

# Hiilidioksidin sähkökemiallinen pelkistäminen hiilipinnalle kovalenttisesti kiinnitetyillä siirtymämetallikatalyyteillä

Pro gradu -tutkielma  
ja tutkimusprojekti

Jyväskylän Yliopisto

Kemian laitos

Rakenne- ja synteetikemia

17.6.2024

Iida Kortelahti



## Tiivistelmä

Pro gradu -tutkielman kirjallisessa osassa tarkasteltiin siirtymämetallikeskeisiä hiilidioksidin pelkistämiseen käytettäviä katalyyttejä keskittyen erityisesti kobolttiporfyrineihin sekä renium- ja rutenium-2,2'-bipyridiinitrikarboksylaatteihin. Näiden tyyppisillä katalyyteillä on tyypillisesti CO<sub>2</sub>:n pelkistykseen kannalta erinomaisia ominaisuuksia, kuten korkea pelkistystehokkuus ja hyvä selektiivisyys. Tämän vuoksi ne valikoituivat tässä tutkielmassa tarkasteltaviksi yhdisteiksi. Tutkielmassa käytiin läpi myös katalyyttien kiinnittämistä hiilipinnalle ja sen vaikutusta pelkistykseen.

Pro gradu -tutkielman kokeellisessa osassa syntetisoitiin kaksi kirjallisessa osassa esitellyistä katalyyteistä, *fac*-Re(4-NH<sub>2</sub>-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl ja *fac*-Re(4-(4-NH<sub>2</sub>-Ph)bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl. Molempien katalyyttien bipyridiiniligandin synteessissä oli hieman haasteita, mutta molempia katalyyttejä onnistuttiin kuitenkin syntetisoimaan riittävä määrä jatkotestausta varten.

Katalyyttien synteessien lisäksi kokeellisessa osassa pyrittiin valmistamaan 3D-tulostamalla hiilielektrodi, jonka pinnalle valmistettuja katalyyttejä olisi mahdollista kiinnittää kovalentisesti. Tulostusparametrejä pyrittiin optimoimaan kokeellisen osan aikana käyttämällä tulostusmateriaaleina sekä polyamidi 12:n, että polystyreenin eri seossuhteita grafiitin kanssa. Vaikka tutkielman aikana saavutettiin merkittäviä edistysaskelia, elektrodien 3D-tulostaminen vaatii vielä hieman lisätarkastelua, jotta saavutetaan mekaanisesti riittävän kestävä kappale valmistettujen katalyyttien kiinnittämiseksi sen pinnalle.

## Esipuhe

Tämän Pro gradu -tutkielman kokeellinen osa tehtiin Jyväskylän yliopistossa epäorgaanisen kemian työosastolla syksyllä 2021-keväällä 2022. Kirjallinen osa tehtiin pääosin 2021 ja viimeisteltiin lukuvuoden 2023-2024 aikana. Tutkielman kirjallisen osan aihe rajattiin kokeellista osaa silmälläpitäen hiilidioksidin pelkistämiseen sähkökemiallisesti hiilielektrodin pinnalle kiinnitettyjen kobolttiporfyyriini- sekä rutenium- ja reniumbipyridiinikatalyyttien avulla. Kirjallisuushakuun käytettiin muun muassa Google Scholar- hakukonetta sekä alan oppikirjoja.

Työn ohjaajina toimivat Matti Haukka ja Elina Laurila. Haluan kiittää heitä molempia mielenkiintoisesta aiheesta sekä tuesta niin kirjallisen, kuin kokeellisen osan aikana. Erityiskiitos joustavasta aikataulusta, joka mahdollisti töiden tekemisen samaan aikaan kirjallisen osan viimeistelyn kanssa. Kiitos myös Janne Frimodig avusta kokeellisen osan aikana ja 3D-tulostettujen hiilielektrodien suunnittelusta.

Lopuksi kiitos kaikille niille ystäville ja perheenjäsenilleni, jotka ovat toimineen vuoroin terapeuttinani ja graduvalmentajinani. Huippua, että ympärilläni on ihmisiä, jotka jaksavat tsemppata loputtomalta tuntuvan projektin aikana kohti maalia.

Jyväskylässä 6. toukokuuta 2024

Iida Kortelahti

## Sisälllys

<b>Tiivistelmä</b>	.....	<b>iii</b>
<b>Esipuhe</b>	.....	<b>iv</b>
<b>Sisälllys</b>	.....	<b>v</b>
<b>Työssä käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat</b>	.....	<b>vii</b>
<b>1 Johdanto</b>	.....	<b>1</b>
<b>2 Hiilielektrodit ja niiden muokkaaminen</b>	.....	<b>3</b>
2.1 Radikaalireaktiot.....	.....	6
2.2 Sykliset reaktiot.....	.....	8
2.3 Amiini johdannaiset alukkeet.....	.....	10
2.4 Esteri- ja eetterijohdannaiset alukkeet.....	.....	11
<b>3 Hiilidioksidin pelkistyksessä käytettävät katalyytit</b> .....	.....	<b>17</b>
3.1 Co-porfyrini johdannaiset katalyytit.....	.....	21
3.2 Re- ja Ru-polypyridiini johdannaiset katalyytit.....	.....	24
3.2.1 Re-polypyridiini johdannaiset katalyytit.....	.....	25
3.2.2 Ru-polypyridiini johdannaiset katalyytit.....	.....	27
3.3 Elektrolyyttiliuoksen vaikutus CO <sub>2</sub> :n pelkistyksessä.....	.....	33
<b>4 Katalyytin kovalenttinen kiinnittäminen elektrodin pintaan</b> .....	.....	<b>35</b>
4.1 Diatsoniumsuolan avulla kiinnittäminen.....	.....	37
4.2 Muut menetelmät.....	.....	41
4.2.1 Sykloadditio.....	.....	41
4.2.2 Amiinien nukleofiilinen substituutio.....	.....	42
<b>5 Yhteenveto</b>	.....	<b>47</b>
<b>Kokeellinen osa</b>	.....	<b>49</b>
<b>6 Projektissa käytetyt laitteistot ja reagenssit</b> .....	.....	<b>50</b>
<b>7 Ligandien synteesit</b> .....	.....	<b>52</b>
7.1 4- NH <sub>2</sub> -bpy:n (3) synteesi.....	.....	52
7.2 4-NH <sub>2</sub> -Ph-bpy:n (10) synteesi.....	.....	56

<b>8 Ligandien kiinnittäminen <math>\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}</math>:iin</b> .....	<b>61</b>
8.1 $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ :n (11) synteesi .....	61
8.2 <i>fac</i> - $\text{Re}(4\text{-NH}_2\text{-bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ :n (12) synteesi .....	63
8.3 <i>fac</i> - $\text{Re}(4\text{-}(4\text{-NH}_2\text{-Ph})\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ :n (13) synteesi.....	65
<b>9 Hiilielektrodien 3D-tulostaminen</b> .....	<b>67</b>
<b>10 Yhteenveto</b> .....	<b>72</b>
<b>Kirjallisuus</b> .....	<b>73</b>
<b>Liitteet</b> .....	<b>78</b>

## Työssä käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat

Lyhenne	Englanniksi	Suomeksi
ACN	Acetonitrile	Asetonitriili
Ar-atm	Argon atmosphere	Argon atmosfääri
ATR	Attenuated total reflectance	Vaimennettu kokonaisheijastus
bpy	2,2'-Bipyridine	2,2'-Bipyridiini
CC	Carbon cloth	Hiilikangas
CNT	Carbon nanotube	Hiilinanoputki
CO <sub>2</sub> RR	CO <sub>2</sub> reduction reaction	CO <sub>2</sub> :n pelkistysreaktio
dEA	N,N-Diethylbenzylamine	N,N-Dietyylibentsyyliamiini
DF	Degree of functionalization	Funktionalisoitumisaste
DMF	N,N-dimethylformamide	N,N-dimetyyliformamidi
DMSO	Dimethyl sulfoxide	Dimetyylisulfoksidi
FE	Faradaic efficiency	Energiahyötysuhde
GC	Glassy carbon	Lasishiili
GCE	Glassy carbon electrode	Lasishiilielektrodi
GO	Graphene oxide	Grafeenioksidi
HER	Hydrogen evolution reaction	Vetyä vapauttava reaktio
IR	Infra-red spectroscopy	Infrapunaspektroskopia
mes	Mesitylene or 1,3,5-trimethylbenzene	Mesityleeni eli 1,3,5-trimetyylibentseeni

Lyhenne	Englanniksi	Suomeksi
MWCNT	Multi wall carbon nanotube	Moniseinäinen hiilinanoputki
NMR	Nuclear magnetic resonance spectroscopy	Ydinmagneettinen resonanssi-spektroskopia
SLS	Selective Laser Sintering	Selektiivinen lasersintraus
SWCNT	Single wall carbon nanotube	Yksiseinäinen hiilinanoputki
TAPP	Tetrakis( <i>o</i> -aminophenyl)-porphyrin	Tetrakis( <i>o</i> -aminofenyyl)porfyriini
TFE	2,2,2-trifluoroethanol	2,2,2-trifluorietanoli
TGA	Thermogravimetric analysis	Termogravimetrinen analyysi
THF	Tetrahydrofuran	Tetrahydrofuraani
TOF	Turnover frequencies	Reaktiotaajuus
TON	Turnover number	Vaihtokerroin
TPP	5,10,15,20-tetraphenylporphyrin	5,10,15,20-tetrafenyyliporfyriini



## 1 Johdanto

Hiilidioksidi on yksi merkittävimmistä kasvihuoneilmiötä vauhdittavista kaasuista. Suurimpia CO<sub>2</sub>:n päästölähteitä ovat energiantuotanto, teollisuus ja liikenne. Uusien päästöjen vähentämiselle on niin kansallisia kuin kansainvälisiä sopimuksia ja tavoitteita, joista Pariisin ilmastositomus<sup>1</sup> yksi on merkittävimmistä ja laajimmin käyttöön otetuista sopimuksista. Hiilidioksidin elinkaari on kuitenkin hyvin pitkä ja siksi jo olemassa oleva CO<sub>2</sub> säilyy pitkään kierrossa. Tämän vuoksi pelkkä uusien päästöjen vähentäminen ei yksin riitä, vaan tarvitaan ratkaisuja myös olemassa olevan CO<sub>2</sub>:n määrän vähentämiseen.<sup>2</sup>

CO<sub>2</sub>:n talteenottoon on olemassa erilaisia ratkaisuja. Menetelmät vaihtelevat hieman sen perusteella otetaanko CO<sub>2</sub> suoraan ilmakehästä talteen vai esimerkiksi pistelähteen, kuten tehtaan piipun, läheisyydestä. Menetelmiä yhdistää kuitenkin usein se, että hiilidioksidi imeytetään toiminnalliseen materiaaliin joko fysisorption tai kemisorption avulla. Käytetyimpiä menetelmiä ovat biomassaan tai erilaisiin mineraaleihin sitominen. Joidenkin menetelmien ongelma kuitenkin on, että talteenottomateriaalien valmistus ja materiaalien kierrättäminen kuluttaa enemmän energiaa ja luonnonvaroja sekä lisää CO<sub>2</sub>-päästöjä niiden vähentämisen sijaan. Lisäksi talteenotto on yleensä suhteellisen tehotonta verrattuna CO<sub>2</sub>:n kokonaismäärään ja pelkkä säilöminen ei ole myöskään järkevää. CO<sub>2</sub>:n säilömistä parempi ratkaisu olisi käyttää talteenottomateriaalia CO<sub>2</sub>:n konsentroitautuotteenä, josta voitaisiin siirtyä sen jatkojalostukseen arvokkaammiksi tuotteiksi.<sup>2,3</sup>

Yksi vaihtoehto hiilidioksidin jatkojalostukseen on sen pelkistäminen elektrolyytisesti. Usein pelkistetyksen tuotteina ovat erilaiset yksihiiliset molekyylit, kuten CO, HCOOH, CH<sub>3</sub>OH ja CH<sub>4</sub>.<sup>4</sup> Näistä erityisesti CO on haluttu pelkistystuote, sillä se muodostuu melko selektiivisesti hyvällä energiatehokkuudella. Lisäksi se on teollisuudessa runsaasti käytetyn synteetikaasun toinen komponentti ja sellaisenaan CO:a voidaan käyttää esimerkiksi hiilivetyjen valmistukseen. Kaupallisesta näkökulmasta myös metaani, metanoli, etanoli ja eteeni ovat lupaavia tuotteita.<sup>5</sup> Vaikka yksihiiliset yhdisteet muodostuvat helpommin, viime aikoina on saavutettu merkittäviä edistysaskelia myös useamman hiilen sisältävien tuotteiden kuten etanolin, eteeni ja propanolin suhteen.<sup>6</sup> Prosessin selektiivisyys monille näistä on kuitenkin melko heikkoa ja tuotteiden eristäminen reaktioastiasta asettaa haasteita. Siksi tutkimus keskittyy monilta osin toistaiseksi pelkistykseen, jossa tuotteena muodostuu CO:a.

Hiilidioksidin sähkökemiallisen pelkistysreaktion (CO<sub>2</sub>RR) selektiivisyyttä ja tehokkuutta parannetaan katalyyttien avulla. Lupaavimmat katalyytit CO<sub>2</sub>RR:lle ovat jaksollisen järjestelmän ryhmien 6-11 siirtymämetallikomplekseja, jolla on suurehkoja aromaattisia ligandeja. Erityisesti 4d- ja 5d- siirtymämetallikeskeisillä katalyyteillä on onnistuttu pelkistämään tehokkaasti CO<sub>2</sub>:a. Suurten ligandien tehtävänä on paitsi edesauttaa elektronien ja protonien siirtoa, myös steeristen esteiden avulla vaikuttaa tuotteiden selektiivisyyteen. Katalyyttisen CO<sub>2</sub>RR:n tehokkuutta voidaan parantaa myös kiinnittämällä katalyytti hiilielektrodin pintaan kovalenttisesti.<sup>4,7</sup>

Yksi tärkeimmistä hiilidioksidin pelkistuksen tavoitteista on polttoaineiden ja kemikaalien tuottaminen kestävästi samalla vähentäen epätoivottua kasvihuonekaasua. Katalyyttien kehitystyö on jo hyvin pitkällä laboratoriomittakaavassa ja tulokset ovat lupaavia. Pelkistysreaktio vaatii kuitenkin vielä optimointia ennen kuin se voidaan ottaa käyttöön teollisessa mittakaavassa. Haasteena on vielä muun muassa pelkistustuotteiden selektiivisyys, pelkistykseen tarvittava suhteellisen korkea yli potentiaali, reagoimattoman CO<sub>2</sub>:n kierrätys prosessissa ja pelkistyksen heikko energiatehokkuus.<sup>8</sup> Teolliseen mittakaavaan siirtymistä helpottaa se, että H<sub>2</sub>:n ja O<sub>2</sub>:n tuottaminen elektrolyytillisesti vesiliuoksesta on jo kaupallisella tasolla. CO<sub>2</sub>:n pelkistäminen on samankaltainen prosessi ja siksi aiemmin saatua ymmärrystä voidaan hyödyntää esimerkiksi laitesuunnittelussa. Jotta CO<sub>2</sub>-päästöjä ei lisätä ennestään, monet tutkimusryhmät ovat yhtä mieltä siitä, että CO<sub>2</sub>RR:ssa käytetyn sähkön tulee olla tuotettu hiilineutraalisti kuten ydinvoimalla tai uusiutuvien luonnonvarojen avulla.<sup>6</sup>

Tutkielman kirjallisessa osassa käydään läpi kobolttiporfyyriini- sekä renium- ja rutenium-polyipyridiinipohjaisten katalyyttien etuja ja heikkouksia hiilidioksidin sähkökemiallisessa pelkistyksessä. Nämä valittiin tarkasteltaviksi yhdisteiksi niiden lupaavien katalyyttisten ominaisuuksiensa vuoksi. Kirjallisuuskatsauksessa sivutaan myös joitakin muita yksittäisiä siirtymämetallikomplekseja, joilla on saatu hyviä tuloksia ja vertaillaan niitä edellä mainittuihin katalyytteihin. Tutkielmassa keskitytään erityisesti viimeaikaisiin edistysaskeliin CO<sub>2</sub>:n pelkistämässä. Tämän lisäksi tutkielmassa käydään läpi, miten katalyyttejä voidaan kiinnittää hiilipinnoille kovalenttisesti. Kiinnittäminen vaatii hiilipinnan muokkaamista, jonka vuoksi myös sen osalta käydään läpi joitakin yleisesti käytössä olevia tekniikoita.

Tutkielman kokeellisessa osassa syntetisoitiin kaksi erilaista reniumbipydiinikatalyyttiä. Katalyytit erosivat toisistaan ligandin sivuryhmän suhteen. Tämän lisäksi kokeellisessa osassa valmistettiin 3D-tulostamalla hiilielektrodeja tavoitteena optimoida sopivat tulostusparametrit kappaleelle. Katalyyttien kiinnittämistä elektrodin pinnalle ei ehditty tutkielman aikana kokeilemaan.

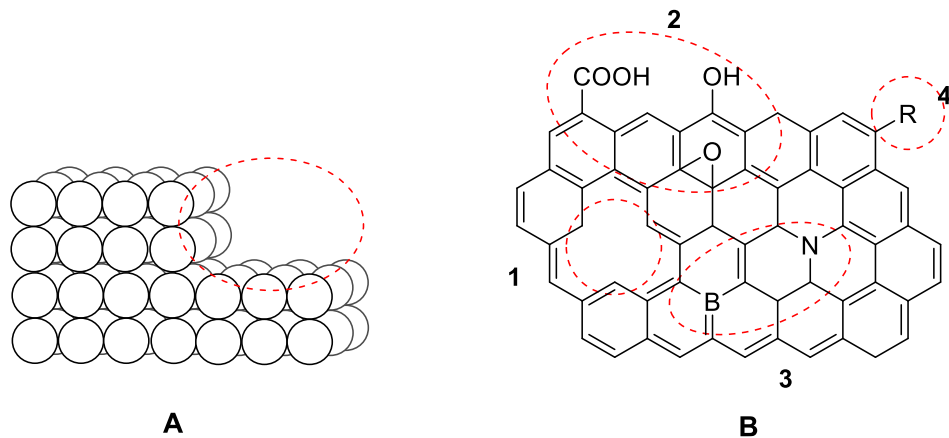
## 2 Hiilielektrodit ja niiden muokkaaminen

Tässä luvussa tarkastellaan hiilielektrodien ominaisuuksia ja etuja sähkökemian näkökulmasta. Erilaisia hiilielektrodeja on lukuisia ja siksi tarkastelu rajattiin vain muutamaa käytetyimpiin. Luvussa käydään läpi myös vaihtoehtoja hiilimateriaalien muokkaamiseen ja sen vaikutusta hiilielektrodin ominaisuuksiin kuten sähkönjohtavuuteen.

Erilaisia hiilipohjaisia materiaaleja, kuten grafiittia, lasihiiltä (GC), hyvin järjestynyttä pyrolyyttistä grafiittia (HOPG), grafeenia sekä yksi- ja moniseinäisiä hiilinanoputkia (CNT) käytetään laajalti elektrodimateriaaleina hyvän sähköjohtavuutensa vuoksi. Näiden materiaalien sähkönjohtavuudet perustuvat hiilirakenteiden säännölliseen ja katkeamattomaan  $sp^2$ -hybridisoituneista hiilistä koostuvaan kolmiulotteiseen verkkomaiseen rakenteeseen. Sähkönjohtavuus vaihtelee elektrodimateriaalin eri kohdissa ja esimerkiksi pinnalla sähkönjohtavuus on usein heikompaa kuin materiaalin sisällä. Suurempaa vaihtelu on kuitenkin erilaisten hiilielektrodimateriaalien välillä.<sup>9</sup>

Sähkönjohtavuuden lisäksi hiilielektrodeilla on myös muita hyviä ominaisuuksia. Hiilielektrodien etuja esimerkiksi metallielektrodeihin nähden ovat muun muassa materiaalin edullisuus, stabiilisuus sekä laaja ja suhteellisen helppo muokattavuus elektrodin rakenteelle. Lisäksi hiilen kyky muodostaa vahvoja kovalenttisia sidoksia monenlaisten molekyylien kanssa tekee hiilielektrodien pinnan muokkaamismahdollisuuksista ja sovelluskohteista entistä monipuolisempia. Hiilimateriaalit ovat myös huokoisia, jonka ansiosta hiilielektrodeilla on suuri pinta-ala tilavuuteensa nähden. Vaikka korkea reaktiopinta-ala on suotuisa ominaisuus elektrodeille, huokoisuus aiheuttaa toisinaan myös haasteita ei toivottujen molekyylien adsorboituessa pinnalle melko helposti esimerkiksi elektrolyyttiliuoksesta. Adsorboituminen on vähäisintä HOPG-elektrodeihin johtuen niiden symmetrisestä ja tiheästä rakenteesta, mutta kuitenkin mahdollista esimerkiksi pinnalla oleviin porraskaikkoihin (Kuva 1 A). Pinta- ja porraskaikat ovat myös muissa hiilielektrodeissa reaktiivisimpia kohtia, sillä näissä kohdissa hiilen hybridisaatio muuttuu yleensä  $sp^2$ :sta  $sp^3$ :een.<sup>9-11</sup>

Pinta- ja porraskaikojen lisäksi muita tyypillisiä hybridisaation muutokseen johtavia elektrodin virhekohtia ovat esimerkiksi puuttuvista hiiliatomeista syntyneet aukot (Kuva 1 B1) ja pinnan hapettuessa muodostuneet OH<sup>-</sup>, COOH<sup>-</sup>, COO<sup>-</sup> ja epoksiyhmät (Kuva 1 B2). Elektrodin pinta hapettuu hyvin herkästi veden ja hapen vaikutuksesta lähes kaikilla hiilimateriaaleilla, mutta kuvassa 1 on esitetty selkeyden vuoksi vain yksikerroksisen hiilipinnan kuten grafeenin hapettuminen. Pinnan oksidit vuorovaikuttavat heikoilla vuorovaikutuksilla hyvin monenlaisien molekyylien ja yhdisteiden kanssa ja siten epäpuhtaudet adsorboituvat pinnalle jopa porraskaikojen tehokkaammin.<sup>9,12</sup>



**Kuva 1.** Hiilielektrodien tyypillisimpiä virheitä ovat porraskaikat (A), puuttuvista atomeista aiheutuvat aukot (B1), pintaoksidit (B2) ja materiaalin tarkoitukselliset seostukset (B3).

Rakenteessa olevilla virheillä on merkitystä elektrodin ominaisuuksiin, kuten sähkönjohtavuuteen. Tämän vuoksi hiilimateriaalien verkkorakenteeseen voidaan tehdä myös tahallisia virheitä seostamalla rakenteeseen heteroatomeja kuten esimerkiksi typpeä tai booria (kuva 1 B3). Seostamalla voidaan esimerkiksi saada aikaan reaktiivisia kohtia, joiden avulla hiilipinnalle on helpompi kiinnittää kovalenttisesti uusia ryhmiä tai vaikuttaa materiaalin kykyyn luovuttaa ja vastaanottaa elektroneja. Myös suoraan hiilipintaan kovalenttisesti kiinnitettävien ryhmien (kuva 1 B4) avulla voidaan säädellä reaktiivisuutta ja muita materiaalin ominaisuuksia.<sup>9</sup>

Tehokas elektroninsiirto systeemin ja elektrodin välillä on hyvin tärkeää. Jotta elektroninsiirto on mahdollista, tulee elektrodimateriaalilla olla systeemin kanssa energialtaan samansuuruinen elektronitila. Mitä enemmän materiaalilla on energiatiloja, sitä todennäköisempää sopivan energiatilan löytyminen on. Näitä tiloja kuvataan elektronien tilatiheyden (DOS) avulla. Metalleilla energiatilat muodostavat jatkuvan vyöhykkeen, jonka vuoksi niiden DOS-arvo on korkea. Sen sijaan hiilielektrodien DOS-arvot vaihtelevat hyvin paljon eri materiaalien välillä. Mitä symmetrisempi materiaalin rakenne on, sitä harvemmassa energialtaan erilaiset tilat ovat ja sitä pienempi DOS-arvo on. Esimerkiksi rakenteeltaan symmetrinen HOPG muistuttaa puolijohteita, joissa energiatilojen välillä on aukkoja, kun taas epäsymmetrisellä grafiitilla on metallien

kaltainen lähes jatkuva energiatilavyöhyke. Hiilimateriaalin DOS-arvoa voidaan kasvattaa myös esimerkiksi seostamalla booria vähintään 1:2000 suhteessa hiilimateriaaliin.<sup>13b</sup> Samaan tapaan kuin grafiitin tapauksessa, booriseostetusta materiaalista tulee hieman metallien kaltaista. Parannuksista huolimatta hiilielektrodien DOS-arvot ovat paljon pienempiä kuin metallielektrodien.<sup>9,10</sup>

Vaikka hiilimateriaaleilla on itsessä jo melko hyviä ominaisuuksia, voidaan materiaaleja parantaa vielä entisestään muokkaamalla hiilipintaa. Pinnan muokkaamisella halutaan esimerkiksi parantaa materiaalin liukoisuutta, pinta-alaa, johtokykyä tai reaktiivisuutta. Tässä työssä keskitytään erityisesti hiilielektrodien muokkaamiseen siten, että pinnalle voidaan kiinnittää kovalenttisesti CO<sub>2</sub>RR:ssa käytettäviä katalyyttejä. Tämän tyyppisten katalyyttien kovalenttinen kiinnittäminen suoraan hiilipinnalle voi olla haastavaa, jonka vuoksi pinnalle täytyy ensin saada reaktiivisia alukkeita, joihin katalyytit voidaan kiinnittää.

Hiilimateriaalien säännöllinen ja katkeamaton rakenne on usein melko reagoimaton ja siksi uusien funktionaalisten ryhmien kiinnittyminen tapahtuu helpoiten materiaalin reunoille ja virhekohtiin. Yksi käytetyimmistä lähtömateriaaleista kovalenttiselle kiinnittämiselle on grafeenioksidiksi (GO), sillä sen pinnalla olevat kuvassa 1B esitetyt happipitoiset OH<sup>-</sup>, COOH, COO<sup>-</sup> ja epoksiryhmät ovat hyviä alukkeita jatkoreaktioille.<sup>14</sup> Hiilimateriaaleja voidaan kuitenkin muokata myös sp<sup>2</sup>-hybridisoituneiden hiilten kohdalta, mutta usein tämä vaatii voimakkaita reagensseja tai olosuhteita. Yksi käytetyimmistä kovalenttiseen sitoutumiseen johtavista menetelmistä on uusien alukkeiden lisäys hiilipinnalle radikaalireaktioilla. Alukkeisiin halutaan tyyppillisesti reaktiivisia ryhmiä pinnasta ulospäin, joihin varsinaiset katalyytit voidaan kiinnittää mahdollisimman helposti. Toisena hyvin käytettynä menetelmänä on pinnan hapettaminen ja haluttujen ryhmien suora kiinnitys hiilipintaan. Happipitoisiin pintaryhmiin kiinnittämisestä tämä eroaa sillä tavalla, ettei pinnan ja uuden kiinnitettävän ryhmän välille jää happisiltaa.<sup>9</sup>

Uusista funktionaalista ryhmistä ja pinnan muokkaamismenetelmästä riippuen, sähkönjohtavuus saattaa heikentyä merkittävästi ja siten asettaa haasteita elektrodien käytännön sovelluksissa. Toinen haaste on pinnan muokkaamisen säädeltävyyden hankaluus. Esimerkiksi pinnan funktionalisointimäärä (DF) ja -paikat vaihtelevat usein suuresti eri osissa materiaalin pinta- ja lisäksi sivureaktiot saattavat johtaa osittaiseen pinnoittumiseen väärällä funktionaalisella ryhmällä. Haasteina voivat olla myös kiinnitettävän ryhmän polymerisoituminen tai kasaantuminen pinnalle pienelle alueelle. Tutkimus painottuu usein yksikerroksisiin materiaaleihin, kuten CNT ja grafeeniin niiden helpomman muokattavuuden ja paremman sähkönjohtavuutensa vuoksi.<sup>15,16</sup>

Khan ja Nishina<sup>15</sup> sekä Navalón *et al.*<sup>12</sup> ovat vertailleet erilaisten hiilipohjaisten materiaalien muokkaamista useilla menetelmillä. Molemmista katsauksista on keskitytty erityisesti elektrodeina käytettäviin materiaaleihin. Lupaavimpia menetelmiä ovat olleet diatsoniumsuolojen avulla tehdyt muokkaukset, joissa uusi aluke on kiinnittynyt hiilipintaan radikaalireaktion avulla, sekä amiinijohdannain avulla tehdyt alukkeet joko nukleofiilisella tai 1,3-dipolaarisella sykloaddiolla. Ensimmäisellä menetelmällä on muodostunut uusi C-C-sidos ja jälkimmäisellä C-N-sidos, joista molemmat ovat muodostaneet voimakkaan kemiallisen sidoksen katalyytin ja pinnan välille.<sup>11</sup> Khan ja Nishina<sup>15</sup> sekä Navalón *et al.*<sup>12</sup> tutkimuksissaan saatujen hyvien tuloksien perusteella nämä kolme menetelmää otettiin tämän tutkielman kirjallisessa osassa tarkempaan tarkasteluun. Lisäksi tässä tutkielmassa käydään läpi joitakin muita syklisiä ja radikaalireaktioita.

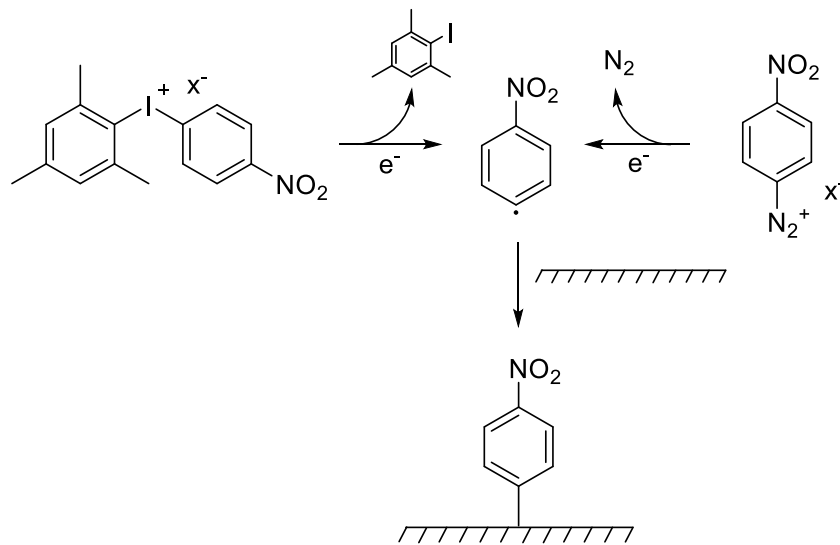
## 2.1 Radikaalireaktiot

Yksi tutkituimmista ja viimeaikoina käytetyimmistä hiilipinnan muokkausmenetelmistä on alukkeiden kovalenttinen kiinnittäminen diatsoniumsuolojen avulla.<sup>15,16</sup> Hiilipintaan lisättävät alukkeet voivat vaihdella pienistä alkyyneistä suuriin aryyllisiin ryhmiin, minkä vuoksi menetelmää voidaan soveltaa hyvin laajasti erityyppisiin pinnan muokkauksiin. Diatsoniumsuolat ovat hyvin reaktiivisia ja kykenevät reagoimaan hiilipinnan kanssa radikaalisella additiolla. Reaktiivisuudella on kuitenkin myös kääntöpuoli, sillä diatsoniumsuolat ovat melko epästabiileja ja lisäksi ne johtavat usein hallitsemattomiin sivureaktioihin ja useisiin sivutuotteisiin. Diatsoniumsuoloille on esimerkiksi tyypillistä muodostaa polymeerisiä rakenteita. Greenwood *et al.*<sup>17</sup> tutkimuksessa käytetyn aryyllisen diatsoniumuolan on havaittu kiinnittyvän toisiinsa herkästi  $N_2^+$ -ryhmään nähden *orto*-asemasta ja muodostavan hiilipinnalle useasta kerroksesta koostuvan aryyllisen kalvon. Polymerisoitumisen todennäköisyyttä on voitu kuitenkin vähentää riittävän suurilla sterisillä esteillä tai radikaali-inhibiittorien avulla. Polymeerikalvot saattavat vaikuttaa hiilipinnan reaktiivisuuteen tai muuttaa pinnan ominaisuuksia, kuten sähkönjohtavuutta. Siksi on tärkeää, ettei niitä pääse muodostumaan.<sup>14,18</sup>

Aryyllisten alukkeiden kiinnittäminen erilaisille hiilipinnoille on mahdollista myös käyttämällä diaryyliodoniumsuoloja. Samaan tapaan kuin diatsoniumsuolojen kanssa, myös jodoniumsuolat reagoivat radikaalivälivaiheen kautta.<sup>19</sup> Jodoniumsuolat ovat kuitenkin diatsoniumsuoloihin verrattuna paljon stabiilimpia eivätkä muodosta polymeerejä yhtä helposti. Esimerkiksi He ja Swager<sup>18</sup> ovat havainneet tutkimuksessaan, että pyridyyljodoniumsuolat voidaan eristää kiinteinä ja jotkin niistä säilyivät jopa kuukausia huoneenlämmössä. Sen sijaan vastaavien saman

radikaalin tuottavien pyridyylidiatsoniumsuolojen haasteena on ollut niiden epästabiilisuus, jonka vuoksi koko syntetisointi on pitänyt tehdä yhdellä kerralla alusta loppuun.

Toinen esimerkki diatsoniumsuolojen reaktiivisuudesta havaittiin Steeno *et al.*<sup>19</sup> tutkimuksessa, jossa on vertailtu nitrobenseeniradikaalin tuottavia diatsonium- ja jodoniumsuoloja toisiinsa. Tutkimuksessa on havaittu, että diatsoniumkationit ovat muodostaneet radikaalin nopeammin kuin vastaavat jodoniumkationit, mutta jodoniumlähtöiset radikaalit ovat kiinnittyneet hiilipinnalla käytetyn HOPG:n pinnalle tehokkaammin. Yksi syy erolle on arveltu olevan diatsoniumkationien spontaani hajoaminen jo liuoksessa, jolloin radikaalit ovat muodostuneet liian kaukana hiilipinnasta ja ovat reagoineet toistensa kanssa muodostaen polymeerejä. Jodoniumsuolat ovat hajonneet vasta hiilipinnalla, jonka vuoksi yksittäisten ryhmien kiinnittyminen pinnalle on ollut diatsoniumlähtöisiä radikaaleja todennäköisempää. Kuvassa 2 on esitetty yksinkertaistettuna nitrobenseeniradikaalin muodostuminen jodoniumkationista sekä diatsoniumkationista.

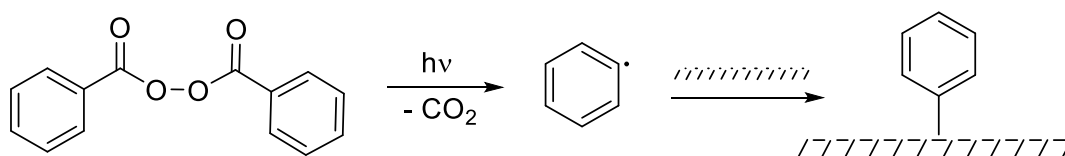


**Kuva 2.** Alukkeiden muokkaaminen hiilipintaan käyttäen aryylijodonium- ja aryyliatsoniumsuoloja. Kuva muokattu viitteestä<sup>19</sup>.

Stabiilisuuden lisäksi jodoniumsuoloilla on myös muita etuja diatsoniumkationeihin nähden. Epäsymmetriset jodoniumkationit voivat muodostaa kahdenlaisia radikaaleja riippuen siitä, kummalta puolelta jodia molekyyli lohkeaa. Tästä on etua siksi, että yhdellä lähtöaineella voidaan kiinnittää kahden tyyppisiä ryhmiä hiilipinnalle kovalenttisesti samaan aikaan. Kahden erilaisen ryhmän kiinnittyminen pinnalle voidaan kuitenkin estää. Esimerkiksi Steeno *et al.*<sup>19</sup> ovat havainneet, että kuvan 2 vasemmanpuoleisessa reaktiossa on ollut mahdollista muodostua myös mesityleeniradikaali (1,3,5-trimetyylibentseeni). Steeristen esteiden vuoksi se ei kuitenkaan ole kiinnittynyt kovin helposti hiilipinnalle ja siten nitrobenseeniradikaalin kiinnittymistä on voitu tutkia ilman häiriötekijöitä. Tutkimuksessa on havaittu, että jodoniumsuolojen

funktionalisointisaste-aste on vaihdellut hieman sivuryhmistä ja hiilipinnasta riippuen, mutta tyypillisesti se on ollut yhdestä kolmeen pinnalla olevaa sataa hiiltä kohden. Funktionalisointisaste on laskettu termogravimetrinen analyysin (TGA) avulla saaduista tuloksista.<sup>18</sup>

Muita edellä esitettyjä vähemmän käytetty radikaalivälivaiheen sisältävä menetelmä on esimerkiksi Ph-ryhmän pinnalle tuottava bentsoyyliperoksidin hajoaminen. Park ja Yan<sup>20</sup> ovat raportoineet menetelmästä, jossa käsittelemällä laserilla bentsoyyliperoksidia on muodostunut Ph-radikaali kuvan 3 mukaisesti. Menetelmän on havaittu toimivan huomattavasti paremmin yksikerroksisille kuin kaksi tai useampi kerroksisille hiilipinnoille. Haasteena kuitenkin on ollut yksikerroksistenkin pintojen tapauksessa heikentynyt sähkönjohtokyky laser-käsittelyn aiheuttaessa reikiä hiilimateriaalin pinnalle. Vaihtoehtoisesti hiilipintaa on säteilytetty styreenissä ulträänä avulla, mutta menetelmän tehokkuus ei ole ollut aivan yhtä hyvä kuin edellisessä esimerkissä. Menetelmän etuna kuitenkin on hiilimateriaalin kasvava liukoisuus orgaanisiin liuotimiin, mikä monipuolistaa jatkoreaktioiden sovellusmahdollisuuksia. Toisaalta molemmissa menetelmissä Ph-ryhmät tekevät hiilipinnasta hyvin inertin, jonka vuoksi tässä tutkielmassa pääpainona olevien CO<sub>2</sub>RR:ssä käytettyjen katalyyttien kiinnittäminen ei luultavasti onnistu alukkeisiin kovin helposti kummallakaan menetelmällä.<sup>20</sup>



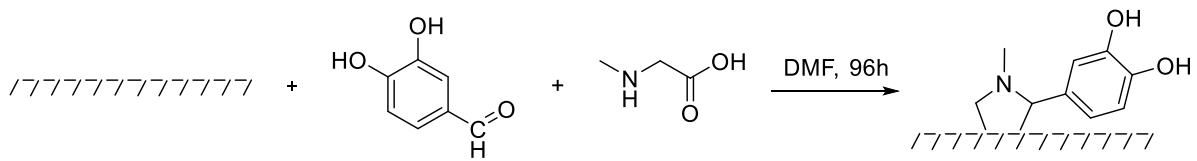
**Kuva 3.** Bentsoyyliperoksidista saadaan laserin avulla muodostettua Ph-radikaali, joka reagoi hiilipinnan kanssa voimakkaasti. Kuva muokattu viitteestä<sup>20</sup>.

## 2.2 Sykliset reaktiot

Monien syklisten reaktioiden avulla kovalenttisesti kiinnitettävien alukkeiden etuna on, ettei hiilipinnan sp<sup>2</sup>-hybridisoitunut verkkorakenne katkea ja siten materiaali säilyttää todennäköisemmin sähkönjohtavuutensa. Khan ja Nihina<sup>15</sup> ovat vertailleet erilaisia menetelmiä hiilipinnan muokkaamiseen. Syklisistä reaktioista kaksi pinnanpeittävyydeltään tehokkainta ovat olleet atsoetiiniylidin 1,3-dipolaarinen sykloaddio ja bentseenijohdannaisten molekyylien eliminaatioadditio. Erityisesti atsoetiiniylidin 1,3-dipolaarisella sykloaddiolla on saatu lupaavia tuloksia grafeeni- ja CNT-pintojen muokkauksesta. Esimerkiksi Georgakilas *et al.*<sup>21</sup> tutkimuksessa menetelmällä on funktionalisoitu onnistuneesti siten, että pinnalla on uusi ryhmä noin neljäkymmentä hiiltä kohden. Pinnalla olevan kovalenttisesti kiinnittyneen yhdisteen määrä on arvioitu aiempien esimerkkien tavoin TGA:n perusteella. Reaktio on esitetty yksinkertaistettuna



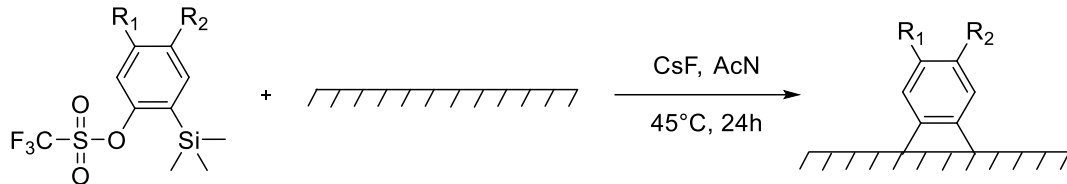
kuvassa 4. Vaikka 1,3-dipolaarinen sykloaddio on funktionalisointimenetelmänä tehokas, on se vähemmän käytetty vaativien reaktio-olosuhteiden ja monivaiheisen synteesin vuoksi.



**Kuva 4.** Atsometriiniylidin kiinnittyminen 1,3-dipolaarisen sykloaddiolla grafeenin pinnalle.

Kuva muokattu viitteestä<sup>21</sup>.

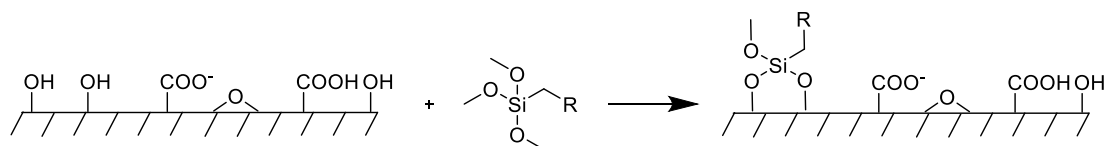
Toinen esimerkki syklisistä reaktioista on aromaattisten yhdisteiden sykloaddio. Zhong *et al.*<sup>22</sup> ovat pinnoittaneet grafeenipinnan 2-trimetyylisilyylifenyylitrifluorimetaanisulfonaatti-johdannaisilla melko miedoissa reaktio-olosuhteissa. Tutkimuksessa on havaittu korkea funktionalisointimäärä ja pinnan terminen stabiilisuus verrokkimateriaaleihin nähden on ollut hyvä. Pinnalla olevan yhdisteen määrä on ollut keskimäärin yksi uusi ryhmä seitsemäätoista hiiliatomia kohden. Uudet ryhmät eivät kuitenkaan olleet jakautuneet tasaisesti pinnalle, vaan ovat kasaantuneet paikoitellen monikerroksisiksi kalvorakenteiksi. Pintaan kiinnitettyjen molekyylien rakenne yleisessä muodossa on esitetty kuvassa 5.



**Kuva 5.** Aromaattisen ryhmien sykloaddio hiilipinnalle. Kuvassa R= H, F tai Me.

Myös Navalón *et al.*<sup>12</sup> ovat raportoineet hiilipinnalle syklisen alukkeen muodostavasta muokausmenetelmästä. Trialkoksisiloksaanin kiinnittyminen hiilipintaan ei ole vaatinut erityisen rajuja olosuhteita, mikä on tehnyt siitä edellä esitettyihin menetelmiin verrattuna käyttökelpoisemmän. Lisäksi reaktiolla on ollut tyypillisesti hyvä saanto ja hiilipinnan ja uuden alukkeen välinen kovalenttinen sidos on vahva. Haasteena kuitenkin on ollut, että reaktio on vaatinut hapetetun hiilipinnan, jossa kaksi OH-ryhmää on lähekkäin toisiaan. Sattumanvaraisesti hapetuneessa hiilipinnassa tällaisia kohtia on usein epäsäännöllisesti. Funktionalisointimenetelmä on toiminut parhaiten yksikerroksisille hapetetuille hiilipinnoille, mutta reaktiota on voitu tehostaa ultraäänen avulla, jolloin myös useampikerroksisia hiilimateriaaleja on saatu reagoimaan. Trialkoksisiloksaanin kiinnittyminen hiilipintaan on esitetty kuvassa 6. Kuvassa oleva sivuketju R on tyypillisesti amiini tai alkyylihalidi, sillä ne mahdollistavat monipuoliset jatko-reaktiot hyvän reaktiivisuutensa vuoksi. Lisäksi näillä alukkeilla on IR-spektrissä helposti

tunnistettavat intensiteetiltään voimakkaat piikit, mikä helpottaa hiilipintaan kiinnittymisen seuraamista.

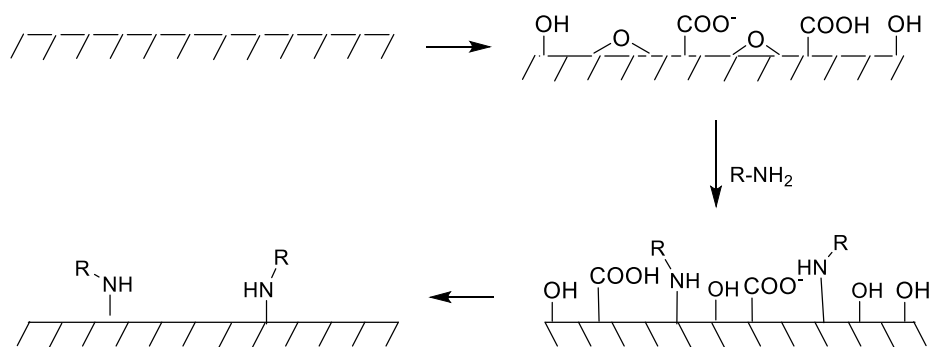


**Kuva 6.** Trialkoksisiloksaanijohdannaisten alukkeiden kiinnittäminen hapetettuun hiilipintaan.

### 2.3 Amiinjohdannaiset alukkeet

Erilaiset typpiyhdisteet ovat hyviä nukleofiilejä typen vapaan elektroniparin vuoksi. Hiilimateriaaleista eräs käytetyimmistä on yksikerroksinen GO mutta myös hapetetulla grafiitilla on saatu hyviä tuloksia. Hapetetun hiilipinnan tärkeimmät reaktiiviset kohdat ovat reuna- ja porraspaikoilla olevat epoksiryhmät, joiden kanssa amiinit reagoivat muodostaen pinnalle -OH ja -NHR-ryhmät vierekkäisiin hiiliin. Epoksirenkaat ovat melko epästabiileja ja rakenne aukeaa helposti itsestään. Uusien ryhmien kiinnittäminen avautuneisiin epoksirenkaisiin vaatii kuitenkin moniin muihin tässä tutkielmassa esiteltyihin menetelmiin verrattuna selkeästi miedommat reaktio-olosuhteet. Esimerkiksi pienehköillä aminoryhmillä reaktio tapahtuu jo huoneen lämmössä ja vesiliuoksessa ilman erillisiä aktivoivia reagensseja. Toisaalta epoksirenkaiden epästabiilisuus aiheuttaa myös haasteita reaktioiden säädeltävyydelle renkaiden auetessa liian varhaisessa reaktiovaiheessa. Lisäksi hiilipinnan hapettaminen siten, että epoksiryhmät ovat uuden kiinnitettävän ryhmän tai alukkeen kannalta sopivalla etäisyydellä toisistaan, on vaikeaa. Amidoimisen myötä muodostuneet alukkeet ovat kuitenkin stabiilimpia itsessään kuin luvussa 2.1 kuvatun diatsoniumsuolan pelkistyksessä muodostuneet. Lisäksi amidoiminen ei riko pinnan  $sp^2$ -hybridisaatiota ja siten heikennä materiaalin sähkönjohtokykyä. Näiden syiden vuoksi amidoimista suositaan jonkin verran hiilipintojen muokkausmenetelmänä.<sup>15,16</sup>

Kuvassa 7 on esitetty reaktio yksinkertaistetussa muodossa. Reaktiosta puuttuu hapetuksen jälkeinen karboksyyliyhdyntien klooraus esimerkiksi  $SOCl_2$ :lla tai  $(COCl)_2$ :lla. Lisäksi reaktio on esitetty primääriselle amiinille, mutta funktionalisointi onnistuu myös esimerkiksi alifaattisten ja aromaattisten amiinien, aminohappojen ja amiinipohjaisten ioninesteiden avulla. Amidoimisen monipuolisuus menetelmänä yhdessä tehokkaan lopputuloksen kanssa on syy, joka vuoksi sitä pidetään lupaavana menetelmänä hiilipintojen muokkaamiseen myös laajassa mittakaavassa. Reaktion päätteeksi hiilipinta pelkistetään usein takaisin, jolloin reagoimattomat osat eivät aiheuta sivureaktioita tai vaikeuta varsinaisten aktiivisten ryhmien liittämistä aminoalukkeisiin.<sup>16</sup>



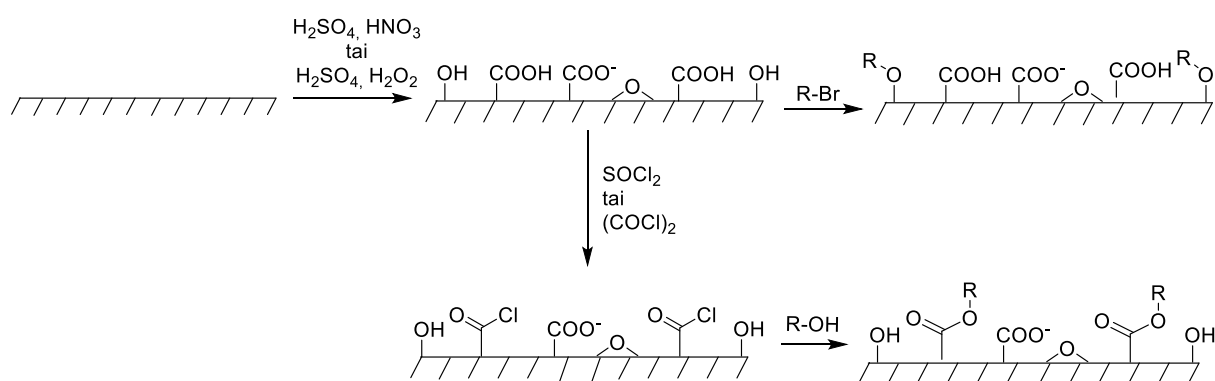
**Kuva 7.** Amiinien nukleofiilinen substituutio hiilipinnalle. Kuva mukailen viitettä<sup>16</sup>.

Liitettävän aminoryhmän koko, kuten  $C_nH_{2n+1}NH_2$ -ketjun pituus ja suuntautuminen, sekä mahdolliset sivuryhmät vaikuttavat siihen, kuinka lähekkäin lopulliset funktionaaliset ryhmät ovat pinnalla. Pinnalla olevien alukkeiden säätely steeristen esteiden ja alukkeiden keskinäisten heikkojen vuorovaikutusten avulla helpottaa jatkoreaktiota, sillä NHR-ryhmään kiinnitettävät aktiiviset ryhmät saadaan niiden avulla sopivalle etäisyydelle toisistaan. Liitettävien ryhmien ei kuitenkaan tarvitse olla pelkkiä yksinkertaisia lyhyitä alukkeita, vaan pintaan voidaan kiinnittää suoraan myös haluttu lopullinen ryhmä. Jopa suuria biomolekyyliä<sup>15</sup> ja aminofunktionalisoituja porfyriinijohdannaisia<sup>14</sup> on onnistuneesti kiinnitetty suoraan hapetettuun hiilipintaan.

## 2.4 Esteri- ja eetterijohdannaiset alukkeet

Samaan tapaan kuin edellisessä aluvuossa tarkasteltiin hiilipinnan amidifunktionalisointia, myös esterien ja eetterien tapauksessa hiilipinta täytyy hapettaa ensiksi. Yksikerroksiset hiilimateriaalit kuten SWCNT ja grafeeni hapettuvat helpommin kuin monikerroksiset. Tästä huolimatta myös niiden tapauksessa hiilipinnan hapettaminen vaatii tyypillisesti voimakkaita reagensseja, kuten väkeviä happoja, ja voimakkaita reaktio-olosuhteita, mikä asettaa haasteita hiilimateriaalien kestävyydelle. Hapettamisen apuna voidaan käyttää myös ultraäänikäsittelyä, mutta yksinään menetelmä ei ole aivan yhtä tehokas väkeviin happoihin verrattuna. Hapetettaessa hiilipinnalle syntyneiden reikien kohdalla ja niiden läheisyydessä materiaalin sähkönjohtavuus usein heikkenee merkittävästi, kuten luvun 2 alussa on tarkemmin esitetty. Lisäksi hiilipinnalla olevat eetteri- ja esterijohdannaiset alukkeet katkaisevat  $sp^2$ -hybridisoituneista hiilistä muodostuneen verkkorakenteen, mikä heikentää entisestään materiaalin sähkönjohtokykyä. Toisaalta sopivien alukkeiden avulla pinnan sähkönjohtokykyä on myös mahdollista kasvattaa merkittävästi.<sup>15,16</sup>

Kun hiilimateriaali tai pinta on hapetettu, kuvassa 8 esitettyjen jatkoreaktioiden avulla pinnalle saadaan kiinnitettyä erilaisia reaktiivisia alukkeita. Alkyylibromidit reagoivat melko helposti hapetetulla hiilipinnalla olevien OH-ryhmien kanssa muodostaen pinnalle alukkeiksi eettereitä. Sen sijaan esterien muodostuminen on mahdollista vain pinnan porras- ja reunapaikoille edellisessä alaluvussa 2.3 kuvattujen amiinialukkeiden tavoin. Lisäksi esterijohdannaisten kiinnittäminen vaatii hapetetun pinnan kloorauksen ennen kuin siihen voidaan kiinnittää esterialukkeita. Rajuista reaktio-olosuhteista huolimatta lopputuloksena syntyneet alukkeet ovat stabiilimpia kuin esimerkiksi alaluvussa 2.1 esitetty diatsoniumsuolojen pelkistyksellä aikaansaavat alukkeet. Eetterijohdannaisten alukkeet eivät ole aivan yhtä stabiileja kuin esterijohdannaisten, mutta siitä huolimatta hyviä alukkeita uusien ryhmien kiinnikepisteiksi. Molemmat alukkeet voivat toimia myös itsessään lopullisina pintamolekyyleinä, sillä molemmilla reaktioilla on tyyppillisesti hyvä saanto myös kuvan 8 R-sivuketjujen ollessa monimutkaisia.<sup>15</sup>



**Kuva 8.** Hapetetulle hiilipinnalle saadaan helposti esteri- (yläpuolella) ja eetterijohdannaisia (alapuolella) alukkeita.

Kun haluttu ryhmä on saatu kiinnitettyä, voidaan pinta pelkistää takaisin samalla tavalla kuin luvussa 2.3 esitettiin amiinijohdannaisten alukkeille. Tällöin reagoimattomat osat hapettuneesta pinnasta saadaan pois. Menettely ei ole aina välttämätön, mutta se vähentää ei-toivottuja jatko-reaktioita pinnalla.

Yhteenvedona voidaan todeta hiilipinnan kovalenttisista muokkaamisista tehokkaimpia ovat erilaisten radikaalireaktioiden seurauksesta muodostuneet uudet C-C-sidokset, sykliset reaktiot sekä aminoryhmän hapettumisen myötä muodostuneet uudet C-N-sidokset. Vaativat reaktioolosuhteet ja muita esiteltyjä menetelmiä heikompi funktionalisoitumisaste asettavat haasteita pinnanmuokkausmenetelmien käytölle. Toisaalta molemmissa tapauksissa alukkeet ovat hyvin stabiileja, mikä lisää niiden käyttömahdollisuuksia.

Tasainen ja ehjä hiilipinta ei kuitenkaan reagoi kovin helposti ja siksi uudet ryhmät ovat helppointa kiinnittää rakenteessa oleviin virhekohtiin sekä materiaalin reunoille. Tämän seurauksesta uudet ryhmät eivät muodostu aina kovin tasaisesti hiilipinnalle. Lisäksi haasteena on elektrodien heikentynyt sähkönjohtokyky muokkaamisen seurauksesta. Luvuissa 2.1-2.4 esitellyt hiilipinnan muokkausmenetelmät on koottuna taulukkoon 1.

**Taulukko 1.** Hiilipinnan muokkaamiseen käytettävät menetelmät kootusti.

Menetelmä	Pinta	Tavoite	Hiilipinnan esikäsittely	Edut	Haasteet	Viite
Diatsoniumsuolan avulla	Grafeeni, HOPG	Aryylisiä ryhmiä	Ei välttämätön	Reagoi nopeasti, tyypillisesti hyvä DF, reagoi myös hapettamattomaan hiilipintaan, monikerroksiset hiilimateriaalit eivät aseta haasteita	Ei toivottujen sivureaktioiden, kuten polymerisoitumisen todennäköisyys suuri, johtokyky heikkenee sp <sup>2</sup> -hybridisoidun verkkorakenteen katketessa	17,19
Jodoniumsuolan avulla	SWCNT, MWCNT, grafiitti	Aryylisiä ryhmiä	Pinnan pelkistäminen	Toimii useille erilaisille hiilipinnoille, tyypillisesti hyvä DF, epäsymmetrisien suolojen käyttö mahdollistaa kahden ryhmän kiinnittämisen yhdellä lähtöaineella, nopea reaktio huoneenlämmössä	Useita sivutuotteita, kosteusherkkä synteesi	18,19
Bentsoyyli peroksidi	Grafeeni	Aryylisiä ryhmiä	Pinnan kuoriminen mekaanisesti	Reagoi nopeasti, tyypillisesti hyvä DF	Hiilipinta saattaa vaurioitua käsittelyn aikana, jolloin sähköjohtavuus heikkenee, toimii pääsääntöisesti vain yksikerroksisille materiaaleille	20

Menetelmä	Pinta	Tavoite	Hiilipinnan esikäsittely	Edut	Haasteet	Viite
1,3-dipolaarinen sykloaddio	Grafeeni	Aryylisiä ryhmiä	Ei välttämätön	Funktionalisointi mahdollista suoraan käsittelemättömän grafeenin pintaan	Vaativat reaktio-olosuhteet, monivaiheinen synteesi	21
Aromaattisten ryhmien sykloadditio	Grafeeni	Aryylisiä ryhmiä	Ei välttämätön	Pinnalla korkea DF ja hyvä lämmönkestävyys	Muodostuu monikerroksinen kalvo, pitkä synteesiaika	22
Trialkoksisiloksaanin sykloadditio	yksi-kerroksiset hiilimateriaalit	Alkoksisiloksaani- alukkeita	Pinnan hapettaminen	Reaktiolla hyvä saanto, vahva kovalenttinen sidos pinnan kanssa, ultraäänitehostuksella myös useampikerroksisia materiaaleja saatu reagoimaan	Jatkoreaktiot pinnalle syntyneeseen alukkeeseen toisinaan haasteellista	12
Amidoiminen	Useat yksi- ja monikerroksiset hiilimateriaalit	Amiinijohdannaisia ryhmiä	Pinnan hapettaminen ja klooraus	Reaktiivinen aluke jatkoreaktiolle, lähtöaineen sivuketjua voidaan varioida laajasti, jolloin lopulliset pintamolekyylit voivat olla hyvin monipuolisia, jopa biomolekyylien suorakiinnitys mahdollista	Happokäsittely saattaa vaurioittaa hiilipintaa, pinnan kloorauksessa käytetään myrkyllisiä yhdisteitä, epoksiryhmät epästabiileja	15,16

Menetelmä	Pinta	Tavoite	Hiilipinnan esikäsittely	Edut	Haasteet	Viite
Esteröinti	Useat yksi- ja monikerroksiset hiilimateriaalit	Esterijohdannaisia ryhmiä	Pinnan hapettaminen	Pinnalle muodostuvat alukkeet stabiileja, lähtöaineen sivuketjua voidaan varioida laajasti, jolloin lopulliset pintamolekyylit voivat olla hyvin monipuolisia	Happokäsittely saattaa vaurioittaa pintaa, johtokyky heikkenee sp <sup>2</sup> -hybridisoidun verkkorakenteen katketessa, pinnan kloorauksessa käytetään myrkyllisiä yhdisteitä, vain reunat ja porraskaikat ovat mahdollisia reaktiopaikkoja	15,16
Eetterin muodostuminen	Useat yksi- ja monikerroksiset hiilimateriaalit	Eetterijohdannaisia ryhmiä	Pinnan hapettaminen ja klooraus	Reagoi koko hapetetulla hiilipinnalla, ei vain reunoilla, lähtöaineen sivuketjua voidaan varioida laajasti, jolloin lopulliset pintamolekyylit voivat olla hyvin monipuolisia	Happokäsittely saattaa vaurioittaa pintaa, johtokyky heikkenee sp <sup>2</sup> -hybridisoidun verkkorakenteen katketessa	15,16

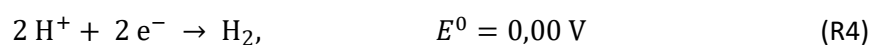


### 3 Hiilidioksidin pelkistyksessä käytettävät katalyytit

Sähkökemiallisella hiilidioksidin pelkistysreaktiolla (CO<sub>2</sub>RR) CO<sub>2</sub> muutetaan helposti jatkokäytettäväksi tai muulla tavoin arvokkaammiksi tuotteiksi. Tyypillisesti pelkistyksen lopputuotteet ovat pienikokoisia yhden hiilen sisältäviä molekyyliä, kuten CO, HCOOH, CH<sub>3</sub>OH ja CH<sub>4</sub>. Puolireaktiot kolmelle ensiksi mainitulle on esitetty reaktiossa (R1)-(R3). Reaktioiden pelkistyspotentiaali on mitattu vesiliuoksessa 25 °C:n lämpötilassa, normaalissa paineessa ja pH:ssa 7.<sup>23</sup>



Vaikka pelkistyspotentiaali metanolin muodostumiselle puolireaktiossa (R3) on pienempi kuin esimerkiksi hiilimonoksidin muodostumiselle puolireaktiossa (R1), suosii CO<sub>2</sub>RR usein lopputuotteita, joiden muodostumiseen vaaditaan vähemmän elektronien ja protonien siirtoa. Pelkistyspotentiaalit niin esiteltyjen, kuin myös muiden yksihiihlisten tuotteiden muodostumiselle ovat kuitenkin melko matalia ja hyvin lähellä toisiaan. Tämän vuoksi CO<sub>2</sub>RR:n säädeltävyys on toisinaan haasteellista ja tuotteiden selektiivisyys on heikkoa. Selektiivisyyttä vähentävät myös CO<sub>2</sub>RR:n kanssa kilpailevat vetyä vapauttavat reaktiot (HER). HER:n merkitys kasvaa erityisesti, kun käyttöpotentiaali on korkea. Kaksi esimerkkiä tyypillisistä vetyä muodostavista reaktioista on esitetty puolireaktioissa (R4) ja (R5). Reaktioiden pelkistyspotentiaali on mitattu vesiliuoksessa 25 °C:n lämpötilassa, normaalissa paineessa ja pH:ssa 7.<sup>4,23</sup>



Kuten puolireaktioista (R4) ja (R5) havaitaan, H<sub>2</sub>:n muodostuminen vaatii pienemmän pelkistyspotentiaalin ja siksi se muodostuu helpommin kuin varsinaiset halutut pelkistystuotteet puolireaktioissa (R1)-(R3).

Ilman katalyyttiä pelkistystuotteiden selektiivisyys on heikkoa ja pelkistysreaktio etenee hitaasti välituotteiden korkeiden energiavallien vuoksi. Selektiivisyyden parantamisen lisäksi katalyytin avulla voidaan laskea käyttöpotentiaalia, mikä johtaa yleensä vähentyneeseen H<sub>2</sub>:n muodostumiseen sekä pienemmän energiankulutuksen vuoksi matalampiin käyttökustannuksiin. CO<sub>2</sub>:n sähkökemiallinen pelkistäminen on kuitenkin monimutkainen prosessi, johon kuuluu esimerkiksi useita vuorottaisia elektronin ja protonin siirtoja ja siksi katalyytiltä vaaditaan paljon, jotta hiilidioksidin pelkistysprosessi on tehokas ja selektiivinen.<sup>4,24</sup>

Erilaisilla siirtymämetallikomplekseilla on saavutettu hyviä tuloksia CO<sub>2</sub>:n sähkökemiallisen pelkistymisen katalysointiin ja erityisesti CO:n selektiiviseen muodostumiseen. Aivan kaikki siirtymämetallit eivät kuitenkaan muodosta komplekseja, jotka olisivat katalyyttisesti aktiivisia CO<sub>2</sub>:n pelkistykselle. Esimerkiksi useimmat kompleksit, joissa keskusmetallina on jokin ryhmien 3-5 siirtymämetalleista, eivät yleensä pelkistä CO<sub>2</sub> kovin tehokkaasti. Näiden ryhmien metallit eivät itse pelkisty kovin helposti sähkökemiallisesti, minkä vuoksi elektroninsiirtoketju CO<sub>2</sub>:lle ei ole usein tarpeeksi tehokas. Lisäksi tyypillisenä haasteena on metallikeskuksen heikko affiniteetti hiilidioksidiin ja pelkistymisen välituotteisiin. CO<sub>2</sub>RR:n kannalta hyvä katalyytti muodostaa vahvan sidoksen CO<sub>2</sub>:n kanssa, mutta ei sitoudu lainkaan tai hyvin heikosti lopputuotteiden kanssa.<sup>11</sup> Joitakin poikkeuksia ryhmien 3-5 metallikatalyyteille tunnetaan, mutta niiden pelkistystehokkuus muihin siirtymämetallikatalyytteihin verrattuna on selvästi heikompi ja siksi nykyinen tutkimus painottuu pääsääntöisesti ryhmien 6-11 siirtymämetallikeskeisiin katalyytteihin. Näiden metallien haasteena kuitenkin on esimerkiksi saatavuus ja korkeat kustannukset, mikä lisää merkittävästi myös pelkistymisen kustannuksia. Tämä lisää tarvetta uusien tehokkaiden katalyyttien kehittämiseksi.<sup>25,26</sup>

Vaikka keskusmetallin luontaisella katalyyttisellä aktiivisuudella on suuri merkitys, pelkistysprosessi on aina siirtymämetallin ja sitä ympäröivien ligandien tekijöiden summa. Hyvä ligandi pienentää katalyytin myrkyttymisen ja polymerisoitumisen mahdollisuutta stabiloimalla kompleksia keskusmetallin hapettuessa ja pelkistyessä vuorotellen CO<sub>2</sub>RR:n aikana. Keskusmetallin pelkistymisen aina saavuttama korkein hapetustila kasvaa jaksollisessa järjestelmässä vasemmalta oikealle, jonka vuoksi erityisesti myöhäisten siirtymämetallien tapauksessa myös ligandilla on suuri merkitys katalyytin ominaisuuksiin.<sup>25,27</sup>

Yleisenä trendinä on, että ryhmien 6-7 siirtymämetallit ovat katalyyttisesti aktiivisia CO<sub>2</sub>RR:lle, kun metallikompleksin ligandit ovat voimakkaita  $\pi$ -akseptoriligandeja kuten esimerkiksi CO. Varhaisilla siirtymämetalleilla d-orbitaalit ovat korkealla energiassa suhteessa muuhun systeemiin ja siksi tarvitaan ligandeja, jotka kykenevät stabiloimaan energiaa  $\pi$ -takaisinsidonnan kautta. Karbonyyliin lisäksi ryhmien 6–7 metallikompleksien ligandina on yleensä yksi tai useampi polypyridiiniligandi. Polypyridiinien avulla voidaan muuttaa metallikompleksin koordinaatiota, luoda steerisiä esteitä ja sitä kautta vaikuttaa lopputuotteen selektiivisyyteen. Päinvastoin, kuin ryhmien 6–7 metalleilla, myöhäisiin siirtymämetalleihin kuuluvilla ryhmillä 8-10 katalyyttisen aktiivisuuden kannalta on hyödyllistä kasvattaa d-orbitaalien energiaa, jolloin metallikeskuksen nukleofiilisyyks kasvaa. Tämän vuoksi ligandeina käytetään tyypillisesti voimakkaita  $\sigma$ -donoreita, kuten esimerkiksi porfyriiniä tai muita makrosyklisiä amiineja. Keskusmetallin luontaista aktiivisuutta vahvistavien ominaisuuksien lisäksi polypyridiini- ja porfyriinijohdannaisien ligandien käytön etuja on niiden melko helppo kiinnittäminen kantajamateriaalin pinnalle joko kovalenttisesti tai heikkojen vuorovaikutusten avulla.<sup>25,28a,b</sup>

Metallin ja ligandin välisellä vuorovaikutuksella on merkitystä jaksollisessa järjestelmässä havaittujen vaakasuuntaisten trendien lisäksi kunkin ryhmän sisällä havaittuihin pystysuuntaisiin trendeihin. Keskusmetallin ja ligandin välisen vuorovaikutuksen voimakkuuteen vaikuttaa muun muassa metallin elektronegatiivisuus, ionisaatioenergia ja atomihalkaisija. Tyypillisesti 4d- ja 5d-siirtymämetallit muodostavat voimakkaampia vuorovaikutuksia ligandien kanssa kuin 3d-siirtymämetallit. Voimakkaan vuorovaikutuksen vuoksi metallin uloimpana olevat 4d- tai 5d-orbitaalit saattavat jakaantua energiassa ja näin ollen kompleksin kolmiulotteinen rakenne vääristyy. Tässä työssä tarkastelluista siirtymämetalleista rutenium on 4d- ja renium 5d-metalli, kun taas koboltti kuuluu 3d-metalleihin, joille ei havaita juurikaan energiatilojen jakaantumista. Ryhmän sisäiset pystysuuntaiset erot ovat kuitenkin selvästi pienempiä kuin vaakasuuntaiset eroavaisuudet. Esimerkiksi ryhmien 6 ja 7 siirtymämetallit ovat katalyyttiseltä käyttäytymiseltään saman kaltaisia ryhmän sisällä ja siksi keskusmetallin korvaaminen toisella samaan ryhmään kuuluvalla metallilla aiheuttaa yleensä vain pieniä muutoksia katalyytin ominaisuuksiin. Sen sijaan myöhäisemmällä siirtymämetalleilla ominaisuudet vaihtelevat laajemmin myös ryhmän sisällä, vaikkakin joitakin yleisiä trendejä myös niille on havaittavissa.<sup>25</sup>

Katalyytit jaotellaan homogeenisiin ja heterogeenisiin sen perusteella, missä faasissa ne ovat suhteessa muuhun systeemiin. Homogeeninen katalyytti on liuenneena, kun taas heterogeeninen katalyytti on kiinteänä liuoksessa elektrodin tai muun kantajamateriaalin pinnalla. Monet CO<sub>2</sub>RR:ssa käytetyistä katalyyteistä liukenevat heikosti ja pääsääntöisesti vain orgaanisiin liuottimiin, mikä rajoittaa niiden käyttöä homogeenisinä katalyytteinä erityisesti teollisessa

mittakaavassa. Sen sijaan heterogeenisten katalyyttien avulla CO<sub>2</sub>:n pelkistys onnistuu myös vesiliuoksessa. Heterogeeninen katalyysi on myös helposti muokattavissa prosessin mukaisesti, sillä katalyytti voi olla joko vapaana liuoksessa, adsorboituneena kantajamateriaalin pinnalle heikoilla vuorovaikutuksilla tai suoraan kiinnittyneenä itse elektrodiin. Lisäksi pintaan kiinnittäessä katalyyttiä tarvitaan vähemmän kuin homogeenisen katalyysin tapauksessa ja katalyytin kierrättäminen prosessissa on helpompaa. Heterogeeniset katalyytit ovat usein myös pitkäikäisempiä homogeenisiin verrattuna vaikkakin myös niillä on haasteena teolliseen prosessiin liian nopea katalyyttisen aktiivisuuden heikkeneminen. Vaikka kovalenttisella kiinnittämisellä saadaan yleensä parempia tuloksia CO<sub>2</sub>:n pelkistykselle, käytetään uusien katalyyttien suunnittelu- ja testausvaiheessa paljolti pinnalle adsorboituneita ja liuoksessa vapaana olevia katalyyttejä. Kovalenttinen kiinnittäminen on usein haastavaa, aikaa vievää ja vaatii voimakkaita reagensseja ja reaktio-olosuhteita. Siksi aluksi on järkevämpää seuloa katalyyteistä lupaavimmat ja vasta tämän jälkeen jatkaa testejä kiinnittämällä niitä hiilipintaan.<sup>4,11,24</sup>

Katalyyttien tehokkuutta arvioidaan vaihtokertoimen (TON), reaktiotaajuuden (TOF) ja energiahyötysuhteen (FE) avulla. Näistä TON-arvo kuvaa suoraan uuden muodostuvan tuotteen ja katalyytin välistä ainemääräsuhdetta ja se lasketaan siten, että

$$\text{TON} = \frac{n_{\text{tuote}}}{n_{\text{kat}}} . \quad (1)$$

Yhtälössä  $n$  on ainemäärä (mol) ja TON itsessään yksikötön. Erityisesti käytännön sovelluksissa, kuten teollisissa prosesseissa tärkeää tietää myös, kuinka nopeasti katalyytti muuntaa lähtöainetta tuotteeksi. Tätä kuvataan TOF-arvolla, joka lasketaan siten, että

$$\text{TOF} = \frac{\text{TON}}{t} = \frac{n_{\text{tuote}}}{n_{\text{kat}} t} . \quad (2)$$

Yhtälössä  $t$  on aika (s), jolloin TOF:n yksiköksi tulee s<sup>-1</sup>. Mitä korkeampi TOF-arvo on, sitä parempi reaktion energia- ja kustannustehokkuus on ja sitä helpommin katalyyttiä voidaan hyödyntää käytännön sovelluksissa. Riittävän nopea prosessi ei kuitenkaan vielä riitä, vaan katalyytin tulee muodostaa haluttu lopputuote selektiivisesti. FE-arvo kuvaa sitä, kuinka selektiivisesti katalyytti kykenee muuttamaan lähtöainetta tuotteeksi. Se lasketaan siten, että

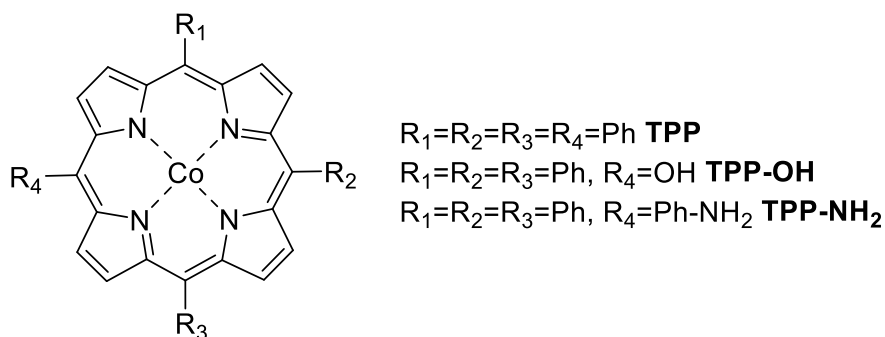
$$\text{FE} = \frac{n_{\text{tuote}} e F}{Q t \cdot 100} . \quad (3)$$

Yhtälöissä  $e$  elektronien määrä (kpl),  $F$  Faradayn vakio (96,485 C mol<sup>-1</sup>) ja  $Q$  varaus (C). Vaikka FE on näennäisesti yksikötön, ilmoitetaan energiahyötysuhde tavallisesti prosentteina.

Lisäksi CO<sub>2</sub>RR:ssä yli potentiaali ( $\eta$ ) on tärkeä suure. Se kuvaa sitä, kuinka paljon jännitettä termodynaamisen pelkistyspotentiaalin E° lisäksi tarvitaan reaktion ylläpitämiseen. Pelkistyksessä pyritään käyttämään mahdollisimman matalaa yli potentiaalia energiatehokkuuden vuoksi. Lisäksi mitä pienempää käyttöpotentiaalia voidaan käyttää, sitä vähemmän HER aiheuttaa haittaa CO<sub>2</sub>RR:lle. Usein kuitenkin käyttöpotentiaalin madaltaminen vähentää myös halutun tuotteen TON- ja TOF-arvoja ja siksi sopivan potentiaalin valinta on tasapainottelua. Tarvittava yli potentiaali riippuu paljon toivotusta lopputuotteesta, käytetystä katalyytistä ja systeemistä kuten elektrolyyttiliuoksesta ja elektrodeista, mutta tyypillisesti se on kovalenttisesti hiilielektronin pinnalle kiinnitetyille katalyyteille  $-1,0 \pm 0,5$  V.<sup>11</sup>

### 3.1 Co-porfyrini johdannaiset katalyytit

Ensimmäisen rivin siirtymämetallikatalyytit ovat yleensä tehokkaita ja selektiivisiä CO<sub>2</sub>:n sähkökemialliselle pelkistysreaktiolle (CO<sub>2</sub>RR) niin homogeenisinä katalyyteinä kuin tukiaineen pinnalla ollessaan. Tämän lisäksi ne eivät deaktivoitu yhtä herkästi kuin muut siirtymämetallit keskimäärin. Erityisesti kobolttiporfyriniinien (kuva 9) on havaittu katalysoivan tehokkaasti CO:n muodostumista alhaisessa pH:ssa ja melko hyvällä selektiivisyydellä. Katalyytin sivuryhmiä muokkaamalla on onnistuttu valmistamaan vähäisiä määriä myös muita pienehköjä hiilipohjaisia molekyyliä kuten HCOOH, joka nestemäisenä tuotteena on CO:a helpompi varastoida ja kuljettaa. Aiemmissä tutkimuksissa oli lisäksi havaittu, että katalyytin ominaisuudet perustuvat paitsi keskusmetallin koordinaatioon, myös ligandien bulkkimaisuuteen. Tämän vuoksi kuvan 9 R<sub>n</sub>-ryhmät ovat tyypillisesti aromaattisia ryhmiä.<sup>4,28a,b</sup>



**Kuva 9.** Erilaisia kobolttiporfyriniipohjaisia katalyyttejä.

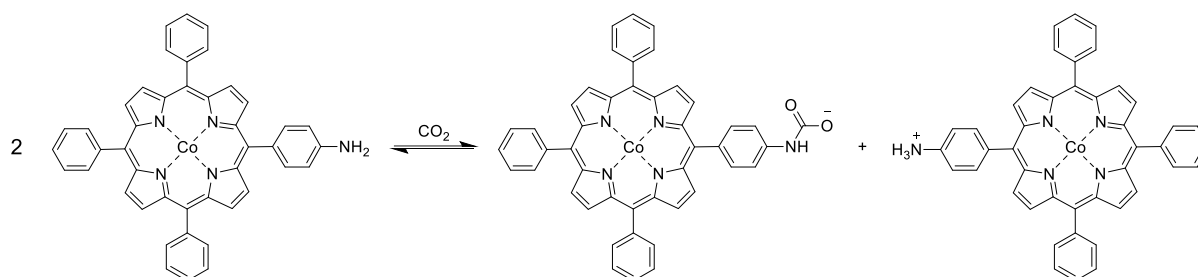
Porfyriiniligandien elektroneja puoleensavetävät ryhmät helpottavat elektronin siirtoa katalyyttiseen keskukseen, mutta voivat myös estää protoninsiirron. Elektronitiheyttä luovuttavat ryhmät toimivat päinvastoin. CO<sub>2</sub>RR on monimutkainen prosessi, jossa on useita vuorottaisia

protonin ja elektronin siirtovaiheita. Siksi optimaaliselta katalyytiltä vaaditaan tasapainoa elektronidonori- ja akseptoriryhmien välillä.<sup>29</sup>

Hu *et al.*<sup>30a,b</sup> ovat vertailleet CO<sub>2</sub>RR:a siten, että katalyyttinä toimiva CoTPP (kuva 9) on ollut joko homogeenisenä DMF-liuoksessa tai heterogeenisenä hiilipinnalle adsorboituneena. Heterogeenisen katalyyysin tapauksessa hiilipintana on ollut CNT, joka on valettu GC:n pinnalle ja varsinainen pelkistys on suoritettu 0,5 M KHCO<sub>3</sub> vesiliuoksessa, kun taas homogeeninen katalyyysi on suoritettu DMF:ssä. Homogeenisen katalyyysin tehokkuus ja selektiivisyys on ollut heikkoa, mutta hiilipinnalle adsorboituneelle CoTPP:lle on saatu kohtalaisia tuloksia CO:n muodostumiselle. Pelkistyksen aluksi FE<sub>CO</sub>:n huippuarvoksi on saatu yli 90 % kun on käytetty 0,35 V yli potentiaalia, mutta selektiivisyys on heikentynyt prosessin edetessä. Kun yli potentiaalia on nostettu arvoon 0,55 V, FE<sub>CO</sub> on laskenut lähes kolmanneksella arvoon 64 %. TON on ollut korkeammassa potentiaalissa 1118 ja TOF 0,08 s<sup>-1</sup>. Tulokset ovat melko keskinkertaisia tässä työssä esitellyille TPP-pohjaisille katalyyteille.

Myös Marianov ja Jiang<sup>31</sup> ovat tutkineet CoTPP:n kykyä katalysoida CO<sub>2</sub>:n pelkistymistä CO:ksi. Tutkimuksessa on vertailtu hiilikankaan (*engl. Carbon cloth*, CC) pinnalle kovalenttisesti ja heikkojen vuorovaikutusten avulla kiinnitetyn CoTPP:n välisiä eroavaisuuksia. Katalyytin kiinnittämisellä on ollut suuri merkitys pelkistyksen tehokkuuteen. Kovalenttisesti kiinnitetylle katalyytille (CoTPP<sub>cov</sub>) TOF on ollut 8,3 s<sup>-1</sup>, FE<sub>CO</sub> on ollut 67 % ja TON on ollut 3,9·10<sup>5</sup>, kun taas hiilipinnalle fysisorboituneelle katalyytille (CoTPP<sub>non-cov</sub>) TOF on ollut 4,4 s<sup>-1</sup>, FE<sub>CO</sub> 45 % ja TON 1,3·10<sup>5</sup>.<sup>31</sup> Molemmissa tapauksissa pelkistys on tehty 0,5 M KHCO<sub>3</sub>:n vesiliuoksessa noin -0,5 V ylijännitteellä. CoTPP<sub>cov</sub>:n paremman pelkistystehokkuuden on arveltu johtuvan siitä, että katalyytin ja hiilipinnan välinen fenyleenikytkös on helpottanut elektroninsiirtoa. Molemmissa tapauksissa tulokset ovat olleet kuitenkin parempia kuin edellä esitellyt Hu *et al.*<sup>30a,b</sup> tulokset CoTPP:lle.

Abdinejad *et al.*<sup>29</sup> puolestaan ovat tutkineet rakenteita, joissa keskusmetallina on ollut joko Fe tai Co ja TPP:een on kiinnitetty 1-4 aminoryhmää. Katalyytissä olevien aminoryhmien määrää on onnistuttu kontrolloimaan jonkin verran syntetisointivaiheessa ainemääräsuhteilla. Vaikka itse CO<sub>2</sub>:n pelkistyminen on tapahtunut metallikeskuksen kautta, tutkimuksessa on havaittu, että aminoryhmillä on suuri merkitys CO<sub>2</sub>RR:n alkuvaiheessa. CO<sub>2</sub> voi sitoutua suoraan katalyytin NH<sub>2</sub>-ryhmään siten, että TPP-NH<sub>2</sub> luovuttaa protonin toiselle TPP-NH<sub>2</sub>:lle ja muodostuu karbamaattisuola. Kuvassa 10 on esitetty esimerkkinä yhden NH<sub>2</sub>-ryhmän sisältävä Co-TPP-NH<sub>2</sub> ja siihen sitoutunut CO<sub>2</sub>.



**Kuva 10.** Hiilidioksidin kiinnittyminen Co-TPP-NH<sub>2</sub>. Kuva mukailten viitettä.<sup>29</sup>

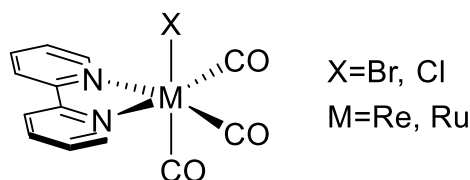
Tutkimus on osoittanut, että katalyytin aktiivisuus paranee selvästi, kun TPP:a on muokattu siten, että se sisältää 1–4 NH<sub>2</sub>-ryhmää. Suurin hyötysuhde TON- ja TOF- arvojen perusteella on ollut kuitenkin monosubstituoidulla TPP:llä. Vaikka NH<sub>2</sub> on yleensä hyvä elektronitheyttä luovuttava ryhmä vapaan elektroniparin vuoksi, tutkimus on osoittanut, että CoTPP-NH<sub>2</sub>:n tapauksessa muodostuva karbamaatti on heikentänyt vaikutusta. Substituomattomaan TPP:een verrattuna paremmasta tehokkuudesta huolimatta HER heikentää merkittävästi haluttujen pelkistystuotteiden saantoa. Vetyä vapauttavien reaktioiden (HER) on havaittu tapahtuvan Co-katalyyteillä voimakkaammin kuin vastaavilla Fe-katalyyteillä. Kobolttikeskeisten katalyyttien käytön haasteina ovat muun muassa korkeat käyttökustannukset, louhinnan eettiset ongelmat ja koboltin myrkyllisyys. Näiden syiden vuoksi rautakeskeisten CO<sub>2</sub>RR-katalyyttien kehittäminen on noussut ajankohtaiseksi tutkimuskohteeksi.<sup>26</sup> Vaikka tutkimus on osoittanut FeTPP-NH<sub>2</sub>:n selektiivisyyden olevan vastaavaa kobolttikatalyyttiä parempi CO:n muodostumiselle, FeTPP-NH<sub>2</sub>:n pelkistystehon on arvioitu olevan edelleen liian heikko käytännön sovelluksille.<sup>29</sup>

Sinha *et al.*<sup>32</sup> ovat tutkineet puolestaan koboltti-5-(2-hydroksifenyyli)-10,15,20-trifenyyliporfyriiniä (CoTPP-OH, kuva 9), joka oli valettu pisaroittain grafiittielektrodin pinnalle. Katalyytin määrä pinnalla on ollut  $(6,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup>. Edellä esitelyihin Abdinejad *et al.*<sup>29</sup> tutkimiin TPP-(NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-katalyytteihin verrattuna päinvastaisesti Sinha *et al.* ovat havainneet, että sivuryhmillä on saavutettu suurin hyöty vasta pelkistyksen keski- ja loppuvaiheilla. Vaikka reaktiomekanismia ei vielä tunneta täysin, OH-ryhmän on havaittu olevan useilla tavoilla mukana protoninsiirtoprosessissa. Lisäksi OH-ryhmän kyky luovuttaa vetysidoksen on arveltu stabiloivan CO<sub>2</sub>RR:n välituotteita ja siten parantavan pelkistyksen tehokkuutta ja selektiivisyyttä. Tutkimuksessa 0,2 V ylipotentialilla saavutettiin 50 %:n energiahyötysuhde CO:n muodostumiselle, mikä on melko matala muihin tässä tutkielmassa esitelyihin Co-TPP-pohjaisiin katalyytteihin verrattuna. Tutkimuksessa CO:n irtoamisen katalyytin pinnalta on havaittu olevan pelkistystä rajoittava tekijä matalalla potentialilla ja siksi käyttöpotentialia on kokeiltu kasvattaa. Kun ylipotentialia on nostettu arvoon -0,85 V, FE<sub>CO</sub> on saatu kasvatettua yli 90 %:iin. Tällöin TON-arvo on ollut  $2,3 \cdot 10^5$  ja TOF-arvo  $2,8$  s<sup>-1</sup>.

### 3.2 Re- ja Ru-polypyridiinijohdannaiset katalyytit

Porfyriinien lisäksi toinen päätyyppi hiilidioksidin pelkistyksessä käytettävistä katalyyteistä on polypyridiiniligandeja sisältävät siirtymämetallikompleksit. Kinzel *et al.*<sup>28a,b</sup> ovat vertailleet katsausartikkelissaan eri metallien polypyridiinikomplekseja, joita on käytetty CO<sub>2</sub>RR:ssa. Eri-tyisesti Re- ja Ru-polypyridiinikatalyyttejä tutkitaan runsaasti ja CO<sub>2</sub>RR:n mekanismi tunnetaan ainakin osittain monessa tapauksessa. Kobolttiporfyriinien tavoin Re-polypyridiinit saavuttavat hyvin korkean selektiivisyyden CO:n muodostumiselle, kun taas Ru-polypyridiinillä on saatu lupaavia tuloksia myös HCOOH:n muodostumiselle.<sup>26,28a,b</sup>

Tässä tutkielmassa aihe rajattiin siten, että seuraavissa luvuissa käsitellään pääsääntöisesti Re- ja Ru-trikarbonyylikloridikomplekseja, joiden polypyridiiniosana on bipyridiini (bpy) ja sen eritavoin substituoidut johdannaiset. Rajaus tehtiin sen perusteella, että tyypillisesti tällaiset kompleksit muodostavat haluttuja pelkistystuotteita tehokkaasti ja selektiivisesti.<sup>26,28ab</sup> Kompleksien perusrakenne on esitetty kuvassa 11.



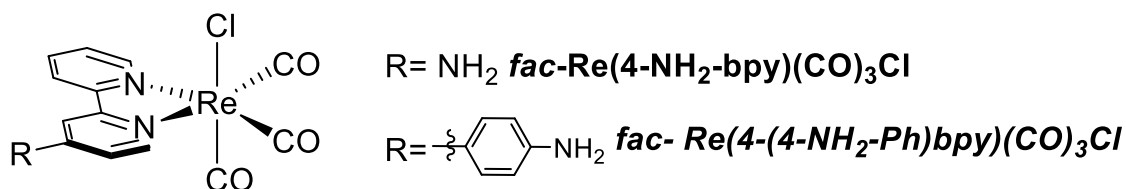
**Kuva 11.** Metallibipyridiinin rakenne yleisessä muodossa

Elgrishi *et al.*<sup>26</sup> ovat vertailleet erilaisten polypyridiinipohjaisten siirtymämetalliyhdisteiden kykyä katalysoida CO<sub>2</sub>:n pelkistystä sähkökemiallisesti ja fotokatalyyttisesti niin irrallisina katalyytteinä kuin pinnalle kovalenttisesti kiinnitettyinä. Hiilipohjaisten materiaalien lisäksi myös muita kantajamateriaaleja on tutkittu, mutta tässä tutkielmassa keskitytään vain hiilimateriaalien tuloksiin. Yhdisteiden energiahyötysuhdetta ja reaktiotaajuutta on vertailtu keskenään. Yleisenä trendinä CO<sub>2</sub>:n sähkökemialliselle pelkistykselle on ollut, että Re(bpy)-pohjaisten katalyyttien FE<sub>CO</sub> on ollut tyypillisesti yli 90 %, kun taas vastaaville Ru-katalyyteille FE<sub>CO</sub> on ollut selkeästi matalampi, toisinaan vain joitakin kymmeniä prosentteja. Monien Rubpy-pohjaisten katalyyttien selektiivisyys on jäänyt heikoksi, sillä katalyytit ovat muodostaneet HCOO<sup>-</sup>:a lähes samassa suhteessa CO:n kanssa. Toisaalta sopivalla elektrolyyttiliuoksella ja protonilähteellä HCOO<sup>-</sup> on muodostunut päätuotteeksi ja FE<sub>HCOOH</sub> on ollut jopa yli 80 %. Molempien metallibipyridiinin tapauksessa HER kuitenkin on asettanut haasteita ja on vähentänyt toivotun lopputuotteen osuutta. Ru-keskeisille katalyyteille HER:n vaikutus on ollut Re-keskeisiä merkittävämpi, vaikka pelkistyksessä on käytetty tyypillisesti 0,5-1,0 V pienempää pelkistyspotentiaalia.



### 3.2.1 Re-polypyridiinijohdannaiset katalyytit

Zhou *et al.*<sup>33</sup> ovat tutkineet GO:n pinnalle kovalenttisesti kiinnitettyä *fac*-Re(4-NH<sub>2</sub>-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl:a, jonka rakenne on esitetty kuvassa 12. Luvussa 3.1 esiteltäisiin porfyriineihin verrattuna *fac*-Re(4-NH<sub>2</sub>-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl:n tehokkuus on ollut hieman heikompi. Katalyytin TON on ollut 8000 ja TOF 4,44 s<sup>-1</sup>. Sen sijaan selektiivisyys on jäänyt heikoksi HER:n vuoksi ja FE<sub>CO</sub>-arvoksi on saatu vain 25,8 %. Tutkimuksessa on havaittu CO<sub>2</sub>:n diffuusion olevan heikko ja sitä on pyritty parantamaan sekoittamalla elektrolyyttiliuosta. Liuoksen sekoittamisella on ollut suuri vaikutus, sillä 300 rpm nopeudella prosessi on saatu täysin selektiiviseksi CO:n muodostumiselle noin 10 minuutin ajaksi. Katalyytti alkoi kuitenkin hiljalleen irrota elektrodin pinnalta, jonka seurauksesta H<sub>2</sub>:n määrä pelkistystuotteissa kasvoi voimakkaasti pelkistystyksen edetessä. Sopivalla ainemääräsuhteella CO:n ja H<sub>2</sub>:n seosta olisi kuitenkin mahdollista käyttää esimerkiksi synteesikaasuna.

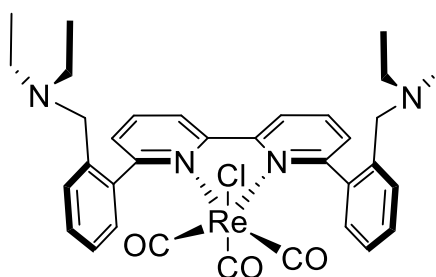


**Kuva 12.** Erilaisia amiiniryhmän sisältäviä Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl-pohjaisia katalyyttejä.

Sun *et al.*<sup>34</sup> tutkimuksessa *fac*-Re(4-(4-NH<sub>2</sub>-Ph)bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl (kuva 12) on kiinnitetty kovalenttisesti hiilipintaan bipyridiinirenkaan sijaan fenyleenikytköksen kautta. Tällöin CO<sub>2</sub>RR:n selektiivisyys on parantunut merkittävästi edellä esitettyyn *fac*-Re(4-NH<sub>2</sub>-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl nähden. Vastaava parannus pelkistystehokkuudessa on havaittu luvussa 3.1 esitellylle samaan tapaan fenyylikytköksen kautta hiilipinnalle sitoutuneelle CoTPP<sub>cov</sub>:lle. Tutkimuksessa *fac*-Re(4-(4-NH<sub>2</sub>-Ph)bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl on kiinnitetty kovalenttisesti lasihiilielektrodin pinnalle kahdella erilaisella menetelmällä, aminoryhmän hapetuksella sekä diatsoniumsuolojen pelkistyksellä. Ensimmäisessä menetelmässä muodostui uusi C-N-sidos ja jälkimmäisessä C-C-sidos katalyytin ja hiilipinnan välille. Molemmista tapauksista pinnalle kiinnitetyillä katalyyteillä oli voimakas aktiivisuus aluksi. Diatsoniumsuolan avulla kiinnitetty katalyytti säilytti katalyyttisen aktiivisuutensa yli 200 syklin ajan, toisin kuin aminoryhmän hapettamisella kiinnitetty katalyytti, joka menetti kokonaan aktiivisuutensa jo kymmenen syklin jälkeen.

Aktiivisuuden lisäksi kiinnitysmenetelmä on vaikuttanut katalyytin TON- ja TOF-arvoihin, mutta  $FE_{CO}$ -arvoon sillä ei ole ollut merkitystä. Diatsoniumkationin kautta sitoutuneelle *fac*- $Re(4-(4-NH_2-Ph)bpy)(CO)_3Cl$ :lle  $FE_{CO}$  oli 100 %, TON 402,4 ja TOF  $0,23 s^{-1}$  ja aminoryhmän hapetuksen kautta kiinnittyneelle katalyytille  $FE_{CO}$  oli 100 %, TON 321,1 ja TOF  $0,27 s^{-1}$ .<sup>34</sup> GCE:n pinnalle kiinnitettyjä katalyyttejä on vertailtu toistensa lisäksi myös vapaana reaktioliuoksessa olevaan *fac*- $Re(4-(4-NH_2-Ph)bpy)(CO)_3Cl$ :iin. Tutkimuksessa havaittiin, että katalyytin tehokkuus parani selvästi kiinnittämällä katalyytti pinnalle verrattuna kiinnittämättömään katalyyttiin riippumatta siitä kummalla tavalla katalyytti oli kiinnittynyt. Esimerkiksi TON-arvo nousi diatsoniumkationin kautta GCE:n pinnalle kiinnitetyn tapauksessa 60 kertaa suuremmaksi verrattuna kiinnittämättömään katalyyttiin.

Madsen *et al.*<sup>35</sup> ovat tutkineet kuvan 13 mukaista Re-katalyyttiä. Yhdistettä on vertailtu myös muihin rakenteeltaan vastaaviin Rebpy-katalyytteihin, jolloin on havaittu sen aktiivisuuden olevan heikompi muihin nähden. Tämän arveltiin johtuvan kohtuullisen suuresta dEAbpy-ligandista, joka steerisenä esteenä suojasi metallikeskusta ja siten esti tehokkaan elektroninsiirron. Kuvan 13 katalyytille  $TOF_{max}$  oli  $17 s^{-1}$ , TON  $3,9 \pm 1,1$ ,  $FE_{CO}$   $82,6 \pm 4 \%$  ja  $FE_{HCOOH}$   $8,5 \pm 0,8 \%$ , kun protoninlähteenä käytettiin 0,3 M 2,2,2-trifluorietanolia (TFE), käyttöpotentiaalina oli  $-2,27 V$  ja reaktioaikana 1 h. Kun reaktioaikaa pidennettiin neljään tuntiin, TON-arvo kaksin kertaistui, mutta samalla  $FE_{CO}$ -arvo tippui alle puoleen alkuperäisestä. Sen sijaan HCOOH:n muodostumisen tehokkuuteen pidemmällä reaktioajalla ei juurikaan ollut merkitystä.

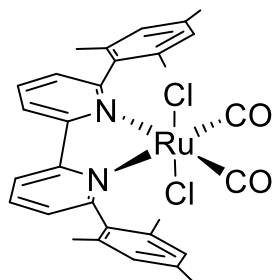


**Kuva 13.** Re-katalyytti, jossa ligandit muodostavat steerisen esteen keskusmetallille

### 3.2.2 Ru-polypyridiinijohdannaiset katalyytit

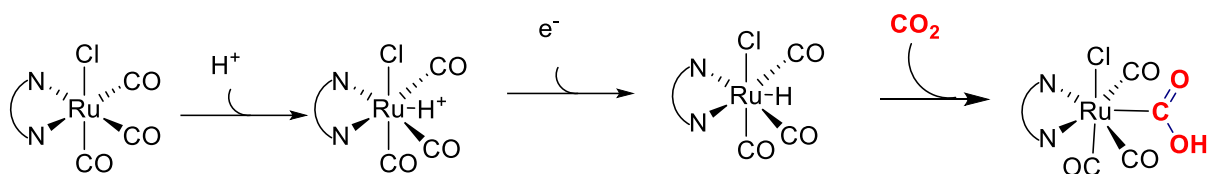
Kuten luvun 3 alussa on tarkemmin esitetty, 4d- ja 5d-metallit käyttäytyvät verrattain samalla tavalla keskenään ja siksi CO<sub>2</sub>RR-aktiivisilla Ru-katalyyteillä on tyypillisesti hyvin samankaltaisia suurehkoja keskusmetallia suojaavia ligandeja kuin Re-katalyyteillä. Erona niiden välillä on se, että Ru-pohjaiset katalyytit muodostavat Re-katalyyttejä tehokkaammin myös muita lopputuotteita kuin CO:a.<sup>28a,b</sup>

Machan *et al.*<sup>36</sup> ovat tutkineet kuvassa 14 esitetyn *trans*-Cl-Ru(mesbpy)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:n kykyä katalysoida CO<sub>2</sub>RR:a. Katalyytin selektiivisyys CO:n muodostumiselle osoittautui hyväksi, mutta reaktiotaajuus jäi paljon heikommaksi kuin edellisessä luvussa 3.2.1 esitellyille Re-katalyyteille. Tutkimuksessa käyttöpotentiaalina oli -2,0 V, jolloin FE<sub>CO</sub> oli 95 %, TON 5,2 ja TOF 320 s<sup>-1</sup>.<sup>36</sup>



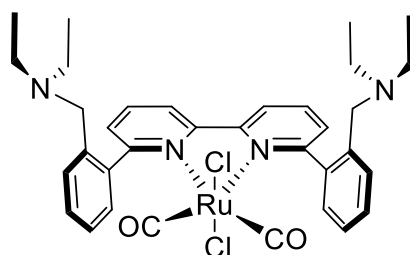
**Kuva 14.** *trans*-Cl-Ru(mesbpy)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:n ligandi suojaa keskusmetallia dimerisoitumiselta

Katalyytin mesityleeniryhmät muodostivat steerisen esteen, mikä esti Ru-Ru-sidoksen muodostumisen ja siten katalyytin dimerisoitumisen. Tämä mahdollisti kuvan 14 Ru-katalyytin aktiivisuuden säilymisen pidempään kuin vastaavat keskusmetallin suhteen avonaisemmat siirtymämetallikatalyytit. Lisäksi Machan *et al.*<sup>36</sup> tutkimuksessa on havaittu, että elektrolyyttiliuoksen protonilähteenä toimineella PhOH:lla oli tärkeä merkitys protonin siirrossa mahdollistaen myös HCOO<sup>-</sup>:n ja HCOOH:n muodostumisen. Aluksi keskusmetallille luovutettiin protoni, joka pelkistettiin. Tämän jälkeen CO<sub>2</sub> kiinnittyi katalyyttiin insertioreaktion kautta kuvan 16 mukaisesti. Selkeyden vuoksi kuvan ligandi on yksinkertaistettu ja osaa sidoksista on jouduttu venyttämään tai taivuttamaan. Tutkimuksessa välivaiheet karakterisoitiin IR-SEC:in avulla.



**Kuva 16.** CO<sub>2</sub>:n kiinnittyminen metallikeskukseen insertioreaktion kautta.

Toinen esimerkki steerisesti hyvin suojatusta metallikeskuksesta on Madsen *et al.*<sup>35</sup> raportoima kuvassa 15 esitetty Rubpy-johdannaiskatalyytti. Katalyytti oli muutoin samanlainen kuin kuvassa 14 esitetty *trans*-Cl-Ru(mesbpy)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, mutta mesityyliryhmien paikalla olivat N,N-dietylibentsyyliamiiniryhmät (dEA). Katalyytin pelkistyskykyä kuvaavat arvot olivat samankaltaisia kuvan 14 katalyyttiin verrattuna TON-arvon ollessa  $5,5 \pm 0,8$  ja TOF-arvon  $340 \text{ s}^{-1}$  noin tunnin reaktioajalla. Sen sijaan rakenteeltaan vastaavan Re-keskeiseen kuvassa 13 esitettyyn katalyyttiin verrattuna arvot olivat hieman parempia. Keskusmetallilla ei kuitenkaan ollut juurikaan merkitystä pelkistystuotteiden selektiivisyyteen. Kuvan 15 Ru-katalyytille FE<sub>CO</sub> oli  $81,2 \pm 8$  ja FE<sub>HCOOH</sub>  $7,5 \pm 0,1$ . Vaikka HCOOH muodostui kuvan 14 katalyyttiin nähden merkittäviä määriä, häiritsi HER molempia dEA-ligandeja sisältävien katalyyttien pelkistystä jonkin verran ja kaiken kaikkiaan jatkokäytön kannalta mielenkiintoisten pelkistystuotteiden kokonaistehokkuus jäi hieman matalammaksi.



**Kuva 15.** Rubpy-johdannainen katalyytti, jonka ligandina dEA.

Madsen *et al.*<sup>35</sup> ovat havainneet, että lopputuotteiden suhteisiin on voitu vaikuttaa muuttamalla käyttöpotentiaalia ja protonilähteenä toimineen TFE:n konsentraatiota. Päätuotteena muodostui koko testin ajan edelleen CO:a, mutta HCOOH:n osuutta lopputuotteista saatiin kasvatettua merkittävästi. HCOOH:a muodostui myös välituotteena, mutta suurin osa siitä muuttui CO:ksi pelkistysen myöhemmissä vaiheissa. Muodostuneen HCOOH:n määrää saatiin kasvatettua vielä lisää ajamalla reaktiota pidemmän aikaa. Tällöin kuitenkin myös H<sub>2</sub>:n osuus lopputuotteista kasvoi. HCOOH:n määrää seurattiin IR-SEC:llä.

Yhteenvedona voidaan todeta kobolttiporfyriniinien ja renium- ja ruteniumbipyridiinien saavuttavan pääosin hyviä tuloksia CO<sub>2</sub>RR:lle. Osalla esitetyistä katalyyteistä on HER:n vuoksi matala selektiivisyys, mutta on myös useita katalyyttejä, joille tunnetaan yli 90% Fe<sub>CO</sub>-arvoja. Esi-tellyistä katalyyteistä CoTPP-pohjaiset näyttävän saavuttavan parempia tuloksia Re- ja Ru-bpy(CO)<sub>3</sub>Cl-pohjaisiin verrattuna, mutta tästä ei kuitenkaan voida vielä tehdä suoria johtopäätöksiä. Katalyyttien aktiivisuus ja pelkistystehokkuus laskee monien katalyyttien osalta pelkistuksen edetessä, minkä vuoksi katalyyttejä tulee vielä kehittää pidemmälle ennen kuin teolliset sovellukset ovat mahdollisia. Syitä katalyytin inaktivoitumiselle on useita, mutta tärkeimpiä niistä ovat katalyytin irtoaminen kantajapinnalta, katalyytin rakenteen muuttuminen esimerkiksi dimerisoitumisen vuoksi ja metallikeskukseen myrkyttyminen elektrolyyttiliuoksessa olevan epäpuhtauden vuoksi.

Luvuissa 3.1-3.2 tarkastellut katalyytit ja CO<sub>2</sub>RR:n kannalta tärkeät lukuarvot ovat koottuna taulukkoon 2. Käytetty ylipotentialiaali  $\eta$  on ilmoitettu taulukossa suhteessa standardivetyelektrodiin. Niiltä osin, jossa artikkelissa ylipotentialiaalia ei ole ilmoitettu, on se laskettu käyttöpotentialiin ja reaktioissa R1-R3 esitettyjen pelkistysreaktioiden pelkistyspotentialien erotuksesta. Reaktiotaajuudet (TOF) on muutettu yksikköön s<sup>-1</sup>, mikäli ne on raportoitu muussa yksikössä. Alkuperäinen TOF-arvo on tällöin jätetty taulukkoon sulkuihin.

**Taulukko 2.** Luvuissa 3 esiteltyjen katalyyttien vertailu.

Katalyytti	Elektrolyytti	$\eta$ (V)	FE <sub>CO</sub> (%)	TON	TOF (s <sup>-1</sup> )	Edut	Haasteet	Viite
CoTPP-NH <sub>2</sub>	0,1 M NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> DMF:ssä	Ei tiedossa	0,4	196	0,02 (65 h <sup>-1</sup> )	NH <sub>2</sub> -ryhmä helpottaa katalyytin kiinnittämistä kantajapinnoille	Heikko selektiivisyys HER vuoksi, pelkistysteho liian heikko käytännön sovelluksiin.	<sup>29</sup>
FeTPP-NH <sub>2</sub>	0,1 M NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> DMF:ssä	Ei tiedossa	49	2267	0,3 (945 h <sup>-1</sup> )	Vastaavaan Co-katalyyttiin verrattuna edullisempi, myrkyttömämpi ja helpommin saatavalla, HER häiritsee vähemmän	Pelkistysteho liian heikko käytännön sovelluksiin,	<sup>29</sup>
CoTPP	0,5 M KHCO <sub>3</sub>	-0,55	64	1118	0,08 (280 h <sup>-1</sup> )	FE <sub>CO</sub> pelkistykseen aluksi yli 90 %	Tehokkuus heikkenee merkittävästi joidenkin syklien jälkeen	<sup>30a,b</sup>
CoTPP <sub>non-cov.</sub>	0,5 M KHCO <sub>3</sub>	-0,55	45	1,3·10 <sup>5d</sup>	4,4	TON- ja TOF-arvot korkeimpia tunnettuja CoTPP-pohjaisille katalyyteille	Heikko selektiivisyys voimakkaan HER vuoksi	<sup>31</sup>
CoTPP <sub>cov.</sub>	0,5M KHCO <sub>3</sub>	-0,55	67	3,9·10 <sup>5d</sup>	8,3	Kovalenttinen kiinnittäminen paransi merkittävästi katalyytin tehoa	Selektiivisyys heikkenee muutamien syklien jälkeen.	<sup>31</sup>

Katalyytti	Elektrolyytti	$\eta$ (V)	FE <sub>CO</sub> (%)	TON	TOF (s <sup>-1</sup> )	Edut	Haasteet	Viite
CoTPP-OH	0,1 M KCl	-0,85	92 ± 4	2.3·10 <sup>5</sup>	2,8	Katalyytin korkea aktiivisuus johtaa selektiiviseen ja tehokkaaseen CO:n muodostumiseen matalalla ylipotentialilla	CO:n irtoaminen katalyytin pinnalta rajoittava tekijä matalalla ylipotentialilla	<sup>32</sup>
<i>fac</i> -Re(4-NH <sub>2</sub> -bpy)(CO) <sub>3</sub> Cl	3,1 M H <sub>2</sub> O + 0,1M TBAPF <sub>6</sub> ACN:ssä	-1,24	25,8	8000	4,44	Elektrolyyttiliuoksen sekoittamisen avulla CO <sub>2</sub> :n diffuusiota saatiin parannettua ja FE <sub>CO</sub> oli hetkellisesti 100 %	Katalyytti huuhtoutui pinnalta pois CO <sub>2</sub> RR:n edessä, minkä jälkeen HER vallitsevana reaktiona	<sup>33</sup>
<i>fac</i> -Re(4-(4-NH <sub>2</sub> -Ph)bpy)(CO) <sub>3</sub> Cl diatsoniumsuola	0.1 M TBAPF <sub>6</sub> ACN:ssä	-1,57	100	402,4 (29 min)	0,23	Aktiivinen yli 200 syklin ajan, selektiivinen CO:n muodostumiselle	Diatsoniumsuolan hapetus johti katalyytin kerrostumiseen, elektrolyyttiliuos saattaa heikentää 3D-tulostettujen hiielektrodien käyttöikä	<sup>34</sup>
<i>fac</i> -Re(4-(4-NH <sub>2</sub> Ph)bpy)-(CO) <sub>3</sub> Cl aminoryhmän hapetus	ACN	-1,47	100	321,1 (20 min)	0,27	Selektiivinen CO:n muodostumiselle, kovalenttinen fuksionilisoiminen hiilipinnalle parantaa katalyytin aktiivisuutta 86 kertaiseksi adsorboituneeseen katalyytiin verrattuna	Menettää aktiivisuutensa 10 syklin jälkeen, elektrolyyttiliuos saattaa heikentää 3D-tulostettujen hiielektrodien käyttöikä	<sup>34</sup>

Katalyytti	Elektrolyytti	$\eta$ (V)	FE <sub>CO</sub> (%)	TON	TOF (s <sup>-1</sup> )	Edut	Haasteet	Viite
Re(dEAbpy)- (CO) <sub>3</sub> Cl	0,1 M NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> ACN:ssä	-1,77	FE <sub>CO</sub> : 82,6 ± 4  FE <sub>H-COOH</sub> : 8,5 ± 0,8	3,9 ± 1,1  (1 h)	17	Tuotteena muodostuu CO:n lisäksi myös HCOOH	Ligandi muodostaa steerisen esteen, jolloin tehokas elektroninsiirto keskusmetalliin vaikeutuu, elektrolyytti saattaa heikentää 3D-tulostettujen hiilielektrodien käyttöikä	<sup>35</sup>
<i>trans</i> -Cl-Ru(mesbpy)- (CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,1 M TBAPF <sub>6</sub> ACN:ssä 0,5 PhOH	-2,0	95	5,2	320	Mesityyliryhmä estää katalyytin dimerisoituminen, jolloin katalyytti säilyy vastaavia komplekseja pidempään katalyyttisesti aktiivisena	Elektrolyyttiliuos saattaa heikentää 3D-tulostettujen hiilielektrodien käyttöikä	<sup>36</sup>
<i>trans</i> -Cl-Ru-(dEAbpy)- (CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,1 M NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> ACN:ssä	-1,57	FE <sub>CO</sub> : 81,2 ± 8 FE <sub>HCOOH</sub> : 7,5 ± 0,1	5,5 ± 0,8 (1 h)	340	Tuotteena muodostuu myös HCOOH, Vastaavaan Re-keskeiseen sekä muihin tutkielmassa esiteltyihin katalyytteihin parempi TOF-arvo	Ligandi muodostaa steerisen esteen, jolloin tehokas elektroninsiirto keskusmetalliin vaikeutuu, katalyytin synteesillä heikko saanto, elektrolyytti saattaa heikentää 3D-tulostettujen hiilielektrodien käyttöikä	<sup>35</sup>



### 3.3 Elektrolyyttiliuoksen vaikutus CO<sub>2</sub>:n pelkistyksessä

Katalyyttien ohella, myös elektrolyyttiliuoksella on suuri merkitys CO<sub>2</sub>RR:ssä, sillä se toimii usein pelkistysreaktion protoninlähteenä. Hiilidioksidin pelkistys tehdään tyypillisesti vesiliuoksessa, jossa on liuenneena pieni määrä epäorgaanista suolaa kuten KOH tai KHCO<sub>3</sub> tai vastaavia natriumsuoloja parantamaan sähkönjohtavuutta. Myös erilaisia orgaanisia elektrolyyttejä ja ioninesteitä on tutkittu, mutta ne ovat usein käyttökustannuksiltaan kalliimpia ja sähkönjohtavuudeltaan heikompia kuin epäorgaaniset suolat. Heikoilla Brønsted-hapoilla, kuten metanolilla, 2,2,2-trifluorietanolilla ja fenoleilla on kuitenkin saavutettu hyviä tuloksia vaihtoehtoisina protoninluovuttajina. Esimerkiksi luvussa 3.2 tarkemmin esitellyssä Machan *et al.*<sup>36</sup> tutkimuksessa fenolilla oli suuri merkitys tehokkaassa protonin siirrossa sen mahdollistaessa muun muassa HCOOH:n muodostumisen.<sup>8,25</sup>

Vaikka liuottimen vaikutusta CO<sub>2</sub>RR:on ei vielä tunneta täysin, Chen *et al.*<sup>37</sup> tutkimus osoitti, että vesiliuos stabiloi CO<sub>2</sub>:n pelkistysväliaineita ja siirtymätiloja sekä lisää protonien määrää liuoksessa. Tämä helpotti hiilidioksidin C-O-sidoksen katkeamista. Tutkimuksessa vertailtiin CO<sub>2</sub>RR:n tehokkuutta siten, että elektrolyyttiliuoksena oli joko 0,5 M KHCO<sub>3</sub> tai DMF. Tutkimuksessa prosessin tehokkuus parani selvästi vesiliuoksessa verrattuna DMF:ssä tehtyyn pelkistykseen.

Myös elektrolyyttiliuoksen pH:lla on havaittu olevan suuri merkitys reaktiotuotteiden selektiivisyyteen ja reaktionopeuteen, sillä sen avulla voidaan säädellä liuoksessa olevien protonien määrää. CO<sub>2</sub>:n pelkistymiseen esimerkiksi metanoliksi reaktiossa (R3) vaaditaan kuusi protonia, jolloin on tärkeää reaktion tehokkaan etenemisen kannalta, että ne ovat helposti saatavilla reaktioliuoksesta. Lähellä neutraalia pH:ta tuotteena ei juurikaan muodostu kuin CO:a ja joissakin tapauksissa HCOOH:a tai HCOO<sup>-</sup>:a. Matalassa pH:ssa protoneita on tarjolla enemmän, mikä edesauttaa runsaasti protoneita vaativien pelkistystuotteiden muodostumista.<sup>4,25</sup>

Toisaalta taas happamissa olosuhteissa erilaiset vetyä vapauttavat reaktiot (HER) muodostuvat merkittäväksi haitaksi. HER on ongelmana erityisesti vesiliuoksissa H<sub>2</sub> muodostumisen ollessa energeettisesti edullisempi prosessi kuin CO<sub>2</sub>:n pelkistyminen. Mitä korkeampaa ylipotentialia CO<sub>2</sub>RR:ssa joudutaan käyttämään, sitä todennäköisempää on, että energiahyötysuhde (FE) halutuille CO<sub>2</sub>:n pelkistystuotteille heikkenee ja H<sub>2</sub>:lle kasvaa.<sup>4,38</sup>

CO<sub>2</sub>RR:n aktiivisuuden on havaittu laskevan vähitellen alkuperäisestä tuoreen katalyytin tehokkuudesta samaan aikaan kun HER:n aktiivisuus nousee. Yhdeksi merkittävimmistä syistä tälle arvellaan olevan elektrolyyttiliuoksessa olevien metallisten epäpuhtauksien kerrostuminen katalyytin pinnalle. Pahimmassa tapauksessa metallikerros estää katalyytin toiminnan ja katalysoi H<sub>2</sub>:n muodostumista. Katalyyttien välillä on paljon vaihtelua siinä, miten hyvin ne kestävät epäpuhtauksia. Epäpuhtauksia päätyy elektrolyyttiliuokseen esimerkiksi käytettyjen suolojen mukana sekä liukenemalla anodilta. Myös vesijohtovedestä ioninvaihdolla puhdistettuun veteen voi jäädä pieniä määriä metalleja. Epäpuhtauksia voidaan vähentää esielektrolyysin avulla pelkistämällä metallit uhrielektrodin pinnalle sähkökemiallisesti ennen CO<sub>2</sub>RR:a. Puhdistaminen on kuitenkin hidasta eikä takaa täysin elektrolyyttiliuoksen puhtautta.<sup>27</sup>

Tämän Pro Gradu -tutkielman kokeellisessa osassa on tarkoitus valmistaa hiilielektrodi 3D-tulostamalla siten, että elektrodi tukirakenne muodostuu yhdestä tai useammasta muovista. Tämän vuoksi elektrolyyttiliuoksia arvioitiin myös elektrodimateriaalien näkökulmasta. Vaikka hiilimateriaalit yleensä kestävät melko hyvin myös monia voimakkaita kemikaaleja, muovien osalta tilanne ei ole sama. Materiaalien kemikaalikestävyys vaihtelee laajasti eri muovien välillä, mutta tyypillisesti pitkäaikainen suora kontakti voimakkaan liuottimen kanssa saattaa vaurioittaa niitä. Jyväskylän yliopistossa on tutkittu hiilielektrodien 3D-tulostamista muun muassa siten, että muovina käytetään polyamidi-12 (PA12), polystyreeniä (PS) tai termoplastista polyuretaania (TPU).<sup>39</sup> Kyseiset muovit ovat hyvin tyypillisiä vastaavissa 3D-tulostussovelluksissa helpon tulostettavuutensa, saatavuutensa ja matalien käyttökustannustensa vuoksi. PA12, PS ja TPU kestävät kuitenkin heikosti esimerkiksi ACN:a, jota käytetään useissa lukujen 3.1-3.2 CO<sub>2</sub>RR:ssa elektrolyyttiliuoksena. Materiaalit kestävät kuitenkin melko hyvin vesipohjaisia liuoksia ja jopa laimeita happoja. Materiaalit, jotka kestävät ACN:a paremmin, eivät välttämättä sovellu 3D-tulostukseen esimerkiksi sulamispisteensä, heikon saatavuutensa tai korkeiden käyttökustannuksien vuoksi. Tämän vuoksi elektrodien valmistus on hieman tasapainottelua kemikaalikestävyuden ja tulostussovellettavuuden välillä. On selvää, että elektrodien tulee säilyttää rakenteensa syklistä toiseen samanlaisena ja siksi tästä näkökulmasta laimeat suolaliuokset ovat usein parempia vaihtoehtoja elektrolyyttiliuokseksi tällaisissa sovelluksissa.<sup>40</sup>

## 4 Katalyytin kovalenttinen kiinnittäminen elektrodin pintaan

Hiilidioksidin pelkistysreaktion tehokkuuden ja selektiivisyyden on osoitettu parantuvan, kun katalyytti kiinnitetään kovalenttisesti hiielektrodin pintaan. Esimerkiksi Hu *et al.*<sup>30a,b</sup> ovat vertailleet CO<sub>2</sub>:n sähkökemiallista pelkistystä siten, että katalyyttinä toimiva CoTPP on ollut joko homogeenisenä DMF-liuoksessa tai heterogeenisenä hiilipinnalle kiinnitettynä vesiliuoksessa. Heterogeenisessä katalyysissä katalyytti kiinnitettiin ensiksi CNT:n pinnalle DMF-liuoksessa, jonka jälkeen se valettiin pisaroittain (*engl. drop-casting*) puhdistetulle GC-pinnalle. Varsinainen CO<sub>2</sub>:n pelkistys tehtiin vesiliuoksessa. Tutkimuksessa havaittiin, että homogeenisessä katalyysissä CO<sub>2</sub>:n pelkistäminen on hidasta ja epäselektiivistä. Kun tutkittu katalyytti kiinnitettiin CNT:n pinnalle kovalenttisesti, FE<sub>CO</sub> oli yli 90 % ja pelkistykseen tarvittu ylipotentiaali selkeästi matalampi kuin vastaava kiinnittämättömän katalyytin ylipotentiaali.

Myös Marianov ja Jiang<sup>31</sup> ovat saaneet Hu *et al.*<sup>30a,b</sup> tutkimusten kanssa linjassa olevia tuloksia vertailemalla hiilipinnalla olevaa CoTPP siten, että se on joko kiinnittynyt kovalenttisesti tai heikkojen vuorovaikutusten avulla pintaan. Kuten luvussa 3.1 esitettiin tarkemmin tutkimuksen tuloksia, kovalenttisesti kiinnittyneen katalyytin FE<sub>CO</sub> kasvoi lähes 50 %:lla ja TOF yli 80 %:lla verrattuna ei-kovalenttisesti kiinnittyneeseen katalyyttiin. Molempien katalyyttien tehokkuus oli määritelty samassa elektrolyyttiliuoksessa ja yhtä suurella käyttöpotentiaalilla.

Eräs merkittävimmistä CO<sub>2</sub>RR tehokkuutta parantavista tekijöistä on hyvä kontakti kantajamateriaalin kuten hiielektrodin ja katalyytin välillä. Tällöin elektroninsiirto on tehokasta ja reaktio etenee todennäköisemmin kohti haluttua lopputuotetta. Etuna on myös se, että kovalenttisesti kiinnittyneillä katalyyteillä katalyytin aktiivinen kohta on lähempänä elektrodia kuin fyysisorboituneen katalyytin tapauksessa. Lisäksi heikoilla vuorovaikutuksilla pintaan kiinnittyneillä katalyyteillä haasteena saattaa olla katalyytin liikkuminen tai kokonaan huuhtoutuminen pois pinnalta. Kovalenttisesti kiinnittämisen etuja on myös se, että katalyyttiä tarvitaan pienempi pitoisuus kuin pinnalle adsorboituneen tapauksessa. Kovalenttisesti pintaan kiinnitettynä katalyytin määräksi riittää noin 10<sup>-12</sup>–10<sup>-10</sup> mol cm<sup>-2</sup> kun taas ei-kovalenttisesti kiinnitettyä katalyyttiä tarvitaan tyypillisesti noin 10<sup>-8</sup> mol cm<sup>-2</sup>. Pinnan ja katalyytin sitoutuminen ei kuitenkaan ole koskaan puhtaasti vain kovalenttista, vaan myös heikoilla vuorovaikutuksilla on merkitystä. Heikkojen vuorovaikutusten tärkein tehtävä on stabiloida katalyytin kovalenttista sitoutumista pintaa. Yksi tyypillisimmistä niistä on π-π-vuorovaikutus katalyytin aromaattisten sivuryhmien ja hiilipinnan välillä.<sup>4,11,24</sup>

Riippumatta siitä kiinnittykö katalyytti kovalenttisesti vai heikoilla vuorovaikutuksilla, pinnalla olevan katalyytin määrä on molemmassa tapauksissa melko pieni, jonka vuoksi signaalivaste on usein liian heikko perinteisille karakterisointimenetelmille.<sup>11</sup> Jotta kovalenttisesti kiinnittyneen katalyytin pitoisuus pinnalla saadaan selville, tulee pinnalle fysisorboitunut katalyytti poistaa. Tyypillisiä puhdistusmenetelmiä ovat esimerkiksi pinnan huuhtelu inertillä kaasulla, kuten N<sub>2</sub> tai Ar ja systeemin peseminen liuottimena käytetyllä yhdisteellä ultraäänihauteessa. Tämän jälkeen pinnan funktionalisointiasaste (DF) voidaan määrittää termogravimetrinen analyysin (TGA) avulla vertaamalla funktionalisoidun ja ei-funktionalisoidun pinnan massahäviöiden eroavaisuutta samassa lämpötilassa. DF (%) lasketaan siten, että

$$DF = \frac{(\Delta m_f - \Delta m_c)}{m_{jäännös}} \times \frac{M_c}{M_f} \times 100. \quad (4)$$

Yhtälössä  $\Delta m_f$  on funktionalisoidun pinnan massahäviö (g),  $\Delta m_c$  funktionalisoimattoman hiilipinnan massahäviö (g),  $m_{jäännös}$  jäännösmassa (g),  $M_c$  hiilen moolimassa (12,01 g mol<sup>-1</sup>) ja  $M_f$  pintaan kiinnitetyn funktionaalisen ryhmän moolimassa (g mol<sup>-1</sup>). TGA:n avulla voidaan kuitenkin määrittää vain massahäviöaskelien perusteella tehty suuntaa antava arvio katalyytin määrästä. Kun laitteeseen yhdistetään palokaasudetektorin, kuten IR-spektrometri tai kaasukromatografi analysoimaan haihtuvia yhdisteitä, voidaan varmistaa, että massahäviöt ovat seurausta katalyytin haihtumisesta. Tällöinkin haasteena saattaa olla kovalenttisesti kiinnittyneen katalyytin erottaminen pinnalle fysisorboituneesta katalyytistä, sillä pinnan huuhtelusta huolimatta pinnalle saattaa jäädä pieniä määriä myös fysisorboituneita katalyyttejä.

Pinnalla olevan katalyytin määrä  $\Gamma_{EA}$  (mol cm<sup>-2</sup>) voidaan laskea myös keskusmetallin pelkistykseen avulla siten, että

$$\Gamma_{EA} = \frac{Q_{cv}}{nFA} = \frac{4i_p RT}{F^2 Av}, \quad (5)$$

missä  $Q_{cv}$  on keskusmetallin pelkistykseen huipun integraali (C),  $n$  pelkistykseen tarvittavien elektronien määrä,  $F$  Faradayn vakio (96,485 C mol<sup>-1</sup>),  $A$  elektrodin pinta-ala (cm<sup>2</sup>),  $i_p$  pelkistyksessä käytetty virta (A),  $R$  kaasuvakio (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>),  $T$  lämpötila (K) ja  $v$  jännitteen skannausnopeus (V s<sup>-1</sup>).<sup>31</sup>

Pinnan funktionalisointiasastetta voidaan arvioida myös Raman-spektroskopian avulla. Esimerkiksi funktionalisoituja grafeenipintoja mitattaessa Raman-spektrissä havaitaan kolme karakterista piikkiä aaltolukujen 2700, 1600 ja 1350 cm<sup>-1</sup> läheisyydessä. Näistä korkeamman aaltoluvun piikit vastaavat symmetrisestä sp<sup>2</sup>-hybridisoituneista hiilistä koostuvan

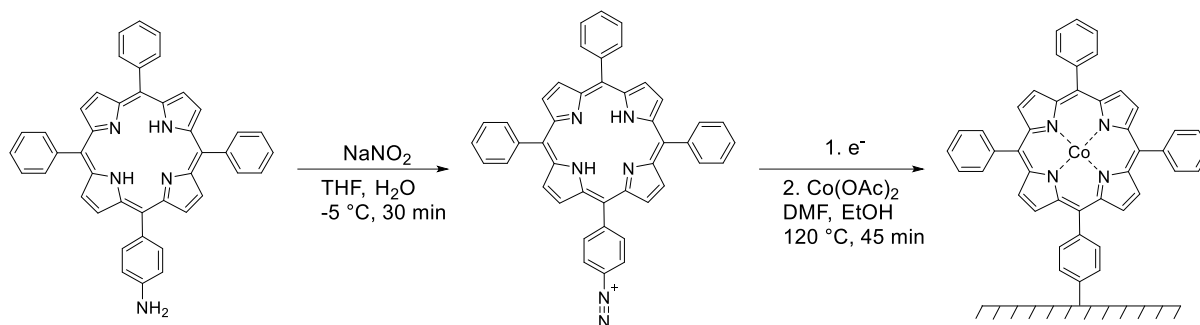
verkkorakenteen värähdyksiä ja matalimmalla aaltoluvulla havaittu rakenteessa olevista virheistä syntyneitä värähdyksiä. Vertailemalla spektrissä havaittujen piikkien intensiteettien suhteita saadaan tietoa pinnan funktionalisoitumisasteesta.<sup>12</sup>

Tässä kirjallisuuskatsauksessa keskitytään ainoastaan katalyytin kovalenttiseen kiinnittämiseen hiilielektrodin pinnalle. Rajaus tehtiin sen perusteella, että työn kokeellisessa osassa on tarkoitus kiinnittää katalyytti kovalenttisesti hiilielektrodin pintaan. Katalyytin kiinnittämisen helpottamiseksi hiilipinnalle voidaan muokata alukkeita, kuten OH- tai NH<sub>2</sub>-ryhmiä. Toisena vaihtoehtona on muokata katalyyttejä niin, että niiden sivuryhmät voivat reagoida suoraan hiilipinnan kanssa. Seuraavissa luvussa käydään läpi joitakin menetelmiä luvuissa 3.1-3.2 esiteltyjen sekä niiden kanssa samankaltaisten katalyyttien kiinnittämiseen kovalenttisesti erilaisiin hiilipintoihin.

#### 4.1 Diatsoniumsuolan avulla kiinnittäminen

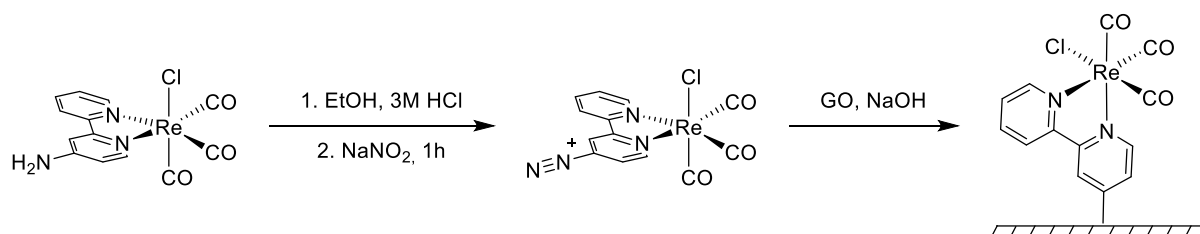
Kuten luvussa 2 tarkemmin esitettiin, hiilielektrodien muokkaaminen diatsoniumsuolojen avulla on yksi käytetyimmistä ja tehokkaimmista menetelmistä. Menetelmän etuja ovat muun muassa nopea reaktio ja hyvä funktionalisoitumisaste. Diatsoniumsuolojen reaktiivisuus on toisaalta myös haaste, sillä ne reagoivat helposti myös itsensä kanssa muodostaen polymeerimäisen rakenteen hiilipinnalle.

Marianov ja Jiang<sup>31</sup> ovat syntentisoineet sivuryhmältään reaktiivisen katalyytin ja ovat kiinnittäneet sen hiilikankaan (CC) pinnalle. Ensimmäisessä vaiheessa TPP-NH<sub>2</sub>:sta muodostettiin diatsoniumkationi, joka pelkistettiin CC:lle. Toisessa vaiheessa ligandiin lisättiin keskusmetalli Co(OAc)<sub>2</sub>:lla, jolloin muodostui varsinainen CO<sub>2</sub>RR-aktiivinen katalyytti CoTPP. Vaikka diatsoniumkatalyytti helposti polymerisoituu, kuten luvussa 2.1 on tarkemmin kerrottu, ei Marianov ja Jiang<sup>31</sup> tutkimuksessa juurikaan havaittu polymerisoitunutta katalyyttiä pyyhkäisyelektronimikroskoopin (SEM) kuvassa. Sen sijaan tutkimuksessa havaittiin, että hiilipinta oli peittynyt melko tasaisesti katalyytillä. Kovalenttisesti kiinnittyneen katalyytin määrä hiilipinnalla oli  $6,9 \cdot 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup>. Katalyytin määrää kokeiltiin myös lisätä, mutta sillä ei ollut vaikutusta CO<sub>2</sub>RR:n tehokkuuteen. Tämän vuoksi pinnan arveltiin olleen kyllästetty jo matalimmalla katalyytin pitoisuudella. Diatsoniumkatalyytin muodostaminen ja pelkistäminen hiilikankaan pinnalle on esitetty yksinkertaistettuna kuvassa 17.



**Kuva 17.** TPP-NH<sub>2</sub>:n kiinnittyminen hiilipinnalle. Kuva muokattu viitteestä.<sup>31</sup>

Vastaava diatsoniumsuolan valmistus ja katalyytin pelkistys hiilipinnalle on mahdollista myös *fac*-Re(4-NH<sub>2</sub>-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl:lle. Zhou *et al.*<sup>33</sup> tutkimuksessa hiilipintana käytettiin GO ja katalyytin määrä pinnalla oli edellä esiteltyyn CoTPP-katalyyttiin nähden kertaluokkaa pienempi, vain noin  $1 \cdot 10^{-11}$  mol cm<sup>-2</sup>. Tästä huolimatta katalyytin aktiivisuus vaihtokertoimen perusteella oli hyvä, joskin selektiivisyys oli melko heikko. Yksinkertaistettu reaktio GO:n pinnalle kiinnittämisestä on esitetty kuvassa 18. Tämän jälkeen yhteen kiinnitetyt katalyytti ja GO valettiin pisaroittain varsinaisena elektrodina toimineen GCE:n pinnalle.

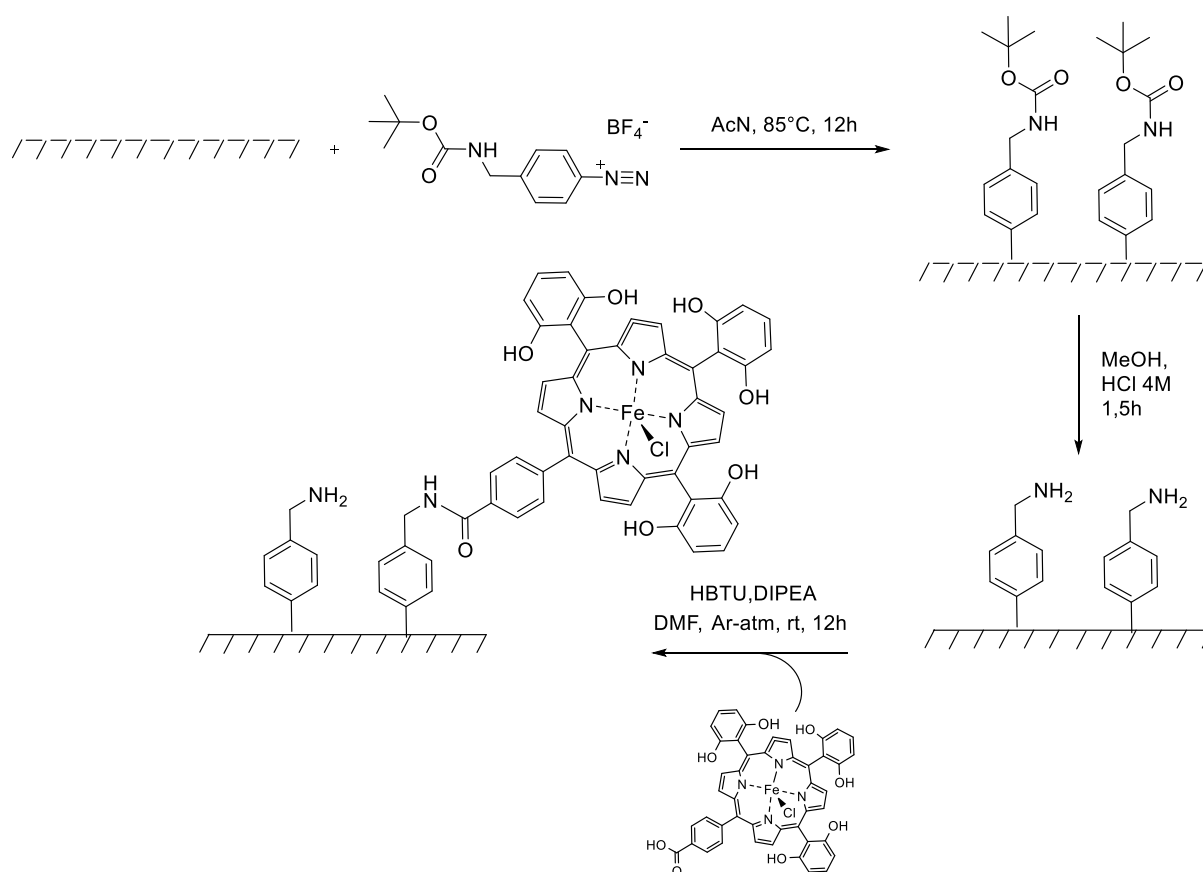


**Kuva 18.** *fac*-Re(4-NH<sub>2</sub>-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl:n kiinnittäminen grafeenioksidin pinnalle diatsoniumsuolan avulla.

Toinen esimerkki Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl-pohjaisen katalyytin kiinnittämisestä diatsoniumkationin pelkistyksen kautta on Sun *et al.*<sup>34</sup> raportoima *fac*-Re(4-(4-NH<sub>2</sub>-Ph)bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl:n (kuva 12) kiinnittäminen suoraan elektrodina toimivan GCE:n pinnalle. Tutkimuksessa fysisorboitunut *fac*-Re(4-(4-NH<sub>2</sub>-Ph)bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl pestiin pois asetonitriilillä ultraäänihauhteessa. Pinnalle jäänyt kovalenttisesti kiinnittyneen katalyytin määrä määritettiin keskusmetallin pelkistymisen palautuvasta reaktiosta yhtälön 5 avulla. Tuloksena saatiin, että katalyytin määrä GCE:n pinnalla oli  $19,8 \cdot 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup>.

Maurin ja Robert<sup>41</sup> puolestaan lähestyivät katalyytin kiinnittämistä elektrodin pintaan edellisiin esimerkkeihin nähden päinvastaisesta suunnasta muokkaamalla katalyytin sijaan hiilipintaa. Yhteistä edellisiin verrattuna kuitenkin oli diatsoniumkationin sisältävä välivaihe.

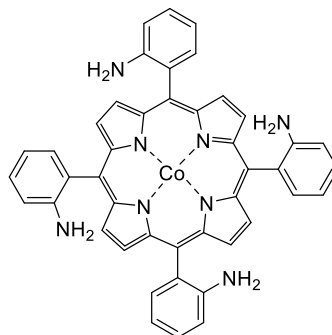
Tutkimuksessa 4-(N-Boc-aminometyyli)bentseeni diatsoniumtetrafluoroboraatti reagoi ensin CNT kanssa, jolloin hiilipintaan saatiin kiinnitettyä alukkeita. Kiinnitettyjen molekyylien NHBoc-suojaryhmät poistettiin metanolilla ja suolahapolla, jolloin CNT:n pinnalle jäi reaktiivisia Ph-NH<sub>2</sub>-alukkeita. Tämän jälkeen lisättiin katalyytiksi kuvassa 19 esitetty FeTPP-johdannainen CAT<sub>CO<sub>2</sub>H</sub>-molekyylillä. Lopuksi funktionalisoitu CNT tiputusvalettiin GC-elektrodin pinnalle. Kiinnittämällä katalyytti ensin CNT:n pinnalle mahdollisti korkeamman funktionalisointisasteen kuin katalyytin suora GC-pinnalle kiinnittäminen. Kovalenttisesti kiinnittyneen katalyytin pitoisuus pinnalla oli  $6,4 \cdot 10^{-9}$  mol cm<sup>-2</sup>. CNT:n pinnan funktionalisointi ja varsinaisen katalyytin kiinnittäminen kovalenttisesti pinnan alukkeisiin on esitetty yksinkertaistettuna kuvassa 19.<sup>41</sup>



**Kuva 19.** NH<sub>2</sub>-johdannaisten alukkeiden funktionalisointi hiilipintaan ja niihin katalyytin kiinnittäminen. Kuva muokattu viitteestä<sup>41</sup>.

Maurin ja Robert<sup>41</sup> tutkimuksessa on vertailtu myös valmistettua katalyyttiä FeTPP-katalyyttiin, jossa yhdessä Ph:ssa on COOH kiinni. Kiinnitys CNT:n pintaan onnistui samankaltaisesti, mutta FeTPP:n katalyyttinen tehokkuus jäi heikommaksi kuin kuvan 19. katalyytillä.

Kim ja Jeon<sup>42</sup> puolestaan ovat tutkineet koboltti-tetrakis(*o*-aminofenyyl)porfyriiniä (Co-TAPP), jonka rakenne on esitetty kuvassa 20. Tutkimuksessa katalyytillä pelkistettiin happea, mutta vastaavan kompleksin *para*-muotoa voidaan käyttää Abdinejad *et al.*<sup>29</sup> mukaan myös CO<sub>2</sub> pelkistyksessä. Tutkimuksessa kuitenkin havaittiin, että vain yhden amiiniryhmän sisältävä TPP-NH<sub>2</sub> oli tehokkaampi monisubstituoitua versiota tehokkaampi katalyytti kuten luvussa 3.1 on tarkemmin esitetty.



**Kuva 20.** CoTAPP:n rakenne on TPP-johdannainen, jonka fenyylirenkaiden *orto*-asemissa on NH<sub>2</sub>-ryhmät.

Tutkimuksessa TAPP kiinnitettiin kovalentisesti kolmeen erilaiseen hiilipintaan. Tutkittuina hiilipintoina olivat grafeeni, SWCNT ja MWCNT. Kiinnittämismenetelmä oli kahden edellä mainitun tavan yhdistelmä, sillä katalyytin muokkaaminen ja kiinnittyminen hiilipintaan tehtiin samanaikaisesti.

Ensiksi hiilimateriaali suspentoitiin pieneen määrään 1M HCl ja lisättiin aiemmin valmistettu CoTAPP. Tämän jälkeen niiden annettiin reagoida ultraäänihauteessa noin 4 tunnin ajan. Lopuksi lisättiin pieni määrä natriumnitriittiä ja annettiin reagoida yön yli. Tuote otettiin talteen sentrifugoimalla ja jäännös pestiin asetonitriilillä.

CoTAPP:n tarkkaa määrää eri pinnoilla ei analysoitu, mutta Ramanmittauksien avulla havaittiin, että osa hiilistä muuttui sp<sup>2</sup>-hybridisaatiosta sp<sup>3</sup>-hybridisaatioksi. Osa katalyyteistä oli kuitenkin polymerisoitunut kantajapinnalle, jonka seurauksesta katalyytin aktiivisuus pinnoilla laski näissä kohdissa merkittävästi.



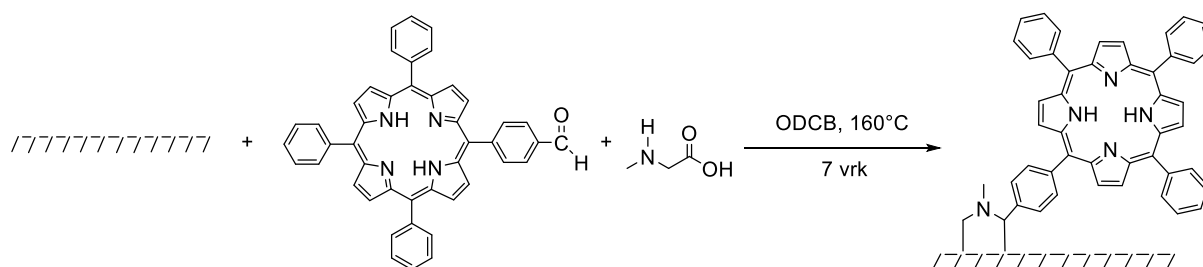
## 4.2 Muut menetelmät

Vaikka diatsoniumsuolan avulla tehty katalyytin kiinnittäminen hiilipinnalle on hyvin käytetty menetelmä voimakkaan pinnan ja katalyytin välisen kovalenttisen sidoksen vuoksi, tässä tutkielmassa esitellään myös muita vaihtoehtoja katalyytin kiinnittämiseksi. Esimerkiksi amiinijohdannaisilla liitoksilla aikaansaadaan myös voimakas kemiallinen sidos pinnan ja katalyytin välille, mutta polymerisoitumisen riskiä ei juurikaan ole. Toisaalta diatsoniumsuolaan verrattuna monien muiden menetelmien haasteena on vaativammat reaktio-olosuhteet sidoksen muodostamiseksi. Tässä alaluvussa tarkastellaan muita menetelmiä erityisesti menetelmien etujen ja haasteiden näkökulmasta sekä vertaillaan hiilipinnalla olevan katalyytin määrää suhteessa muihin menetelmiin.

### 4.2.1 Sykloadditio

Zhang *et al.*<sup>43</sup> ovat kiinnittäneet porfyriinijohdannaisen TPP-CHO:n 1,3- dipolaarisella sykloaddiolla grafeenin pinnalle. Tutkimuksessa TPP-pinnoitettua grafeenia ei käytetty pelkistämään hiilidioksidia, mutta kuten luvussa 3.1 tarkemmin esitettiin, vastaavat Co-keskeisen porfyriinit ovat tyypillisesti melko hyviä katalyyttejä. Marianov ja Jiang<sup>31</sup> osoittivat tutkimuksessaan, että koboltin liittäminen vastaavanlaisten ligandien keskuksiksi onnistuu myös jälkikäteen kuvassa 17 tarkemmin esitellysti.

Muihin tässä työssä esiteltyihin kiinnittämismenetelmiin verrattuna TPP-CHO:n kiinnittäminen hiilipinnalle vaati melko pitkän, jopa viikon reaktioajan. Toisaalta hiilipinta ei tarvinnut varsinaista esikäsitelyä, mikä on ehdoton etu verrattuna muihin ei-radikaalisiin menetelmiin hiilipinnan funktionalisoimiseksi. Reaktio on esitetty kuvassa 21 yksinkertaistettuna.



**Kuva 21.** TPP-CHO:n kiinnittäminen grafeenipintaan 1,3- dipolaarisella sykloadditiolla.

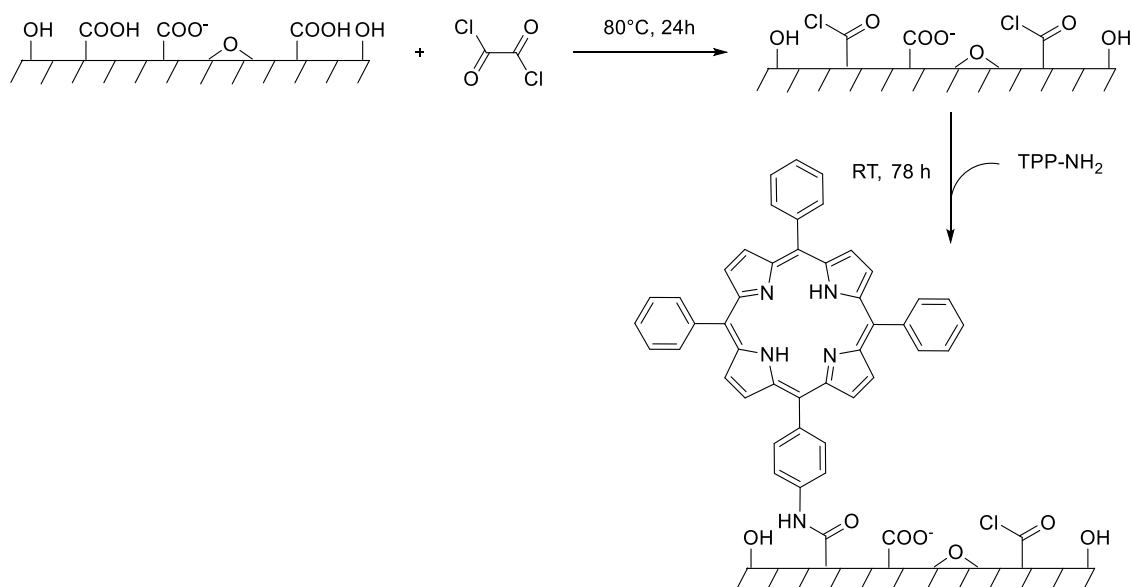
Kuva muokattu viitteestä.<sup>43</sup>

Katalyytin kiinnittyminen kovalenttisesti varmistettiin UV/Vis-spektroskopian avulla vertaamalla yhdisteen spektriä heikoilla vuorovaikutuksilla pintaan kiinnittyneen kontrollinäytteen spektriin. TGA:n ja Ramanmittausten perusteella kovalenttisesti kiinnittyneen katalyytin pitoisuus grafeenin pinnalla oli 1:235 (TPP:C) eli noin 0,42 %. Pinnanpeittoaste on selkeästi matalampi kuin esimerkiksi luvun 4.1 diatsoniumsuolan kautta kiinnityville katalyyteille. Arveltiin, että liian vähäinen määrä katalyyttiä hiilipinnalla saattaisi heikentää katalyytin mahdollisuuksia tehokkaaseen hiilidioksidin pelkistykseen. Toisaalta Zhang *et al.* arvioivat myös matalamman pinnan funktionalisointumistasteen mahdollistavan grafeenin luontaisten ominaisuuksien, kuten pelkistyksen kannalta hyvin tärkeän sähkönjohtavuuden säilymisen paremmin kuin korkeasti funktionalisoidujen hiilipintojen tapauksessa.<sup>43</sup>

#### 4.2.2 Amiinien nukleofiilinen substituutio

Karousis *et al.*<sup>44</sup> tutkimuksessa TPP-NH<sub>2</sub> on kiinnitetty peptidisidoksella grafeenioksidin pinnalle. Tutkimuksessa katalyytillä ei pelkistetty CO<sub>2</sub>:a, mutta kuten aiemmin tässä työssä on käyty läpi luvussa 3.1, hiilipinnalle kovalenttisesti kiinnitetyt vastaavat metalliporfyyriinit ovat yleensä melko tehokkaita ja selektiivisiä katalyyttejä tähän tarkoitukseen.

Ennen TPP-NH<sub>2</sub>-ligandin kiinnittämistä, hiilipinta tuli hapettaa happokäsittelyn avulla ja tämän jälkeen kloorata karboksyyliiryhmät. Reaktiosta teki haasteellisen se, että sen aikana muodostui muun muassa myrkyllistä ClO<sub>2</sub>. Kuten luvussa 2.3 on tarkemmin kuvattu, kloorattu hiilipinta kuitenkin muodostaa hyvän reaktiivisen alustan amiinin kiinnittämiseksi hiilipinnalle ja siksi sitä käytetään paljon vastaavissa sovelluksissa. Varsinaisen kohdemolekyylin, TPP-NH<sub>2</sub>:n kiinnittäminen klooratulle hiilipinnalle vaati hapettomat olosuhteet ja kolmen vuorokauden synteesin, mikä on luvussa 4.2.1 esitellyn sykloaddition ohella selvästi pidempi synteesiaika kuin esimerkiksi luvun 4.1 diatsoniumsuolan avulla tehty hiilipinnalle kiinnittäminen. Muista tässä tutkielmassa esitellyistä kiinnitysmenetelmistä poiketen reaktio tapahtui huoneenlämmössä. Hapetetun hiilipinnan klooraus ja TPP-NH<sub>2</sub>:n kiinnittäminen sen pinnalle on esitetty kuvassa 22.



**Kuva 22.** TPP-NH<sub>2</sub>:n kiinnittäminen GO:n pinnalle kovalenttisesti. Kuva muokattu viitteestä.<sup>44</sup>

Ramanmittauksen avulla havaittiin, että katalyytin kiinnittäminen ei juurikaan vaurioittanut hapetettua pintaa, sillä molempien pintojen kuvaajat olivat toistensa kanssa yhtenevät. Hiilipintaan kiinnittyneen TPP-NH<sub>2</sub>:n tarkkaa pitoisuutta ei määritetty. Yhdisteen TGA-mittauksessa kuitenkin havaittiin lämpötilavälillä 250-500 °C noin 6 %:n massahäviö, jonka osoitettiin olevan osittain peräisin TPP-NH<sub>2</sub>:n hajoamisesta.<sup>44</sup>

Diatsoniumkationin pelkistämisen lisäksi kuvassa 12 esitetty *fac*-Re(4-(4-NH<sub>2</sub>-Ph)-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl voidaan kiinnittää kovalenttisesti GCE:n pinnalle hapettamalla aminoryhmä. Kuten edellä, myös tässä tapauksessa muodostuu uusi C-N-sidos C-C-sidoksen sijaan. Katalyytin kiinnittymisen helpottamiseksi käytettiin 2,4,6-trimetyyliipyridiiniä, jonka tehtävänä oli deprotonoida syntynyt radikaali. Pinnanpeitto oli  $4,3 \cdot 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup>, mikä on selvästi matalampi kuin yhdisteelle saatiin diatsoniumkationin pelkistyksellä luvussa 4.1. Toisena haasteena oli katalyytin heikompi aktiivisuus. Aluksi aktiivisuus oli samaa tasoa diatsoniumkationin kautta kiinnitetyn katalyytin kanssa, mutta yhdiste menetti kokonaan katalyyttisen aktiivisuutensa noin 10 syklin jälkeen. Näin ollen katalyytillä ei ole käytännön sovelluksia ennen kuin se saadaan pysymään katalyyttisesti aktiivisena useamman syklin ajan.<sup>34</sup>

Yhteenvetona voidaan todeta, että kobolttiporfyyriinien ja renium- ja ruteniumbipyridiinien kiinnittäminen hiilipinnalle parantaa CO<sub>2</sub>RR:n tehokkuutta merkittävästi vapaana elektrolyyttiliuoksessa oleviin tai pinnalle absorboituneisiin katalyytteihin nähden. Erityisesti diatsoniumsuo-  
lan pelkistyksellä ja aminoryhmän hapetuksella kiinnittäminen onnistuu hyvin ja katalyytti jakautuu pääsääntöisesti tasaisesti ja muutoin ongelmitta pinnalle.

Pinnalla olevan katalyytin määrä on toisinaan haasteellista selvittää tarkasti, mutta tyypillisesti noin  $10 \cdot 10^{-10}$  mol  $\text{cm}^{-2}$  riittää tehokkaaseen ja selektiiviseen  $\text{CO}_2$ :n pelkistämiseen. Vaikka katalyyttien kestävyys paranee kiinnittämällä ne kantajamateriaalin pinnalle, monien katalyyttien aktiivisuus heikkenee liian nopeasti käytännön sovelluksille, kuten teolliselle prosessille. Suurimpia syitä aktiivisuuden laskulle ovat katalyytin irtomaminen kantajapinnalta ja katalyytin metallikeskuksen myrkyttyminen. Lisäksi inertin hiilipinnan muokkaamiseen vaadittavat voimakkaat reagenssit ja reaktiot johtavat helposti sivutuotteisiin, katalyytin polymerisoitumiseen sekä hiilipinnan vaurioitumiseen. Luvuissa 4.1-4.2 esitellyt menetelmät  $\text{CO}_2$ :n pelkistämiseen käytettyjen katalyyttien kiinnittämiseksi hiilipinnalle on koottu taulukkoon 3.

**Taulukko 3.** Katalyytin kovalenttiseen kiinnittämiseen käytettävät tekniikat

Menetelmä	Pinta	Katalyytti	Määrä pinnalla (mol cm <sup>-2</sup> )	Esikäsittely	Olosuhteet	Edut	Haasteet	Viite
Diatsoniumsuolan avulla	CC	CoTPP	$6,9 \cdot 10^{-10}$	Katalyyttiin NH <sub>2</sub> -aluke diatsoniumsuolan avulla -5 °C, 30 min	120 °C, 45 min	Hyvä pinnanpeitto, ei havaittu juurikaan polymerisoitumista	Selektiivisyys ei yhtä hyvä kuin muilla rakenteeltaan vastaavilla	<sup>31</sup>
Diatsoniumsuolan avulla	GO GC:n pinnalla	<i>fac</i> -Re(bpy)(CO) <sub>3</sub> Cl	$0,1 \cdot 10^{-10}$	Katalyytin valmistelu EtOH + 3M HCl	NaNO <sub>2</sub> , jäähaude, 1 h	Katalyytillä korkea TOF	Selektiivisyys ei yhtä hyvä kuin muilla rakenteeltaan vastaavilla	<sup>33</sup>
Diatsoniumsuolan avulla	GCE	<i>fac</i> -Re(4-(4-NH <sub>2</sub> -Ph)bpy)(CO) <sub>3</sub> Cl	$19,8 \cdot 10^{-10}$	katalyyttiin NH <sub>2</sub> -aluke diatsoniumsuolan avulla, pinnan puhdistus veteen suspensoidulla Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :lla	-5 °C, 5h	Hyvä pinnanpeitto mahdollistaa tehokkaan pelkistämisen	Elektrolyytinä käytetty ACN vaurioittaa elektrodiä, mikä lisää HER:n voimakkuutta pelkistuksen edetessä	<sup>34</sup>
Diatsoniumsuolan avulla	CNT GC:n pinnalla	CAT <sub>CO<sub>2</sub>H</sub>	$6,4 \cdot 10^{-9}$	CNT:n pinnalle NH <sub>2</sub> -aluke diatsoniumsuolan avulla, ACN, 85°C, yön yli	DMF, rt, yön yli, Ar-atm	Katalyytillä vastaaviin verrattuna korkeampi selektiivisyys ja aktiivisuus, mutta tyypillistä matalampi ylijännite, pelkistys vesiliuoksessa, mikä parantaa elektrodin kestävyyttä	Pitkä välimatka katalyytin ja GC:n välillä saattaa heikentää elektronin siirtoa.	<sup>41</sup>

Menetelmä	Pinta	Katalyytti	määrä pinnalla (mol cm <sup>-2</sup> )	Esikäsitteily	Olosuhteet	Edut	Haasteet	Viite
Diatsoniumsuolan avulla	grafiitti, SWCNT, MWCNT	CoTAPP	Ei tiedossa	Pinnan puhdistus hapettuneesta kerroksesta	1. rt, us, 4 h 2. rt, yön yli	Katalyytin muokkaaminen ja pinnalle kiinnitys samaan aikaan vähentää synteesin välivaiheita	Kilpailevan reaktion polymerisaatio, jonka seurauksesta pinnalle muodostui kalvo	42
1,3-dipolaarinen sykloaddio	grafeeni	TPP	0,42 %	Kiinnittäminen ei vaadi katalyytin tai pinnan erillistä esikäsitteilyä	160 °C, 1 vk, N <sub>2</sub> -atm	Matala funktionalisointisaste mahdollistaa grafeenin luontaisten ominaisuuksien, kuten sähköjohtavuuden säilymisen hyvin	Pitkä synteesiaika, matala funktionalisointisaste pinnalla saattaa olla esteenä tehokkaalle CO <sub>2</sub> RR:lle	43
Aminoryhmän hapetus	GCE	<i>fac</i> -Re(4-(4-NH <sub>2</sub> -Ph)bpy)(CO) <sub>3</sub> Cl	4,3 · 10 <sup>-10</sup>	Pinnan puhdistus veteen suspensoidulla Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :lla	Ei tiedossa	Katalyytin aktiivisuus aluksi lähes yhtä hyvä kuin diatsoniumsuolan kautta pintaan kiinnitettylle, vaikka pinnalla katalyyttiä vain reilu neljännes sen määrästä	Menettää katalyyttisen aktiivisuuden lähes kokonaan noin 10 kierroksen jälkeen	34
Nukleofiilinen substituutio	GO	TPP	Δm= 6 % <sup>a</sup>	GO:n COOH-ryhmien klooraus (80°C, 24 h)	rt, 72 h	Yhden astian reaktio, grafeenirungossa ei juurikaan vaurioita funktionalisoinnin jälkeen	Pitkä reaktioaika ja kosteusherkät reagenssit tekevät synteesistä haastavan	44

rt= huoneenlämpö

us= ultraäänihaude

<sup>a</sup>= TGA-mittauksessa havaittiin 6 % massahäviö, joka oli seurausta TPP-NH<sub>2</sub>:n hajoamisesta, mutta pinnan funktionalisointisastetta ei varsinaisesti määritetty

## 5 Yhteenveto

Hiilidioksidin pelkistäminen elektrolyytisesti hiilielektrodeihin kovalenttisesti kiinnitetyillä katalyyteillä vaatii vielä tutkimusta ennen kuin menetelmiä voidaan alkaa hyödyntää teollisesti. Haasteena on vielä esimerkiksi korkeasta käyttöpotentiaalista seuraavat käyttökustannukset, harvinaisten siirtymämetallien melko korkeat kustannukset ja katalyyttien nopea deaktivoituminen. Vaikka katalyytin aktiivisuus olisi aluksi hyvä, useissa tapauksissa se alkaa laskemaan pelkistyksen edetessä esimerkiksi keskusmetallin myrkyttymisen vuoksi tai katalyytin irrotessa hiilipinnalta. Tämä hankaloittaa katalyytin kierrättämistä prosessissa ja lyhentää pelkistysyhtymien määrää merkittävästi.

Monien tutkimusryhmien tulokset ovat kuitenkin lupaavia ja CO saadaan muodostettua usein melko hyvällä energiatehokkuudella. Erityisesti kobolttiporfyriniinien ja rutenium- ja reniumbipyridiiniinien kyky katalysoida hiilidioksidin pelkistymistä on pääsääntöisesti hyvä ja joillekin katalyyteille saavutetaan hetkellisesti jopa 100 %:n hyötysuhde CO:n muodostumiselle ja keskimäärin monella katalyytillä hyötysuhde on yli 90 % läpi CO<sub>2</sub>RR:n. Tässä pro gradu -tutkielmassa esitellyistä katalyyteistä CoTPP-pohjaiset näyttävän saavuttavan parempia tuloksia Re- ja Ru-bpy(CO)<sub>3</sub>Cl-pohjaisiin verrattuna, mutta tästä ei kuitenkaan voida vielä tehdä suoria johtopäätöksiä. Katalyyttien vertailussa tulee ottaa huomioon paitsi selektiivisyys, myös vaihtokerroin ja reaktiotaajuus sekä se, kuinka nopeasti katalyytti deaktivoituu.

Korkeampien pelkistystuotteiden muodostumisen haasteena on vielä muun muassa heikko selektiivisyys. Joitakin edistysaskelia kuitenkin saavutettu esimerkiksi HCOO<sup>-</sup> tai HCOOH tuottavien CO<sub>2</sub>RR-katalyyttien osalta. Pelkistystehokkuus jää kuitenkin alle 15 %:n kaikilla tässä tutkielmassa esitellyistä katalyyteistä. Muurahaishapon ohella muita kiinnostavia lopputuotteita ovat esimerkiksi metanoli tai jotkin yksinkertaiset kaksi hiiltä sisältävät yhdisteet.

Suurimpana selektiivisyyttä pienentävänä tekijänä niin CO:n kuin muidenkin lopputuotteiden muodostumiselle on erilaiset vetyä vapauttavat reaktiot, jotka muodostuvat haasteeksi erityisesti vesiliuoksissa. Toisaalta laimeita suolaliuoksia käytetään runsaasti elektrolyyttiliuoksina, sillä vesi on edullinen ja helposti saatavilla oleva liuotin eikä se kuluta hiilielektrodeja yhtä merkittävästi kuin monet muista sähkökemiallisissa sovelluksissa käytettävistä liuottimista. Tämän lisäksi se toimii itsessään protonilähteenä pelkistykselle.

Pelkistysreaktion selektiivisyyttä ja tehokkuutta voidaan parantaa kiinnittämällä katalyytti hiilipohjaisen kantajamateriaalin pinnalle kovalenttisesti. Hiilipinnan kovalenttisista muokkaamisista tehokkaimpia ovat erilaisten radikaalireaktioiden seurauksesta muodostuneet uudet C-C-sidokset, sykliset reaktiot sekä aminoryhmän hapettumisen myötä muodostuneet uudet C-N-sidokset. Tasainen ja ehjä hiilipinta ei kuitenkaan reagoi kovin helposti ja siksi uudet ryhmät ovat helpointa kiinnittää rakenteessa oleviin virhekohtiin, materiaalin reunoille ja hiilipinnan porraskaikoihin. Tämän seurauksesta reaktiiviset ryhmät tai lopulliset katalyytit eivät asetu aina kovin tasaisesti hiilipinnalle. Lisäksi haasteena on elektrodien heikentynyt sähkönjohtokyky muokkaamisen seurauksesta.



## Kokeellinen osa

Pro gradu -tutkielman kokeellisen osan tavoitteena oli syntetisoida CO<sub>2</sub>RR-aktiivisia siirtymämetallikatalyyttejä ja kiinnittää niitä 3D-tulostettujen elektrodin pinnalle kovalenttisesti. Kokeellisessa osassa valmistettiin kaksi NH<sub>2</sub>-sivuryhmällistä reniumbipyridiinikatalyyttiä, *fac*-Re(4-NH<sub>2</sub>-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl (**12**) ja *fac*-Re(4-(4-NH<sub>2</sub>-Ph)bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl (**13**) mukaillen aiemmin tunnettuja synteesejä<sup>33,45,46</sup>. Tutkittavat katalyytit valittiin kirjallisessa osassa luvussa 3 esitellyistä katalyyteistä hyvän pelkistystehokkuuden ja selektiivisyyden perusteella. Lisäksi ligandeissa olevan amiiniryhmän arveltiin helpottavan katalyytin kiinnittämistä elektrodin pinnalle kirjallisen osan luvussa 4 esitellyn ryhmälle tyypillisen hyvän reaktiivisuuden perusteella.

Kokeellinen osa jakautui kahteen osaan. Ensimmäisessä osassa syntetisoitiin ligandit ja varsinaiset CO<sub>2</sub>RR-katalyytit. Molempien ligandien osalta saanto jäi toivottua heikommaksi, mutta kumpaakin niistä onnistuttiin syntetisoimaan riittävä määrä jatkoreaktioita varten. Myös valmistettujen katalyytien määrä oli riittävä jatkotestausta kuten pinnalle kiinnittämistä varten.

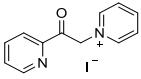
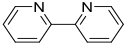
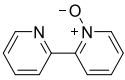
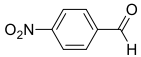
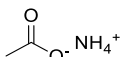

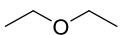
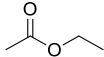
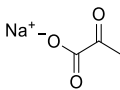

Kokeellisen osan toisena tavoitteena oli valmistaa 3D-tulostuksen avulla grafiittielektrodi, jolle syntetisoidut katalyytit voidaan kiinnittää kovalenttisesti. Kappaleiden 3D-tulostamista pyrittiin optimoimaan erilaisilla seossuhteilla grafiitin ja tukiaineena käytetyn muovin välillä sekä löytämällä sopivat tulostusparametrit. Katalyytin kiinnittämistä elektrodin pinnalle ei ehditty tutkielman aikana kokeilla.

## 6 Projektissa käytetyt laitteistot ja reagenssit

Kokeellisen osan katalyytit syntetisoitiin pääosin argonin alla Schlenkin linjassa. Liuottimen haihduttamiseen ja tuotteiden kuivaamiseen käytettiin Büchin R-200 pyöröhaihdutinta, jossa on saman valmistajan B-490- mallin lämpöhaude ja V-800-mallin vakuumin säätäjä (*vacuum controller*). Hienojakoisten tuotteiden erotteluun käytettiin Thermo Scientific Heraeus Labofuge 400 -sentrifugia. Valmistetut yhdisteet olivat ennestään tunnettuja, jonka vuoksi välituotteiden ja lopullisten katalyyttien rakenteen tarkkaan karakterisointiin ei ollut tarvetta. Synteisien onnistuminen varmistettiin Bruker Avance III 300 MHz NMR-spektrometrillä. Tämän lisäksi ligandien sitoutumista Re-keskukseen analysoitiin seuraamalla muutoksia lähtöaineen ja lopputuotteen CO-ryhmien IR-värahdyksissä. Mittauksiin käytettiin Bruker Alpha FTIR -laitetta mittaamalla näytteet kiinteässä tilassa ATR-tekniikalla. Reagenssit käytettiin sellaisenaan, ellei toisin ole mainittu. Työssä käytetyt reagenssit ja liuottimet koottiin taulukkoon 4.

Hiilielektrodien valmistukseen käytettiin grafiitin ja polystyreenin tai polyamidi 12:n seosta erilaisin seossuhtein. Kappaleet 3D-tulostettiin Sharebot SnowWhite-laitteella käyttäen menetelmänä selektiivistä lasersintrausta (SLS).

**Taulukko 4.** Työssä käytetyt reagenssit ja liuottimet

Reagenssi	Rakennekaava	Puhtaus (%)	Valmistaja
1-(2-pyridyylikarbonyylimetyyli)-pyridiumjodidi		97,5–102,5	Aldrich
2,2'-bipyridiini		> 99	Sigma Aldrich
2,2'-bipyridiini-N-oksidi		98	Aldrich
4-nitrobentsaldehydi		98	Aldrich
Aktiivihiili	C	≥ 99,9	Riedel-de-Haën
Ammoniumasetaatti		> 97,0	TCI
Asetoni		99,5	Mallinckrodt
Celite® (silika, < 0,1 mm)	SiO <sub>2</sub>	> 98	Sigma Aldrich
Dietyylieetteri		99,9	VWR-Chemicals
Dikloorimetaani	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	> 99,5	VWR-Chemicals
Etanoli (Aa)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	99,5	Altia Oyj
Etyyliasetaatti		99,9	VWR-Chemicals
Hydratsiini	H <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub>	50-60	Sigma Aldrich
Metanoli <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub> OH	>99,8	J. T. Baker
Natriumboorihydridi	NaBH <sub>4</sub>	> 98	Acros Organics
Natriumhydroksidi (rae)	NaOH	≥ 97	Fisher Scientific
Natriumpyruvaatti		> 99	Aldrich
Natriumsulfaatti	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99,0	J. T. Baker
Palladium hiilipinnalla	Pd/C	10	Aldrich
Reniumpentakarbonyylikloridi	Re(CO) <sub>5</sub> Cl	98	abcr
Rikkihappo	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95–97	Honeywell Fluka
Suolahappo	HCl	≥ 37	Honeywell Fluka
Tolueeni <sup>1</sup>		99,5	VWR-Chemicals
Typpihappo	HNO <sub>3</sub>	> 65	Honeywell Fluka

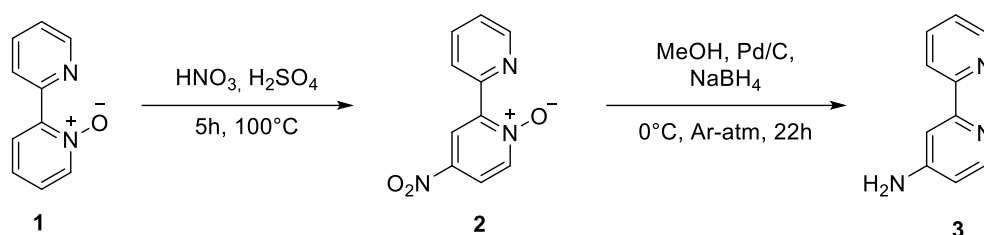
<sup>1</sup>kuivattu molekyylliseulalla 4 Å

## 7 Ligandien synteesit

Katalyyteiksi valikoitui kirjallisen osan luvussa 3 esitetyistä katalyyteistä *fac*-Re(4-NH<sub>2</sub>-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl (**12**) ja *fac*-Re(4-(4-NH<sub>2</sub>-Ph)bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl (**13**). Katalyytit valittiin sen perusteella, että niille on raportoitu hyviä tuloksia aiemmissa tutkimuksissa<sup>33,34</sup>. Tämän lisäksi molemmissa katalyyteissä oleva vapaa NH<sub>2</sub>-ryhmän arveltiin helpottavan katalyytin kiinnittämistä kokeellisen osan myöhemmässä vaiheessa valmistettavaan hiilielektrodiin. Näiden katalyyttien **12** ja **13** edut ja haasteet hiilidioksidin pelkistämiseksi on esitelty tarkemmin kirjallisen osan luvussa 3.2.1. Seuraavissa luvuissa on esitetty katalyyttien synteesit siten, että luvuissa 7.1-7.2 ovat bpy-ligandien synteesit ja luvuissa 8.2-8.3 ligandin kiinnittäminen Re-keskukseen.

### 7.1 4-NH<sub>2</sub>-bpy:n (**3**) synteesi

Tutkielman kokeelliseen osaan valituista kahdesta katalyytistä rakenteeltaan yksinkertaisempi ligandi, 4-NH<sub>2</sub>-bpy (**3**) syntetisoitiin Zhou *et al.*<sup>45</sup> synteesiä mukaillen. Ligandin synteesin reaktiovaiheet on esitetty kuvassa 23 yksinkertaistettuna. Yhdistettä **2** valmistettiin yhteensä kuusi erää ja tuotteet nimettiin **2.1-2.6**. Nimeämistavassa ensimmäinen numero vastaa molekyylin numerointia kuvassa 1 ja jälkimmäinen luku synteesin järjestystä. Samankaltaista numerointia käytettiin koko kokeellisen osan läpi luvuissa 7-8.



**Kuva 23.** 4-NH<sub>2</sub>-2,2'-bpy:n (**3**) synteesi yksinkertaistettuna.

Ensiksi 0,114 g (0,66 mmol) 2,2'-bipyridiini-N-oksidia (**1**) liuotettiin 1,25 ml väkevään rikkihappoon (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Lähtöaine ei liennut täysin, vaan muodosti samean suspension Zhou *et al.*<sup>45</sup> raportoiman tavoin. Tämän jälkeen liuos, joka koostui 1,00 ml:sta väkevää typpihappoa (HNO<sub>3</sub>) ja 0,47 ml:sta väkevää rikkihappoa, lisättiin **1**:n joukkoon, jolloin lähtöaine (**1**) liukeni kokonaan. Liuosta reflukoitiin viisi tuntia 100 °C:n lämpötilassa ja annettiin tämän jälkeen jäähtyä hitaasti huoneen lämpöön. Liuoksen pH säädettiin hitaasti jäähauteessa noin 1,5 M NaOH:lla siten, että lopullinen pH oli noin 8. Tällöin tuote saostui kellertävänä. Muodostunut saostuma oli kuitenkin niin hienojakoinen, ettei sen suodattaminen onnistunut suodatinpaperilla (Whatman 41) tai kopiopaperilla. Tämän vuoksi

tuotteen talteen ottamiseen käytettiin sentrifugia. Pyörimisnopeutena käytettiin 2000 rpm ja aikana 3 min. Liuotin pipetoitiin pois ja tuote pestiin pienellä määrällä kylmää ionivaihdettua vettä ja sentrifugaus toistettiin samalla tavalla uudelleen. Vesi pipetoitiin pois ja tuotteen annettiin kuivua yön yli vetokaapissa. Tuotteen **2.1** saannoksi saatiin 0,046 g (0,21 mmol, 33 %).

Synteesi toteutettiin samalla tavalla myös tuotteen **2.2** kohdalla, mutta saanto jäi vieläkin heikommaksi. Lopullinen saanto kuivalle tuotteelle oli 11 %. Koska tuotteen **2** saanto jäi toivottua heikommaksi, muilla synteesikerroilla tehtiin pieniä muokkauksia synteesiin. Saantoa pyrittiin kasvattamaan nostamalla refluksion lämpötilaa noin 115 °C:een tuotteiden **2.3-2.6** kohdalla. Lisäksi tuotteiden **2.4-2.6** kohdalla synteesiaikaa kasvatettiin. Noin kuuden tunnin refluksiointia yhdessä korkeamman lämpötilan kanssa kasvatti hieman saantoa verrattuna tuotteeseen **2.2**, mutta sen sijaan yön yli refluksiointia tuotteen **2.6** tapauksessa muodosti sivutuotteen, mikä pienensi saantoa. Epäpuhtautta yritettiin poistaa uudelleenkiteyttämällä tuote kloroformilla. Tuote ei kuitenkaan juurikaan puhdistunut ja lisäksi sitä hävisi jonkin verran puhdistuksen aikana, minkä vuoksi puhdistamista uusissa liuotimissa ei enää kokeiltu.

Vaikka saanto jäi heikoksi kaikkien tuotteiden **2.1-2.5** kohdalla, tuote oli NMR-mittausten perusteella pääsääntöisesti puhdasta ja se vastasi hyvin Zhou *et al.*<sup>45</sup> tuloksia. Tuotteen **2.6** NMR-spektrissä havaittiin vähäisiä määriä epäpuhtautta aromaattisella alueella, mutta halutulle tuotteelle kuulumattomia piikkejä ei analysoitu kokeellisen osan aikataulurajoitteiden vuoksi tarkemmin. Kaikkien syntetisoidujen tuotteiden NMR-spektrit ovat esitetty liitteessä 1.

Koska spektrit olivat keskenään yhteneviä lukuun ottamatta tuotteen **2.6** epäpuhtauksia, alla esitetään NMR-tulkinta yhden tuotteen osalta. Esimerkkinä on tuotteen **2.1** liitteen 1 NMR-spektristä poimitut siirtymät sekä kytkeytymisvakiot.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz CDCl<sub>3</sub>): 9,17 (d, 1H J= 3,27 Hz), 8,79 (ddd, 1H, J= 4,77 Hz, 1,72 Hz, 0,90 Hz), 8,36 (d, 1H J=7,21 Hz), 8,06 (dd 1H, J= 7,22 Hz, 3,35 Hz), 7,88 (td, 1H, J= 7,86 Hz, 1,81 Hz), 7,43 (ddd, 1H, J=7,57 Hz, 4,78 Hz, 1,10 Hz).

Synteesin toisessa vaiheessa valmistettiin varsinainen ligandi, 4-NH<sub>2</sub>-2,2'-bipyridiini (**3**). Ensiksi punnittiin 21,3 mg (98 μmol) edellisessä vaiheessa valmistettua välituotetta **2.1** ja liuotettiin se 8 ml:n tilavuuteen molekyyliseulalla 4 Å kuivattua metanolia (CH<sub>3</sub>OH) Ar-ilmakehässä. Tämän jälkeen korkki avattiin ja liuokseen lisättiin mahdollisimman nopeasti 18,6 mg 10 m-% Pd/C. Korkki suljettiin ja seosta sekoitettiin hetki magneettisekoittajalla Ar-ilmakehässä. Seos jäähdytettiin jäähauteella ja siihen lisättiin 69,3 mg (1,8 mmol) NaBH<sub>4</sub>. Sekoittamista jatkettiin jäähauteessa noin

22 h, kunnes kaasua ei enää muodostunut. Tämän jälkeen Pd/C poistettiin liuksesta suodattamalla se Celiten<sup>®</sup> läpi. Liuotin haihdutettiin pyöröhaihduttimella ja kiinteä tuote liuotettiin 10 ml ionivaihdettua vettä. Vesifaasi pestiin erotussuppilossa viidesti 10 ml:lla dietyylieetteriä. Orgaaniset faasit yhdistettiin ja kuivattiin MgSO<sub>4</sub>:llä. Tämän jälkeen liuos suodatettiin pumpulin lävitse. Liuotin poistettiin pakastekuivaamalla tuote vakuuissa. Silmin havaittuna tuotetta ei muodostunut lainkaan. NMR-näyte tehtiin suoraan kolviin, jolloin saatiin heikko spektri, joka ei kuitenkaan vastannut Zhou *et al.*<sup>45</sup> tuloksia. Synteesi toistettiin kahdesti uudelleen samalla tavalla, mutta mikään tuotteista **3.1-3.3** ei ollut haluttu.

Työskentelyä muutettiin siten, että jokainen työvaihe tehtiin suojakaasun alla siten, että liuos siirrettiin ruiskulla kussakin työvaiheessa kiinteän yhdisteen sisältävään kolviin. Myös 22 h sekoitus tehtiin Ar-ilmakehässä. Muutoin yhdisteet **3.4** ja **3.5** syntetisoitiin kuten aiemmin. Muutoksista oli apua, sillä molemmilla kerroilla tuotteena syntyi kiinteä valkoinen **3**. Saanto vaihteli 62-70 %:n välillä.

Yhdisteen **3.6** synteesiin käytettiin lähtöaineena välituotteiden **2.2-2.6** seosta siten, että yhteismassa oli 0,3424 g. Muutoin synteesi suoritettiin samaan tapaan, kuin **3.4**:n ja **3.5**:n tapauksissa. Eri synteesikerroilla valmistettujen tuotteiden 3 NMR-spektrit ovat esitetty liitteessä 2. Kuten välituotteen **2**:n tapauksessa myös lopullisen ligandin **3** onnistuneiden synteesien **3.4-3.6** NMR-spektrit vastasivat hyvin toisiaan ja Zhou *et al.*<sup>45</sup> tuloksia. Ainoastaan tuotteen **3.6** NMR-spektrissä noin 4,3 ppm havaittu piikki on hieman enemmän yläkentällä kahden muun synteesikerran tuotteisiin nähden.

NMR-spektrin tulkinta tehtiin jälleen vain yhdelle onnistuneista synteesikerroista, sillä spektrit vastasivat toisiaan hyvin. Alla on tuotteen **3.4** NMR-spektristä poimitut arvot. Kaikissa liitteen 2 NMR-spektreissä noin siirtymällä 7,28 ppm havaittu piikki sekoittuu hieman liuottimena käytetyn kloroformin piikkiin, jonka vuoksi piikin oikeanpuoleinen integroitiraja jouduttiin katkaisemaan liian aikaisin ja siten pinta-ala jäi näennäisesti todellisuutta pienemmäksi. Liuotinpiikin vuoksi piikin multiplettia ei myöskään voitu tulkita. Haaste olisi voitu ratkaista mittaamalla yhdisteen NMR-spektri toisessa liuottimessa, mutta koska tässä työssä NMR-spektroskopiaa käytettiin vain tuotteen rakenteen varmistamiseen, ei sitä nähty tarpeellisena.

<sup>1</sup>HNMR (300 MHz CDCl<sub>3</sub>): δ= 8,64 (d, 1H, J=4,18 Hz), 8,35 (d, 1H, J=7,98 Hz), 8,30 (d, 1H, J=5,53 Hz), 7,79 (td, 1H, J=7,74 Hz, 1,72 Hz), 7,68 (d, 1H, J= 2,24 Hz), 7,28 (m), 6,56 (dd, 1H, J=7,90 Hz, 3,17 Hz), 4,30 (s, 2H).

Molempien välivaiheiden saannot ovat koottuna taulukkoon 5. Taulukossa ensimmäinen numero vastaa yhdisteiden numerointia kuvassa 1 ja jälkimmäinen luku synteesin järjestystä.

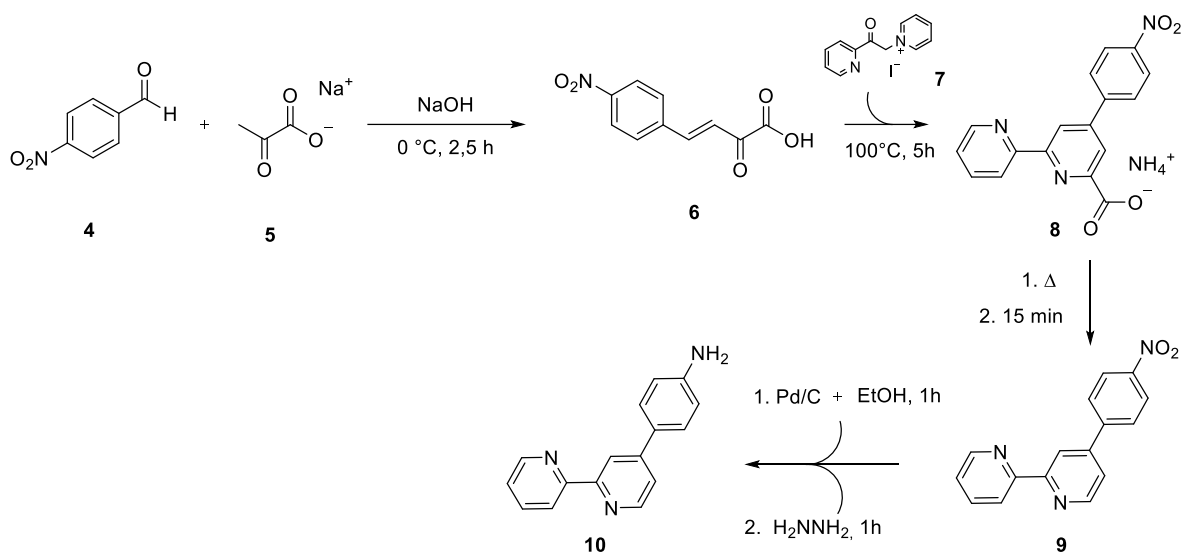
**Taulukko 5.** Välituotteen **2** ja lopputuotteen **3** synteesien tiedot kootusti.

Tuote	Lähtöaineen massa (g)	Rajoittavan lähtöaineen ainemäärä (mmol)	Tuotteen massa (g)	Tuotteen ainemäärä (mmol)	Saanto- prosentti (%)	Muuta
<b>2.1</b>	0,11	0,65	0,05	0,21	33	
<b>2.2</b>	1,04	5,92	0,15	0,68	11	
<b>2.3</b>	0,53	2,99	0,13	0,58	19	Lämpöhaude 115°C
<b>2.4</b>	0,49	2,78	0,19	0,86	31	Lämpöhaude 115°C, refluksointi 6 h
<b>2.5</b>	0,98	5,55	0,30	1,37	25	Lämpöhaude 115°C, refluksointi 6 h
<b>2.6</b>	1,02	5,80	0,22	1,02	18	Lämpöhaude 115°C, refluksointi yön yli, saanto puhdistusyrityk- sen jälkeen
<b>3.1</b>	0,02	0,98	kval.	-	-	NMR-spektrissä havaittiin tuot- teen lisäksi epäpuhtauksia
<b>3.2</b>	0,09	0,39	kval.	-	-	NMR-spektrissä havaittiin tuot- teen lisäksi epäpuhtauksia
<b>3.3</b>	0,10	0,46	kval.	-	-	NMR-spektrissä havaittiin tuot- teen lisäksi epäpuhtauksia
<b>3.4</b>	0,11	0,52	0,06	0,339	65	Koko synteesi Ar-atm:ssä
<b>3.5</b>	0,22	0,99	0,11	0,61	62	Koko synteesi Ar-atm:ssä
<b>3.6</b>	0,34	1,58	0,19	1,10	70	Lähtöaineena käytetty <b>2.2-2.6:n</b> seosta, koko synteesi Ar-atm:ssä

kval. = kvalitatiivinen määrä

## 7.2 4-NH<sub>2</sub>-Ph-bpy:n (10) synteesi

Toinen ligandeista, 4-NH<sub>2</sub>-Ph-bpy (10) syntetisoitiin Johansson *et al.*<sup>46</sup> mukailten. Synteesi on esitetty kuvassa 24 yksinkertaistettuna.



**Kuva 24.** 4-NH<sub>2</sub>-Ph-bpy:n (10) synteesi yksinkertaistettuna

Ensiksi 0,959 g (6,35 mmol) 4-nitrobentsaldehydiä (4) liuotettiin 50 ml EtOH. Liukenemista helpotettiin kuumentamalla liuosta noin 70 °C:n lämpötilaan, kunnes kaikki lähtöaineesta oli liuennut. Tämän jälkeen 0,702 g (6,38 mmol) natriumpyruvaattia (5) liuotettiin 15 ml ionivaihdettuun veteen ja liuos lisättiin edelliseen liuokseen ja jäähdytettiin jäähauteessa. Liuoksen joukkoon lisättiin pisaroitain 1,5 ml (2,73 mmol) NaOH:a, jonka konsentraatio oli 1,82 M, ja liuos jätettiin magneettisekoituksessa jäähauteeseen noin 2,5 h ajaksi. Liuos neutralisoitiin 1,22 M HCl:lla ja kiinteä tuote 6 suodatettiin suodatinpaperilla (Whatman 41) ja pestiin kylmällä EtOH:lla. Tuotteen annettiin kuivua vetokaapissa. Oranssinruskeaa tuotetta muodostui 2,20 mg (9,95 μmol), jolloin saannoksi tuli 0,3 %.

Tuotteesta mitattiin NMR ja spektristä havaittiin, ettei syntynyt tuote ollut haluttu. Eräs syy synteessin epäonnistumiselle saattoi olla lähtöaineen virheellinen säilytyslämpötila. Natriumpyruvaatti (5) tulisi säilyttää valmistajan ohjeen mukaan jääkaapissa, mutta se säilytettiin huoneenlämmössä.

Synteisiä toistettiin siten, että uudet lähtöaineet 4 ja 5 otettiin avaamattomista ja kylmässä säilytyksistä reagenssipurkeista. Edelliseen synteisiin eroa oli myös se, ettei viimeisessä vaiheessa tuotetta suodatettu vaan se otettiin talteen sentrifugoimalla ja pipetoimalla neste pois. Tuote pestiin kylmällä EtOH:lla ja sentrifugaus toistettiin. Muutoin synteesi tehtiin samalla tavalla, kuin edellisellä kerralla. Tuotteena muodostui kellertävän oranssi tuote.



Tuotetta **6** valmistettiin yhteensä seitsemän erää ja kaikista niistä mitattiin NMR-spektrit, jotka ovat esitetty liitteessä 3. Tuotteiden **6.2-6.7** NMR-spektrit vastasivat Johansson *et al.*<sup>46</sup> raportoimia tuloksia lukuun ottamatta tuotteen **6.2** siirtymällä 8,30 ppm havaittua piikkiä. Kyseinen piikki kuuluu luultavasti epäpuhtaudelle, mutta sitä ei kuitenkaan analysoitu tarkemmin. Tuotetta ei yritetty puhdistaa ennen seuraavaan vaiheeseen siirtymistä. Pientä eroa tutkielmassa mitattujen spektrien välillä oli myös noin 7 ppm havaitun dupletin paikassa. Erot ovat kuitenkin pieniä ja siksi alla esitetyt tuotteen **6.2** NMR-spektrissä havaitut piikit ja kytkeytymisvakiot kuvaavat kaikkia eriä riittävän hyvin.

<sup>1</sup>HNMR (300 MHz DMSO):  $\delta$ = 8,30 (s, 1H), 8,23 (d, 2H, J=8,73 Hz), 7,93 (d, 2H, J=8,82 Hz), 7,52 (d, 1H, J=16,392 Hz), 6,99 (d, 1H, J=16,36 Hz).

Seuraavassa vaiheessa 0,0824 g (0,372 mmol) yhdistettä **6**, 0,1403 g (0,430 mmol) 1-(2-pyridyylikarbonyylimetyyli)pyridiniumjodia (**7**) ja 0,2882 g (3,74 mmol) ammoniumasetattia liuotettiin 2,5 ml ionivaihdettuun veteen. Yhdisteet eivät lienneet kokonaan, vaan muodostui keltainen suspensio. Suspensiota refluksoitettiin 5 h 105 °C:n lämpötilassa, jolloin muodostui harmaa saostuma. Jäähtynyt liuos suodatettiin Büchnersuppilolla suodatinpaperilla (Whatman 41) ja pestiin pienellä määrällä vettä ja asetonia. Tuotetta **8** muodostui 80,7 mg (0,239 mmol), jolloin saannoksi tuli 64,0 %.

Jokaisesta tuotteesta mitattiin NMR-spektri ja ne on esitetty liitteessä 4. Tuotteen **8.7** NMR-spektri on mitattu liian laimeasta näytteestä ja siksi osa piikeistä ei erotu kunnolla pohjaviivasta. Muutoin spektrit ovat siistejä ja siirtymät vastaavat hyvin Johansson *et al.*<sup>46</sup> raportoimia. Tuotteen **8.2** NMR-spektrissä havaitut piikit ja kytkeytymisvakiot ovat koottu alle.

<sup>1</sup>HNMR (300 MHz DMSO):  $\delta$ = 8,73 (dd, 1H, J=5,15 Hz), 8,67 (s, 1H), 8,51 (d, 1H, J=7,98 Hz), 8,38 (d, 2H, J=9,29 Hz), 8,24 (s, 1H), 8,15 (d, 2H, J=5,12 Hz), 8,00 (td, 1H, J=7,73 Hz, 1,83 Hz), 7,49 (ddd, 1H, J=7,52 Hz, 4,77 Hz, 1,19 Hz).

Seuraavassa vaiheessa 65,7 mg (2,00 mmol) yhdistettä **8** kuumennettiin vakuuissa kuumailmapistoolilla, kunnes CO<sub>2</sub>:n vapautuminen päättyi. Kaasunmuodostumista oli haastava nähdä kiinteästä näytteestä, mutta kuumentamisen arveltiin olevan riittävä, kun yhdisteen pinta ei enää väreillyt ja yhdiste oli muuttunut kauttaaltaan harmaasta lähes mustaksi. Kuumentamisen aikana kolvin reunoille sublimoitui keltainen tahmea tuote, jota ei analysoitu tarkasti vähäisen määrän vuoksi. Se otettiin kuitenkin talteen, mikäli myöhemmissä tutkimuksissa herää kiinnostus koostumuksesta. Mustan tuotteen annettiin jäähtyä takaisin huoneen lämpötilaan, jonka jälkeen se liuotettiin kokonaan etyyliasetattiin. Liuokseen lisättiin pieni määrä aktiivihiihtä ja sitä refluksoitettiin 15 min 77°C:n lämpötilassa.

Tuote suodatettiin Celitellä<sup>®</sup> ja liuotin poistettiin vakuuissa, jolloin muodostui kiinteä keltainen tuote **9**. Tuotetta muodostui 13,1 mg (0,47 mmol), jolloin saannoksi tuli 2,4 %.

Muutamien eri synteesikerroilla valmistettujen tuotteiden liitteen 5 NMR-spektreissä havaitaan epäpuhtauksia. Muutoin spektrissä havaitut siirtymät eivät poikenneet merkittävästi toisistaan tai Johansson *et al*<sup>46</sup> raportoimista tuloksista. Yhdisteen **9.5** NMR-spektri oli ulkonäöltään siistein ja sen tulkinta on esitetty alla.

<sup>1</sup>HNMR (300 MHz DMSO):  $\delta$  = 8,84 (dd, 1H, J=5,12 Hz, 0,72 Hz), 8,71-8,76 (m, 2H), 8,45 (d, 1H, J=7,95 Hz), 8,39 (d, 2H, J=8,91 Hz), 8,16 (d, 2H, J=8,97 Hz), 8,00 (td, 1H, J=7,74 Hz, 1,77 Hz), 7,89 (dd, 1H, J=5,14 Hz, 1,90 Hz), 7,51 (ddd, 1H, J=7,50 Hz, 4,78 Hz, 1,14 Hz).

Synteesiä jatkettiin liuottamalla 24,9 mg (1,0 mmol) yhdistettä **9** ja 1,30 mg 10 % Pd/C, 1,05 ml EtOH:a ja liuosta refluksoitettiin noin tunti 75 °C:n lämpötilassa. Jäähdyneeseen liuokseen lisättiin 62  $\mu$ l 55 % H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub> ja refluksointia jatkettiin vielä tunnin ajan. Tämän jälkeen kiintoaine suodatettiin pois Celitellä<sup>®</sup> ja pestiin pienellä määrällä CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nestefaasi (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) pestiin ionivaihdetulla vedellä erotussuppilossa. Orgaaninen faasi erotettiin ja pestiin vielä uudelleen ylimäärällä ionivaihdetua vettä. Tuote kuivattiin Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:llä ja liuotin poistettiin pyöröhaihduttimella, jolloin muodostu valkoinen kiteinen **10**. Tuotetta muodostui 6,40 mg (25,9  $\mu$ mol), jolloin saannoksi tuli 2,6 %.

Kaikista eri synteesikertojen tuotteista mitattiin jälleen NMR-spektrit, jotka ovat esitetty liitteessä 6. Spektrissä havaitut siirtymät vastasivat hyvin Johansson *et al*.<sup>46</sup> raportoimia tuloksia lukuun ottamatta tuotteen **10.3** NMR-spektriä, jossa havaittiin hieman epäpuhtauksia. Osan ylimääräisistä piikeistä pääteltiin johtuvan reagoimattomasta lähtöaineesta vertaamalla NMR-spektriä liitteen 5 NMR-spektriin. Kaksi muuta spektriä eivät juurikaan poikenneet toisistaan. NMR-spektrissä havaitut piikit ja kytkeytymisvakiot määritettiin tuotteen **10.5** spektrin perusteella, sillä se oli ulkonäöltään siistein.

<sup>1</sup>HNMR (300 MHz CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8,70 (d, 1H, J=3,96 Hz), 8,64 (d, 1H, J=5,16 Hz), 8,62 (m, 1H), 8,44 (d, 1H, J=7,95 Hz), 7,82 (t, 1H, J=7,50 Hz), 7,62 (d, 2H, J=8,22 Hz), 7,48 (d, 1H, J=4,32 Hz), 7,30 (t, 1H, J=5,88 Hz), 6,76 (d, 1H, J=8,24 Hz), 3,82 (s, 2H).

Kaikkien synteesien väli- ja lopputuotteiden saannot koottiin taulukkoon 6. Taulukossa ensimmäinen numero vastaa yhdisteiden numerointia kuvassa 24 ja jälkimmäinen luku synteesin järjestystä.

**Taulukko 6.** 4-NH<sub>2</sub>-Ph-4-2,2'-bpy:n (**10**) ja välituotteiden **6-9** synteisien tiedot kootusti

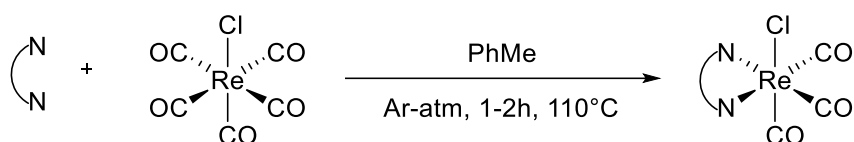
Tuote	Rajoittavan lähtöaineen massa (g)	Rajoittavan lähtöaineen ainemäärä (mmol)	Tuotteen massa (g)	Tuotteen aine- määrä (mmol)	Saanto- pro- sentti (%)	Muuta
<b>6.1</b>	0,96	6,35	kval.	-	-	NMR-spektrissä epäpuh- tauksia
<b>6.2</b>	1,11	7,34	0,12	0,53	7	Tuote hienojakoista
<b>6.3</b>	1,02	6,75	0,04	0,18	3	
<b>6.4</b>	2,55	16,87	0,28	1,26	7	NMR-spektrissä epäpuh- tauksia
<b>6.5</b>	4,15	27,47	1,48	6,70	24	
<b>6.6</b>	8,43	55,76	3,79	17,14	31	pH:n säätö epäonnistui
<b>6.7</b>	6,65	44,0	0,40	1,80	4	
<b>8.2</b>	0,08	0,37	0,08	0,24	64	
<b>8.3</b>	0,09	0,41	0,07	0,22	53	
<b>8.4</b>	0,25	1,13	0,12	0,34	30	
<b>8.5</b>	1,39	6,28	1,63	4,81	76	
<b>8.6</b>	3,74	16,92	2,43	7,18	42	
<b>8.7</b>	0,36	1,62	0,25	0,73	45	

Tuote	Rajoittavan lähtöaineen massa (g)	Rajoittavan lähtöaineen ainemäärä (mmol)	Tuotteen massa (g)	Tuotteen aine- määrä (mmol)	Saanto- pro- sentti (%)	Muuta
<b>9.2</b>	0,07	1,94	0,01	0,05	24	NMR-spektrissä havaittiin lähtöainetta ja epäpuhtauksia
<b>9.3</b>	0,07	0,20	0,03	0,10	48	
<b>9.4</b>	0,07	0,19	kval.	-	-	
<b>9.5</b>	1,52	4,48	1,35	4,88	109	
<b>9.6</b>	2,07	6,10	0,53	1,91	31	
<b>10.3</b>	0,02	0,09	0,01	0,03	3	NMR-spektrissä epäpuhtauksia
<b>10.5</b>	0,44	1,57	0,18	0,75	47	
<b>10.6</b>	0,48	1,72	0,12	0,50	50	

kval. = kvalitatiivinen määrä

## 8 Ligandien kiinnittäminen $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ :iin

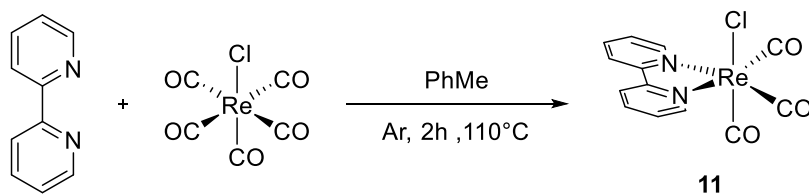
Bpy-johdannaiset ligandit koordinoituvat kaksihampaisesti Re-keskukseen korvaten kaksi  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ :n ekvatoriaalisista CO:sta. Tyypillisessä synteesissä 1:1 ekvivalenttisuhteella bpy-johdannaista ligandia ja  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ :a refluksoidaan 1-2 h suojakaasussa. Jäähdyttyään Re-kompleksit saostuvat liuoksesta. Kuvassa 25 on esitetty reaktio yleisessä muodossa. Kuvassa bpy-johdannainen ligandi on esitetty muodossa N-N. Seuraavissa luvuissa 8.1-8.3 synteesit ovat käyty tarkemmin läpi erikseen kunkin valmistetun lopputuotteen osalta.



**Kuva 25.** Re-bpy-kompleksien reaktioyhtälö yleisessä muodossa.

### 8.1 $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ :n (11) synteesi

Bipyridiiniligandin kiinnittämistä Re-keskukseen kokeiltiin ensiksi kaupallisesti saatavilla olevalla substituimattomalla 2,2'-bipyridiinillä, jotta synteesin toimivuus varmistettaisiin. Synteesissä mukailtiin Karges *et al.*<sup>47ab</sup> synteesiä  $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ :lle sekä Zhou *et al.*<sup>33</sup> synteesiä *fac*- $\text{Re}(4\text{-NH}_2\text{-bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ :lle. Ensiksi kuivausseuloilla (4 Å) kuivattua toluenia kuplitettiin argonissa hitaasti noin 1 h ajan. Kuplitus tehtiin kolvissa johtamalla argonia hitaasti nestepinnan alapuolelle toisesta päästä pieniä reikiä lukuun ottamatta umpinaisella lasiputkella. Kuplitettua toluenia otettiin erilleen noin 20 ml, johon liuotettiin 0,1394 g (0,89 mmol) 2,2'-bipyridiiniä (bpy) ja 0,2229 g (0,62 mmol) reniumpentakarbonyylikloridia [ $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ]. Liuosta refluksoitettiin noin 2 h Ar-ilmakehässä 110 °C:n lämpötilassa. Melko pian refluksoinnin aloittamisesta liuos muuttui värittömästä kirkaankeltaiseksi. Reaktio on esitetty kuvassa 26.



**Kuva 26.**  $\text{Rebpy}(\text{CO})_3\text{Cl}$ :n synteesi yksinkertaistettuna.

Refluksoinnin jälkeen liuos jäädytettiin jää-suolahauteessa, jolloin muodostui keltainen hienojakoinen saostuma. Saostuma suodatettiin Büchnersuppilolla suodatinpaperilla (Whatman 41) ja pestiin pienellä määrällä kylmää tolueenia. Tuotetta kuivattiin vakuuissa noin 8 h ajan. Tuotteen saanto oli 0,2128 g (0,26 mmol, 75 %). Tuotteen rakenne varmistettiin NMR-spektroskopian avulla. Yhdisteen NMR-spektri on liitteessä 7. Siirtymät vastasivat hyvin Karges *et al.*<sup>47ab</sup> raportoimia tuloksia.

<sup>1</sup>HNMR (300 MHz DMSO):  $\delta$ = 9,11 (d, 2H, J= 4,62 Hz), 8,70 (d, 2H, J=8,13 Hz), 8,34 (d, 2H, J=7,94 Hz), 7,79 (d, 1H, J=13,03 Hz).

IR-mittauksessa oltiin kiinnostuneita siitä, miten karbonyyliryhmän värähtely muuttuu, kun kaksi lähtöaineen CO:sta korvataan bpy:llä. Oletuksena oli, että metallikompleksin rakenne vääntyy kaksihampaisen ligandin vuoksi, jolloin myös jäljelle jääneiden karbonyyliryhmien värähtely muuttuu. Nämä värähdykset ovat intensiteetiltään suuria ja usein hyvin helposti tunnistettavissa metallikarbonyyli-IR-spektreistä, jonka vuoksi niiden tarkkailu on helppoa.<sup>48</sup> Liitteessä 8 IR-spektri on rajattu välille 2200-1750 cm<sup>-1</sup>, sillä tässä työssä oltiin kiinnostuneita vain C=O-ryhmän venytysvärähdyksistä. Spektrissä havaitut C=O -värähdykset yhdessä lähtöaineena käytetyn Re(CO)<sub>5</sub>Cl:n ja aiemmissä tutkimuksissa<sup>49,50</sup> raportoitujen värähdysten kanssa koottiin taulukkoon 7.

**Taulukko 7.** Re(CO)<sub>5</sub>Cl:n ja Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl:n (**11**) IR-spektrissä (liite 8) havaitut karbonyyliryhmän värähdykset ( $\nu$ CO) ja kirjallisuusarvot.<sup>49,50</sup>

$\nu$ CO	Havaittu (cm <sup>-1</sup> )	Kirjallisuus (cm <sup>-1</sup> )
Re(CO) <sub>5</sub> Cl	2058 sh, 2023	2047 <sup>49</sup>
	1951	1986 <sup>49</sup>
Re(bpy)(CO) <sub>3</sub> Cl ( <b>11</b> )	2021 sh, 2012	2024 <sup>49</sup> , 2014 <sup>50</sup>
	-	1971 <sup>50</sup> , 1921 <sup>49</sup>
	1890 sh, 1871	1899 <sup>49</sup> , 1889 <sup>50</sup> , 1859 <sup>50</sup>

sh= olkapää

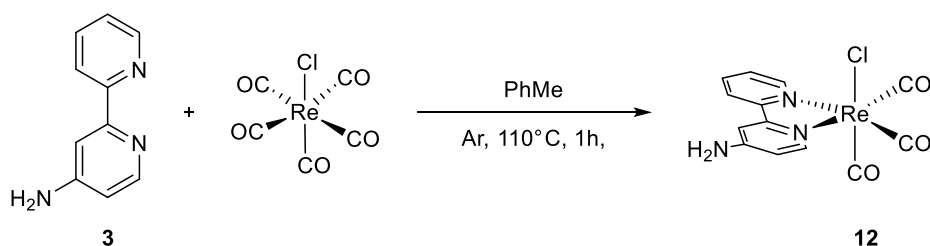
Coulson *et al.*<sup>49</sup> ovat mitanneet molempien Re-kompleksien IR-värähdykset DCM liuotettuina kun taas Loibl *et al.*<sup>50</sup> ja tässä tutkielmassa värähdykset on mitattu ATR-tekniikalla kiinteistä näytteistä. Erilaisista mittaustekniikoista johtuen tulokset poikkeavat toisistaan erityisesti tässä tutkielmassa

mitattujen ja Coulson *et al.*<sup>49</sup> raportoimien tulosten välillä. Coulson *et al.*<sup>49</sup>  $1921\text{ cm}^{-1}$  ja Loibl *et al.*<sup>50</sup>  $1971\text{ cm}^{-1}$  havaitsemat värähdykset eivät näy kumpikaan liitteen 8 IR-spektrissä. Pientä aaltoilua spektrissä on havaittavissa näissä kohdissa, muttei varsinaista piikkiä. Noin  $2000\text{ cm}^{-1}$  havaittu levenynyt piikki saattaa peittää osittain alleen puuttuvan piikin spektrissä. Levenneet piikit selittävät osaltaan myös muiden värähdysten eroavaisuutta aiempiin raportoituihin<sup>49,50</sup> tuloksiin nähden. Laakeiden piikkien yhteyteen muodostuneet olkapäät (*engl. shoulders*) ovat joissakin tapauksissa lähempänä kirjallisuutta kuin itse piikin keskikohta.

Valmistetun tuotteen **11** IR-spektreistä kuitenkin havaitaan selkeästi  $\nu\text{CO}$ :n muutos lähtöaineen ja tuotteen välillä, mikä osoittaa aiemmin tehdyn hypoteesin oikeaksi. Värähdysten absoluuttisia paikkoja suurempana mielenkiinnon kohteena yhdisteen **11** tapauksessa oli varmistaa, että synteesi toimii ennen varsinaisten ligandien kiinnittämistä Re-keskukseen ja osoittaa, että karbonyylivärähdyksiä seuraamalla saadaan tietoa kompleksista.

## 8.2 *fac*- Re(4-NH<sub>2</sub>-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl:n (**12**) synteesi

Metallikeskukseen kiinnittäminen toimi hyvin substitoimattomalla bpy:llä ja tämän vuoksi voitiin lähteä kokeilemaan sitä myös itse valmistetulla ligandilla **3**. Lopullinen valmis katalyytti *fac*- Re(4-NH<sub>2</sub>-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl (**12**) syntetisoitiin Zhou *et al.*<sup>33</sup> mukailleen. Reaktio on esitetty kuvassa 27.



**Kuva 27.** 4-NH<sub>2</sub>-2,2'-bipyridiinin (**12**) synteesi yksinkertaistettuna.

Ensiksi 0,0655 g (0,383 mmol) yhdistettä **3** ja 0,2110 g (0,583 mmol)  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  liuotettiin 16 ml argonin alla kuplitettuun tolueniin. Liuosta refluksottiin noin tunti, jonka jälkeen se jäähdytettiin pakastimessa. Yhdiste **12** saostui liuoksesta keltaisena lähes heti liuoksen jäähtyttyä, mutta sen annettiin olla pakastimessa yön yli tuotteen saostumisen maksimoimiseksi. Tuote suodatettiin Büchner-suppilolla suodatinpaperilla (Whatman 41) ja kuivattiin yön yli kellolasin päällä. Tuotetta muodostui 0,1117 g (0,234 mol), jolloin saannoksi tuli 61 %.

Synteesi toistettiin uudelleen samalla tavalla hieman suuremmalla lähtöaineen määrällä. Tuotteet nimettiin **12.1** ja **12.2** valmistusjärjestyksen mukaisesti. Molempien synteesien tiedot ja saannot koottiin taulukkoon 8.

**Taulukko 8.** *fac*-  $\text{Re}(4\text{-NH}_2\text{-bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$  (**12**) synteesien tiedot kootusti.

Tuote	Yhdisteen <b>3</b> ainemäärä (mmol)	Yhdisteen <b>3</b> massa (g)	tuotteen massa (g)	tuotteen ainemäärä (mmol)	saanto- prosentti (%)	Muuta
<b>12.1</b>	0,38	0,07	0,11	0,23	61	Lähtöaineena käytetty <b>3.5</b>
<b>12.2</b>	0,83	0,14	0,21	0,43	52	Lähtöaineena käytetty <b>3.6</b>

Lopputuotteet karakterisoitiin jälleen NMR:n avulla ja spektri on liitteessä 9. Tuotteen 12.2 spektrissä havaitaan epäpuhtautta noin 7,2 ppm kohdalla, mutta muutoin NMR-spektrit ovat yhtenevät ja siksi tulkinta on esitetty alla vain tuotteelle **12.1**. Tuote **12** ei liuennut kunnolla ja NMR-näyte jäi liian laimeaksi. Tämän vuoksi piikit erottuvat pohjaviivasta vain vähän ja piikkien jakautumiset eivät näy lainkaan NMR-spektrissä. Muutoin spektrit vastaavat hyvin Zhou *et al.*<sup>33</sup> aiemmin raportoimia tuloksia.

<sup>1</sup>HNMR (300 MHz ACN):  $\delta=8,96$  (d, 1H,  $J= 5,72$  Hz),  $8,38$  (d, 1H,  $J= 6,48$  Hz),  $8,20$  (d, 1H,  $J= 7,71$  Hz),  $8,13$  (t, 1H,  $J= 7,62$ Hz),  $7,56$  (t, 1H,  $J= 6,46$  Hz),  $7,50$  (d, 1H,  $J= 2,08$  Hz),  $6,72$  (dd, 1H,  $J= 6,19$  Hz,  $2,33$  Hz),  $5,71$  (s, 2H).

Molemmista tuote-eristä mitattiin erikseen myös IR-spektrit, jotka ovat liitteestä 12 aaltolukuvälille  $2200\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  rajattuna. Karbonyyliryhmän venytysvärähdykset koottiin taulukkoon 9 ja tuloksia vertailtiin sekä lähtöaineeseen, että aiempiin raportoituihin tuloksiin<sup>51</sup>.



**Taulukko 9.** *fac*- Re(4- NH<sub>2</sub>-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl (**12**) CO-ryhmän värähdykset.

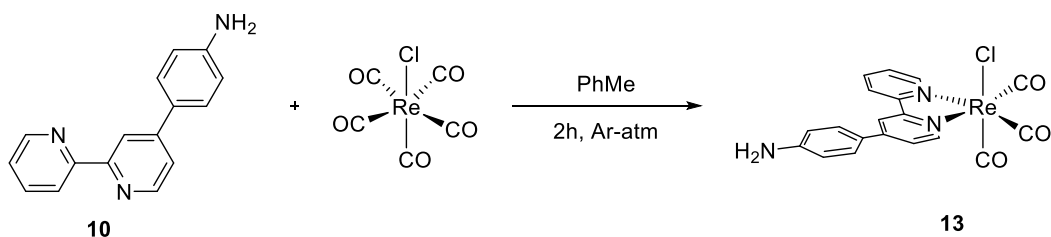
12.1	12.2	Kirjallisuus <sup>51</sup>	Re(CO) <sub>5</sub> Cl
2012	2013	2014	2058 sh, 2023
1902 sh	1903 sh	1917	1951
1875	1875	1869	

sh= olkapää

Yhden NH<sub>2</sub>-ryhmän sisältävän ligandin Re-kompleksille ei ole saatavilla lukuarvoja CO-värähdysten tarkoille paikoille. Zhou *et al.*<sup>33</sup> raportoima ATR-tekniikalla mitattu IR-spektri kuitenkin vastaa ulkonäöllisesti tässä tutkielmassa samalla menetelmällä mitattua IR-spektriä. Hellman *et al.*<sup>51</sup> raportoivat ligandin NH<sub>2</sub>-ryhmien suhteen symmetriselle Re(4,4'-NH<sub>2</sub>-bipy)(CO)<sub>3</sub>Cl-kompleksille myös karbonylivärähdyksille havaitut aaltoluvut siten, että IR-spektri mitattiin KBr-tabletista, jossa katalyyttiä oli 2 m-%. Tulokset vastaavat melko hyvin tässä työssä mitattuja erilaisesta ligandista ja mittaus-tekniikasta huolimatta. Kuten liitteen 10 IR-spektristä havaitaan, lopputuotteen **12** CO-värähdykset poikkeavat jälleen selvästi myös Re(CO)<sub>5</sub>Cl:n värähdyksistä. Tämä osoittaa paitsi sen, ettei reagoimatonta lähtöainetta ole jäljellä, myös sen, että ligandi muuttaa voimakkaasti kompleksin geometriaa ja siten CO-ryhmien värähtelyä.

### 8.3 *fac*- Re(4-(4-NH<sub>2</sub>-Ph)bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl:n (**13**) synteesi

Keskusmetallin kiinnittäminen tehtiin muutoin samalla tavalla kuin *fac*- Re(4- NH<sub>2</sub>-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl:n tapauksessa, mutta lähtöaineita refluksoititiin yhden tunnin sijaan kaksi tuntia. Reaktio on esitetty kuvassa 28.

**Kuva 28.** 4-(4-NH<sub>2</sub>Ph)-2,2'-bpy kiinnitettiin Re-keskukseen refluksioimalla toluenissa

Lähtöaineena käytettiin **10.5:n** ja **10.6:n** seosta siten, että ensiksi mainittua punnittiin 163,6 mg ja jälkimmäistä 97,6 mg, jolloin lähtöaineen kokonaismäärä oli 261 mg (1,1 mmol). Tämän jälkeen kolviin punnittiin  $\text{Re}(\text{CO})_5$  402 mg (1,1 mmol) ja seos liuotettiin 15 ml Ar-kuplitettuun tolueniin. Liuosta refluksoitiin noin kaksi tuntia Ar-ilmakehässä. Tämän jälkeen liuos jäähdytettiin jäähauteella, jolloin yhdiste **13** saostui liuksesta keltaisena. Tuote yritettiin suodattaa suodatinpaperilla (Whatman 41), mutta osa tuotteesta oli niin hienojakoista, että se meni suodatinpaperista läpi. Tämän vuoksi tuote otettiin talteen sentrifugin avulla. Pyörimisnopeutena käytettiin 2500 rpm ja aikana 5 min. Saostuma jäi hyvin astian pohjalle ja liuos saatiin pipetoitua pois. Saostuma pestiin pienellä määrällä kylmää toluenia ja sentrifugaus toistettiin uudelleen samalla tavalla. Tuotteen annettiin kuivua vetokaapissa yön yli. Tuotetta **13** muodostui 346 mg (262 mmol), jolloin saannoksi tuli 59 %. Tuote karakterisoitiin NMR:n avulla ja spektri on liitteessä 11.

$^1\text{H}$ NMR (300 MHz DMSO):  $\delta$ = 8,97-9,03 (m, 2H), 8,83 (d, 2H,  $J=1,32$  Hz), 8,79 (d, 2H,  $J=6,00$  Hz), 8,34 (td, 2H,  $J=7,98$  Hz, 1,37 Hz), 7,83-7,92 (m, 3H), 7,75 (t, 2H,  $J=7,13$  Hz), 6,74 (d, 2H,  $J=8,64$  Hz), 5,90 (s, 2H).

Tuotteesta mitattiin myös IR-spektri, joka on liitteenä 12 aaltolukuvälille 2200-1750  $\text{cm}^{-1}$  rajattuna. IR-spektriä vertailtiin lähtöaineen ja Sun *et al.*<sup>34</sup> raportoimiin tuloksiin CO:n värähdyksille ja tulokset koottiin taulukkoon 10.

**Taulukko 10.** *fac*-  $\text{Re}(4-(4\text{-NH}_2\text{-Ph})\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$  (**13**) CO-ryhmän värähdykset.

<b>13</b> ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	kirjallisuus <sup>34</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )
2013	2058 sh, 2023	2015
1932	1951	ei raportoitu värähdystä vastaavalla aaltoluvulla
1890		1892

sh= olkapää

Mitatut CO-värähdykset vastaavat hyvin Sun *et al.*<sup>34</sup> raportoimia värähdyksiä lukuun ottamatta sitä, ettei tässä tutkielmassa mitatussa IR-spektrissä aaltoluvulla 1932  $\text{cm}^{-1}$  havaitulle piikille ole vastinetta. Molemmat mittaukset on tehty laimentamattomasta näytteestä ATR-tekniikalla. Kuten luvussa 8.1 on tarkemmin kuvattu, Coulson *et al.*<sup>49</sup> tutkimuksissa kuitenkin havaittiin vastaava värähdys samankaltaiselle  $\text{Rebpy}(\text{CO})_3\text{Cl}$ :lle ja siksi myös aaltoluvulla 1932  $\text{cm}^{-1}$  havaittu värähdys otettiin tarkasteluun mukaan. Tässä tutkielmassa mitatut värähdykset poikkeavat lähtöaineen värähdyksistä mikä osoittaa yhdessä puhtaan NMR-spektrin kanssa, ettei reagoimatointa lähtöainetta juurikaan ole jäänyt.

## 9 Hiielektrodien 3D-tulostaminen

Kokeellisen osan toisena tavoitteena oli valmistaa hiielektrodi, jonka pinnalle luvun 8 syntetisoituja Rebpy-katalyyttejä voidaan kiinnittää kovalenttisesti. Elektrodi valmistettiin 3D-tulostamalla käyttäen tulostustekniikkana selektiivistä lasersintrausta (SLS). Kappaleiden tulostusmateriaalina käytettiin grafiitin ja joko polyamidi 12:n (PA 12) tai polystyreenin (PS) seosta siten, että grafiitin osuus oli 30 % ja valitun muovin 70 %. Jyväskylän yliopistossa tehtyjen aikaisempien alustavien tutkimusten mukaan nämä seossuhteet ovat olleet sopivia tulostuksen ja sähkönjohtavuuden kannalta.<sup>39</sup> Joitakin testikappaleita tulostettiin myös laimeammalla seossuhteella siten, että grafiitin osuus oli 10 %. Kaikki käytetyistä materiaaleista olivat valmiiksi kuivia jauheita.

Muovi toimii elektrodin runkona ja aikaansaa tulostettavalle kappaleelle sen kolmiulotteisen rakenteen. Grafiitti puolestaan on varsinainen aktiivinen aine ja tuo elektrodille sen sähkönjohtavuuden. PA 12 ja PS valittiin kokeiltaviksi muoveiksi siksi, että kumpikin niistä on suhteellisen edullista ja helposti saatavilla. Lisäksi molemmat ovat hyvin laajalti käytettäviä materiaaleja 3D-tulostussovellyksissä ja siten niiden käyttäytymisestä on saatavilla hyvin tietoa. Kuten kirjallisen osan luvussa 3.3 on tarkemmin käyty läpi, molemmat valituista tukimateriaaleista soveltuvat myös elektrodikäyttöön, kun elektrolyyttiliuoksena käytetään esimerkiksi laimeita suolaliuoksia. Sen sijaan laajasti CO<sub>2</sub>RR:ssä elektrolyyttiliuoksena käytettävää ACN kumpikin niistä kestää heikosti.

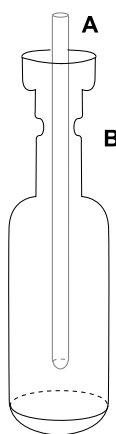
Kappaleiden tulostaminen aloitettiin sopivien käyttöparametrien optimoimisella. Vaikka PA 12:n ja PS:n käyttäytyminen tunnetaan entuudestaan melko hyvin ja kirjallisuutta on runsaasti saatavilla, ovat sopivat tulostusparametrit aina laitekohtaisia ja siksi eivät täysin vertailukelpoisia keskenään. Lisäksi grafiitti muuttaa materiaalin käyttäytymistä hieman. Grafiitti esimerkiksi värjää jauheen tummaksi, jolloin 3D-tulostimen laser absorboituu helpommin materiaaliin. Myös materiaalin lämmönjohtavuus muuttuu grafiitin vaikutuksesta. Tämän vuoksi molemmille grafiittiseoksille käytettiin hieman matalampia lämpötiloja, kuin mitä laitevalmistaja suosittelee puhtaille muoveille.

Aivan alusta optimointia ei kuitenkaan tarvinnut aloittaa sillä grafiitti-muoviseosten käyttäytymistä SLS-tulostuksessa on testattu Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella jo aiemmin.<sup>39</sup> Tutkielman kokeellisen osan aikana valmistetut elektrodit ovat kuitenkin hieman erilaisia kuin aiemmissä tutkimuksissa tulostetut kappaleet, ja tämän vuoksi käyttöparametreja piti hieman säätää.

Sopivien asetusten löytämiseksi ja tulostusmateriaalin säästämiseksi ennen varsinaisten elektrodien tulostamista, valmistettiin pienempiä suorakulmaisia särmiöitä testikappaleiksi. Testikappaleet olivat kooltaan 40×20×5 mm ja ne tulostettiin vaakatasossa. Tavoitteena oli aikaansaada huokoinen, mutta kestävä kappale. Huokoisuutta kasvattamalla myös elektrodin reaktiopinta-alaa saatiin kasvatettua, mutta toisaalta liiallinen huokoisuus teki kappaleesta helpommin murtuvan.

Tulostusparametreista seurattiin erityisesti energiatiheyttä (ED), joka kuvaa mm<sup>2</sup> kohden käytettyä energiaa. ED-arvo on jokaiselle materiaaliseokselle uniikki eikä eri materiaalien absoluuttisia arvoja voida vertailla toisiinsa. ED on kuitenkin kätevä parametri yhden materiaaliseoksen sisällä trendien seuraamiseen, sillä se on suoraan verrannollinen tulostetun kappaleen tiheyteen. Kappaleen tiheyteen vaikuttaa lisäksi esimerkiksi käytetty lämpötila ja materiaalin ikääntyminen, joita ED-arvon laskemisessa ei huomioida. Siten kaksi keskenään samalla ED-arvolla olevaa kappaletta saattavat poiketa toisistaan merkittävästi.

Lopullisen tulostetun elektrodin havainnekuva on esitetty kuvassa 29. Kuvassa A on tulostuksen jälkeen lisättävä lasiputki, jonka tehtävänä on ohjata kaasuvirtaus syvemmälle elektrodin sisälle ja siten estää CO<sub>2</sub>:n kulkeutuminen elektrodin kaulan sivuseinämien lävitse. B puolestaan on elektrodin kaulaosaan tehty syvennys johdinta varten. Johtimena voidaan käyttää esimerkiksi kuparilankaa. Syvennyksiä voi olla myös useampia, jotta kontaktipinta-alaa kuparilangan ja elektrodin välillä saadaan kasvatettua.



**Kuva 29.** Elektrodin havainnekuva. Kuvassa A on tulostuksen jälkeen lisätty lasiputki ja B johdinta varten tehty syvennys.

Testikappaleet A1-B5, jotka valmistettiin eri seossuhteilla grafiitista ja polystyreenistä olivat joko hauraita tai taipuivat tulostettaessa. Tulostusasetuksia muokattiin kokeellisen osan aikana, mutta kuvan 29 kaltaisia elektrodeja ei tulostettu kyseisestä materiaalista. Sen sijaan PA 12:n ja grafiitin seoksesta tulostettiin testikappaleiden lisäksi myös joitakin varsinaisia elektrodeja. Niiden tapauksessa olisi mahdollista testata katalyyttien kiinnittämistä elektrodin pintaan ja toimivuutta pelkistyskokeissa. Tämän jälkeen tarvittaessa voidaan jatkaa tulostusparametrien optimointia.

Suurimpana haasteena tulostaessa oli kappaleiden ensimmäisten kerrosten taipuminen sekä pohjan rosoisuus. Elektrodit tulostettiin vaakatasossa, jolloin kappaleen koko sivuosa oli viallinen. Kappaleiden taipumisen arveltiin johtuvan siitä, että grafiitti adsorboi lämpöä, jolloin kappale eri kerrokset lämpenevät keskenään eri nopeuksilla. Ohuimmat suorakaiteen malliset kappaleet säilyttivät paremmin muotonsa, minkä arveltiin johtuvan siitä, että pinnan ja pohjan lämpötilaerot eivät lyhyemmän tulostusajan vuoksi muodostunut niin merkittäväksi.

Ajon alkuun lisättiin muutama minuutti ylimääräistä aikaa, jonka laite odotti ennen kappaleen tulostamisen aloittamista. Tavoitteena oli, että lämpötila ehtii paremmin tasoittua tulostuskammiossa ja jauhepetiin ei jää keskenään erilämpöisiä kerroksia. Lisäksi ajon alkuun lisättiin tyhjiä kerroksia, jonka aikana laite lisäsi uuden jauhekerroksen pinnalle, muttei sintrannut kerroksia yhteen. Näin ollen varsinaisen kappaleen alkaessa tulostumaan jauhe oli lämmennyt kunnolla. Näillä muutoksilla pohjan rosoisuudesta päästiin suurimmaksi osaksi eroon ja ensimmäisten kerrosten taipuminenkin väheni. Tulostettavaa kappaletta yritettiin parantaa vielä hidastamalla laserin nopeutta, jotta materiaalin kerrokset sintrautuisivat tiukemmin toisiinsa kiinni. Tulostusparametrien optimointia ei kuitenkaan saatu valmiiksi, sillä tulostukseen käytetyt materiaaliseokset loppuivat kesken, eikä uusia materiaaleja olisi ehditty tilaamaan enää projektin aikana. Materiaalin säästämiseksi viimeisissä optimoinneissa tulostettiin vain suorakaiteen mallisia pienempiä kappaleita. Kokeiden aikana saatiin tästä huolimatta kerättyä tärkeää tietoa siitä, miten parametreja voitaisiin muokata parempien kappaleiden muodostamiseksi.

Kaikkien tutkielman kokeellisessa osassa valmistettujen kappaleiden tulostusparametrit ovat kootuna taulukossa 11. Kappaleiden A1-A8 ja B1-B5 tukirakenteena käytettiin PS. Kappaleista A1-A8 sisälsivät 10 m-% ja B1-B5 30 m-% grafiittia. Kaikki näistä kappaleista tulostettiin siten, että laserin teho pidettiin enimmäisarvossa sintrautuvuuden parantamiseksi. Kaikki PS-pohjaiset kappaleet olivat ulkomuodoltaan suorakulmaisia särmiöitä. Kappaleet C1-C10 puolestaan valmistettiin käyttämällä PA12:a ja ne sisälsivät 30 m-% grafiittia. Kappaleista C1, C2 ja C9 valmistettiin testikappaleiksi suorakulmaisia särmiöitä ja varsinaisia kuvan 29 kaltaisia elektrodeja.

**Taulukko 11.** 3D-tulostetut kappaleet

Kappale	Muovi	Laserin teho (%)	Laserin nopeus ( $\times 1000 \text{ s}^{-1}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Kerros (mm)	Esilämmitettävät kerrokset (kpl)	ED ( $\text{mJ mm}^{-2}$ )	Rakenne
A1	PS	100/100	9/9	106	1,25	15	$>140^{\text{I}}$	Ajo keskeytynyt, liian korkea lämpötila
A2	PS	100/100	9/9	104	1,25	15	$>140^{\text{I}}$	Kova
A3	PS	100/100	11/11	104	1,25	20	127,27	Ajo keskeytynyt, materiaali loppunut
A4	PS	100/100	11/11	104	1,25	25	127,27	Kova
A5	PS	100/100	20/20	104	1,25	35	70,00	Hieman hauras
A6	PS	100/100	25/25	104	1,25	35	56,00	
A7	PS	100/100	35/35	104	1,25	35	40,00	Taipunut
A8	PS	100/100	30/30	104	1,25	35	46,67	
B1	PS	100/100	30/30	104	1,25	35	46,67	Liian pehmeä, hajoaa
B2	PS	100/100	20/20	104	1,25	35	70,00	Hieman hauras
B3	PS	100/100	15/15	104	1,25	35	93,33	Hieman hauras
B4	PS	100/100	10/10	104	1,25	35	140,00	Taipunut
B5	PS	100/100	9/9	104	1,25	35	$>140^{\text{I}}$	

<sup>I</sup>ED-arvoa ei voitu määrittää laserin nopeuden ollessa  $<10\,000 \text{ s}^{-1}$

Kappale	Muovi	Laserin teho (%)	Laserin nopeus ( $\times 1000 \text{ s}^{-1}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Kerros (mm)	Esilämmitettävät kerrokset (kpl)	ED ( $\text{mJ mm}^{-2}$ )	Rakenne
C1	PA 12	60/60	32/32	168	0,3	50	26,25	Taipunut
C2	PA 12	60/60	32/32	170	0,3	50	26,25	Taipunut
C3	PA 12	60/60	28/28	170	0,3	50	30,00	Taipunut
C4	PA 12	55/55	32/32	170	0,25	50	24,06	Pohja irrallinen
C5	PA 12	50/50	32/32	170	0,25	60	21,88	
C6	PA 12	50/50	32/32	170	0,25	60	21,88	
C7	PA 12	45/45	32/32	170	0,25	60	19,69	Hieman taipunut
C8	PA 12	35/35	32/32	170	0,25	60	15,31	
C9	PA 12	30/30	32/32	170	0,25	60	13,13	Liian pehmeä
C10	PA 12	25/25	32/32	170	0,25	60	10,94	Liian pehmeä

## 10 Yhteenveto

Kokeellisessa osassa syntetisoitiin kaksi Re-bpy-katalyyttiä, joissa molemmissa oli amiiniryhmä elektrodin pinnalle kiinnittämistä helpottamaan. Syntetisoidut tuotteet ja välituotteet olivat pääsääntöisesti puhtaita NMR-mittausten perusteella, mutta saanto jäi monen välivaiheen osalta vähäiseksi ja siten myös lopullisia katalyyttejä onnistuttiin syntetisoimaan rajallisia määriä. Bpy-ligandien saantoa pyrittiin parantamaan muuttamalla reaktio-olosuhteita ja kasvattamalla reaktioaikaa, mutta muutoksilla oli vain vähän vaikutusta välituotteiden saantoon.

Kokeellisessa osassa keskityttiin katalyyttien valmistamiseen, jotta synteeseireitit saataisiin optimoitua. Elektrodien tulostamisessa kiinnitettiin huomiota tulostusparametrien optimointiin, jolloin lopullisten elektrodien valmistukseen jäi vähän aikaa. Suurimpina haasteina työssä oli tulostettujen kappaleiden taipuminen valmistusvaiheessa sekä liian hauras rakenne. Vaikka tulostusasetuksia ei vielä saatu optimoitua loppuun saakka, testikappaleiden tulostaminen vei prosessia eteenpäin. Jatkossa elektrodin kehitystä voidaan jatkaa. Kun ominaisuuksiltaan sopivanlainen kuvan 29 kaltainen ontto sauvamainen elektrodi saadaan tulostettua, voidaan luvuissa 8.1-8.3 esiteltyjä katalyyttejä yrittää kiinnittää siihen esimerkiksi jollakin kirjallisessa osassa luvussa 4 esitellyistä menetelmistä. Tämän jälkeen katalyytin pelkistystehokkuutta voidaan testata.

Tutkimus aiheen parissa jatkuu Jyväskylän yliopistossa. Tavoitteena on erityisesti optimoida hiielektrodien 3D-tulostamista mekaanisten ominaisuuksien parantamiseksi, jotta elektrodit kestävät käytössä paremmin. Tämä lisää myös elektrodiin kiinnitetyn katalyytin käyttöikä. Tutkimusta on myös mahdollista laajentaa myöhemmin muihin siirtymämetallikatalyytteihin. Esimerkiksi reniumbipyridiinien kanssa samankaltaisesti käyttäytyvät ruteniumkeskeiset katalyytit voisivat olla luontevia jatkotutkimuskohteita. Myös kirjallisessa osassa luvussa 3.1 käsitellyt kobolttiporfyrinien kyky pelkistää tehokkaasti CO<sub>2</sub> voisi tarjota mielenkiintoisen vaihtoehdon tutkimuksen jatkamiselle.



## Kirjallisuus

1. United Nations Framework Convention on Climate Change, Paris agreement, **2015**, 1–25.
2. Terlouw, T.; Bauer, C.; Rosa, L. ja Mazzotti, M., Life cycle assessment of carbon dioxide removal technologies: A critical review, *Energy Environ. Sci.*, **2021**, 14, 1701–1721.
3. Cuéllar-Franca, R. M. ja Azapagic, A., Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **2015**, 9, 82–102.
4. Franco, F.; Rettenmaier, C.; Jeon, H. S. ja Roldan Cuenya, B., Transition metal-based catalysts for the electrochemical CO<sub>2</sub> reduction: from atoms and molecules to nanostructured materials, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49, 6884–6946.
5. Kibria, M. G.; Edwards, J. P.; Gabardo, C. M.; Dinh, C.; Seifitokaldani, A.; Sinton, D. ja Sargent, E. H., Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction into Chemical Feedstocks: From Mechanistic Electrocatalysis Models to System Design, *Adv. Mater.*, **2019**, 31, 1807166.
6. De Luna, P.; Hahn, C.; Higgins, D.; Jaffer, S. A.; Jaramillo, T. F. ja Sargent, E. H., What would it take for renewably powered electrosynthesis to displace petrochemical processes?, *Science (80-. )*, **2019**, 364, 1–9.
7. Liu, G.; Bai, H.; Zhang, B. ja Peng, H., Role of Organic Components in Electrocatalysis for Renewable Energy Storage, *Chem. – A Eur. J.*, **2018**, 24, 18271–18292.
8. Tan, X.; Yu, C.; Ren, Y.; Cui, S.; Li, W. ja Qiu, J., Recent advances in innovative strategies for the CO<sub>2</sub> electroreduction reaction, *Energy Environ. Sci.*, **2021**, 14, 765–780.
9. McCreery, R. L., Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 2646–2687.
10. Güell, A. G.; Tan, S.; Unwin, P. R. ja Zhang, G., Electrochemistry at Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG): Toward a New Perspective. Teoksessa: Alkire, R. C.; Bartlett, P. N. ja Lipkowsky, J. (toim.), *Electrochemistry of Carbon Electrodes*, 1. painos, John Wiley & Sons, Incorporated, Weinheim, Saksa, 2015.

11. Sun, L.; Reddu, V.; Fisher, A. C. ja Wang, X., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide: Opportunities with heterogeneous molecular catalysts, *Energy Environ. Sci.*, **2020**, *13*, 374–403.
12. Navalón, S.; Herance, J. R.; Álvaro, M. ja García, H., Covalently Modified Graphenes in Catalysis, Electrocatalysis and Photoresponsive Materials, *Chem. - A Eur. J.*, **2017**, *23*, 15244–15275.
13. Macpherson, J. V., The Use of Conducting Diamond in Electrochemistry. Teoksessa: Alkire, R. C.; Bartlett, P. N. ja Lipkowski, J., *Electrochemistry of Carbon Electrodes*, 1. painos, Weinheim, Saksa, 2015, s. 226.
14. Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A. B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K. C.; Hobza, P.; Zboril, R. ja Kim, K. S., Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 6156–6214.
15. Khan, R. ja Nishina, Y., Covalent functionalization of carbon materials with redox-active organic molecules for energy storage, *Nanoscale*, **2021**, *13*, 36–50.
16. Kuila, T.; Bose, S.; Mishra, A. K.; Khanra, P.; Kim, N. H. ja Lee, J. H., Chemical functionalization of graphene and its applications, *Prog. Mater. Sci.*, **2012**, *57*, 1061–1105.
17. Greenwood, J.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Li, Z.; Ivasenko, O.; Vanderlinden, W.; Van Gorp, H.; Frederickx, W.; Lu, G.; Tahara, K.; Tobe, Y.; Uji-i, H.; Mertens, S. F. L. ja De Feyter, S., Covalent Modification of Graphene and Graphite Using Diazonium Chemistry: Tunable Grafting and Nanomanipulation, *ACS Nano*, **2015**, *9*, 5520–5535.
18. He, M. ja Swager, T. M., Covalent Functionalization of Carbon Nanomaterials with Iodonium Salts, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 8542–8549.
19. Steeno, R.; Rodríguez González, M. C.; Eyley, S.; Thielemans, W.; Mali, K. S. ja De Feyter, S., Covalent Functionalization of Carbon Surfaces: Diaryliodonium versus Aryldiazonium Chemistry, *Chem. Mater.*, **2020**, *32*, 5246–5255.
20. Park, J. ja Yan, M., Covalent Functionalization of Graphene with Reactive Intermediates, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 181–189.

21. Georgakilas, V.; Bourlino, A. B.; Zboril, R.; Steriotis, T. A.; Dallas, P.; Stubos, A. K. ja Trapalis, C., Organic functionalisation of graphenes, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 1766–1768.
22. Zhong, X.; Jin, J.; Li, S.; Niu, Z.; Hu, W.; Li, R. ja Ma, J., Aryne cycloaddition: Highly efficient chemical modification of graphene, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7340–7342.
23. Dean, J. A., *Lange's Handbook of Chemistry*, 15., McGraw-Hill, New York, Yhdysvallat, 1999.
24. Abdinejad, M.; Hossain, M. N. ja Kraatz, H. B., Homogeneous and heterogeneous molecular catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide, *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 38013–38023.
25. Jiang, C.; Nichols, A. W. ja Machan, C. W., A look at periodic trends in d-block molecular electrocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction, *Dalt. Trans.*, **2019**, *48*, 9454–9468.
26. Elgrishi, N.; Chambers, M. B.; Wang, X. ja Fontecave, M., Molecular polypyridine-based metal complexes as catalysts for the reduction of CO<sub>2</sub>, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 761–796.
27. Choi, W.; Won, D. H. ja Hwang, Y. J., Catalyst design strategies for stable electrochemical CO<sub>2</sub> reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, 15341–15357.
28. a. Kinzel, N. W.; Werlé, C. ja Leitner, W., Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren für die elektrische Umwandlung von CO<sub>2</sub> – eine metallorganische Perspektive, *Angew. Chemie*, **2021**, *133*, 11732–11792.  
b. Kinzel, N. W.; Werlé, C. ja Leitner, W., Transition Metal Complexes as Catalysts for the Electroconversion of CO<sub>2</sub>: An Organometallic Perspective, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2021**, *60*, 11628–11686.
29. Abdinejad, M.; Seifitokaldani, A.; Dao, C.; Sargent, E. H.; Zhang, X. ja Kraatz, H. B., Enhanced Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> Catalyzed by Cobalt and Iron Amino Porphyrin Complexes, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, *2*, 1330–1335.
30. a. Hu, X.-M.; Rønne, M. H.; Pedersen, S. U.; Skrydstrup, T. ja Daasbjerg, K., Enhanced Catalytic Activity of Cobalt Porphyrin in CO<sub>2</sub> Electroreduction upon Immobilization on Carbon Materials, *Angew. Chemie*, **2017**, *129*, 6568–6572.

- b. Hu, X.-M.; Rønne, M. H.; Pedersen, S. U.; Skrydstrup, T. ja Daasbjerg, K., Enhanced Catalytic Activity of Cobalt Porphyrin in CO<sub>2</sub> Electroreduction upon Immobilization on Carbon Materials, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2017**, *56*, 6468–6472.
31. Marianov, A. N. ja Jiang, Y., Covalent ligation of Co molecular catalyst to carbon cloth for efficient electroreduction of CO<sub>2</sub> in water, *Appl. Catal. B Environ.*, **2019**, *244*, 881–888.
32. Sinha, S.; Zhang, R. ja Warren, J. J., Low Overpotential CO<sub>2</sub> Activation by a Graphite-Adsorbed Cobalt Porphyrin, *ACS Catal.*, **2020**, *10*, 12284–12291.
33. Zhou, X.; Micheroni, D.; Lin, Z.; Poon, C.; Li, Z. ja Lin, W., Graphene-Immobilized fac-Re(bipy)(CO)<sub>3</sub>Cl for Syngas Generation from Carbon Dioxide, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*, 4192–4198.
34. Sun, C.; Rotundo, L.; Garino, C.; Nencini, L.; Yoon, S. S.; Gobetto, R. ja Nervi, C., Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction at Glassy Carbon Electrodes Functionalized by MnI and ReI Organometallic Complexes, *ChemPhysChem*, **2017**, *18*, 3219–3229.
35. Madsen, M. R.; Jakobsen, J. B.; Rønne, M. H.; Liang, H.; Hammershøj, H. C. D.; Nørby, P.; Pedersen, S. U.; Skrydstrup, T. ja Daasbjerg, K., Evaluation of the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide using Rhenium and Ruthenium Bipyridine Catalysts Bearing Pendant Amines in the Secondary Coordination Sphere, *Organometallics*, **2020**, *39*, 1480–1490.
36. Machan, C. W.; Sampson, M. D. ja Kubiak, C. P., A Molecular Ruthenium Electrocatalyst for the Reduction of Carbon Dioxide to CO and Formate, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 8564–8571.
37. Chen, X.; Hu, X.-M.; Daasbjerg, K. ja Ahlquist, M. S. G., Understanding the Enhanced Catalytic CO<sub>2</sub> Reduction upon Adhering Cobalt Porphyrin to Carbon Nanotubes and the Inverse Loading Effect, *Organometallics*, **2020**, *39*, 1634–1641.
38. Garg, S.; Li, M.; Weber, A. Z.; Ge, L.; Li, L.; Rudolph, V.; Wang, G. ja Rufford, T. E., Advances and challenges in electrochemical CO<sub>2</sub> reduction processes: An engineering and design perspective looking beyond new catalyst materials, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, 1511–1544.

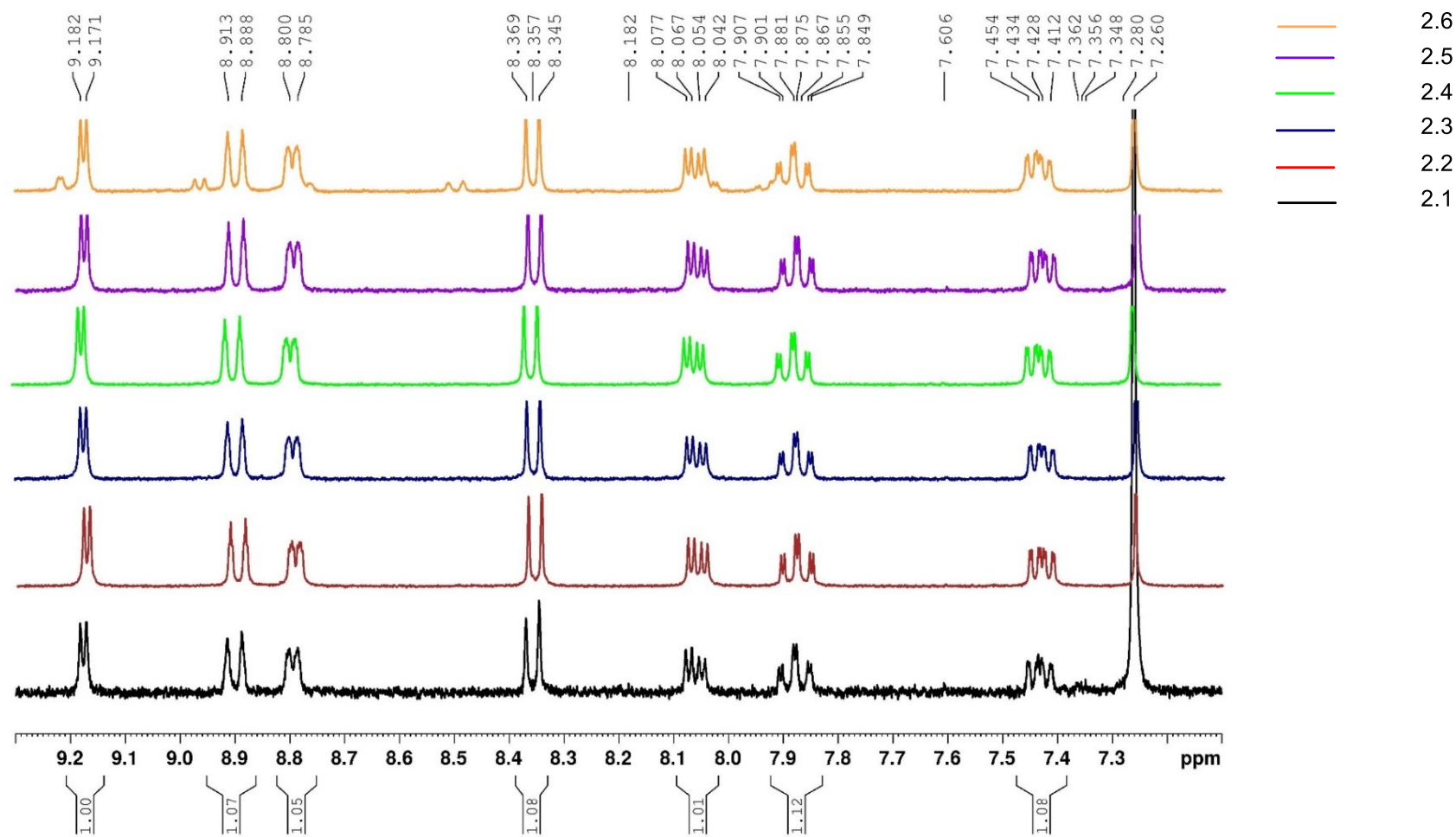
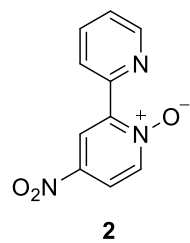
39. Lahtinen, E.; Kukkonen, E.; Jokivartio, J.; Parkkonen, J.; Virkajärvi, J.; Kivijärvi, L.; Ahlskog, M. ja Haukka, M., Preparation of Highly Porous Carbonous Electrodes by Selective Laser Sintering, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, *2*, 1314–1318.
40. Woishnis, W. A. ja Ebnesajjad, S., *Chemical Resistance of Thermoplastics*, 1., Elsevier, Oxford, Yhdistynyt kuningaskunta, 2012.
41. Maurin, A. ja Robert, M., Catalytic CO<sub>2</sub>-to-CO conversion in water by covalently functionalized carbon nanotubes with a molecular iron catalyst, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 12084–12087.
42. Kim, S. K. ja Jeon, S., Improved electrocatalytic effect of carbon nanomaterials by covalently anchoring with CoTAPP via diazonium salt reactions, *Electrochem. commun.*, **2012**, *22*, 141–144.
43. Zhang, X.; Hou, L.; Cnossen, A.; Coleman, A. C.; Ivashenko, O.; Rudolf, P.; van Wees, B. J.; Browne, W. R. ja Feringa, B. L., One-Pot Functionalization of Graphene with Porphyrin through Cycloaddition Reactions, *Chem. - A Eur. J.*, **2011**, *17*, 8957–8964.
44. Karousis, N.; Sandanayaka, A. S. D.; Hasobe, T.; Economopoulos, S. P.; Sarantopoulou, E. ja Tagmatarchis, N., Graphene oxide with covalently linked porphyrin antennae: Synthesis, characterization and photophysical properties, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 109–117.
45. Zhou, X.; Zhang, T.; Abney, C. W.; Li, Z. ja Lin, W., Graphene-immobilized monomeric bipyridine-M<sup>x+</sup> (M<sup>x+</sup> = Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, or Cu<sup>2+</sup>) complexes for electrocatalytic water oxidation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 18475–18479.
46. Johansson, O.; Borgström, M.; Lomoth, R.; Palmblad, M.; Bergquist, J.; Hammarström, L.; Sun, L. ja Åkermark, B., Electron donor-acceptor dyads based on ruthenium(II) bipyridine and terpyridine complexes bound to naphthalenediimide, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 2908–2918.
47. a. Karges, J.; Kalaj, M.; Gembicky, M. ja Cohen, S. M., ReI Tricarbonyl Complexes as Coordinate Covalent Inhibitors for the SARS-CoV-2 Main Cysteine Protease, *Angew. Chemie*, **2021**, *133*, 10811–10818

- b. Karges, J.; Kalaj, M.; Gembicky, M. ja Cohen, S. M., ReI Tricarbonyl Complexes as Coordinate Covalent Inhibitors for the SARS-CoV-2 Main Cysteine Protease, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2021**, *60*, 10716–10723.
48. Weller, M. T. ja Young, N. A., *Characterisation methods in inorganic chemistry*, 1. painos, Oxford University Press, Oxford, Yhdistynyt kuningaskunta, 2017.
49. Coulson, B.; Isaacs, M.; Lari, L.; Douthwaite, R. E. ja Duhme-Klair, A. K., Carbon nitride as a ligand: Edge-site coordination of ReCl(CO)<sub>3</sub>-fragments to g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 7450–7453.
50. Loibl, A.; Weber, M.; Lutz, M. ja Müller, C., ReI Complexes of Pyridylphosphinines and 2,2'-Bipyridine Derivatives: A Comparison, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, *2019*, 1575–1585.
51. Hellman, A. N.; Intrator, J. A.; Choate, J. C.; Velazquez, D. A. ja Marinescu, S. C., Primary- and secondary-sphere effects of amine substituent position on rhenium bipyridine electrocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction, *Polyhedron*, **2022**, *223*, 115933.

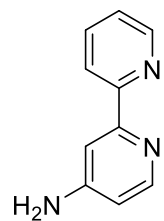
## Liitteet

1. <sup>1</sup>H-NMR-spektri yhdiste **2**
2. <sup>1</sup>H-NMR-spektri yhdiste **3**
3. <sup>1</sup>H-NMR-spektri yhdiste **6**
4. <sup>1</sup>H-NMR-spektri yhdiste **8**
5. <sup>1</sup>H-NMR-spektri yhdiste **9**
6. <sup>1</sup>H-NMR-spektri yhdiste **10**
7. <sup>1</sup>H-NMR-spektri yhdiste **11**
8. IR-spektri yhdiste **11**
9. <sup>1</sup>H-NMR-spektri yhdiste **12**
10. IR-spektri yhdiste **12**
11. <sup>1</sup>H-NMR-spektri yhdiste **13**
12. IR-spektri yhdiste **13**

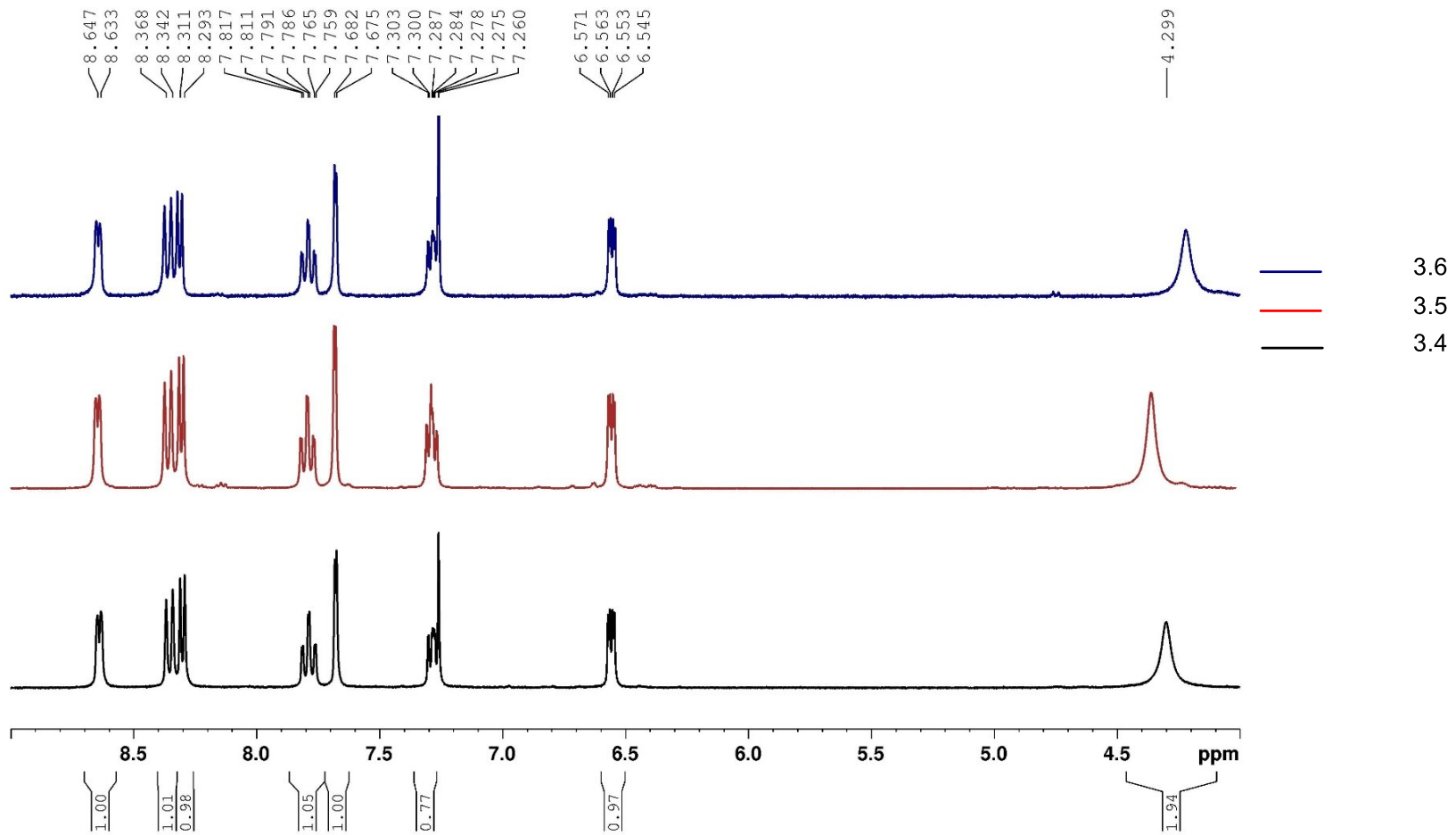
## LIITE 1



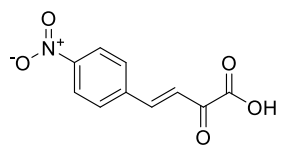
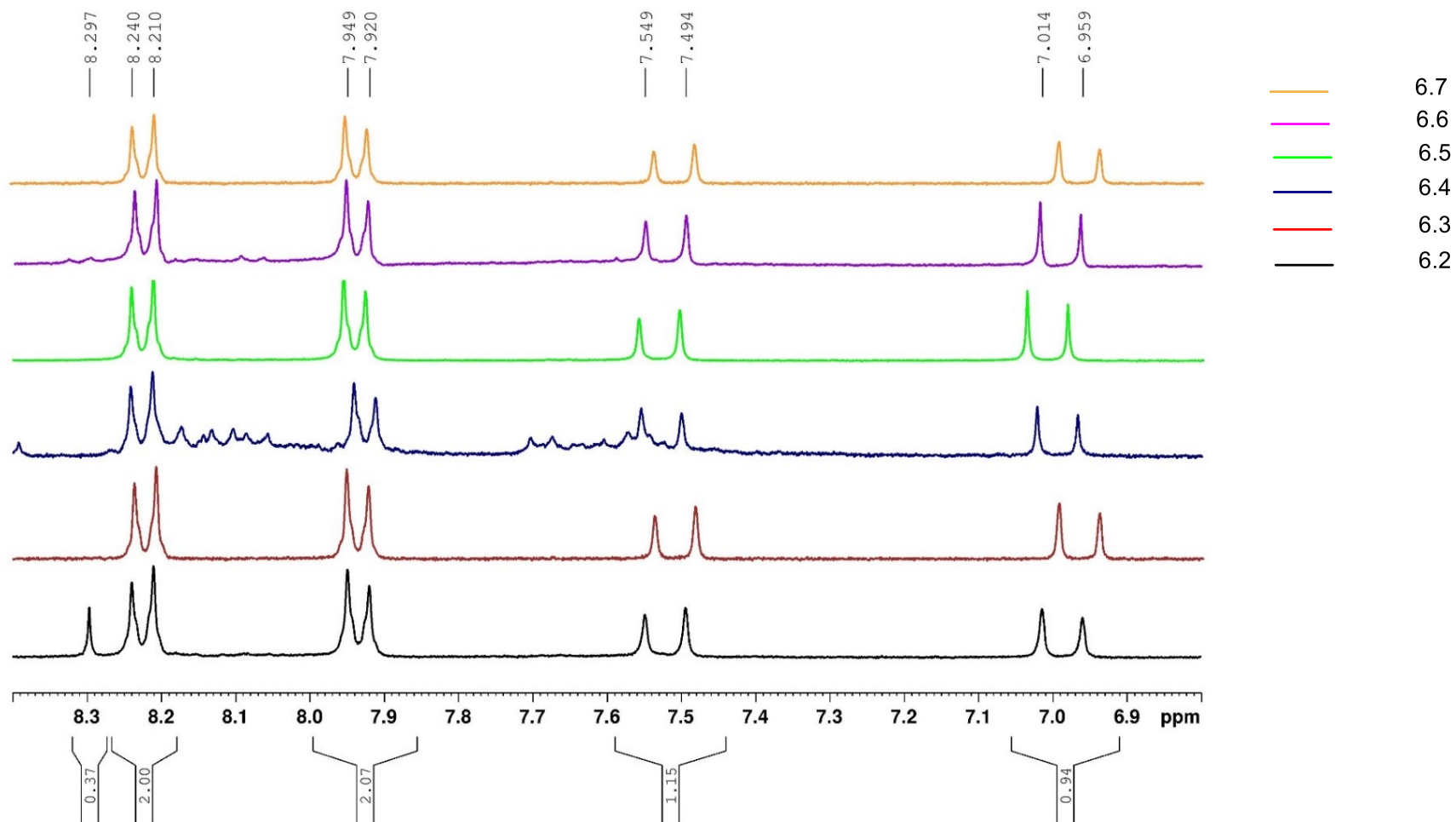
## LIITE 2

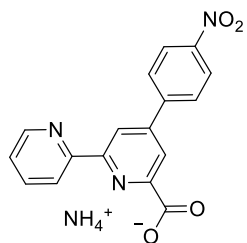


3

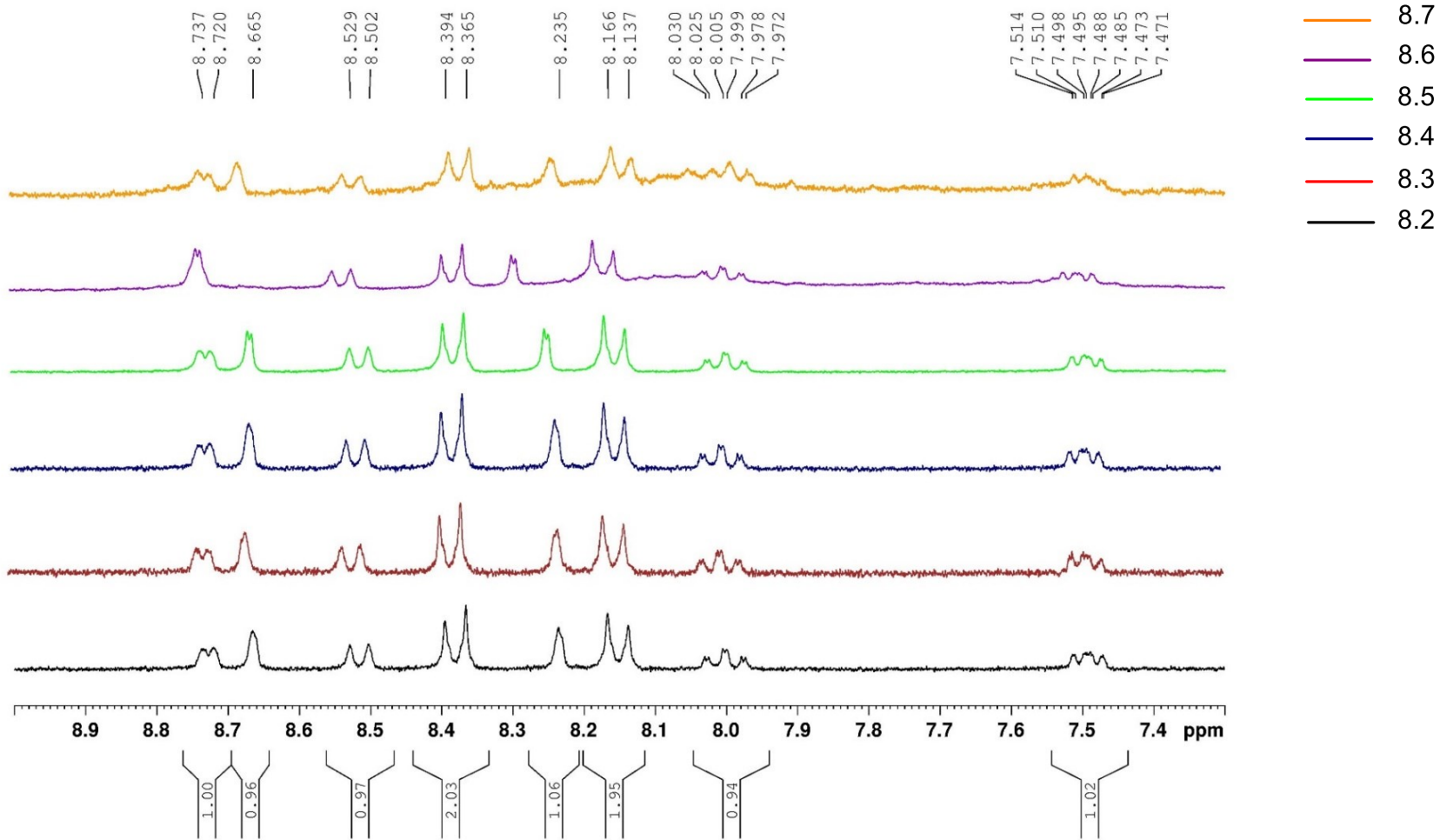


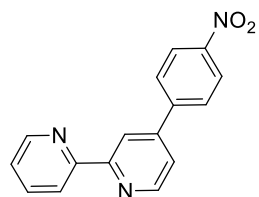


**6**

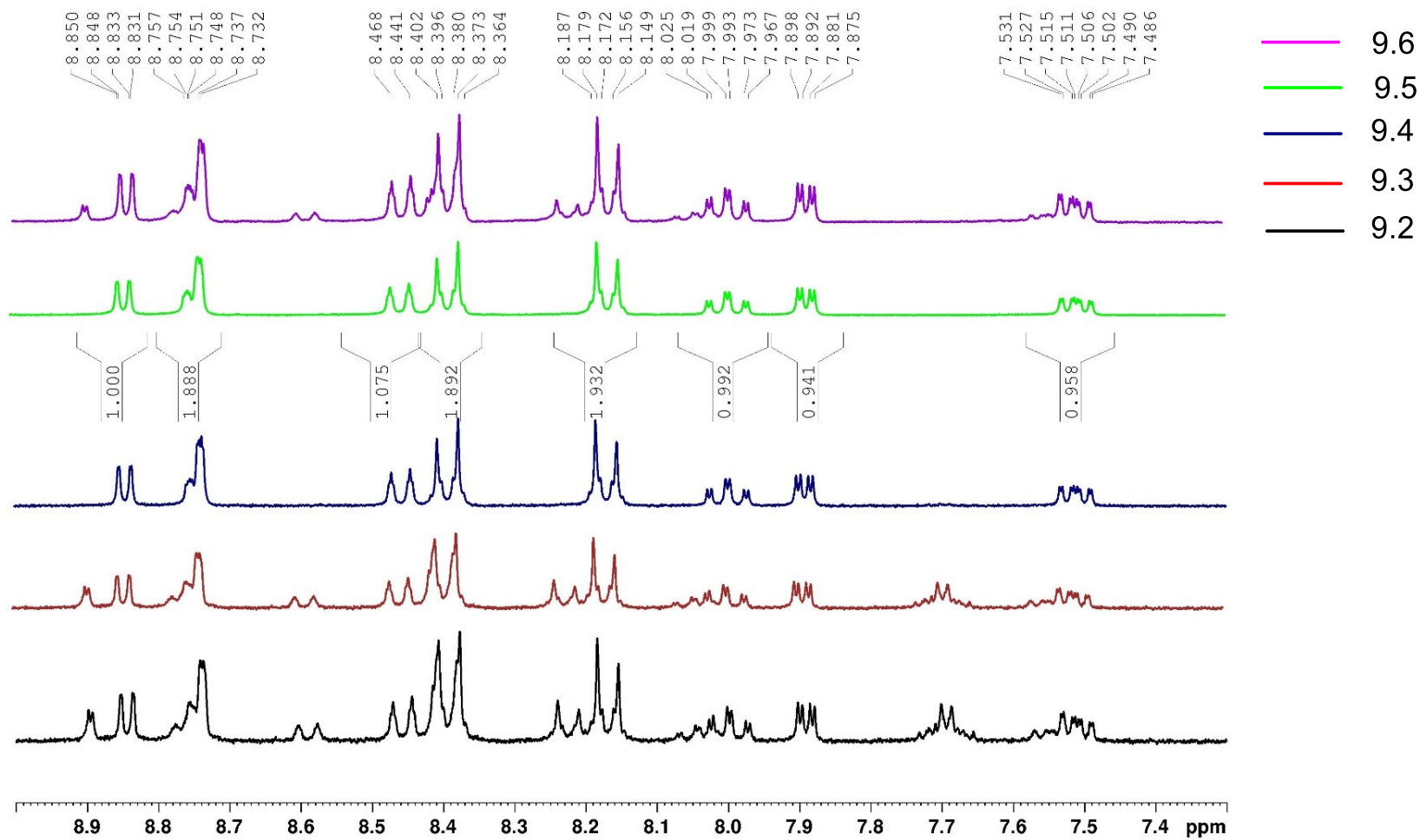


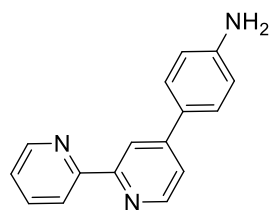
8



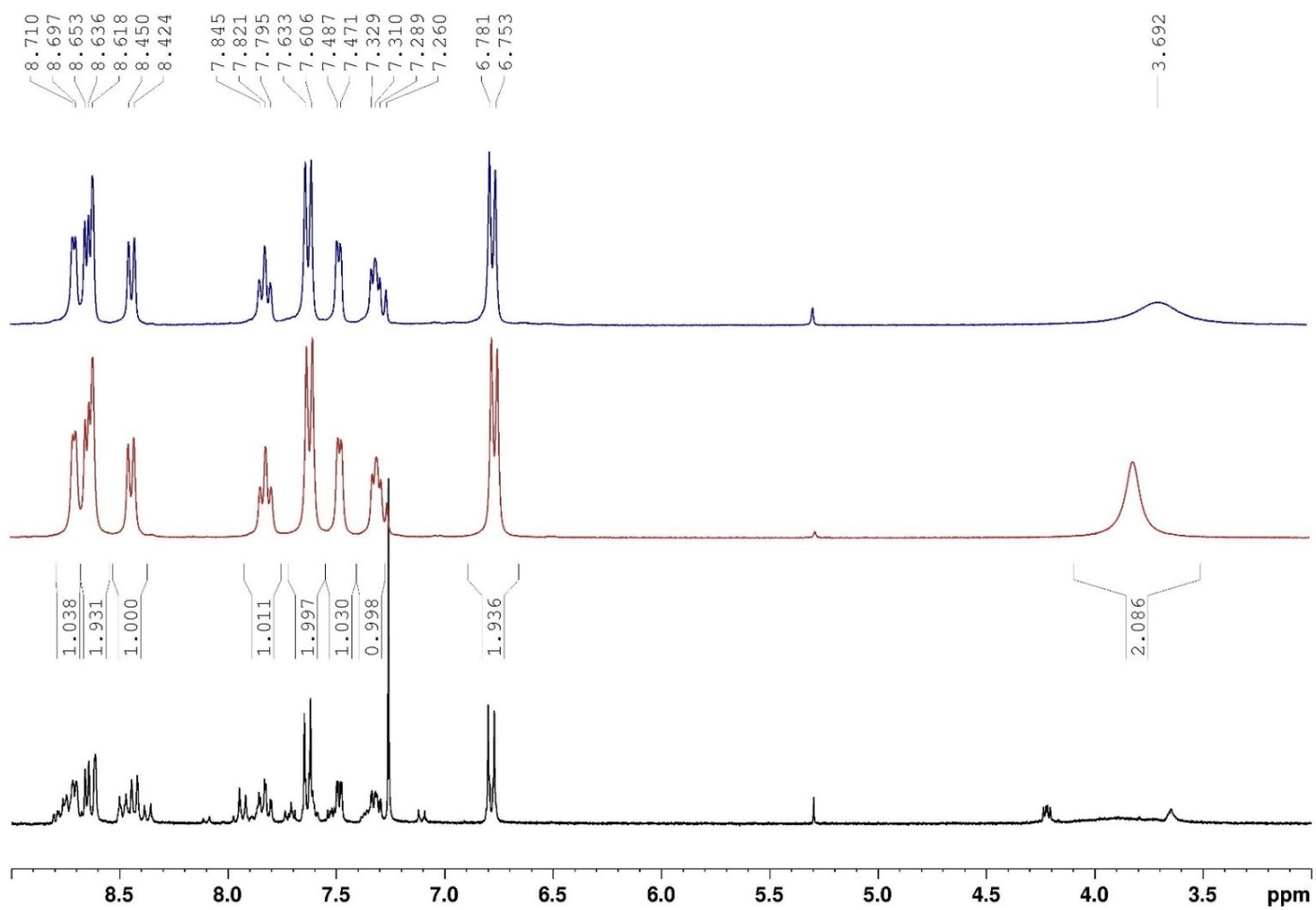


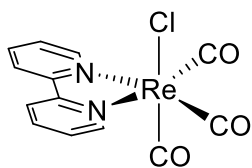
9



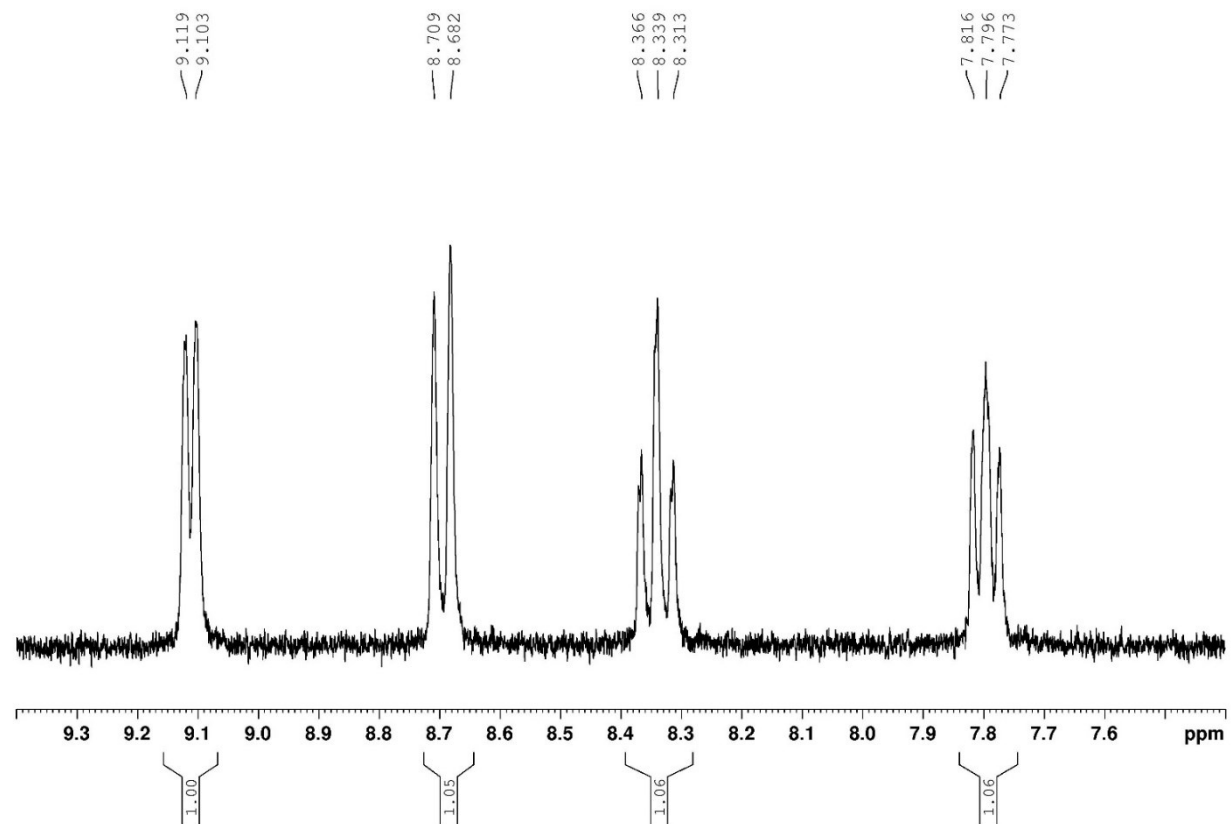


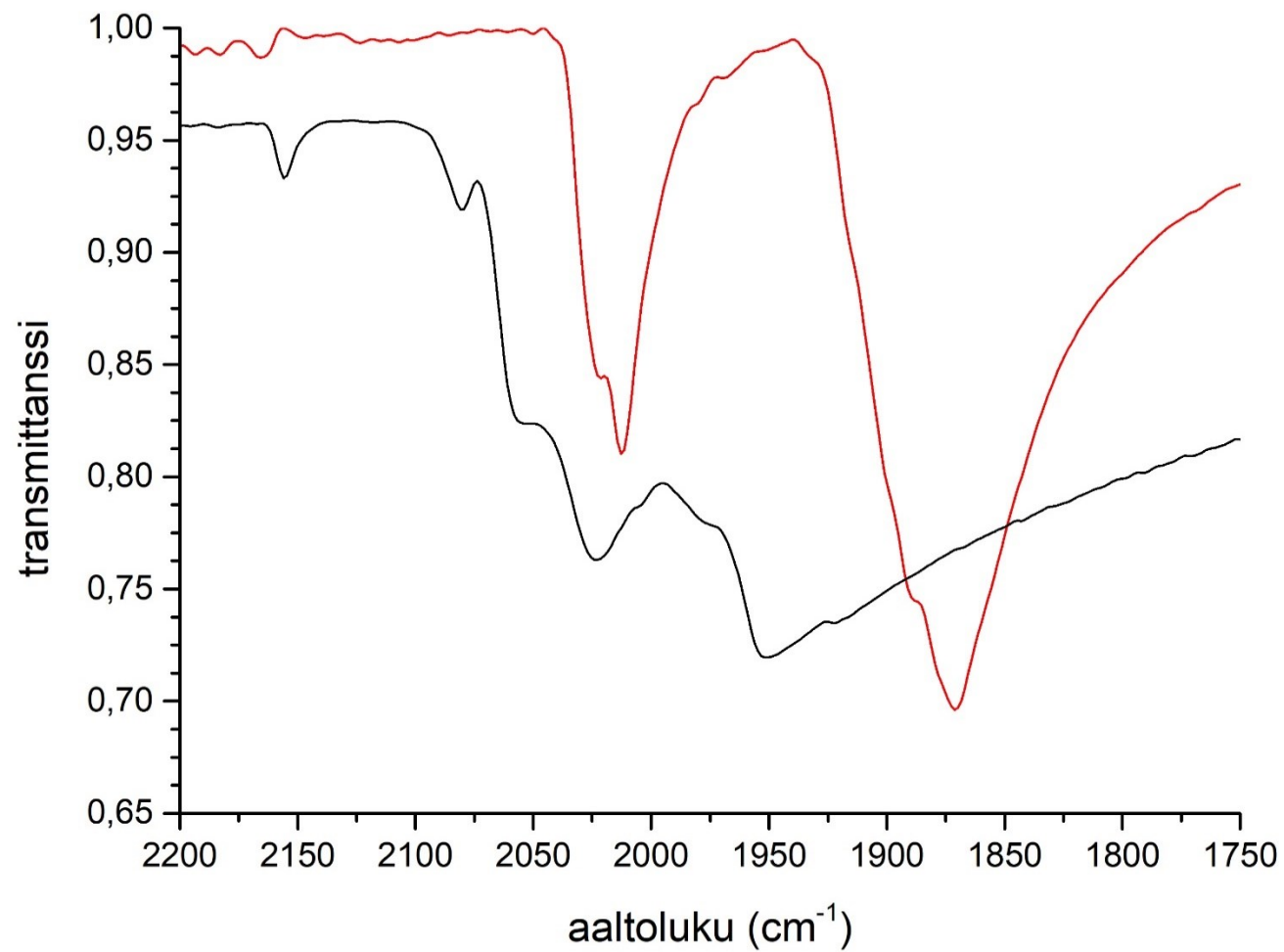
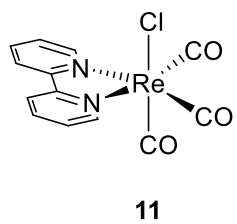
10



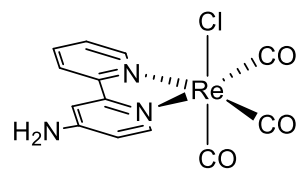


11





## LIITE 9



12

8.970  
8.951

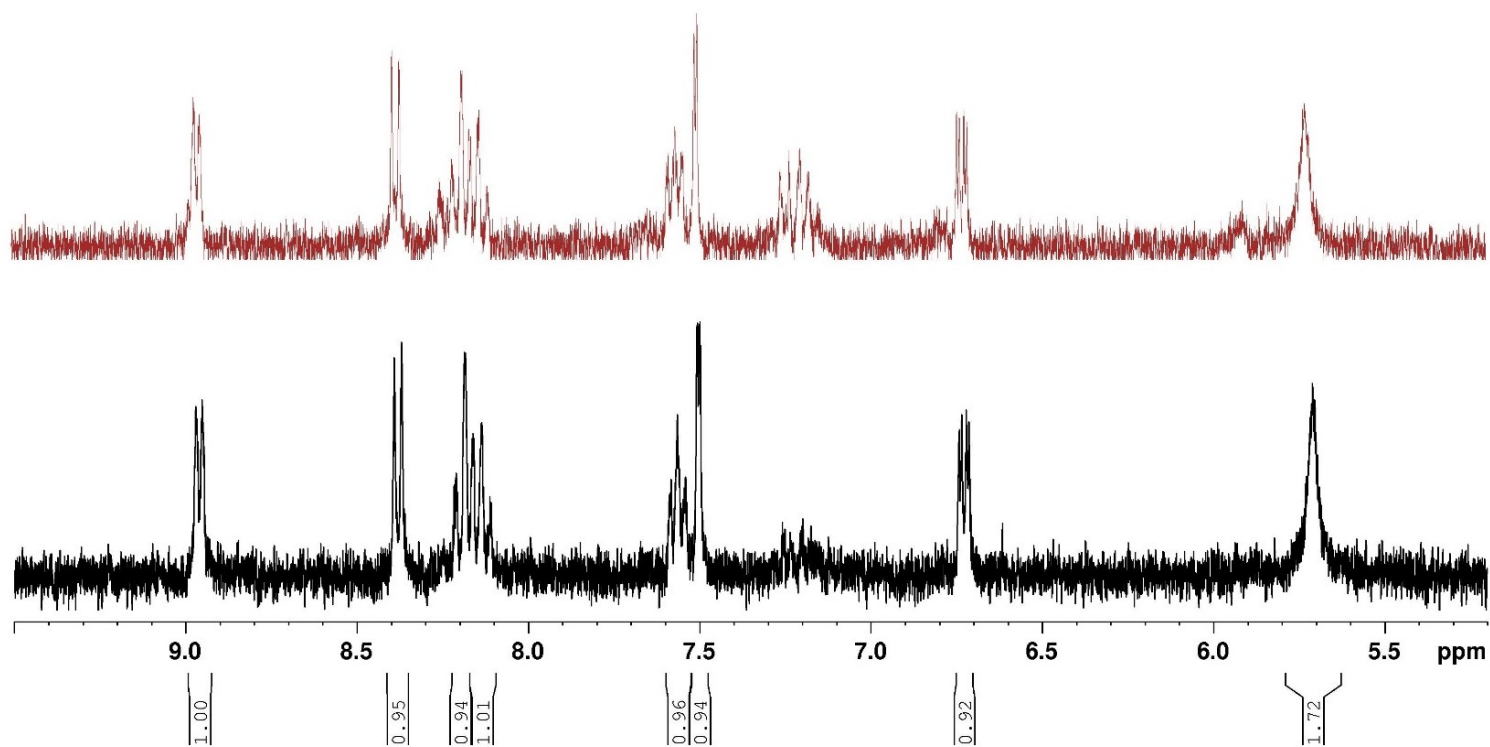
8.391  
8.369  
8.216  
8.209  
8.186  
8.160  
8.136  
8.112

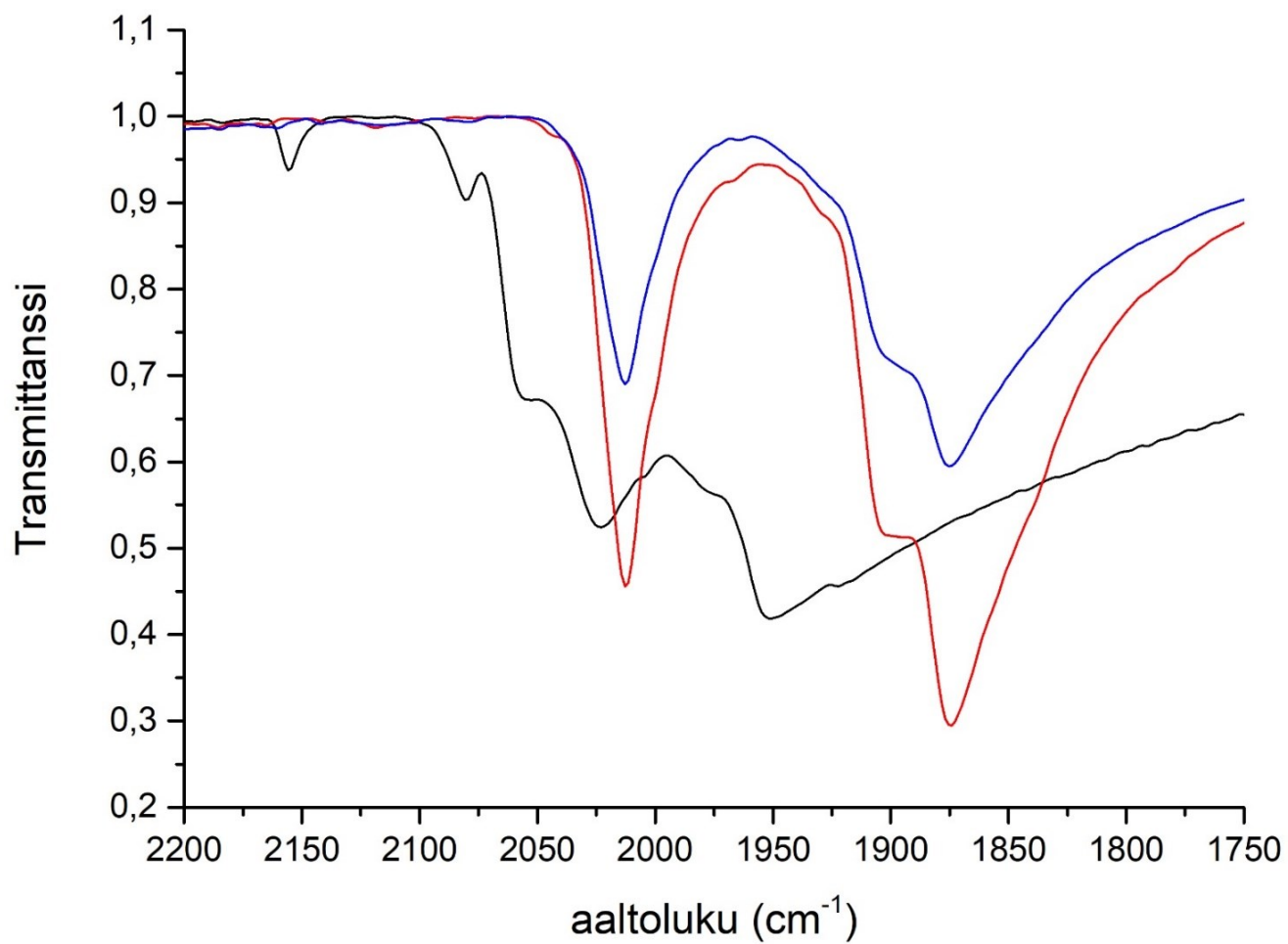
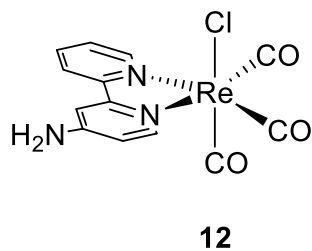
7.583  
7.564  
7.539  
7.505  
7.498

6.741  
6.734  
6.721  
6.713

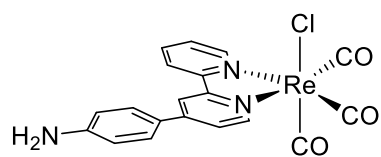
5.710

— 12.2  
— 12.1

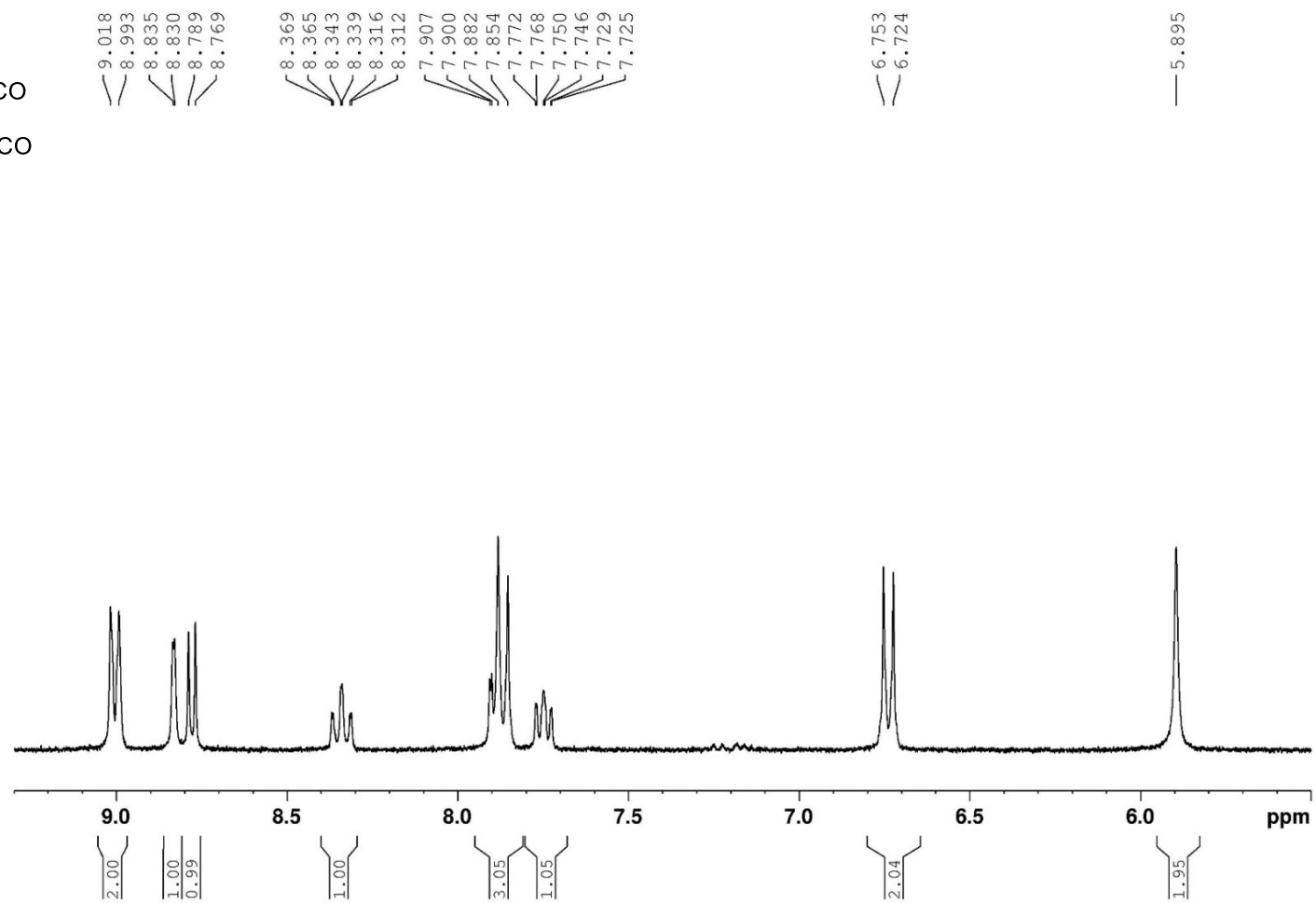


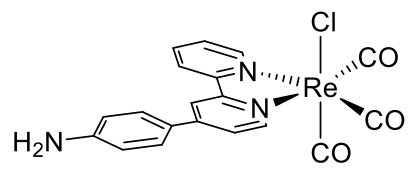




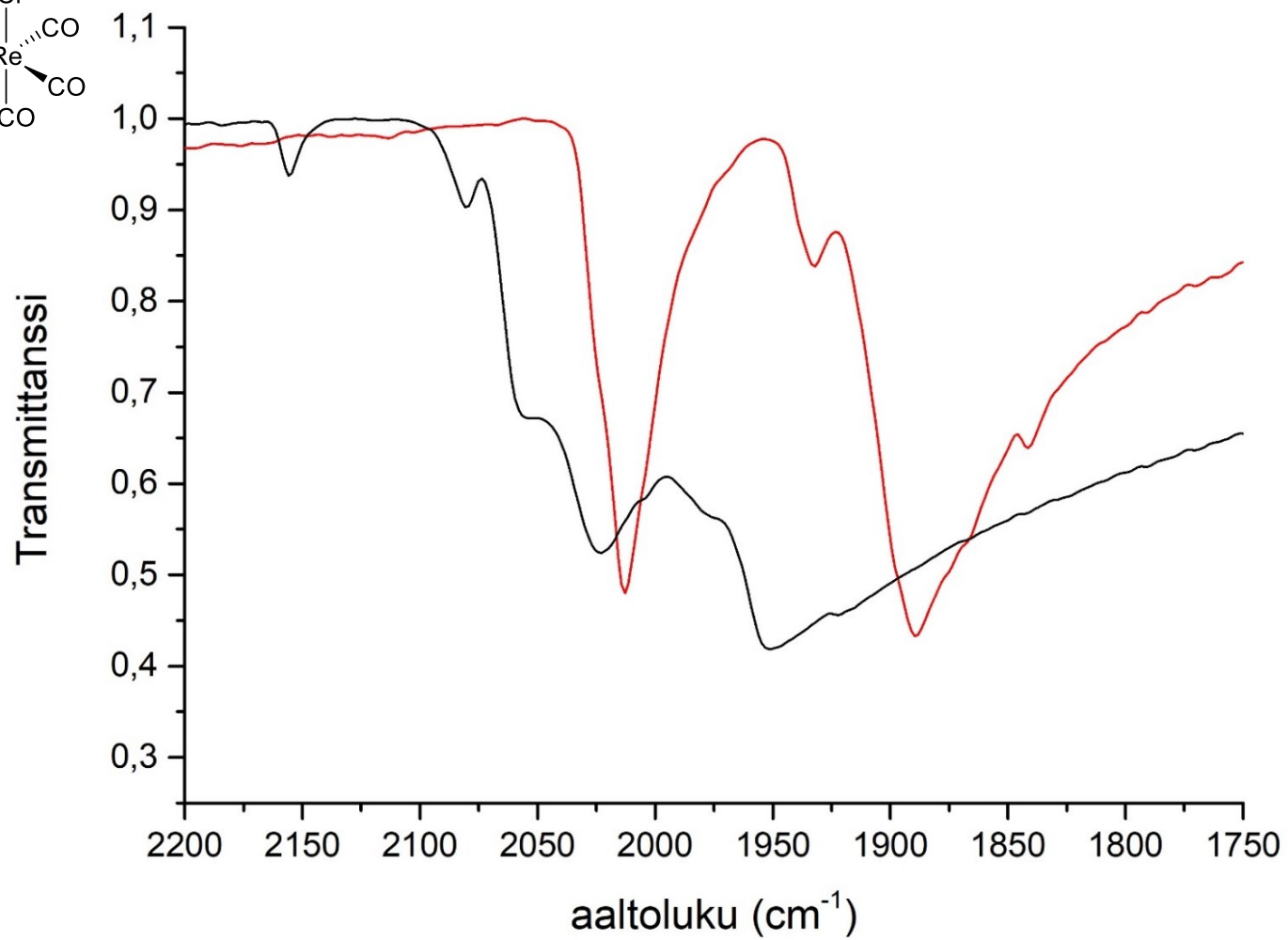


13





13



— 13  
— Re(CO)<sub>5</sub>Cl