. Kannen ollessa suljettuna pullo on tiivis, ja muodostuva paine työntää liuoksen letkua pitkin kennoon. Kannen ollessa auki liuos kuplituu.

#### 2.4.1 pH- ja johtokyky mittaukset

Kuplituksen aikana elektrolyyttiliuosten pH:ta ja johtokykyä seurattiin kylläisen hiilidioksidipitoisuuden varmistamiseksi. Mittauksia tehtiin kuplituksen ajan 30 minuutista tuntiin ja edelleen yön yli ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). pH- ja johtokyky mittaukset suoritettiin  $\text{NaHCO}_3$ -,  $\text{KHCO}_3$ - ja  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -elektrolyyttiliuoksille sekä kvartsisislatulle vedelle. Liuosten valmistuksessa ei käytetty ultrapuhtaita elektrolyyttisuoloja.

#### 2.5 In situ Raman -mittaukset

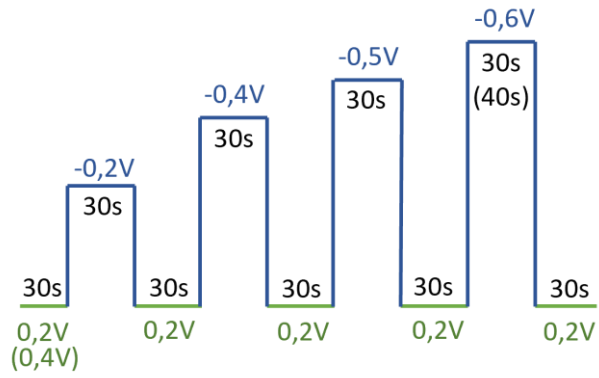
Hiilidioksidin pelkistämisen elektrolyyttiliuoksena käytettiin 0,1 M  $\text{NaHCO}_3$ -vesiliuosta, jollei toisin mainita. Linkkeriyhdisteenä käytettiin 2-aminoetanolia, jota lisättiin 10 mM elektrolyyttiliuokseen tarvittaessa.<sup>56</sup> Elektrolyyttiliuosta kuplitettiin kuplituslaitteistossa 15–20 min kylläiseksi hiilidioksidikaasulla ennen mittausten aloittamista. Elektrolyyttiliuos virtasi kennon läpi ensimmäisten mittausten aikana, mutta tämä muodosti yllättävän paljon kuplia kennoon. Kuplien muodostusta estettiin virtauksen keskeyttämisellä mittauksen ajaksi ja aloittamalla virtaus aina mittausten välissä uudelleen, jotta kuplitettua elektrolyyttiliuosta saatiin kennoon. Näin tehtiin jokaisen mittauspotentiaalivälillä, paitsi ”square wave”-mittauksissa, jolloin virtaus pysäytettiin koko mittaussarjan ajaksi. Samalla

kennokonfiguraatiolla mitattiin myös aina mittausten aluksi CV (-1,0–0,2 V), jonka perusteella mittaauksissa käytetyt potentiaaliarvot valittiin.

Elektrolyyttiliuoksesta (ennen ja jälkeen kuplituksen) tehtiin ennen jokaisen in situ -mittauskerran aloittamista taustamittauksia Ramanilla. Mikroskoopilla tarkennettiin aina työelektrodin pinnalle ja tarkennukset sekä taustamittaukset suoritettiin tarvittaessa jokaisessa työvaiheessa (tyhjä kenno ja elektrolyytillä täytetty kenno). Näin saatiin tarkasteltua karhennuksen onnistumista ennen varsinaisten mittausten aloittamista. Karhennetulta työelektrodilta etsittiin myös kohta, jossa signaalin intensiteetti oli mahdollisimman suuri. Tämä saattoi vaihdella myös eri karhennuskertojen välillä. Ramanilla tehdyt taustamittaukset olivat 10 sekunnin mittaisia.

Mittauksia suoritettiin kahdella eri laserilla (633 nm ja 785 nm). In situ Raman-mittaukset olivat kestoltaan joko yhden sekunnin (static, laserin teho 100 %, mittausalue 1500–2500  $\text{cm}^{-1}$ ) tai 10 sekunnin (extended, laserin teho: 5–10 % 785 nm:llä tai 50 % 633 nm:llä, mittausalue 250–3200  $\text{cm}^{-1}$ ) mittaisia. Static-mittauksissa laser on päällä yhden sekunnin (mittausaika yhteensä muutamia sekunteja) ja extended-mittauksissa 10 sekunnin ajan (mittausaika mittausalueen suuruuden mukaan noin 60 sekuntia). Sähkökemiallisina mittaustekniikoina käytettiin joko kronoamperometriä ja/tai "square wave"-tekniikkaa. Molemmissa mittaustavoissa valittiin CV-mittausten avulla tietty referenssi- eli nollapotentiaali, jossa muutoksia ei vielä havaita. Eri potentiaaleissa saatuja tuloksia verrataan tähän referenssipotentiaaliin. Kronoamperometriassa valituissa potentiaaliarvoissa pysyttiin 30–60 sekunnin ajan ja yhden sekunnin Raman-mittauksia suoritettiin tämän aikana ja jälkeen mahdollisimman useasti. Kymmenen sekunnin mittaus ehdittiin suorittaa 60 sekunnin kronoamperometrian aikana kerran, johtuen laitteen noin minuutin kestävästä mittauksesta.

"Square wave" -mittauksissa<sup>23</sup> (Kuva 8) valittiin nollapotentiaali (usein sama kuin referenssipotentiaali), johon palattaessa kennon tila normalisoituu. Tällöin voidaan käydä tutkittavassa potentiaaliarvossa, ja palata takaisin nollapotentiaaliin normalisoimaan tilanne. Jokaisessa potentiaaliarvossa pysyttiin vuorotellen 30 sekunnin ajan lukuun ottamatta kokeilua, jossa -0,6 voltissa pysyttiin 40 sekunnin ajan.



Kuva 8 Kaavio "square wave"-menetelmän toiminnasta. Jokaisessa potentiaaliarvossa pysyttiin esimerkiksi 30 sekunnin ajan ja tutkittavat arvot (sinisellä värillä) käytiin läpi positiivisemmasta negatiivisempaan.

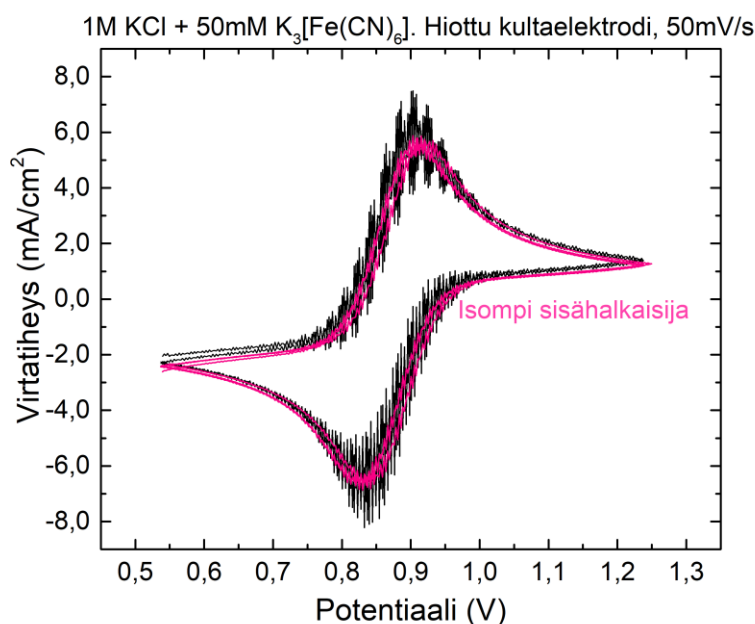
### 3 Tulokset

#### 3.1 Raman-kennon optimoinnin tulokset

Spesifisesti menetelmää varten rakennettu kenno täytyi testata sen sähkökemiallisen toimivuuden ja Raman-yhteensopivuuden varmistamiseksi ennen varsinaisten mittausten aloittamista.

Kennossa sähkökemian testaukseen käytettiin yhdistettä  $K_3[Fe(CN)_6]$ , jonka hapetus-pelkistyspotentiaali tiedetään. Kennon yhteensopivuutta Ramanin kanssa ja karhennuksen onnistumista tutkittiin R6G yhdisteen avulla. Tällä yhdisteellä on spesifi Raman-spektri (esimerkiksi Kuva 10 ja Kuva 14), joten sitä voitiin käyttää mittausten onnistumisen mallintamiseen. Näissä Raman-mittauksissa ei käytetty sähkökemialla vaan keskityttiin signaalin intensiteetin vahvuuteen ja sen vaihteluun.

##### 3.1.1 Sähkökemia



Kuva 9 Raman-kennossa mitattu CV ennen ja jälkeen kapillaarin sisähalkaisijan suurentamisen.

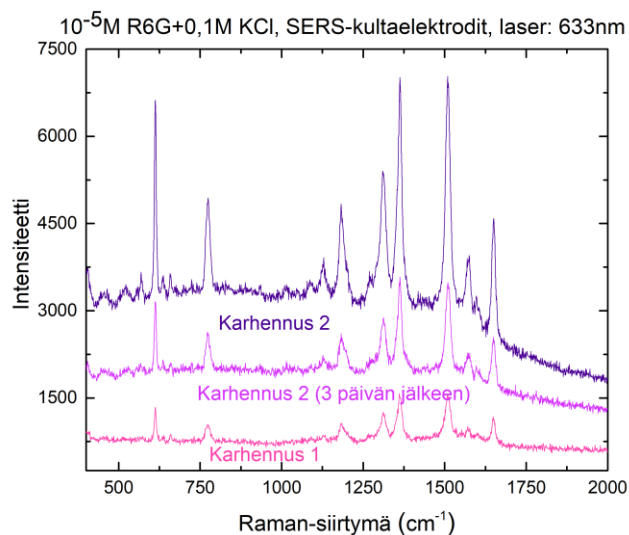
Ensimmäisissä CV-mittauksissa havaittiin signaalissa häiriötä. Tämän arveltiin ensin johtuvan vastaelektrodin kammion ja keskikammion välisestä Nafion-kalvosta. Kalvon poistamisella ei kuitenkaan ollut vaikutusta sähkökemialla. Seuraavaksi epäiltiin referenssi- ja keskikammion välisen kapillaarin liian pientä sisähalkaisijaa. Kapillaarin sisähalkaisijaa suurennettiin

venyttämällä sitä, ja tällöin redoksyyhdisteen CV-signaalin häiriö väheni huomattavasti (Kuva 9).

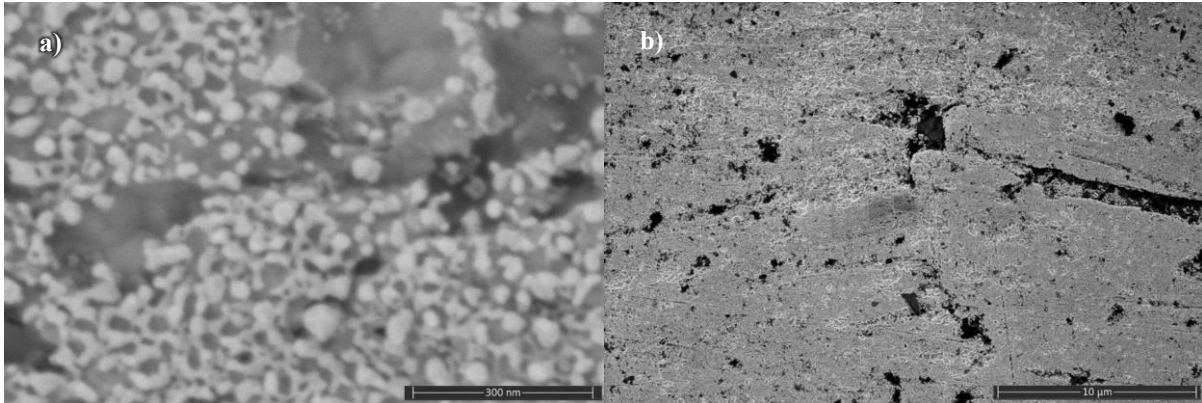
Häiriö johtui luultavasti liian heikosta elektronien siirtymisestä työ- ja referenssielektrodin välillä. Mittaukset suoritettiin kennossa niin, että kvartsilasin ja työelektrodin pinnan välillä oli etäisyyttä noin 1 mm. Tämä valittiin aikaisemmin suoritettujen mittausten avulla, joissa sähkökemian toimi työelektrodin ollessa jopa 0,5 mm etäisyydellä kvartsilasista (Liite 4). Tämä etäisyys todettiin hyväksi myös Ramanilla tehdyissä etäisyysvertailumittauksissa (Kuva 15).

### 3.1.2 SERS-ilmio ja SEM

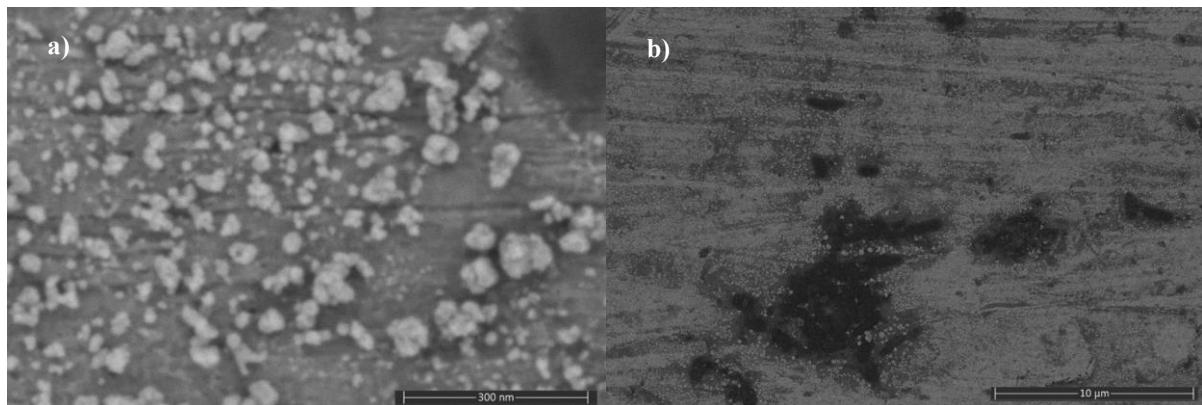
Kuvassa 10 on esitetty molempien karhennustapojen Raman spektrit, jotka mitattiin heti karhennuksen jälkeen. Kuvasta huomataan, että tavalla 2 signaalin intensiteetti yhdisteelle R6G on korkeammalla verrattuna tapaan 1. Tämän voidaan olettaa johtuvan eroista karhennustapojen välillä. Tavalla 2 hapetus- ja pelkistyspotentiaaliin siirryttiin aina lineaarisella pyyhkäisyvoltammetrialla, ja potentiaalissa pidetty aika oli pidempi kuin tavalla 1. Kuvassa 10 huomataan myös, että karhennus on melko pysyvä. Tavalla 2 karhennettua elektrodia pidettiin eksikaattorissa huoneenlämpötilassa viikonlopun yli, jonka jälkeen sille suoritettiin mittaus. Huomattiin, että kolme päivää vanha karhennus, joka on tehty tavalla 2 oli intensiteetiltään suurempi kuin tavalla 1 tehty karhennus. Voidaan siis olettaa, että näistä tavoista kultatyöelektrodia karhennettaessa tapa 2 on parempi.



Kuva 10 Kultatyöelektrodin karhennustapojen 1 ja 2 vertailu.

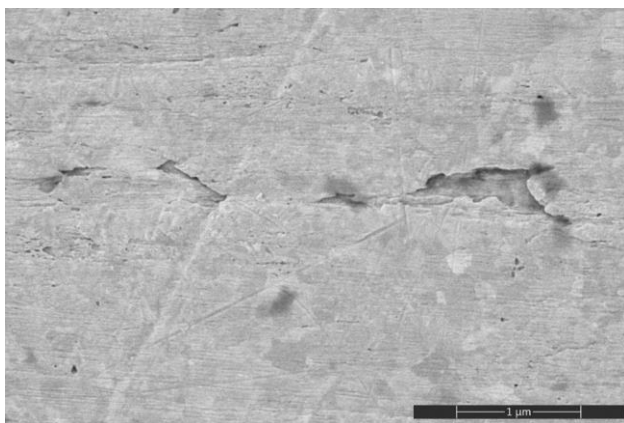


Kuva 11 **Tapa 1** SEM-kuvat (a) 127 000- ja (b) 4233-kertaisella suurennoksella.



Kuva 12 **Tapa 2** SEM-kuvat (a) 127 000- ja (b) 4233-kertaisella suurennoksella.

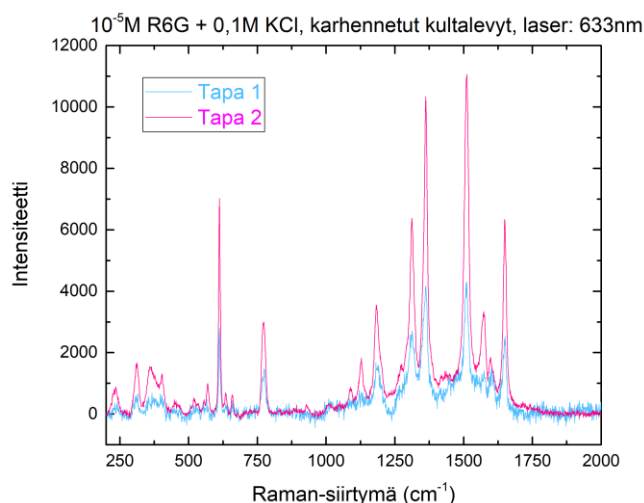
Kuvassa 11 on esitetty tavalla 1 ja kuvassa 12 tavalla 2 karhennettujen kultalevyjen SEM kuvat. Kuvista nähdään, kuinka eri tavalla nanorakenteita on muodostunut elektrodin pintaan. Tavalla 1 karhennetun elektrodin muodostuneet nanorakenteet ovat tasalaatuisempia ja rakenteiden koko on kaiken kaikkiaan pienempi, kun taas tavalla 2 karhennetussa elektrodissa voidaan havaita suurempia rakenteita ja useampien rakenteiden yhdistymistä klustereiksi.



Kuva 13 SEM-kuva pelkästä puhdistetusta ja karhentamattomasta kultalevystä 25400-kertaisella suurennoksella.

Tavan 1 rakenteista osa näyttää myös ikään kuin sulautuneen yhteen. Kuvassa 13 on pelkkä tasainen ja karhentamaton puhdas kultalevy. Näistä SEM-kuvista voidaan myös todeta, että molemmat käytetyt karhennustavat ovat toimivia ja nanorakenteita on muodostunut.

SEM-mittauksissa käytetyistä karhennetuista kultalevyistä mitattiin myös R6G-yhdisteen avulla Raman-spektrit, jotta voidaan sanoa toisen karhennuksen todella toimivan paremmin ja yhdistää tämä tieto myös SEM-kuvissa näkyviin rakenteisiin. Kuvassa 14 on esitetty tavat 1 ja 2 karhennukset, joiden päälle on kuivatettu pisara KCl+R6G-liuosta. Tästä huomataan, että tavalla 2 on lähes kolminkertainen intensiteetti kuin tavalla 1. Nämä tulokset vahvistavat myös aikaisempien mittausten perusteella tehdyn oletuksen, jossa tapa 2 antoi korkeamman intensiteetin yhdisteelle R6G. Tätä tapaa 2 siis käytetään työssä työelektrodin karhentamiseen, ellei toisin mainita. Karhennus tehdään päivittäin uudestaan ennen mittausten aloittamista, jotta intensiteetti on mahdollisimman suuri.

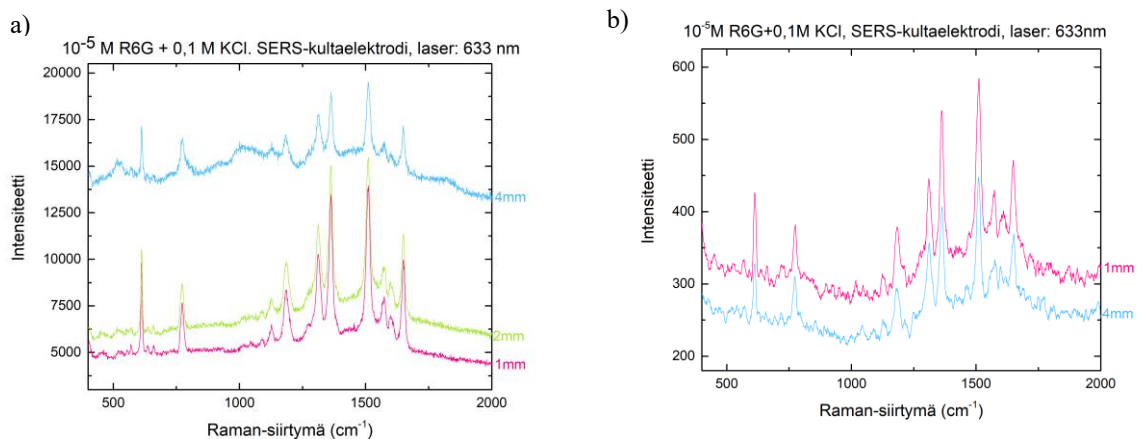


Kuva 14 Kultalevyille suoritettujen karhennusten vertailu Raman-spektroskopiolla.

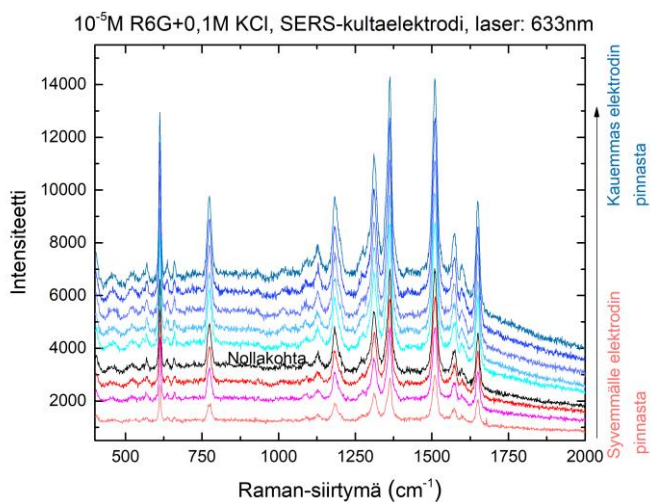
Raman-kennon toimivuutta ja erilaisia ominaisuuksien vaikutuksia siihen tutkittiin edellä mainitun R6G-liuoksen avulla. Mittausten avulla selvitettiin muun muassa sopiva etäisyys elektrodin pinnan ja kennossa käytetyn kvartsilasin välillä. Kuvassa 15 on esitetty Raman-mittausten spektrit kvartsilasin ja elektrodin välisillä eri etäisyyksillä. Etäisyyden arvot ovat arvioitu silmämääräisesti millimetreinä, koska mitan käyttäminen ei kennon fysiikan takia ollut mahdollista.



Tuloksista pääteltiin pienemmän etäisyyden elektrodin ja lasin välillä olevan parempi mittauksissa. Kun elektrodi on lähempänä lasia, signaalin intensiteetti on korkeampi. Koska spektreistä ei ole korjattu pohjaviivaa, niin huomataan myös etäisyyden kasvaessa pohjaviivan muuttuvan epätasaisemmaksi. Kuivatetusta liuksesta otetuissa spektreissä tämä on vielä selkeämpänä nähtävissä, kuin liuksella täytetystä kennosta.



Kuva 15 Raman-mittausten tulokset (a) elektrodin päälle kuivatetusta liuksesta ja (b) liuksella täytetystä kennosta. Etäisyys elektrodin pinnan ja kvartsilasin välillä on esitetty millimetreinä kuvaajien vierellä. Kuvaajien pohjaviivaa ei ole korjattu. Näissä mittauksissa elektrodi oli karhennettu tavalla 1.



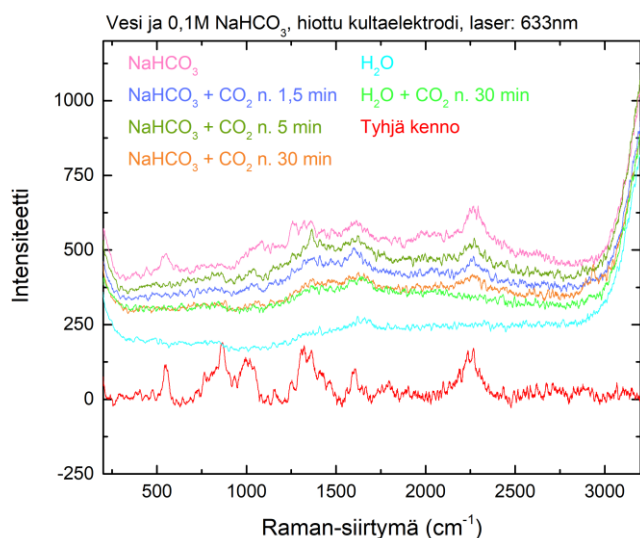
Kuva 16 Elektrodin pinnasta liikutun etäisyyden vaikutus Raman-signaalin intensiteettiin.

Kuvassa 16 on esitetty Raman-mikroskoopin tarkennuspisteen etäisyyden vaikutus signaalin intensiteettiin, kun kenno on täytetty elektrolyyttiliuksella. Mainittu nollakohta on piste, jossa mikroskooppi on tarkennettu elektrodin pintaan. Mikroskoopin avulla on mahdollista siirtyä kauemmas ja lähemmäs pintaan verraten. Kuvassa esitetyissä spektreissä on siirrytty aina kerrallaan 10  $\mu\text{m}$  verran joko kauemmas tai lähemmäs elektrodin pinnasta. Tuloksista

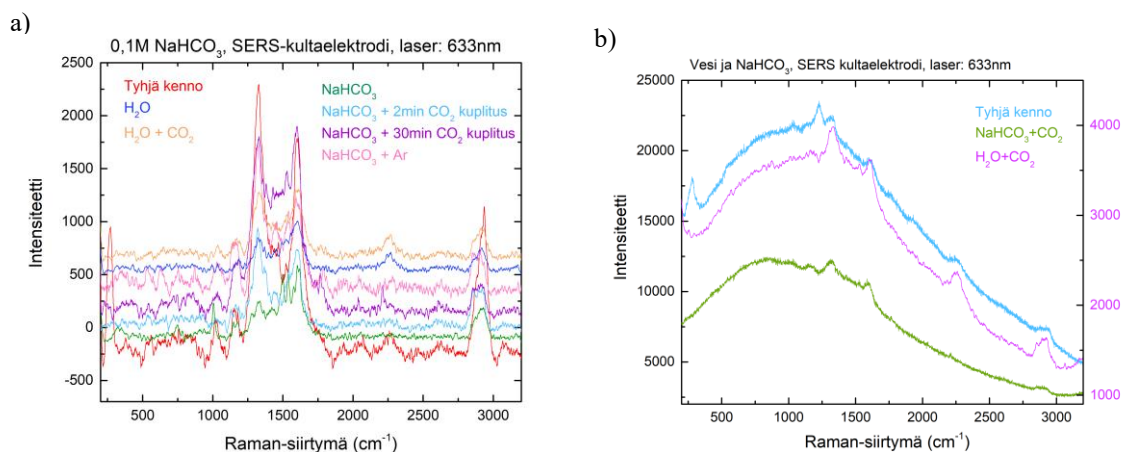
huomataan, tarkennuspiste liikkuu syvemmälle (läheemmäs elektrodia ja jopa sen sisälle) signaalin intensiteetti laskee. Kun taas tarkennuspiste on elektrodin pinnassa tai siitä liikutaan kauemmaksi, intensiteetti pysyy joko samana tai kasvaa. Tästä saadaan tietää, että mittauksissa kannattaa tarkentaa mahdollisimman tarkasti elektrodin pintaan tai tulla siitä vähän ulospäin korkeimman mahdollisen intensiteetin saavuttamiseksi. Tietenkin tähän vaikuttaa se halutaanko tutkia esimerkiksi elektrodin pintaan sitoutunutta vai elektrolyyttiliuoksessa olevaa yhdistettä.

### 3.2 Taustamittaukset

Raman-kennossa suoritettiin erilaisia taustamittauksia elektrolyyttiliuoksille Ramanilla (laser 633 nm) ilman sähkökemialla. Kuvassa 17 ovat vedelle ja elektrolyyttiliuokselle (0,1 M NaHCO<sub>3</sub>, hiilidioksidilla kuplitettu ja pelkkä liuos) eri vaiheissa tehdyt mittaukset pelkästään hiotulle kultaelektrodille. Hiotun elektrodin tilanteessa vain tyhjän kennon spektrin pohjaviiva on korjattu, muiden pohjaviiva pidettiin alkuperäisenä, jotta nähtäisiin pienetkin mahdolliset muutokset. Muissa mittauksissa pohjaviiva on korjattu.



Kuva 17 Hiotulle kultaelektrodille tehdyt Raman-mittaukset vedessä ja 0,1 M NaHCO<sub>3</sub>:ssa. Vain tyhjän kennon (punainen) pohjaviiva korjattu.

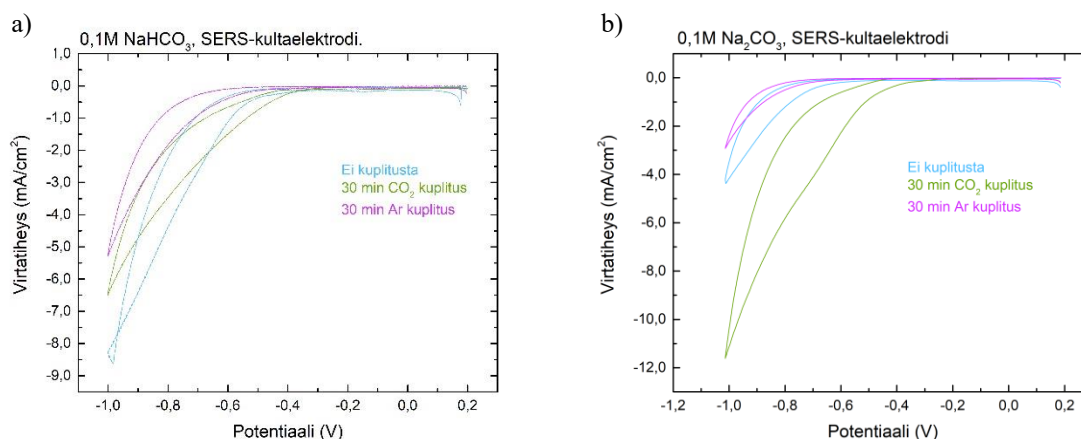


Kuva 18 SERS-elektrodille tehdyt Raman-mittaukset vedessä ja 0,1 M NaHCO<sub>3</sub>:ssa. (a) Tuloksien pohjaviiva suoristettu ja (b) esimerkki tuloksista, kun pohjaviivaa ei ole suoristettu.

Mittauksissa seurattiin myös hiilidioksidikuplituksen keston mahdollista vaikutusta spektreihin. Vastaavat mittaukset suoritettiin myös SERS-elektrodilla (Kuva 18).

Näistä tuloksista huomataan, kuinka karhennuksen myötä Raman-signaali kasvaa veden ja elektrolyyttiliuoksen tapauksissa.

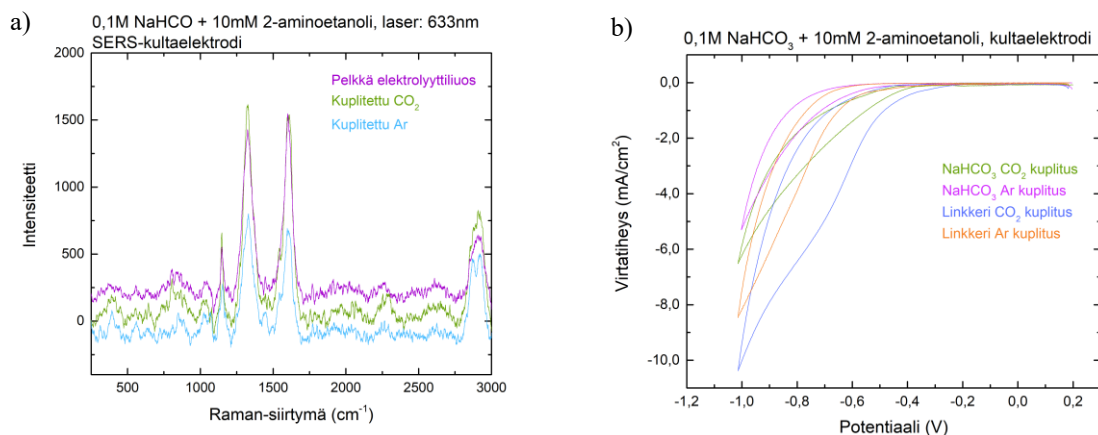
Elektrolyyttiliuokselle suoritettiin myös eri vaiheissa CV-mittaukset. Mittaukset tehtiin kuitenkin vain SERS-elektrodille, koska karhentamisesta johtunut elektrodin pinta-alan suureneminen ei vaikuta huomattavasti sähkökemialliseen aktiivisuuteen. Kuvassa 19 on esitetty 0,1 M  $\text{NaHCO}_3$  ja 0,1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  elektrolyyttiliuoksille CV:t eri kaasuilla kuplitettuna.



Kuva 19 Syklinen voltammetria (a) 0,1 M  $\text{NaHCO}_3$  -liuokselle ja (b) 0,1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -liuokselle.

CV-mittauksista voidaan nähdä, missä potentiaalissa kuplitetussa liuoksessa alkaa tapahtua reaktioita. Argonilla kuplitetut CV:t antavat pienemmän virtatiheyden verrattuna hiilidioksidilla kuplitettuihin, mikä johtuu liuokseen muodostuvista tasapainoreaktioista ja muutoksista, joita sähkökemiallisesti aiheuttaa liuoksessa. CV:t eivät anna tarkkaa tietoa siitä, mitä reaktioita liuoksessa tapahtuu, mutta niiden avulla nähdään missä potentiaalissa hiilidioksidin pelkistys tapahtuu (Kuva 19a) -1,0 V ja -0,4 V ja b) -1,0 V ja -0,3 V välillä). Tästä voidaan päätellä potentiaalit, joissa voidaan tehdä in situ -mittauksia ja mahdollisesti nähdä reaktion aikana muodostuvia tuotteita. Argonilla kuplitetuissa liuoksissa taas kaikki reagoivat kaasut kuten happi ja ilmasta liennut hiilidioksidi on syrjäytetty, jolloin CV ei levene.

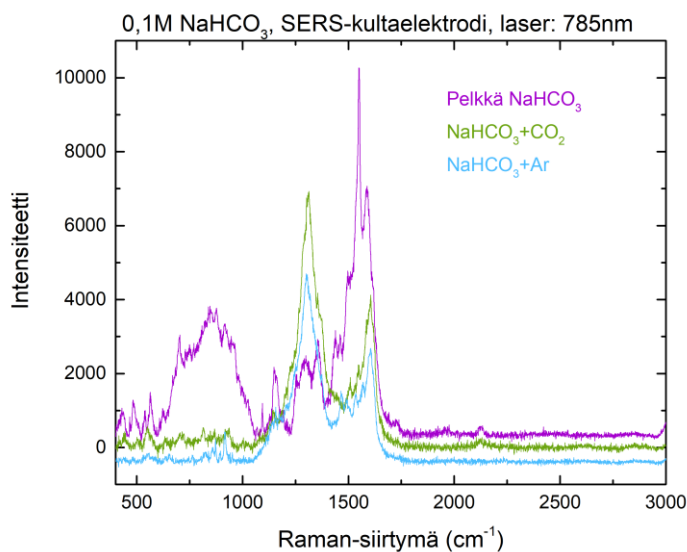
**Linkkeriyhdiste 2-aminoetanol.** Työssä 633 nm laserin mittauksissa käytettiin linkkeriyhdistettä, joka auttaa sitomaan kultaelektrodilla pelkistämässä tuotteena muodostuvat hiilimonoksidimolekyylit kultaelektrodin pintaan.<sup>56</sup> Linkkeriyhdistettä lisättiin 10 mM elektrolyyttiliuokseen efektin saavuttamiseksi. Linkkeriyhdisteen Raman taustamittaukset ja CV-mittaukset on esitetty kuvassa 20.



Kuva 20 Linkkeriyhdistettä sisältävän elektrolyyttiliuoksen (a) Raman taustamittaukset ja (b) syklinen voltammetria.

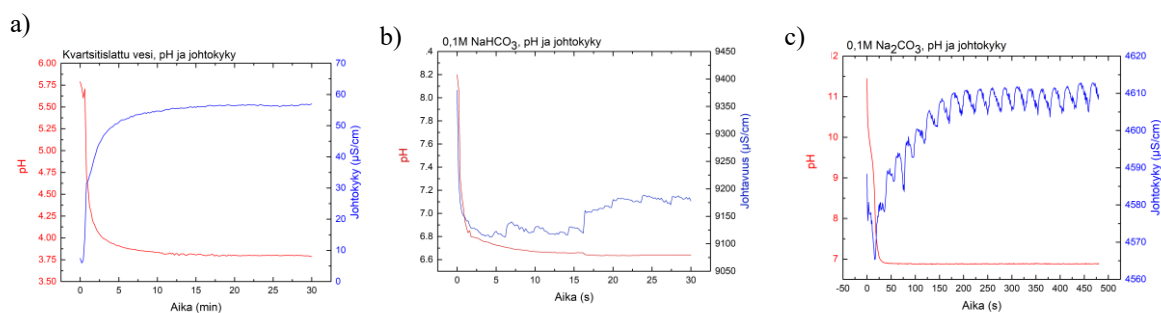
Vertailemalla elektrolyyttiliuoksen CV-mittauksia linkkeriyhdisteellä ja ilman, huomataan pieniä eroja CV:n muodossa. Linkkeriyhdisteen CV-mittausten (myös argonilla kuplitetun) virtatiheys on suurempi, mikä indikoi tapahtuvan useampi reaktioita sähkökemian aikana. Raman-tuloksissa ei huomata suuria eroavaisuuksia.

**785 nm laser.** Eniten taustamittauksia suoritettiin 633 nm laserilla, koska se oli laser, johon mittauksissa aluksi keskityttiin. Työn loppuvaiheessa päätettiin kuitenkin suorittaa mittauksia myös 785 nm laserilla. Tämän vuoksi kuvassa 21 on esitetty Raman taustamittaukset vain 0,1 M  $\text{NaHCO}_3$ -liuokselle, ilman mittauksia pelkälle vedelle. Tuloksista huomataan intensiteetin laserilla 785 nm olevan korkeampi kuin 633 nm laserilla. Kuitenkin piikit noin  $1300\text{ cm}^{-1}$  ja  $1550\text{ cm}^{-1}$  nähdään samalla tavalla kuin 633 laserilla.



Kuva 21 Raman-taustamittaukset 0,1 M  $\text{NaHCO}_3$  785 nm laserilla.

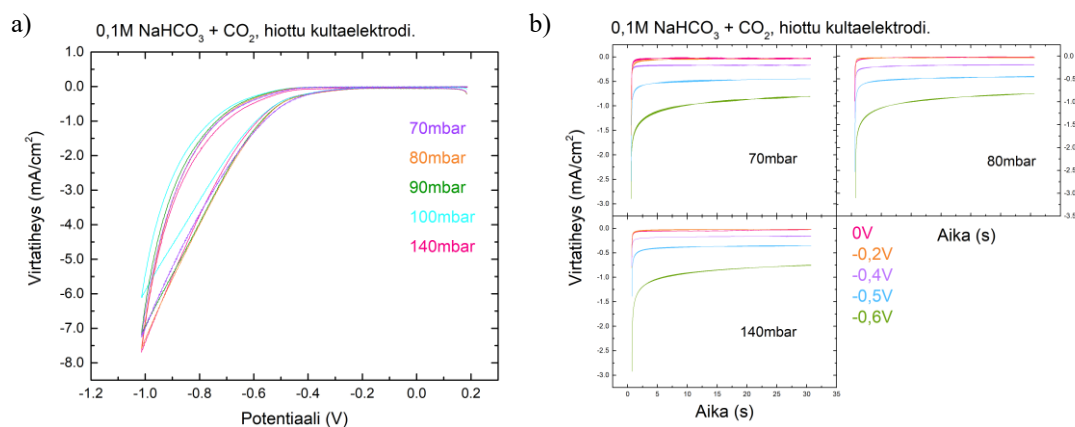
**Johtokyky- ja pH-mittaukset** tehtiin kvartsitislattelulle vedelle, 0,1 M  $\text{NaHCO}_3$  ja 0,1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hiilidioksidikuplituksen aikana (Kuva 22). Mittauksista saatiin tietoa siitä, kuinka kauan eri liuoksia on kuplitettava hiilidioksidilla, kunnes kylläinen hiilidioksidipitoisuus on saavutettu. Kaikista kuvaajista nähdään kuplituksesta aiheutuva pH:n lasku ja johtokyvyn nousu. Kun verrataan pelkän veden ja elektrolyyttiliuoksien pH-arvoja, huomataan niissä huomattava ero. Tämä johtuu siitä, että elektrolyyttisuolana käytetty  $\text{NaHCO}_3$  toimii liuoksessa myös puskuriliuoksena. Pelkän veden pH siis laskee alemmas, koska tällaista puskuriominaisuutta sillä ei ole.



Kuva 22 pH- ja johtokykyseuranta (a) kvartsitislattelulle vedelle, (a) 0,1 M  $\text{NaHCO}_3$  ja (c) 0,1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### 3.3 Kuplituslaitteiston testit

Virtaustesteissä käytettiin eri paineita (70–140mbar) sähkökemiallisten mittausten aikana. Paine vaikuttaa laitteiston virtausnopeuteen, ja mittauksissa 80–90 mbar paineella laitteiston virtausnopeus oli liuoksen kennosta ulos virratessa noin 1 ml/min. Kuvassa 23 on esitetty virtausnopeuden vaikutus hiilidioksidilla kuplitettuun 0,1 M  $\text{NaHCO}_3$ .



Kuva 23 Virtaustestit 0,1 M  $\text{NaHCO}_3$ -liuokselle (a) syklinen voltammetria ja (b) kronoamperometria eri paineilla.

Tuloksista huomataan, että CV:n muodossa ei ole suuria muutoksia paineiden vaihtelusta huolimatta. Virtatiheydessä huomataan pieniä muutoksia. Kronoamperometrisissa mittauksissa  $\text{NaHCO}_3$ :n tilanteessa tulokset ovat tasaiset, eikä paineiden vaihtelusta tapahtuvia häiriöitä havaita. Tuloksista voidaan todeta, että kuplituslaitteistolla muodostetulla virtauksella ei ole suuria vaikutuksia kennossa suoritettavaan sähkökemian mittauksissa käytettävällä elektrolyyttiliuoksella  $\text{NaHCO}_3$ :lla.

### 3.4 In situ Raman -mittaukset

In situ -mittaukset suoritettiin karhennetulla kultaelektrodilla. Katalyyttimateriaalina kulta ei muodosta yhtä paljon tuotteita hiilidioksidin pelkistämisen aikana kuin kupari, joten sitä päätettiin käyttää ensin. Tällöin muutoksien määrä mittauksissa on vähäisempi ja niiden huomaaminen ja tulkitseminen on helpompaa, ja myös menetelmän todistaminen toimivaksi on selkeämpää. Sähkökemiallisen pelkistämisen aikana kultaelektrodilla voi muodostua hiilimonoksidia, joka adsorboituu käytettävän elektrodin pintaan. Tämä  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -venytysvärähtely voidaan huomata Raman-siirtymänä noin  $2100 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>53</sup> Täten mittauksissa keskityttiin havaitsemaan tämä kyseinen piikki sähkökemian aikana.

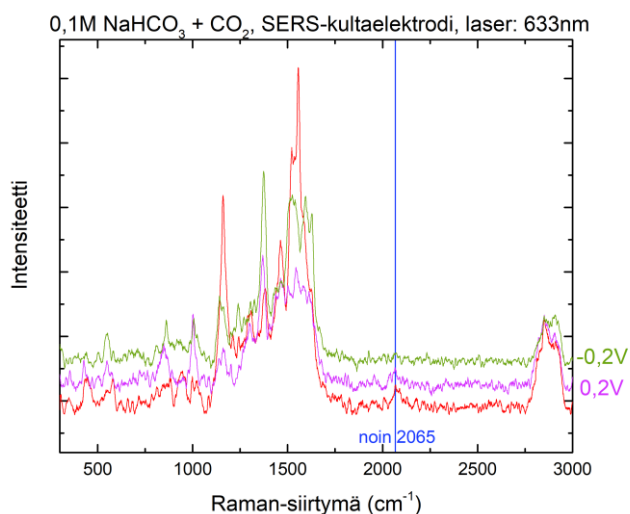
Taustamittauksien CV:stä (Kuva 19a ja Kuva 20b) huomataan, että reaktioita alkaa tapahtua  $-0,2 \text{ V}$  pienemmillä potentiaaliarvoilla. CV-mittausten aikana seurattiin myös kuplanmuodostusta, jonka huomattiin kiihtyvän  $-0,7 \text{ V}$  jälkeen, joten mittauksissa on keskitytty lähinnä potentiaaliarvoihin  $-0,4 \text{ V}$  ja  $-0,6 \text{ V}$ , joissa voidaan olettaa muutosten näkyvän.

Referenssipotentiaaleina mittauksissa käytettiin  $-0,2 \text{ V}$ ,  $0 \text{ V}$ ,  $0,2 \text{ V}$  tai jopa  $0,4 \text{ V}$ , jolloin CV:ssä ei tapahdu vielä reaktioita.

#### 3.4.1 Mittaukset 633 nm laserilla

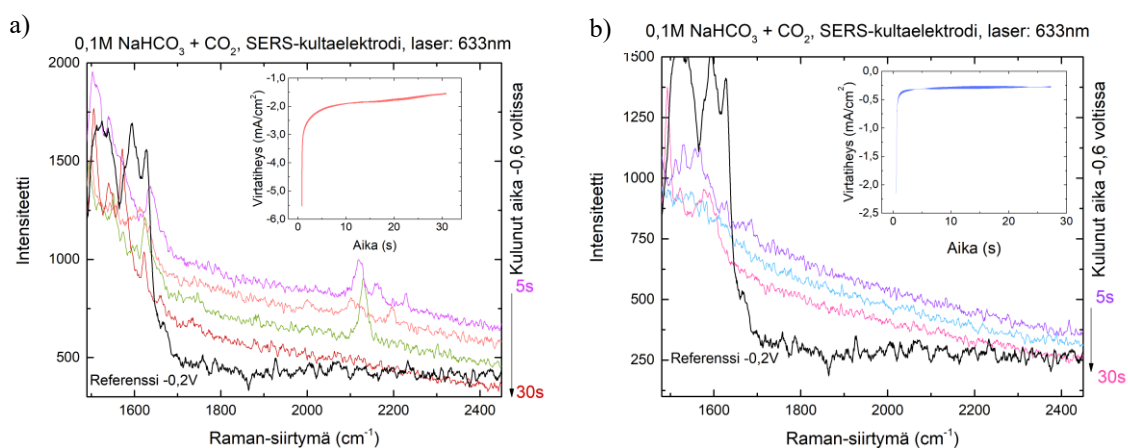
Laserilla 633 nm suoritettiin useita kronoamperometrisiä mittauksia, jotka olivat 30–60 sekunnin mittaisia. Mittaukset, jotka kestivät kymmenen sekuntia, on suoritettu 60 sekunnin kronoamperometri-an aikana (Kuva 24). Potentiaalit  $0,2 \text{ V}$  ja  $-0,2 \text{ V}$  ovat referenssipotentiaaleja, joissa ei huomata piikkiä alueella  $2090\text{--}2150 \text{ cm}^{-1}$  mahdolliselle  $\text{CO}$ :n venytysvärähtelylle<sup>53</sup>. Noin  $2065 \text{ cm}^{-1}$  huomataan kuitenkin piikki, jonka havaitaan kadonneen potentiaalissa  $-0,2 \text{ V}$ . Tämä voi johtua esimerkiksi siitä, että elektrolyyttiliuoksen kuplituksesta on kulunut liian kauan aikaa, ja liuokseen liuennut hiilidioksidi alkaa muodostaa kennoon kuplia tai

tarkennuspisteen sijainti mittauksissa on muuttunut. Kennossa elektrolyyttiliuoksessa olevat tasapainoreaktiot tai muodostuvat epäpuhtaudet voivat myös aiheuttaa muutoksia spektreissä.



Kuva 24 Kronoamperometristen mittausten aikana tehdyt 10 sekunnin Raman-mittaukset referenssipotentiaaleissa 0,2 V ja -0,2 V. Punainen kuvaaja on mitattu ilman sähkökemialla. Sinisen pystyviivan kohdalla havaitut piikit noin 2065  $\text{cm}^{-1}$ .

Kuvassa 25 potentiaalilla -0,6 V havaitaan useampiakin muutoksia ja piikkejä. Kultaelektrodin pinnalle adsorboituneen hiilimonoksidin venytysvärähtely ( $\text{CO}_{\text{ad}}$ ) voidaan havaita noin 2100–2150  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>23,53</sup> Tämä on ominainen siirtymäärvo kultaelektrodilla SERS-mittauksia tehdessä. Potentiaalilla -0,4 V tehdyissä mittauksissa taas ei havaittu muutoksia.

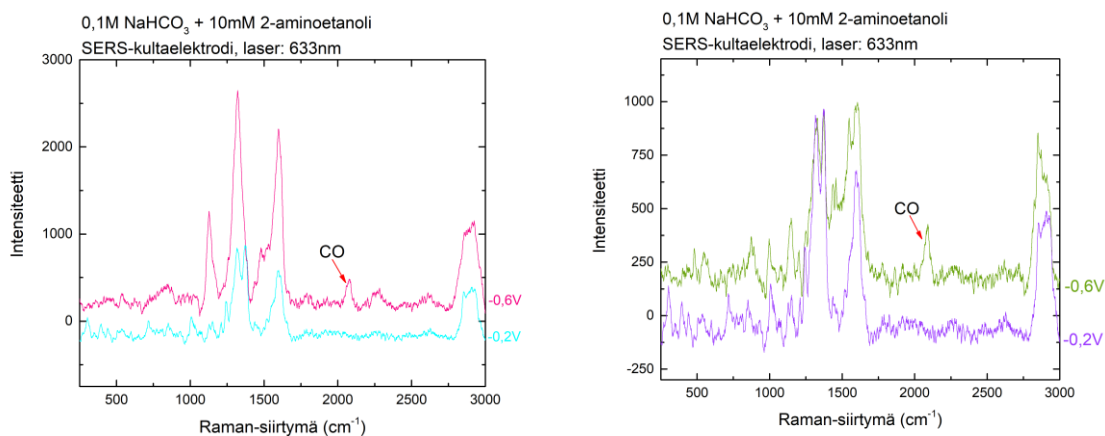


Kuva 25 Sarja yhden sekunnin mittauksia 633 nm laserilla 30 sekunnin aikana (a) -0,6 V:ssa ja mittaus (b) -0,4 V:ssa (referenssipotentiaali -0,2 V).

**Linkkeriyhdiste 2-aminoetanol.** Kuvassa 26 on esitetty kahden eri 10 sekunnin mittauksen tulokset kahdella eri potentiaaliarvolla.



Kuvassa 26 esitetyissä tuloksissa  $-0,6$  V:ssa havaitaan  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -piikin muodostuminen noin  $2100\text{ cm}^{-1}$  verrattuna referenssipotentiaaliin  $-0,2$  V.<sup>56</sup> Muutoksia nähtiin 10 sekunnin Raman-mittausten aikana, toisin kuin ilman linkkeriyhdistettä muutoksia havaittiin vain yhden sekunnin mittauksilla. Ilman linkkeriyhdistettä yhden sekunnin mittauksia jouduttiin uusimaan useasti ennen onnistunutta tulosta. Linkkeriyhdisteen avulla saatiin lähes joka kerta onnistunut mittaustulos, joten yhdisteen voidaan todeta auttaneen CO:n sitoutumista kultaelektrodin pintaan<sup>56</sup>.



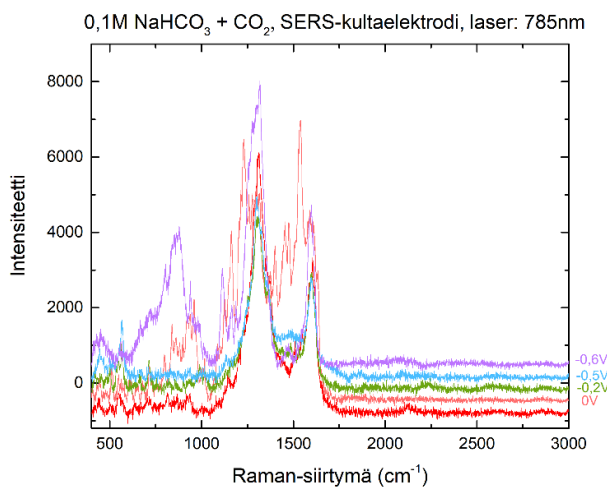
Kuva 26 Kaksi eri mittausta linkkeriyhdisteellä referenssipotentiaalissa  $-0,2$  V ja potentiaalissa  $-0,6$  V.

**Square wave-mittaukset**, joita suoritettiin laserilla  $633\text{ nm}$  eivät olleet onnistuneita. Elektrolyyttiliuokseen muodostui usein liikaa kuplia mittauksen aikana. Myös toimivan mittauskohdan löytäminen elektrodilta oli hankalaa tällä laserilla, eikä kunnollisia tuloksia saatu. Tiettyä syytä epäonnistumiselle ei löytynyt, joten näitä mittauksia tällä laserilla tulisi kokeilla vielä uudestaan

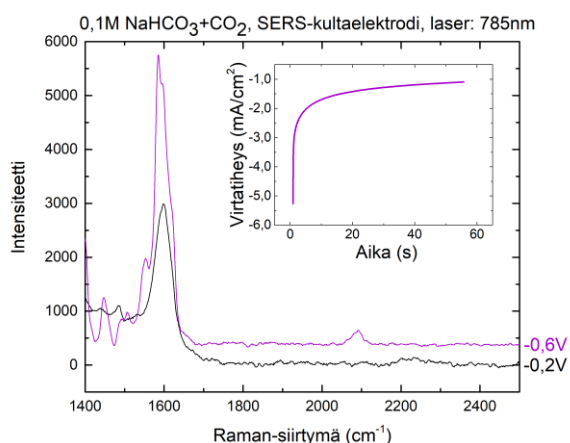
### 3.4.2 Mittaukset $785\text{ nm}$ laserilla

**Kronoamperometri** aikana tehtiin yhden ja 10 sekunnin mittauksia. Kuvassa 27 on esitetty 10 sekunnin mittaukset eri potentiaaliarvoilla sekä taustamittaus ilman sähkökemialla. Kuvasta 27 huomataan, että 10 sekunnin mittauksien aikana ei yleensä havaittu muutoksia hiilimonoksidille noin  $2100\text{ cm}^{-1}$ . Molempien lasereiden kohdalla voidaan todeta, että yleisesti kymmenen sekunnin mittausaika oli liian pitkä  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -piikin havaitsemiselle ilman linkkeriyhdistettä. Ainut poikkeus tähän havaittiin mittauksien aikana vain kerran (Kuva 28). Tässä mittauksessa havaittiin selkeä  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -piikki siirtymällä  $2100\text{ cm}^{-1}$  verrattuna referenssipotentiaaliin. Elektrolyyttiliuoksen taustoissakin havaituissa piikeissä voi mittausten aikana tapahtua erilaisia muutoksia. Tämä voi johtua muun muassa elektrolyyttiliuoksen

tasapainoreaktioista, jotka saattavat muuttua eri potentiaaleissa tai ne voivat liittyä myös muihin epäpuhtauksiin, joita on muodostunut mittausten aikana.

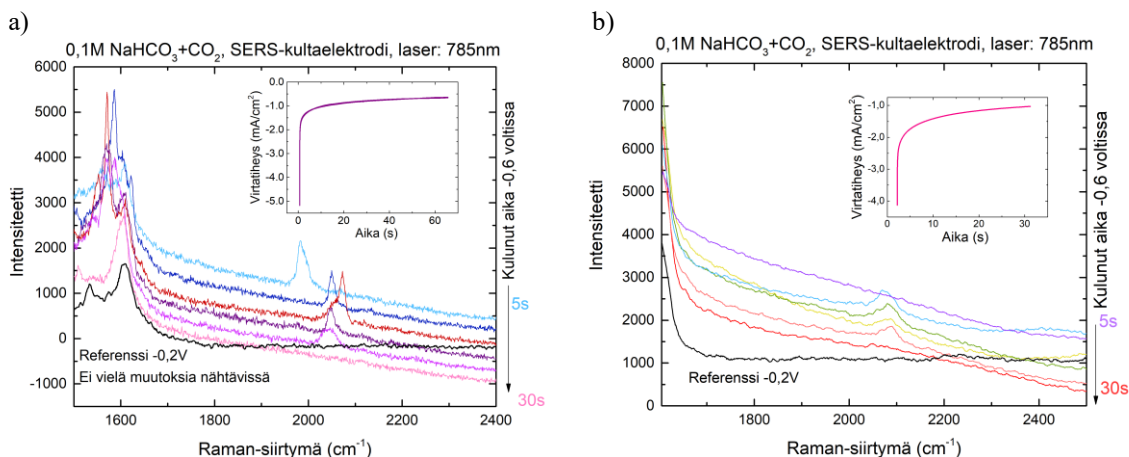


Kuva 27 Kymmenen sekunnin Raman-mittaukset potentiaaleissa -0,6 V, -0,5 V, -0,2 V ja 0 V, punainen kuvaaja on mitattu ilman sähkökemialla.



Kuva 28 Kymmenen sekunnin Raman-mittaus -0,6 V ja referenssipotentiaalissa -0,2 V noin 60 sekunnin kronoamperometrian ajalta.

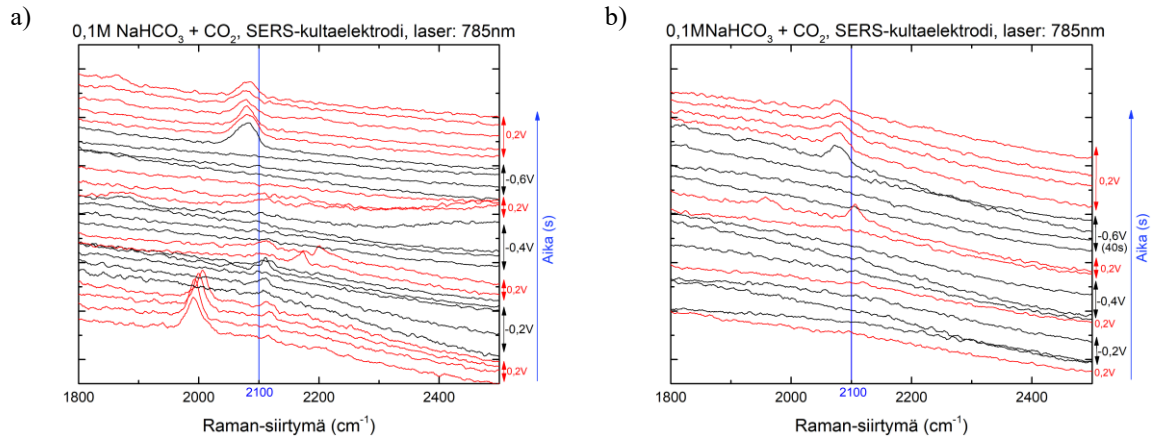
Kun mittausaika vaihdettiin yhteen sekuntiin, niin muutoksia havaittiin useammalla mittauksella. Mittausarjan aikana havaittiin jälleen selkeä  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -piikki noin  $2000\text{ cm}^{-1}$ , jonka jälkeen se siirtyi  $2050\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$  välille (Kuva 29a).<sup>23,53</sup> Mittauksen loppupuolella piikki lähti siirtymään takaisin lähemmäs alkutilaansa ja pienenemään huomattavasti. Saatiin myös mittauksia, joissa tällaista piikin siirtymää ei havaittu, vaan  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -piikki pysyi paikallaan mittausten ajan (Kuva 29b).



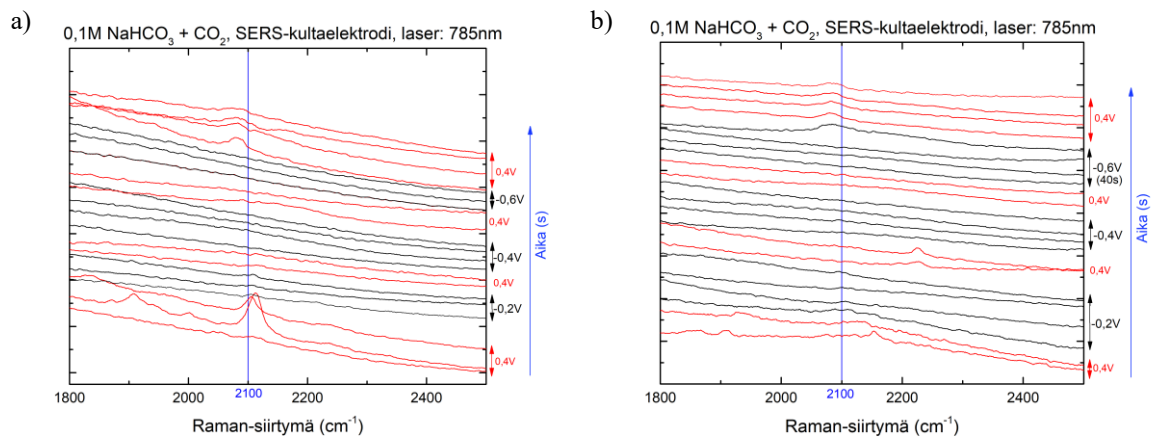
Kuva 29 Kaksi sarjaa yhden sekunnin mittauksia noin 30 sekunnin kronoamperometrian ajalta potentiaalissa  $-0,6$  V. Referenssipotentiaalina käytettiin  $-0,2$  V, jolloin muutoksia ei ollut vielä havaittavissa.

**Square wave-mittaukset** suoritettiin referenssipotentiaaleilla  $0,2$  V (Kuva 30) ja  $0,4$  V (Kuva 31). Tutkittavat potentiaaliarvot  $-0,2$  V,  $-0,4$  V ja  $-0,6$  V olivat mittauksissa tässä järjestyksessä (kuvissa ylhäältä alaspäin). Näissä tuloksissa huomioitavaa on se, että jokaisen sekunnin mittauksen kuvaajaa ei ole piirretty näkyviin, jos kaikki mittaukset olivat muuttumattomia. Osa mittauksista oli myös epäonnistuneita ja näitä tuloksia ei ole esitetty.

Kuvista 30 ja 31 huomataan, että  $785$  nm ”square wave”-mittaukset olivat onnistuneita verrattuna  $633$  nm mittauskokeiluihin. Muutoksia nähdään kaikissa kuvaajissa, eniten kun päästään  $-0,6$  V kohdalle, vaikkakin pieniä havaintoja huomataan myös muissa potentiaaliarvoissa. Osassa mittauksissa muutokset tapahtuivat tutkittavan potentiaalın 30 sekunnin kohdalla, mutta useimmiten muutokset havaittiin referenssipotentiaalın pidon aikana tehdyissä mittauksissa, eli vasta varsinaisen tutkittavan potentiaalın tasaisena pidon jälkeen. Selvin muutos, joka kuvaajista havaitaan, on  $\text{CO}_{\text{ad}}$  -piikki noin  $2090\text{ cm}^{-1}$ .<sup>23,53</sup> Tämä piikki havaitaan kaikissa  $-0,6$  V-mittauksien aikana tai sen jälkeisen referenssipotentiaalın aikana. Mittauksissa havaitaan myös piikin siirtymistä tällä alueella riippuen tarkasteltavasta potentiaaliarvosta (esimerkiksi kuva 30a arvolla  $-0,2$  V ja kuva 30b arvolla  $-0,4$  V sekä näiden jälkeisillä referenssipotentiaaleilla). Nämä  $\text{CO}_{\text{ad}}$  -piikin siirtymät voivat johtua esimerkiksi SERS-elektrodin pinnalla tapahtuvista muutoksista, mikä vaikuttaa CO:n adsorboitumiseen kultaelektrodin pinnalle.<sup>57</sup> Myös aikaisemmin mainituilla ”hotspot”-kohdilla elektrodin pinnalla voi olla vaikutusta piikin siirtymän arvoon.



Kuva 30 Square wave-mittaukset referenssipotentiaalilla 0,2 V tutkittava potentiaali -0,6 V pidettiin tasaisena (a) 30 sekunnin ja (b) 40 sekunnin ajan.



Kuva 31 Square wave-mittaukset referenssipotentiaalilla 0,4 V tarkasteltava potentiaali -0,6 V pidettiin tasaisena (a) 30 sekunnin ja (b) 40 sekunnin ajan.

## 4 Johtopäätökset

In situ -Raman spektrosähkökemiallisen kennon ja menetelmän kehittäminen hiilidioksidin pelkistämisen tarkastelua varten onnistui. Sähkökemiallinen Raman-kenno todettiin toimivaksi niin Raman-spektroskopian kuin sähkökemian osalta. Kennossa tehtävien erilaisten sähkökemiallisten mittausten ja SERS-efektin avulla nähtiin, että pelkistämisen aikana syntyy hiilimonoksidia, joka kiinnittyy katalyyttimateriaalina käytetyn kultaelektrodin pinnalle. Menetelmä toimii kahdella eri laserilla 633 nm ja 785 nm, ja työn aikana havaittiin, että mittausten tekeminen 785 nm laserin kanssa oli helpompaa. Hyvän kohdan löytäminen elektrodilta oli nopeampaa ja usein intensiteetti oli korkeampi. Muutoksia havaittiin myös useammin ja korkeammalla intensiteetillä käytettäessä 785 nm laseria. Tämä johtuu luultavasti laserin ominaisuuksista, jotka yhdistettynä juuri tähän karhennettuun elektrodiin tehostavat SERS-efektiä enemmän kuin 633 nm laserilla.

Pelkistämisen aikana muodostuu hyvin pieni konsentraatio tuotteita, mikä vaikeuttaa niiden havaitsemista yhdestä tietyistä etukäteen valitusta kohteesta. Myös tarkennuspisteellä (osuminen kuumiin kohtiin) ja karhennuksen onnistumisella saattaa olla vaikutusta samoin kuin mittauksen aloituksen ajoituksella ja käytetyllä sähkökemiallisen menetelmän kestolla, koska muodostuvien tuotteiden pysyvyys voi olla lyhytaikaista. Raman-mittauksen kestolla oli myös useimmiten väliä, sillä 10 sekunnin mittauksien aikana havaittiin tuloksia harvemmin kuin lyhyempien yhden sekunnin tai ”square wave”-mittausten aikana. Linkkeriyhdistettä käyttäessä todettiin menetelmän toimivan tehokkaammin myös 633 nm laserin kanssa. Tällöin hiilimonoksidin piikki havaittiin myös 10 sekunnin mittausten aikana. Jos mittauksissa kultaelektrodin kanssa halutaan käyttää 633 nm laseria, tulisi elektrolyyttiin lisätä linkkeriyhdiste tehostamaan hiilimonoksidin sitoutumista kullon pintaan tai käyttää ”square wave”-metodia.

Kehitetylle kennolle tehty optimointi oli tärkeää, sillä saatuihin tuloksiin vaikuttaa monta eri tekijää. Optimointia varten tehdyillä mittauksilla saatiin varmistettua kennon toimivuus, minimoitua mahdolliset virheet perusparametrien käytössä ja helpotettua sekä nopeutettua varsinaisia in situ-mittauksia. Myös työelektrodien karhennuksen todettiin parantavan mittausten intensiteettiä SEM-kuvien ja kennossa tehtyjen mittausten avulla.

Menetelmää olisi hyvä vielä kehittää ja optimoida eteenpäin. Muiden katalyyttimateriaalien esimerkiksi kuparin testaaminen kennossa toisi paljon lisää hyödyllistä tietoa menetelmän

toimivuudesta, sillä kuparin kanssa voitaisiin havaita muitakin tuotteita kuin hiilimonoksidia. Myös erilaisia sähkökemiallisia menetelmiä olisi hyvä kokeilla, samoin kuin testata laajemmin käytettyjä mittausparametreja. Myös muuta laitteiston toimintaa, kuten kuplitusta ja virtauksen vaikutusta mittauksiin olisi hyvä tutkia tarkemmin sekä ehkä kehittää laitteistoa paremmaksi. Elektrodin pinnalta mittaukselle hyvän kohdan löytäminen tuotti jonkin verran haasteita, joita voisi ratkaista tekemällä lisää mittauksia.

Työssä saatiin kehitettyä toimiva in situ Raman spektrosähkökemiallinen menetelmä, jonka avulla voidaan mahdollisesti tutkia erilaisia katalyyttimateriaaleja ja niiden toimintaa sähkökemiallisen pelkistämisen aikana. Tämä voi helpottaa uusien katalyyttimateriaalien kehittämistä hiilidioksidin pelkistämiseen ja mahdollistaa tutkimusta, jonka tarkoituksena on kehittää menetelmiä hiilidioksidin mahdollista jatkokäyttöä varten.

## Lähteet

1. Aresta, M., Dibenedetto, A. & Angelini, A. Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO<sub>2</sub> to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO<sub>2</sub>. *Chem. Rev.* **114**, 1709–1742 (2014).
2. The Paris Agreement | UNFCCC. <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>.
3. Hiili hyödyksi - (C1 Value) 2020-2023. *Suomen Akatemia* <https://www.aka.fi/tutkimusrahoitus/ohjelmat-ja-muut-rahoitusmuodot/akatemiaohjelmat/hiili-hyodyksi/> (2020).
4. Pinaud, B. A. *et al.* Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry. *Energy Environ. Sci.* **6**, 1983–2002 (2013).
5. Gnanamani, M. K., Hamdeh, H. H., Shafer, W. D., Hopps, S. D. & Davis, B. H. Hydrogenation of carbon dioxide over iron carbide prepared from alkali metal promoted iron oxalate. *Appl. Catal. A Gen.* **564**, 243–249 (2018).
6. Bhatia, S. K., Bhatia, R. K., Jeon, J. M., Kumar, G. & Yang, Y. H. Carbon dioxide capture and bioenergy production using biological system – A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **110**, 143–158 (2019).
7. Alkhatib, I. I., Garlisi, C., Pagliaro, M., Al-Ali, K. & Palmisano, G. Metal-organic frameworks for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction under visible radiation: A review of strategies and applications. *Catal. Today* **340**, 209–224 (2020).
8. Hori, Y. Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Metal Electrodes. in *Modern Aspects of Electrochemistry* (eds. Vayenas, C. G., White, R. E. & Gamboa-Aldeco, M. E.) 89–189 (Springer, 2008).
9. Agarwal, A. S., Zhai, Y., Hill, D. & Sridhar, N. The Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate/Formic Acid: Engineering and Economic Feasibility. *ChemSusChem* **4**, 1301–1310 (2011).
10. Jin, L. & Seifitokaldani, A. In Situ Spectroscopic Methods for Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. *Catalysts* **10**, (2020).
11. Hori, Y., Wakebe, H., Tsukamoto, T. & Koga, O. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous media. *Electrochim. Acta* **39**, 1833–1839 (1994).
12. Sharma, P. P. & Zhou, X. D. Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels: a

- review on the interaction between CO<sub>2</sub> and the liquid electrolyte. *WIREs Energy Env.* **6**, (2017).
13. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. (John Wiley & Sons, Inc., 2001). doi:10.1146/annurev.matsci.30.1.117.
  14. Pander, J. E., Ren, D. & Yeo, B. S. Practices for the collection and reporting of electrocatalytic performance and mechanistic information for the CO<sub>2</sub> reduction reaction. *Catal. Sci. Technol.* **7**, 5820–5832 (2017).
  15. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001, 2nd ed. *Russ. J. Electrochem.* **2002 3812** **38**, 1364–1365 (2002).
  16. Wu, J. *et al.* Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: II. Design, Assembly, and Performance of Low Temperature Full Electrochemical Cells. *J. Electrochem. Soc.* **160**, F953–F957 (2013).
  17. Chen, R. *et al.* Use of Platinum as the Counter Electrode to Study the Activity of Nonprecious Metal Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Energy Lett.* **2**, 1070–1075 (2017).
  18. Hori, Y. *et al.* Deactivation of copper electrode in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. *Electrochim. Acta* **50**, 5354–5369 (2005).
  19. Kuhl, K. P., Cave, E. R., Abram, D. N. & Jaramillo, T. F. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7050–7059 (2012).
  20. Stenina, I. A., Sistas, P., Rebrov, A. I., Pourcelly, G. & Yaroslavtsev, A. B. Ion mobility in Nafion-117 membranes. *Desalination* **170**, 49–57 (2004).
  21. An, H. *et al.* Sub-Second Time-Resolved Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Reveals Dynamic CO Intermediates during Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Copper. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **60**, 16576–16584 (2021).
  22. Chen, Y., Lewis, N. S. & Xiang, C. Operational constraints and strategies for systems to effect the sustainable, solar-driven reduction of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Energy Environ. Sci.* **8**, 3663–3674 (2015).
  23. Dunwell, M. *et al.* The Central Role of Bicarbonate in the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3774–3783 (2017).
  24. Goyal, A., Marcandalli, G., Mints, V. A. & Koper, M. T. M. Competition between CO<sub>2</sub> Reduction and Hydrogen Evolution on a Gold Electrode under Well-Defined Mass Transport Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 4154–4161 (2020).



25. Hashiba, H. *et al.* Effects of Electrolyte Buffer Capacity on Surface Reactant Species and the Reaction Rate of CO<sub>2</sub> in Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. *J. Phys. Chem.* **122**, 3719–3726 (2018).
26. Gao, S. *et al.* Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel. *Nature* **529**, 68–71 (2016).
27. Duan, X. *et al.* Metal-Free Carbon Materials for CO<sub>2</sub> Electrochemical Reduction. *Adv. Mater.* **29**, (2017).
28. Cheng, J. *et al.* Photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into chemicals using Pt-modified reduced graphene oxide combined with Pt-modified TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 7076–7084 (2014).
29. DeWulf, D. W., Jin, T. & Bard, A. J. Electrochemical and surface studies of carbon dioxide reduction to methane and ethylene at copper electrodes in aqueous solutions. *J. Electrochem. Soc.* **136**, 1686–1691 (1989).
30. Nitopi, S. *et al.* Progress and Perspectives of Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *Chem. Rev.* **119**, 7610–7672 (2019).
31. Wuttig, A., Yaguchi, M., Motobayashi, K., Osawa, M. & Surendranath, Y. Inhibited proton transfer enhances Au-catalyzed CO<sub>2</sub>-to-fuels selectivity. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **113**, 4585–4593 (2016).
32. Corma, A. & Garcia, H. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> for fuel production: Possibilities and challenges. *J. Catal.* **308**, 168–175 (2013).
33. Li, X., Wang, S., Li, L., Sun, Y. & Xie, Y. Progress and Perspective for In Situ Studies of CO<sub>2</sub> Reduction. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 9567–9581 (2020).
34. Wolter, O. & Heitbaum, J. Differential Electrochemical Mass Spectroscopy (DEMS) — a New Method for the Study of Electrode Processes. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **88**, 2–6 (1984).
35. Clark, E. L., Singh, M. R., Kwon, Y. & Bell, A. T. Differential Electrochemical Mass Spectrometer Cell Design for Online Quantification of Products Produced during Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>. *Anal. Chem.* **87**, 8013–8020 (2015).
36. Moreno-García, P. *et al.* Toward CO<sub>2</sub> Electroreduction under Controlled Mass Flow Conditions: A Combined Inverted RDE and Gas Chromatography Approach. *Anal. Chem.* **92**, 4301–4308 (2020).
37. Moradzaman, M. & Mul, G. In Situ Raman Study of Potential-Dependent Surface Adsorbed Carbonate, CO, OH, and C Species on Cu Electrodes During Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>. *ChemElectroChem* **8**, 1478–1485 (2021).

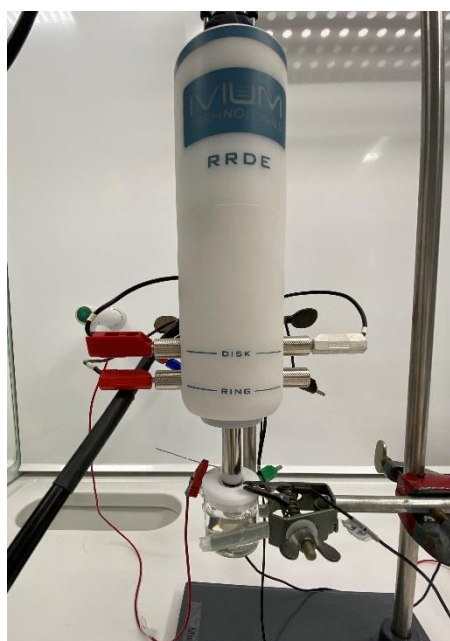
38. Smith, E. & Dent, G. *Modern Raman Spectroscopy-A Practical Approach*. (2005).
39. Fleischmann, M., Hendra, P. J. & McQuillan, A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163–166 (1974).
40. Zheng, J. & He, L. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for the Chemical Analysis of Food. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **13**, 317–328 (2014).
41. Cialla-May, D., Zheng, X. S., Weber, K. & Popp, J. Recent progress in surface-enhanced Raman spectroscopy for biological and biomedical applications: from cells to clinics. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 3945–3961 (2017).
42. Fikiet, M. A. *et al.* Surface enhanced Raman spectroscopy: A review of recent applications in forensic science. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **197**, 255–260 (2018).
43. Hakonen, A. *et al.* Detection of nerve gases using surface-enhanced Raman scattering substrates with high droplet adhesion †. *Open Access Artic. Publ.* **8**, 1305–1308 (2016).
44. Wu, D. Y., Li, J. F., Ren, B. & Tian, Z. Q. Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy of nanostructures. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1025–1041 (2008).
45. Jeanmaire, D. L. & Van Duyne, R. P. Surface raman spectroelectrochemistry. Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. *J. Electroanal. Chem.* **84**, 1–20 (1977).
46. Alan Creighton, B. J., Blatchford, C. G. & Grant Albrecht, M. Plasma Resonance Enhancement of Raman Scattering by Pyridine Adsorbed on Silver or Gold Sol Particles of Size Comparable to the Excitation Wavelength. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* **75**, 790–798 (1979).
47. Moskovits, M. Surface-enhanced spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783–826 (1985).
48. Laor, U. & Schatz, G. C. The role of surface roughness in surface enhanced raman spectroscopy (SERS): the importance of multiple plasmon resonances. *Chem. Phys. Lett.* **82**, 566–570 (1981).
49. Otto, A., Mrozek, I., Grabhorn, H. & Akemann, W. Surface-Enhanced Raman Scattering SERS, EM enhancement and first layer effect View project Physics teaching View project Surface-enhanced Raman scattering. *Artic. J. Phys. Condens. Matter* **4**, 1143–1212 (1992).
50. Gao, P., Gosztola, D., Leung, L. W. H. & Weaver, M. J. Surface-enhanced Raman scattering at gold electrodes: dependence on electrochemical pretreatment conditions and comparisons with silver. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **233**, 211–222 (1987).

51. Dong Zhu, D. *et al.* Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide. *Adv. Mater.* **28**, 3423–3452 (2016).
52. Muhlenkamp, K. A. Utilizing Surface Enhanced Raman Spectroscopy to Monitor the Carbon Dioxide Electro-Reduction Reaction on Copper at Low Overpotentials. (2015).
53. Chang, X. *et al.* Understanding the complementarities of surface-enhanced infrared and Raman spectroscopies in CO adsorption and electrochemical reduction. *Nat. Commun.* **13**, 2656 (2022).
54. Wang, J. *et al.* Ultrasensitive SERS detection of rhodamine 6G and p-nitrophenol based on electrochemically roughened nano-Au film. *Talanta* **210**, 120631 (2020).
55. Lafayette, W. Surface-enhanced raman scattering at gold electrodes : dependence on electrochemical pretreatment conditions and comparisons with silver. **233**, 211–222 (1987).
56. Oberst, J. L., Jhong, H. R. “Molly”, Kenis, P. J. A. & Gewirth, A. A. Insight into the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on gold via surface-enhanced Raman spectroscopy and N-containing additives. *J. Solid State Electrochem.* **20**, 1149–1154 (2016).
57. Kudelski, A. & Pettinger, B. Fluctuations of surface-enhanced Raman spectra of CO adsorbed on gold substrates. *Chem. Phys. Lett.* **383**, 76–79 (2004).
58. Sergeev, A. V., Zakharchenko, T. K., Chertovich, A. V. & Itkis, D. M. Applying the deconvolution approach in order to enhance RRDE time resolution: Experimental noise and imposed limitations. *Electrochim. Acta* **298**, 858–865 (2019).
59. Reference Electrode Storage and Master Reference Electrodes. *Pine Res. Instrum.* (2016).
60. Elgrishi, N. *et al.* A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **95**, 197–206 (2018).

## Liitteet

### Liite 1. RRDE mittaukset

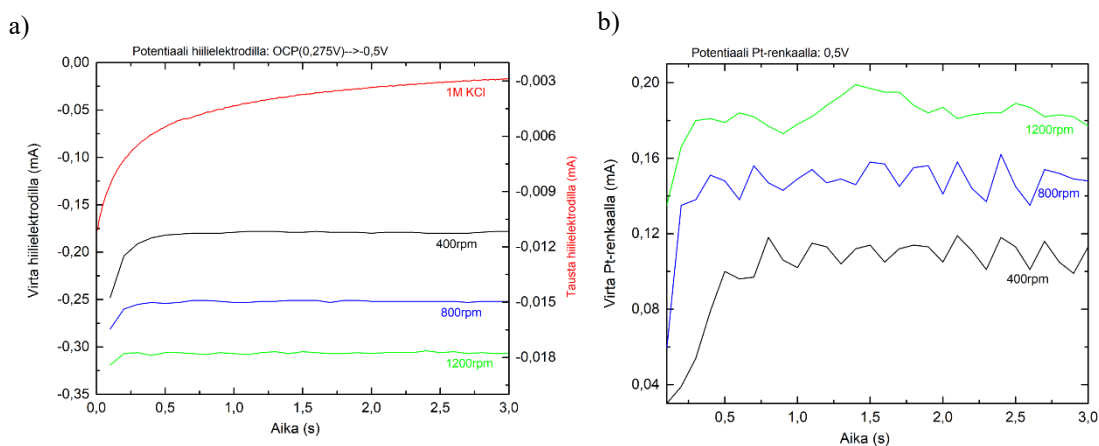
Pyörivän työelektrodin tekniikkaa voidaan hyödyntää CO<sub>2</sub>R-reaktioissa, koska sen avulla pystytään erottamaan useampia työelektrodilla tapahtuvia reaktioita toisistaan (esim. CO<sub>2</sub>RR ja HER). Pyörivää työelektrodia ohjattiin Iviumstat-bipotentiostaatilla ja RRDE-pyörivällä työelektrodilla sekä -ohjauslaitteella. Elektrodilla päätettiin tutkia vesiliukoista hapetus-pelkistysparia, jotta voitaisiin testata laitteiston toimivuutta. Tätä varten valmistettiin kaksi 1 M KCl-vesiliuosta, joista toiseen lisättiin 5 mM K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]-suolaa. Mittauksessa käytettiin kolmielektrodikennoa (työelektrodi, jossa hiili (Glassy Carbon) -levy ja Pt-rengas tai pelkkä Au-levy), itse valmistettua Ag/AgCl-referenssielektrodia ja Pt-vastaelektrodia. Työelektrodi hiottiin timanttitahnoilla ja sitä käsiteltiin ultraäänihauteessa 10 minuutin ajan. Elektrolyyttiä kuplitettiin typpikaasulla 10–20 minuuttia ennen jokaista mittausta hapen syrjäyttämiseksi liuoksesta.



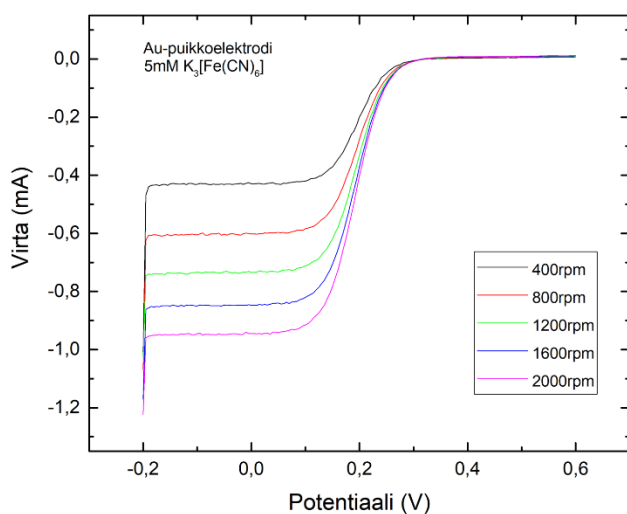
Kuva 32 Mittauksissa käytetty pyörivä työelektrodi ja kenno.

Kennona käytettiin pientä lasikennoa, jossa on reiällinen teflonkansi. Kannen reiän oli oltava tarpeeksi suuri, jotta elektrodi ylettyi liuokseen ja mahtui myös pyörimään. Referenssi- ja vastaelektrodille oli kannessa myös omat reikensä (Kuva 32). Mittaukset tehtiin eri pyörimisnopeuksilla välillä 200–2000 rpm.

Tätä laitteistoa testattiin kronoamperometrisillä mittauksilla, jolloin levyllä ja renkaalla pidettiin tietty potentiaali tasaisena useampien sekuntien ajan<sup>58</sup> (Kuva 33). Lineaarisisa pyyhkäisyvoltammetria-mittauksissa levyllä siirryttiin anodisella pyyhkäisyllä (-0,2–0,6 V vs. Ag/AgCl)<sup>36</sup> (Kuva 34). Näissä mittauksissa oli tavoitteena saada samankaltaisia tuloksia kuin lähteenä käytetyissä artikkeleissa, jotta voitaisiin todeta käytetyn laitteiston toimivuus. Kuvasta 33 nähdään, että hiielelektrodilla virtavaste laski pyörimisnopeuden kasvaessa, kun taas renkaalla tällöin virtavaste kasvoi. Kuvasta 34 nähdään virtavasteen nousu anodisen pyyhkäisyn aikana.



Kuva 33 Kronoamperometriset mittaukset pyyhkäisy nopeuksilla 400, 800 ja 1200 rpm (a) GC-levyllä potentiaalisissa -0,5 V (vs. Ag/AgCl) ja (b) Pt-renkaalla potentiaalisissa 0,5 V (vs. Ag/AgCl). Taustamittaus 1 M KCl-liuoksessa ilman pyöritystä on esitetty punaisella kuvassa (a).

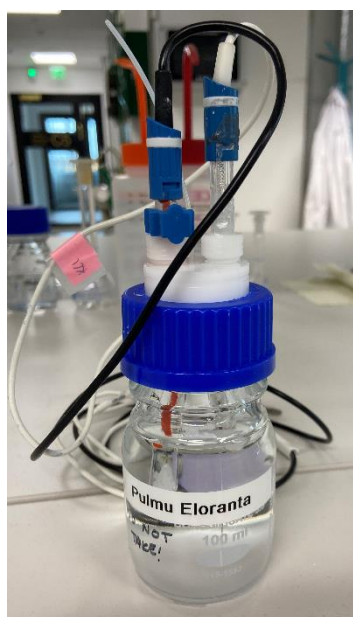


Kuva 34 Lineaarinen pyyhkäisyvoltammetria kultaelektrodille pyöritysnopeuksilla 400, 800, 1200, 1600 ja 2000 rpm. Potentiaali ilmoitettu vs. Ag/AgCl.

## Liite 2. Ylläpito ja laadunvarmistaminen

**Referenssielektrodin huolto ja kunnan varmistaminen.** Ennen jokaista mittauskertaa varmistettiin kaupallisen referenssielektrodin kunto vertaamalla sitä ”master-referenssiä” vastaan.<sup>59</sup> Molemmat elektrodit säilytettiin tiiviissä lasipullossa (Kuva 35) kylläisessä KCl-säilytysliuoksessa.<sup>59</sup> Samassa astiassa elektrodit kytkettiin yleismittariin, jonka antaman potentiaalieron tulisi pysyä samoissa lukemissa. Master-referenssielektrodina käytettiin lasista kalomeli-elektrodia. Tämän ja Ag/AgCl-elektrodin välinen potentiaaliero on noin 0,54 V. Jos lukema heittelisi, huomattaisiin että käytössä oleva referenssi ei pysyisi stabiilina ja voitaisiin tehdä tarvittavia korjauksia.

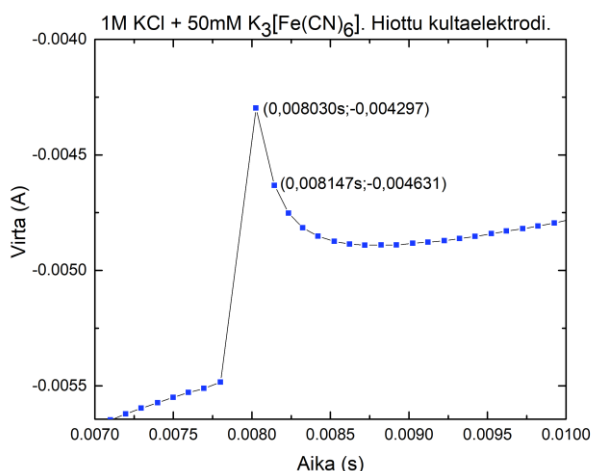
Ag/AgCl-elektrodin sisäinen säilytysliuos kylläinen KCl ja sinne muodostuvat kiteet tuli pitää koko ajan liikkuvina. Jos kiteet jähmettyivät elektrodin pohjalle, huollettiin se lämmittämällä maksimissaan 60 °C vesihauteessa, kunnes kiteet liukenivat. Tämän jälkeen vaihdettiin elektrodin sisäinen liuos uuteen (kylläinen KCl, valmistajan valmis liuos).



Kuva 35 Referenssielektrodien säilytykseen suunniteltu tiivis astia, jossa voitiin myös suorittaa kunnan vertailumittaus.

Alussa elektrodilla tehtyjä mittauksia oli vaikea saada stabiileiksi, ja syyksi epäiltiin kiteiden liian suurta kokoa. Elektrodia ei valmistajan ohjeissa kielletty puhdistamasta ultraäänihauteessa, joten tätä kokeiltiin kiteiden pienentämiseksi. Ultraäänihaute kuitenkin aiheutti elektrodin päässä olevan keraamisen diffuuserin rikkoontumisen, minkä takia elektrodia ei pystytty enää käyttämään.

**Raman-kennossa tehdyt sisäisen resistanssin mittaukset.** Kennon optimointivaiheessa suoritettiin kennolle sisäisen resistanssin määrittäminen ennen kapillaarin suurentamista, jotta tiedetään, johtuuko CV signaalin häiriö tästä. Mittaukset ja laskut suoritettiin artikkelin <sup>60</sup> Moduulin 2 mukaan. Mittauksia varten valmistettiin 1 M KCl-vesiliuos, johon lisättiin 50 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$  elektrolyyttisuolaa. Samat mittaukset suoritettiin normaalille lasikennolle ja Raman-kennolle ennen kapillaarin vaihtoa suurempaan samalla tavalla. Ensin mitattiin CV (6 sykliä, 250 mV/s, -0,05–0,65 V vs. Ag/AgCl) ja valitaan siitä kaksi kohtaa, joiden välillä ei tapahdu reaktioita (ei virranmuutoksia). Syklisen kronoamperometrian (CSCA= Cyclic Step Chronoamperometry) aikana mitattiin virranmuutos näiden kahden valitun potentiaalivaihteen aikana (0 V 8 ms ja 0,05 V 16 ms ajan). Esimerkki suoritetuista laskuista normaalille lasikennolle teoreettisen ohmisen häviön laskemiseksi:



Kuva 36 CSCA-mittauksen tulokset. Arvot kulmakertoimen laskuihin saadaan virranmuutoksen kohdalta, kun aikaa on kulunut 8 ms ja potentiaali vaihtuu.

Mittaustuloksista (Kuva 36) saadaan seuraavat koordinaatit: ( $y_1 = -0,00429$  A;  $x_1 = 0,00803$  s) ja ( $y_2 = -0,0046314$  A;  $x_2 = 0,008147$  s). Näistä arvoista saadaan laskettua kulmakerroin:

$$kk = \frac{\Delta y}{\Delta x} = -2,858 \text{ A/s}$$

Y-akselin leikkauspiste  $i_0$  kun aika  $x = 8$  ms:

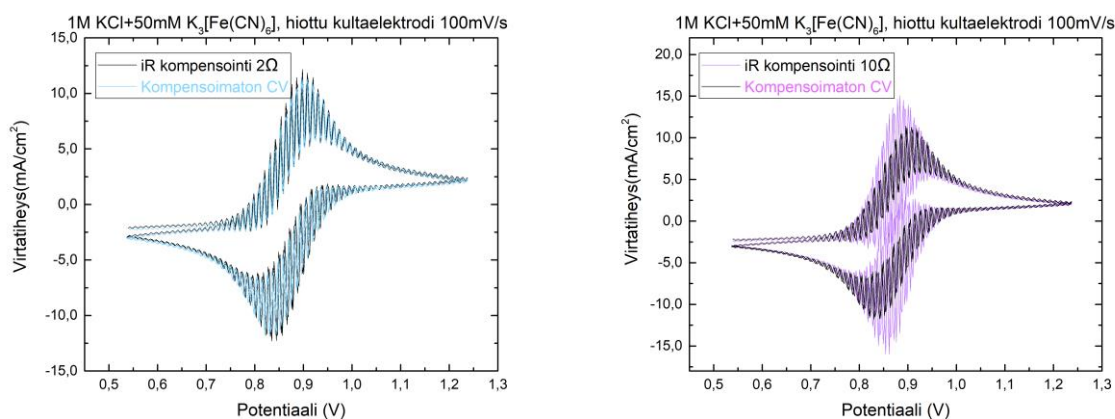
$$y = kk \cdot (x - 8ms) + i_0 \Leftrightarrow i_0 = y - kk \cdot (x - 8ms) = -4,21126mA$$

Ohmin lain avulla laskettu teoreettinen kompensoimaton liuoksen resistanssi:

$$R_u = \frac{\Delta E}{i_0} = \frac{50mV - 0mV}{-4,21126mA} = 11,87\Omega$$

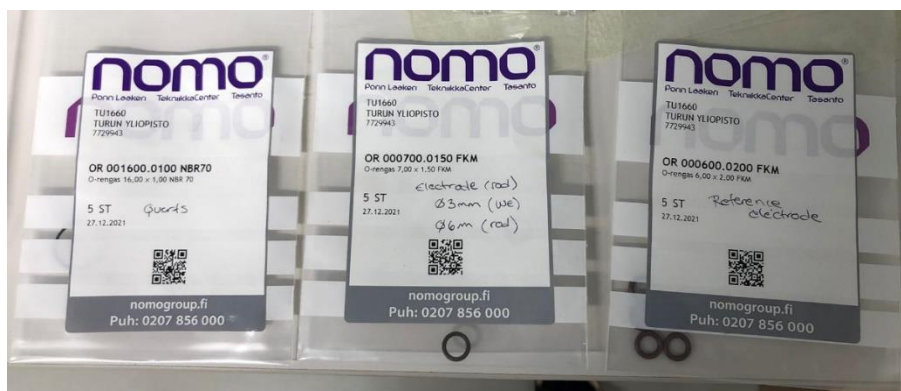
Kahdelle Raman-kennolle tehdystä mittauksesta saatiin seuraavat arvot: 12  $\Omega$  ja 15  $\Omega$ . Näitä arvoja kokeiltiin CV-mittauksen aikana iR-kompensaatio-ominaisuuden avulla, mutta nämä arvot lisäsivät havaittua signaalin häiriötä yhdisteelle  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Tämän jälkeen Raman-kennolle kokeiltiin kokeellisen ohmisen häviön määrittäminen (CSCA-menetelmällä) potentiostaatin iR-kompensaatio-ominaisuuden avulla, jolloin saatiin arvot: 2  $\Omega$ , 4  $\Omega$  ja 10  $\Omega$ . Nämä arvot asetettiin potentiostaatin iR-kompensaatioasetukseen ja mitattiin Raman-kennolle CV:t. Näistä kaksi esimerkkiä on esitetty kuvassa 37. Tuloksista nähdään, että kompensointi arvolla 2  $\Omega$  ei vaikuta CV:hen lähes ollenkaan ja arvolla 10  $\Omega$  huomataan pieni virtatiheyden pientyminen. Virtavasteen häiriön määrä pysyy kuitenkin samana, mistä voidaan päätellä, ettei häiriö ole korjattavissa iR-kompensaation avulla.



Kuva 37 Esimerkki CV:t iR-kompensoituna arvoilla 2  $\Omega$  ja 10  $\Omega$ .

### Liite 3. Kennossa käytetyt o-renkaat



Kuva 38 Kennossa käytetyt o-renkaat.

Raman kennossa käytettiin kolmen kokoisia o-renkaita (mitat ilmoitettu: renkaan sisähalkaisija; reunan paksuus). Nämä o-renkaat sijoitettiin työelektrodin (7 mm; 1,5 mm),

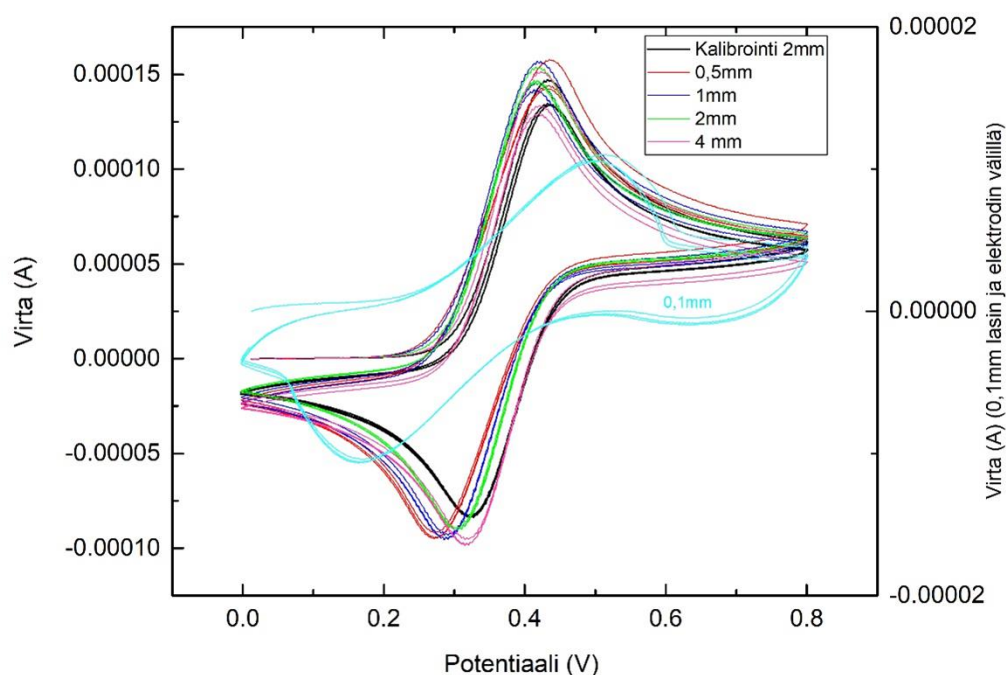


referenssielektrodin (6 mm; 2 mm) ympärille sekä kennon ja kvartsilasin väliin (16 mm; 1 mm) (Kuva 38).

#### Liite 4. Työelektrodin ja kvartsilasin etäisyyden vaikutus sähkökemiaan

Aikaisemmassa työssä suoritettiin CV-mittauksia puikkoelektrodilla yksinkertaisemmalle Raman in situ-kennolle. Elektrolyyttiliuoksen paksuuden eli kvartsilasin ja työelektrodin pinnan välisen etäisyyden mittaamiseen käytettiin erikseen tätä varten teflonista valmistettua mittaa (0–4 mm). Kennossa käytettiin työelektrodina kultaista puikkoelektroodia, vastaelektrodina platinalankaa ja itse tehtyä Ag/AgCl-referenssielektroodia. Elektrolyyttiliuoksena oli käytetty ACN-TBAPF<sub>6</sub>-liuosta, johon lisättiin spaattelinkärjellä hieman ferroseeniä. Kennon tilavuus oli noin 1,5 ml.

Tuloksista huomataan, että jopa 0,5 mm paksu elektrolyyttikerros lasin ja elektrodin välillä on riittävä toimimaan sähkökemiaan (Kuva 39). Kun paksuus pieneni 0,1 mm saatu virtavaste pieneni huomattavasti ja CV:n muoto vääristyi.



Kuva 39 CV-mittaukset kennossa, jossa oli mahdollista mitata kvartsilasin ja elektrodin pinnan välinen etäisyys. Muiden etäisyyksien virrat paitsi 0,1 mm on esitetty vasemmanpuoleisella asteikolla. Potentiaali on esitetty vasten Ag/AgCl-elektrodia.