

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Analüütilise keemia õppetool

Markus Lahe

**Süsihappegaasi elektrokatalüütilisel redutseerimisel kasutatavate
reaktsioonisegude üldistatud happelisuse väärtused**

Magistritöö

Keemia

Juhendajad:

Agnes Heering, PhD

Ivo Leito, PhD

Tartu 2024

Infoleht

Süsihappegaasi elektrokatalüütilisel redutseerimisel kasutatavate reaktsioonisegude üldistatud happelisuse väärtused

Töös mõõdeti 18 CO₂ redutseerimises kasutatavale reaktsioonisegule – mis koosnesid lahustist (atsetonitriil, dimetüülsulfoksiid, dimetüülformamiid, propüleenkarbonaat), taustelektrolüüdist (Bu₄NPF₆) ja vajadusel happe lisandist (H₂O, fenool, trifluoroetanool) – üldistatud happelisuse ($_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$) väärtused. Erinevatele reaktsioonisegudele mõõdetud $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtused on omavahel võrreldavad, sest $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ skaala põhineb solvateeritud vesinikiooni keemilisel potentsiaalil, mitte tasakaalulisel kontsentratsioonil. Mõõtmiste tulemustest leiti, et dimetüülsulfoksiidil põhinevad reaktsioonisegud on kõige aluselised ja atsetonitriilil põhinevad reaktsioonisegud on kõige vähem aluselised. Koostise modifitseerimisel muutusid $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtused kõikides lahustites sarnaselt, välja arvatud propüleenkarbonaadis, kus osade reaktsioonisegude $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtused muutusid teiste lahustitega võrreldes aluselisemaks. Saadud $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtused ei võimalda täielikult interpreteerida kirjanduses saadud järeldusi reaktsioonisegude kohta. Ilmselt mõjutavad elektrokeemilist redutseerimist mitmed erinevad solvendiefektid.

Märksõnad: pH, üldistatud happelisus, CO₂ redutseerimine, katalüüs

CERCS: P300, Analüütiline keemia; P400 Füüsikaline keemia; P401 Elektrokeemia

Unified acidity values of reaction mixtures used in electrocatalytic reduction of carbon dioxide

The $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ values of 18 reaction mixtures for CO₂ reduction – which consist of a solvent (acetonitrile, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, propylene carbonate), background electrolyte (Bu₄NPF₆) and if necessary, an acidic additive (H₂O, phenol, trifluoroethanol) – were determined. The $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ values were measured between different organic solvents and are comparable with each other because the $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ scale is based on the chemical potential of a solvated proton. From the measured $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ values, reaction mixtures made with DMSO were the most basic and the reaction mixtures made with MeCN were least basic. The $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ values changed in a similar manner in all solvents, except for PC in which some reaction mixtures became more basic when compared to other solvents. The obtained $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ values are not sufficient to explain the conclusions made on reaction mixtures in general literature. Electrochemical reduction is affected by many different solvent effects.

Keywords: pH, unified acidity, catalysis

CERCS: P300, Analytical chemistry; P400 Physical chemistry; P401 Electrochemistry

Sisukord

Infoleht	2
Kasutatud lühendid.....	4
Sissejuhatus	5
1. Kirjanduse ülevaade	6
1.1 CO ₂ elektrokeemiline redutseerimise	6
1.2 CO ₂ elektrokeemilisel redutseerimisel kasutatavad lahustid	6
1.3 pH mõiste	7
1.4 Üldistatud pH mõiste.....	8
1.5 pH potentsiomeetiline mõõtmine	9
1.6 Vedelik-vedelik piirpinna potentsiaal	11
2. Eksperimentaalne osa.....	13
2.1 Kemikaalid ja aparatuur	13
2.2 Reaktsioonisegude valmistamine	13
2.3 Klaaselektroodide kalibreerimine vesipuhvrites	14
2.4 Klaaselektroodide kalibreerimine MeCN keskkonnas	15
2.5 Mõõterakkude arendus	16
2.6 Mõõtemetoodika.....	18
3. Tulemused ja arutelu	20
3.1 Klaaselektroodide tõusude arvutamine vees ja atsetonitrilis	20
3.2 Mõõtemetoodika valideerimine.....	21
3.3 Mõõdetud reaktsioonisegude üldistatud pH väärtused.....	22
3.4 Järeldused reaktsioonisegude üldistatud pH väärtustest.....	23
3.5 Võrdlus kirjanduse andmetega	25
Kokkuvõte	28
Kasutatud kirjandus.....	29
Lisad	34

Kasutatud lühendid

MeCN	Atsetonitriil
DMF	Dimetüülformamiid
DMSO	Dimetüülsulfoksiid
LJP	Vedelik-vedelik piirpinna potentsiaal
[N ₂₂₂₅][NTf ₂]	trietüülpentüülammooniumbis(trifluorometüülsulfonüül)imiid
PC	Propüleenkarbonaat
SCE	Standardpuhverlahuste potentsiaali võrdluselektrood
TFE	Trifluoroetanool
$\text{pH}_{\text{abs}}^{\text{w}}$	Üldistatud pH

Sissejuhatus

Süsihappegaasi (CO_2) sisalduse suurenemine atmosfääris on viimaste kümnendite jooksul saanud inimkonnale üheks suurimaks probleemiks. Süsihappegaasi kogumine ja kasutamine praktilisteks eesmärkideks on olulised sammud süsihappegaasi emissioonide vähendamiseks. CO_2 utiliseerimise juures pakub olulist huvi CO_2 elektrokeemiline redutseerimine. CO_2 elektrokeemiline redutseerimine süsinikmonoksiidiks (CO) ja muudeks süsinikuühenditeks on paljutootav protsess sünteesimaks süsivesinikkütuseid, mida praegusel ajal saadakse naftatööstusest.¹⁻³

CO_2 elektrokeemilise redutseerimise valdkond on viimase kümnendi jooksul saanud palju tähelepanu ning välja on arendatud arvukalt heade omadustega katalüsaatoreid.² Palju on uuritud erinevate katalüsaatorite töövõimet erinevates katalüütilise redutseerimise juures kasutatavates reaktsioonisegudes. Tihti ei osata aga öelda, miks ühe või teise katalüsaatori töövõime on parem või halvem erinevates reaktsioonisegudes. Solvendiefektid mängivad katalüüsiefektiivsuses olulist rolli ja solvendiefektide mõjude kohta on vähe teada.^{4,5}

Samuti mõjutab katalüüsi efektiivust reaktsioonisegu happelisus. pH mõõtmise muudab reaktsioonisegudes keeruliseks asjaolu, et kui uuritakse reaktsioonisegusid, mis on valmistatud erineva koostisega lahustites, siis nende konventsionaalsed pH väärtused on võrreldamatud, kuna erinevatel lahustitel on erinevad pH skaalad (erinevate nullpunktide tõttu pH skaaladel). See teeb võimatuks ka erinevate segude sobivuse võrdlemise CO_2 elektro-katalüütilise redutseerimise jaoks. Lahenduseks on üldistatud pH skaala ($_{\text{abs}}\text{pH}$ skaala) kasutamine.⁶ Üldistatud pH skaala lähtub mitte vesinikioonide tasakaalulisest kontsentratsioonist, vaid nende keemilisest potentsiaalist vastavas keskkonnas. See lähenemine võimaldab võrrelda pH väärtusi lahustes, mis on valmistatud erinevatest orgaanilistest lahustitest. Praktikas kasutatakse enamasti nn $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtusi, mis on saadud selliselt, et $_{\text{abs}}\text{pH}$ skaala on joondatud konventsionaalse vesilahuse pH skaalaga kohakuti. See võimaldab esitada erinevates keskkondades mõõdetud $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtused harjumuspärasel kujul, st mistahes keskkonnas, kus $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH} = 7.0$, on vesinikioonide keemiline potentsiaal sama, mis vesilahuses, mille konventsionaalne pH on 7.0.⁷⁻⁹

Töö eesmärk on mõõta ja määrata erinevatest lahustitest valmistatud reaktsioonisegudele $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtused ning uurida, kas saadud $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtused võivad seletada erinevusi katalüsaatorite töövõimetes, kui neid on uuritud erinevates lahustites.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1 CO₂ elektrokeemiline redutseerimine

Süsihappegaasi (CO₂) katalüütiliseks redutseerimiseks kasutatakse katalüsaatoritena enamasti metalle, mis on elektroodi pinnale kinnitatud ja metallide kompleksühendeid, mis võivad olla nii kinnitamata lahuses kui ka elektroodi pinnale kinnitatud.^{10,11} Kuna CO₂ on keemiliselt inertne, on vaja kasutada kõrge aktiivsusega katalüsaatoreid, et vähendada reaktsioonibarjääri piisavalt, saavutamaks küllaldane reaktsioonikiirus.¹¹

CO₂ elektrokeemilise redutseerimise korral võtab katalüsaator reaktsioonisegus olevalt elektroodilt vastu elektrone, viies katalüsaatori redutseeritud kujule. Pärast redutseerimist loovutab katalüsaator elektronid lahuses olevale süsihappegaasile, mis läbi katalüsaator oksüdeerub tagasi algolekusse. Süsihappegaasist saadav lõpp-produkt sõltub sellest, millist katalüsaatorit kasutatakse. Näiteks CO saadakse lõpp-produktina, kui katalüüsisüsteemis kasutatakse selliseid metalle nagu Ag, Au või Zn. Metaanhape saadakse, kui kasutatakse Cd, In või Tl.¹⁰⁻¹²

Teoreetiliselt on CO₂ redutseerimine majanduslikult kasulik ja CO₂ redutseerimise rakendusliku arengu programmid saavad riiklikke rahastusi. Küll aga pole CO₂ redutseerimise tehnoloogia veel jõudnud tööstuslikku kasutusse. Siiani on enim välja arendatud CO₂ redutseerimise tehnoloogia, mille saaduseks on CO. Võrreldes CO saamisega on metaanhape ja pikemate süsinikahelatega saaduste saamise tehnoloogia veel kaugel tööstusliku tasemeni jõudmisest. Seda seetõttu, et pikema süsinikahelaga saaduste jaoks kasutatavad katalüsaatorid on madalama stabiilsusega ja reaktsioonimehhanismid nende ühenditeni jõudmiseks on keerulisemad.^{13,14}

1.2 CO₂ elektrokeemilisel redutseerimisel kasutatavad lahustid

CO₂ redutseerimist on võimalik läbi viia nii vesilahustes kui ka orgaanilistes lahustites. Vesilahustes mõjutab lisaks katalüsaatori metalli valikule ka pH seda, millised saadused redutseerimisel tekivad ja CO₂ lahustuvust. Olenevalt sellest, kas vesilahus on aluseline või happeline, muutub CO₂ redutseerimise lõpp-produkt. Vees madalatel pH väärtustel konkureerivad vesinikioonid redutseerimisel süsihappegaasiga ja kõrvalproduktina moodustub vesinik. Vett kasutatakse CO₂ redutseerimiseks lahustina eeskätt kerge kättesaadavuse ja ohutuse pärast. Vee kasutamine CO₂ redutseerimisel on tööstuslikul tasemel jätkusuutlik, sest tööstuslikul tasemel kasutatakse lahusteid suurtes kogustes. Vee kasutamisel on eeliseid

orgaaniliste lahustite ees, aga vee mõningate puuduste tõttu viiakse redutseerimist sageli läbi orgaanilistes lahustites.¹⁵

Polaarseid orgaanilisi lahusteid kasutatakse CO₂ redutseerimisel mitmel põhjusel. Esiteks CO₂ lahustub orgaanilistes lahustites paremini. Teiseks võimaldavad orgaanilised lahustid CO₂ redutseerimisel saada rohkem erinevaid saadusi, sealhulgas pikemate süsinikahelatega saadusi, näiteks etanooli ja oksalaati.¹⁵ Kolmandaks võimaldavad orgaanilised lahustid sageli laiemat kasutatavate potentsiaalide vahemikku, sest orgaanilised lahustid kalduvad vähem oksüdeeruma või redutseeruma kui vesi. Kasutatav potentsiaalide vahemiku ulatumist piisavalt negatiivsetele potentsiaalidele on vajalik, sest CO₂ redutseerumine süsivesinik-ühenditeks toimub negatiivsetel potentsiaalidel. Neljandaks vesinikioonide redutseerumine vesinikuks CO₂ redutseerimise kõrvalreaktsioonina toimub aprotoonsetes lahustites vähem kui vees. Lisaks lahustite keemilistele omadustele ja pH-le on CO₂ redutseerimisel tähtis ka kasutatava lahusti viskoossus, kuna see mõjutab massiülekanne kiirust lahuses.^{3,15,16}

Tabelis 1 on esitatud selles töös kasutatud lahustid ja nende mõned füüsikalised omadused. Lisaks on tabelis toodud võrdluseks vesi.

Tabel 1. CO₂ elektrokeemilisel redutseerimisel kasutatavad lahustid ja nende füüsikalised omadused. Andmed on võetud allikatest 15, 17–19.

Lahusti	Dielektriline konstant	Dipoolmoment/ D	Elektrokeemiline aken ^a / V	Viskoossus/ mPa · s	CO ₂ lahustuvus/ mmol·L ⁻¹
Vesi	80	1,84	-2...+1,5	0,890	34,5 ± 4,4
DMSO	47	3,96	-2,8...+0,7	1,99	131 ± 7
DMF	37	3,79	-3,5...+1,5	0,802	194 ± 14
MeCN	36	3,95	-3,45...+2,35	0,341	314 ± 6
PC	63	4,77	-2,5...+1,7	2,53	134 ± 9

^a Potentsiaalide väärtused on mõõdetud küllastunud kalomelelektroodi suhtes.

1.3 pH mõiste

pH väljendab kvantitatiivselt lahuse happelisust. IUPAC'i definitsiooni järgi määratletakse happelisust lahustes solvateeritud vesinik-iooni aktiivsuse kaudu:²⁰

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+, \text{S}} = -\log \left(\frac{m_{\text{H}^+, \text{S}} \gamma_{\text{H}^+, \text{S}}}{m^\ominus} \right) \quad (1)$$

kus $a_{\text{H}^+, \text{S}}$ on solvateeritud prootoni suhteline aktiivsus lahustis S molaalsusskaalas, m_{H^+} on solvateeritud prootoni molaalne kontsentratsioon, $\gamma_{\text{H}^+, \text{S}}$ on solvateeritud prootoni aktiivsuskoefitsient molaalsusskaalal ja m^\ominus on standardmolaalsus. Standardolekuks on

ühikulise molaalsusega vesinikiooni kontsentratsioon 25 °C ja 1 atm juures. Igal lahustil või lahustite segul on oma individuaalne pH skaala, mis on seotud vesinikiooni kontsentratsiooniga selles lahustis. Vesinikioonide "tegelikku" aktiivsust – reaktsiooni- ja katalüüsivõimet – väljendab keemiline potentsiaal. Vesinikiooni keemiline potentsiaal sõltub nii kontsentratsioonist kui ka lahusti omadusest, mille juures kõige rohkem mõjutab seda vesinikiooni solvatatsiooni-vabaenergia vastavas lahustis, st, kui tugevasti on vesinikioon solvendimolekulide poolt seotud. Need solvatatsioonivabaenergiad on erinevates lahustites väga erinevad. See tähendab seda, et sama vesinikiooni kontsentratsiooni juures on erinevates lahustites vesinikiooni keemiline potentsiaal, ja seega reaktsioonivõime, väga erinev, mistõttu erinevate lahustite individuaalsed pH skaalad ei ole lahustite vahel võrreldavad.^{21,22}

1.4 Üldistatud pH mõiste

Erinevate lahustite pH väärtused on aga omavahel võrreldavad kui kasutada üldistatud pH ehk abspH skaalat (kasutatakse ka tähistust pH_{abs} skaala). abspH skaala põhineb solvateeritud vesinikiooni termodünaamilisel aktiivsusel ehk absoluutsel keemilisel potentsiaalil. Üldistatud pH skaala puhul kasutatakse teoreetiliseks standardolekuks ideaalset prootongaasi 25 °C juures ja rõhul 1 bar.⁷ Solvatatsiooniefekti tõttu väheneb prootoni aktiivsus lahustes ja prootoni absoluutne keemiline potentsiaal avaldub selle võrrandi kaudu:

$$\mu_{\text{abs}}(\text{H}^+, \text{solv}) = \Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{H}^+) - [\text{pH} \times RT \ln 10] \quad (2)$$

$\mu_{\text{abs}}(\text{H}^+, \text{solv})$ on solvateeritud prootoni absoluutne keemiline potentsiaal uuritud solvendis, $\Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{H}^+)$ on prootoni solvatatsiooni Gibbsi vabaenergia samas solvendis, pH on vastava lahusti individuaalse pH skaala pH väärtus, R on universaalne gaasikonstant ja T on absoluutne temperatuur. Lahustite omavahelise pH võrdluse teeb võimatuks see, et tavapärase pH sõltub vesinikiooni solvatatsiooni-vabaenergiast vastavas lahustis. abspH väärtus aga on defineeritud võrrandiga, mis on lahustist sõltumatu:

$$\text{abspH} = \frac{\mu_{\text{abs}}(\text{H}^+, \text{solv})}{RT \ln 10} \quad (3)$$

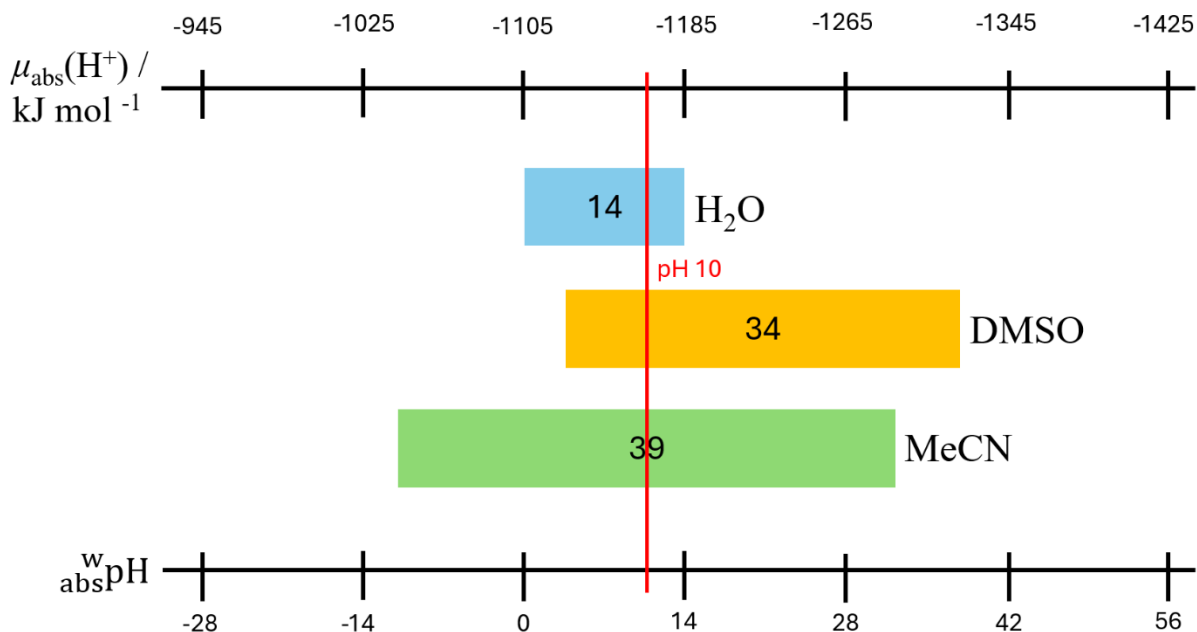
Kuna abspH skaala standardolek on lahustist sõltumatu, siis võrrandist (3) tulenevad abspH väärtused on oluliselt suuremad kui need, mis tavaliselt pH puhul esinevad. Vesilahuses, mille

pH on 7, on selle lahuse $_{\text{abs}}\text{pH}$ väärtus ligi 200. $_{\text{abs}}\text{pH}$ skaalat on võimalik nihutada konstandi võrra, mis lubab $_{\text{abs}}\text{pH}$ skaala väärtused samastada vee pH skaala väärtustega. Selle tulemusena saadakse vee järgi joondatud $_{\text{abs}}\text{pH}$ skaala ehk $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ skaala:

$$_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH} = _{\text{abs}}\text{pH} + \frac{\Delta_{\text{sol}}G^{\circ}(\text{H}^{+}, \text{H}_2\text{O})}{RT \ln 10} \quad (4)$$

kus $\Delta_{\text{sol}}G^{\circ}(\text{H}^{+}, \text{H}_2\text{O})$ on prootoni solvatatsiooni Gibbsi vabaenergia vees.

Kui mistahes solvendis valmistatud lahuses saadakse $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtus näiteks 10,00, siis uuritud lahuses on prootoni termodünaamiline aktiivsus sama, mis vesilahuses, mille vee pH skaala väärtus on 10,00 (Joonis 1).⁷



Joonis 1. Prootoni absoluutse keemilise potentsiaali $\mu_{\text{abs}}(\text{H}^{+}, \text{solv})$ ja $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ skaalad. Kastidega ja neil olevate numbritega on välja toodud pH skaalade ulatused mõnedes lahustites, mida on käesolevas töös kasutatud.

1.5 pH potentsiomeetriline mõõtmine

Potentsiomeetriliste pH mõõtmiste juures kasutatakse elektrokeemilist rakku, mis koosneb kahest elektroodist, potentsiaalide vahe mõõtevahendist ja mõõdetavatest lahustest. Elektroodideks on võrdluselektrood ja pH-tundlik indikaatorelektrood. Mõõtevahendiks on kõrge sisendtakistusega seade, mis on võimeline mõõtma potentsiaalide vahet millivoldi

tasemel. Üldjuhul on selleks pH-meeter, kuid saab kasutada ka näiteks potentsiostaati või elektromeetrit.^{22,23}

Võrdluselektroodiks on enamasti hõbe-hõbekloriidelektrood, mille potentsiaal on konstantne ja ei sõltu mõõdetavast lahusest. Indikaatorelektroodi potentsiaal sõltub mõõdetavas lahuses olevast määratava iooni aktiivsusest. pH mõõtmiste puhul määratakse vesinikiooni aktiivsust lahuses, milleks kasutatakse ioonselektiivset elektroodi. Nendest kõige levinum on klaaselektrood. Töös kasutatud klaaselektroodid olid tahkekontaktilised, ilma siselahuseta klaaselektroodid, mis on ettenähtud orgaaniliste keskkondade jaoks.²⁴ Tänapäeval on võrdlus- ja indikaatorelektrood reeglina kasutusel kombineeritud elektroodina. Indikaatorelektrood ja võrdluselektrood on ühendatud mõõtevahendi külge, mis mõõdab kahe elektroodi vahelist potentsiaalide erinevust.^{22,23}

Nernsti võrrand näitab matemaatiliselt elektroodi potentsiaali sõltuvust ionide aktiivsusest lahuses:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (5)$$

kus E on elektroodi potentsiaal, E_0 on elektroodi standardpotentsiaal, R on universaalne gaasikonstant, F on Faraday konstant, T on absoluutne temperatuur, n on reaktsioonis osalevate elektronide arv ja Q on elektroodil toimuva poolreaktsiooni saaduste ja lähteainete aktiivsuste suhe.²⁵

pH mõõtmiste juures kasutatakse Nernsti võrrandit kujul:

$$E = E_0 - S \text{ pH} \quad (6)$$

Võrrandis (6) tähistab S eksperimentaalselt määratud tõusu ja E_0 on elektroodisüsteemi standardpotentsiaal.

Potentsiomeetrilised pH mõõtmised eelnevalt kirjeldatud süsteemiga töötavad hästi vesilahustega. Mitte-vesilahustes on potentsiomeetriliste mõõtmistega probleeme. Mitte-vesilahustes peab arvestama vedelik-vedelik piirpinna potentsiaaliga (LJP), eriti kui kasutatakse vesilahuste jaoks ettenähtud võrdluselektroodi. Lisaks on mitte-vesilahustes mõõtmisel probleemiks stabiilse potentsiaali aeglane püstitumine, mõõtmiste korratavus võib olla kehv ja ei ole head mitte-vesilahuste võrdluselektroodi, mis töötaks igas lahustis.^{26,27}

Vältimaks võrdluselektroodist tulenevaid probleeme, kasutatakse ${}_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ mõõtmiste juures reeglina suhtelist mõõtemetodit, kus mõõdetakse potentsiaalide erinevust kahe klaaselektroodi vahel, mis on sukeldatud lahustesse, mis on ühendatud omavahel soolasillaga. Suhtelise mõõtemetoodikaga saadud potentsiaalide erinevuse kaudu saadakse vahetu mõõtetulemusena lahuste vaheline ${}_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ erinevus.^{9,22}

1.6 Vedelik-vedelik piirpinna potentsiaal

Vedelik-vedelik piirpinna potentsiaal (LJP) on potentsiaalihüpe kahe lahusti vahelisel piirpinnal. LJP esineb kui kokkupuutuvates lahustites erinevad ionide solvatatsiooni-vabaenergiad, ionide ülekandekiirused või lahustite molekulide polaarsused. Lahustite kokkupuutumisel toimub laengute eraldumine ja seetõttu tekib potentsiaalide erinevus. Ioonide ülekande toimub kahe lahuse vahel, kui vastavad kaks lahust on kas erineva ioonse koostisega, kontsentratsiooniga või koosnevad erinevatest lahustitest.²⁷

Vedelik-vedelik piirpinna potentsiaal koosneb Izutsu teooria järgi kolmest komponendist (A, B ja C).²⁷ A komponent võtab arvesse aniooni ja katiooni liikuvuste erinevused ja elektrolüütide kontsentratsioonide erinevused piirpinna vastaspooltel. B komponent võtab arvesse ionide erinevad solvatatsiooni-vabaenergiad piirpinna vastaspooltel. C komponent võtab arvesse eri lahustite molekulide omavahelised vastasmõjud piirpinnal. Izutsu teooria põhjal on võimalik LJP arvutuslikult hinnata, aga see on küllaltki ebatäpne ja vajab andmeid, mida on raske mõõta, näiteks ionide ülekande Gibbsi vabaenergiaid kahe erineva lahusti vahel, eriti kui need ei ole puhtad lahustid vaid segud (mis on praktikas tavaline).^{27,28}

Samas lahustis valmistatud lahuste vahelise LJP korral on B ja C komponendid nulliste väärtustega ja LJP on määratus ionide liikuvuste ja kontsentratsioonide poolt. LJP mõju saab vähendada kui kasutada soolasilda. Soolasillas kasutatav lahus peab olema kordades kontsentreeritum kui uuritavad lahused ning elektrolüüdi ionide ülekandekiirused võimalikult sarnased. Vesilahustes kasutatakse tavaliselt soolasilla elektrolüüdina kontsentreeritud KCl vesilahust, mis vesilahustes vastab neile tingimustele hästi. Soolasilla elektrolüüdi kõrge kontsentratsiooni kasutamisel määravad piirpinna potentsiaali soolasilla ioonid.²⁷⁻²⁹

Leida sellist elektrolüüti, milles nii ionide liikuvused kui ka solvatatsiooni vabaenergiad oleksid sarnased ja seda veel arvukates eri lahustites, on raske.²⁷ Neile nõuetele enam vähem vastav sool on siiski leitud^{28,29} ja ka käesolevas töös kasutusel: see on ioonne vedelik $[\text{N}_{2225}][\text{NTf}_2]$ (Joonis L1). Kasutatud ioonse vedeliku puhul on aniooni ja katiooni liikuvused

ning solvatatsioonivabaenergiad väga sarnased ja seda erinevates lahustites. See võimaldab eeldada, et LJP lahuste piirpindadel taandub välja.²⁸⁻³⁰

2. Eksperimentaalne osa

2.1 Kemikaalid ja aparatuur

Klaaselektroodidele (Izmeritelnaja tehnika, EST 0601, Pilt L1) mõõdeti kalibreerimisgraafikud (Tabel L6) vees, kasutades teadaoleva pH-ga vesipuhvreid, milleks olid: pH 2,00 ± 0,02 (Merck); pH 4,01 ± 0,02 (Mettler Toledo); pH 7,00 ± 0,02 (Mettler Toledo); pH 9,00 ± 0,02 (Hach); pH 9,21 ± 0,02 (Mettler Toledo). Atsetonitriilis kasutati kalibreerimisel kemikaale 2,6-dinitrofenool (Reakhim, puhtus: analüütiline puhtus) ja t-BuP1(pyrr)₃ (Sigma-Aldrich, puhtus ≥97%). Klaaselektroodide kalibreerimisel vees kasutati võrdluselektroodina küllastunud kalomelelektroodi (Radiometer, K401 SCE). Klaaselektroodide kalibreerimisel atsetonitriilis kasutati võrdluselektroodina topeltsillaga kombineeritud elektroodi (Metrohm 6.0726.100). Atsetonitriili kalibratsioon ja osade reaktsioonisegude valmistamine teostati MBraun UNILab tüüpi kuivkapis, milles on inertse gaasina kasutuses argoon (puhtus: ≥99,9%). Kalibreerimisel olid klaaselektrood ja võrdluselektrood ühendatud Keysight B2987A elektromeetriga (Pilt L2). Reaktsioonisegude vahelisi potentsiaalide erinevusi mõõdeti samuti Keysight B2987A elektromeetriga. Elektromeetriga saadud andmed koguti programmiga Quick IV Measurement Software. Mõõtmised tehti Faraday kapis (Vistashield, Gamry Instruments), et vähendada mõõtmisi segavat elektrilist müra.

Reaktsioonisegude valmistamiseks kasutati: atsetonitriil (MeCN, Honeywell, puhtus: ≥99,9%), propüleenkarbonaat (PC, VWR, puhtus: >99%), dimetüülsulfoksiid (DMSO, Fisher Chemical, puhtus: ≥99,9%), dimetüülformamiid (DMF, Thermo Scientific, puhtus: ≥99,8%). Kõikidele reaktsioonisegudele lisati taustelektrolüüti tetrabutüülammooniumheksafluorofosfaat (Bu₄NPF₆) (Sigma-Aldrich, puhtus: 98%). Happeliste lisanditena kasutati trifluoroetanooli (TFE) (Sigma-Aldrich, puhtus: ≥99%), fenooli (Chempur; puhtus ≥99%) ja deioniseeritud vett (MilliQ Advantage A10). Reaktsioonisegud küllastati süsihappegaasiga (Elme Messer; puhtus >99,998%). Vajalikud kemikaalide kogused kaaluti kasutades A&D Company Limited 4-kohalist analüütilist kaalu. Mõõterakkudes kasutatud soolasillaks oli ioonvedelik trietüülpentüülammooniumbis(trifluorometüülsulfonüül)imiid [N₂₂₂₅][NTf₂] (Iolitec, >99%) (Joonis L1).

2.2 Reaktsioonisegude valmistamine

Reaktsioonisegude koostised valiti tuginedes kirjanduse andmetele.^{4,31,32} Reaktsioonisegud valmistati segades kokku orgaanilise lahusti, taustelektrolüüdi ja vajadusel happelise lisandi ning lahused küllastati süsihappegaasiga. Katalüsaatorit segule ei lisatud. Iga reaktsioonisegu

sisaldas enne happelise lisandi lisamist 0,1 M Bu_4NPF_6 taustelektrolüüti. Kirjanduses on kasutatud taustelektrolüüdiks ka Bu_4ClO_4 soola. Lähtudes ohutusest valiti reaktsioonisegudes taustelektrolüüdiks Bu_4NPF_6 sool. Taustelektrolüüti lisatakse igale lahusele, et need oleksid samasugused nagu kasutatud artiklites.^{4,31–33} Reaktsioonisegud valmistati nii mahu kui ka massi järgi, olenevalt artiklist.

6,8% H_2O sisaldusega lahused valmistati massi järgi. 100 ml kolbi valmistati 0,1 M Bu_4NPF_6 lahus kaaludes 3,87 g Bu_4NPF_6 soola ning kolb täideti märgini kasutatud orgaanilise lahustiga. Selle lahuse mass võeti 93,2% kogu lahuse massist. Lahusele lisati juurde vett kuni soovitud massini.

1 M H_2O lahused valmistati ruumala järgi. 100 ml kolbi kaaluti 3,87 g Bu_4NPF_6 soola ja lisati 1,8 ml vett ning kolb täideti märgini kasutatud orgaanilise lahustiga.

Puhaste solventide lahused valmistati kuivboksis. 30 ml viaali kaaluti 0,97 g Bu_4NPF_6 soola ja pipetiga lisati juurde 25 ml uuritavat orgaanilist lahustit. Peale lahuse kasutamist määrati lahuses olev vee sisaldus Karl Fischeri tiitrimisega

0,5 M fenooli sisaldavad lahused valmistati kuivboksis. 30 ml viaali kaaluti 1,17 g fenooli ja 0,97 g Bu_4NPF_6 soola ning pipetiga lisati viaali 25 ml uuritavat orgaanilist lahustit. Kuna lisatud fenooli kontsentratsioon muutub kirjanduses laias vahemikus (0,008 M kuni 2 M)^{4,31,33,34}, siis valiti katsetamiseks 0,5 M.

0,5 M 2,2,2-trifluoroetanooli (TFE) sisaldavad lahused valmistati kuivboksis. 30 ml viaali kaaluti 1,25 g trifluoroetanooli ja 0,97 g Bu_4NPF_6 soola ning pipetiga lisati viaali 25 ml uuritavat orgaanilist lahustit. Kuna lisatud TFE kontsentratsioon muutub kirjanduses laias vahemikus (0,01 M kuni 1 M)^{31,33,35,36}, siis valiti katsetamiseks 0,5 M.

2.3 Klaaselektroodide kalibreerimine vesipuhvrites

Kalibreeriti kaks klaaselektrood-poolraku. Elektroodidele mõõdeti tõusu ja algordinaadi väärtused. Elektroodid kalibreeriti standardpuhverlahustes väärtustega pH 2,00; pH 4,01; pH 7,00; pH 9,21 ja pH 10,01. Klaaselektrood-poolrakkudega mõõdeti standardpuhverlahuste potentsiaali võrdluselektroodi (SCE) suhtes. Potentsiaali mõõtmiseks kasutati elektromeetrit (Pilt L2). Mõõteseeriad kestsid 30 minutit ja mõõtmise ajal jälgiti mõõterakus olevat temperatuuri. Mõõteseeria tulemuse leidmiseks kasutati viimase 15 minuti potentsiaaliväärtusi, mille keskmine väärtus võeti lahuse potentsiaali väärtuseks. Veet kalibreerimisel püstitub tasakaal kiiremini elektroodi membraani ja lahuse vahel ning ei ole vajadust pikema mõõtmise

jaoks. Mõõteseeria esimest poolt ei kasutata andmeanalüüsiks, sest siis toimub mõõterakus temperatuuri ühtlustumine ja elektroodi membraani ning vesinikioonide vahel püstitub tasakaal. Saadud potentsiaali väärtustest koostati kalibreerimisgraafikud, mille kaudu leiti elektroodile tõusu ja algordinaadi väärtused.

2.4 Klaaselektroodide kalibreerimine MeCN keskkonnas

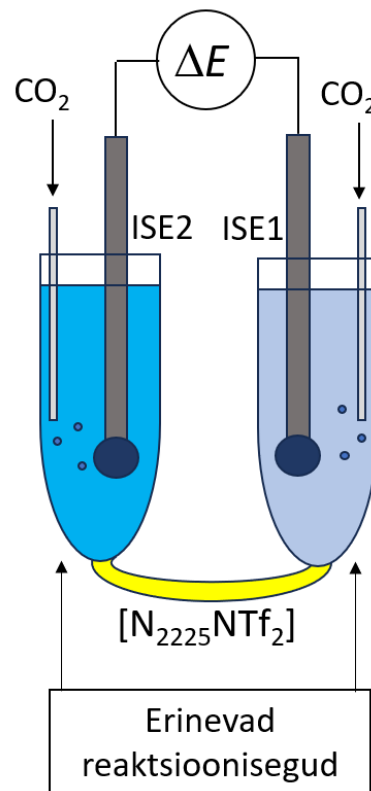
Ühte klaaselektrood-poolraku kalibreeriti lisaks ka atsetonitriili keskkonnas ja määrati tõusu väärtus. Kalibreerimine orgaanilises lahustis viidi läbi selleks, et veenduda elektroodide sarnases töötamises nii vees kui orgaanilises lahustis. Atsetonitriil valiti kahel põhjusel. Ühest küljest on atsetonitriilis ulatuslik pK_a skaala, kust saab valida sobilikke puhversüsteeme.³⁷ Teisest küljest on atsetonitriili dielektriline läbitavus ja ioone solvateeriv võime madalam kui ühelgi uurimise all oleval reaktsioonisegul. Seega toimib atsetonitriil "piirilise keskkonnana" ja on alust eeldada, et kui elektroodi tõus vees (mille dielektriline konstant ja ioone solvateeriv võime on kõrgem kui ühelgi uuritud reaktsioonisegul) ja atsetonitriilis on elektroodi tõus teoreetilise lähedane, on see teoreetilise lähedane ka uuritud reaktsioonisegudes.

Elektrood kalibreeriti kasutades puhversüsteemi. Erinevates suhetes segati kokku 2,6-dinitrofenooli (0,005 M; $pK_a = 16,74$ MeCN keskkonnas), mida kasutati nõrga happena ja fosfaseeni t-BuP1(pyrr)₃ (P₁-t-Bu-tris(tetrametüleenamino)) (0,005 M), mida kasutati tugeva alusena. Fosfaseeni kasutati happe deprotoneerimiseks, et hapest anioon saada ja fosfaseeni protoneeritud vorm oli puhvris katiooniks. Kalibreerimisel kasutatud suhted olid (hape/anioon) 90/10; 70/30; 50/50; 30/70; 10/90. Vastavate lahuste pH väärtused atsetonitriili skaalas olid 17,50; 16,92; 16,59; 16,25; 15,72. Klaaselektrood-poolrakkudega mõõdeti puhverlahuse potentsiaali topeltsillaga võrdluselektroodi suhtes. Võrdluselektroodi välislahus oliioonvedelik [N₂₂₂₅][NTf₂]. Mõõtmised viidi läbi kuivkapis, et oleks tagatud veevaba keskkond. Kuigi ükski lahusti ei ole päriselt veevaba, kasutatakse terminit "veevaba" käesolevas töös traditsioonilises tähenduses: kuivatatud lahusti, võimalikult madala veesisaldusega (lahustite veesisaldused on toodud tulemuste alajaotuses).

Potentsiaali mõõtmiseks kasutati elektromeetrit. Mõõtmised viidi läbi 25 °C juures ja iga mõõteseeria kestis vähemalt 1 tund. Mõõtmiste pikk kestus tulenes sellest, et kuivkapis tekib kõrvalist elektrilist müra, mis segab mõõdetavat potentsiaali. Samuti on elektrolüütide sisaldus madal, mistõttu stabiilse potentsiaalini jõudmine võtab rohkem aega. Andmeanalüüsiks kasutati 15 minutulist vahemikku, milles potentsiaal oli kõige stabiilsem. Saadud potentsiaalide väärtustest koostati kalibreerimisgraafik, mille kaudu leiti elektroodile tõusu väärtus.

2.5 Mõõterakkude arendus

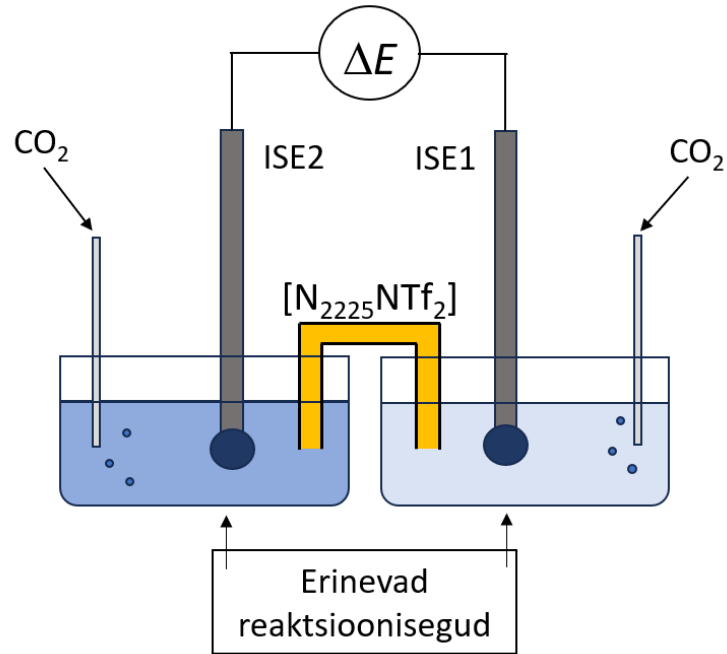
Metoodika väljaarendamisel oli kasutuses mitu erinevat mõõterakku. Esimese mõõteraku (Joonis 2 ja Pilt L3) puhul oli probleemiks see, et süsinikdioksiidiga küllastades põrkasid torudest tulevad gaasimullid vastu klaaselektroodi ja segasid klaaselektroodi peal olevat tasakaalu. Stabiilse näidu registreerimiseks oli vaja lahuste mullitamine näidu võtmise ajaks lõpetada. Lisaks oli keeruline rakku üles seada nii, et soolasillas olev ionvedelik ei nihkuks kahe lahuse vahelt ära. Kui ionvedelik lahuste vahelt ära nihkus, tuli katse uuesti algusest üles seada. Samuti oli keeruline näha, kas lahuse ja soolasilla vahele oli tekkinud mull. Mull soolasilla ja lahuse vahel segab elektrilist ühendust ning muudab näitu märkimisväärselt või katkestab elektrilise kontakti.



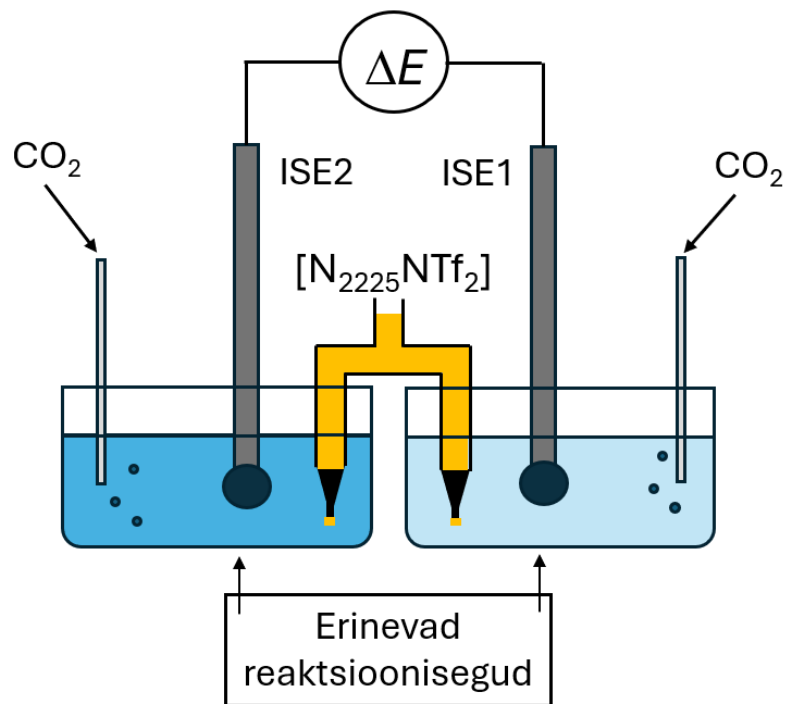
Joonis 2. Alt sillaga mõõteraku skeem.

Süsinikdioksiidi mullide segava mõju vähendamiseks klaaselektroodi pinna ja lahuse vahelisele tasakaalule võeti kasutusele laiemad mõõteanumad (Joonis 3 ja Pilt L4). Laiemate mõõteanumate kasutamisel oli võimalik saada stabiilne näit ka küllastamise ajal. Lisaks võeti kasutusele mõõterakule peale asetatav soolasild vähendamaks soolasilla ja lahuste vahele tekkivaid segavaid mulle. Pealt asetatava soolasilla eeliseks oli ionvedeliku nihkumise väiksem tõenäosus. Kui ionvedelik nihkus katse jooksul sillast välja, oli võimalik soolasild

mõõterakust eemaldada, uuesti ionvedelikuga täita ning mõõtmist jätkata. Mõõteraku disaini puuduseks oli see, et soolasilla sisse kippusid tekkima väikesed mullid (Pilt L5), mida oli raske näha. Need mullid segasid elektrilist ühendust ja mõjutasid mõõtmise tulemust märgatavalt.



Joonis 3. Pealt sillaga mõõteraku skeem.



Joonis 4. Täiendatud pealt sillaga mõõteraku skeem.

Vähendamaks ioonvedeliku soolasillast väljumist ja mullide teket soolasillas, kinnitati soolasilla ottesse kummist septumid kapillaaridega (sisediameeter 0,38 mm) (Joonis 4 ja Pilt L6). Soolasillast tilgub läbi kapillaari ioonvedelikku aeglaselt lahusesse, kuid see mõõtmist ei sega. Septumi ja kapillaari lisamisel vähenes oluliselt ioonvedeliku tilkumine ning samuti ei tekkinud soolasilda enam mulle. Katsete käigus püsis stabiilne elektriline ühendus ja ei esinenud enam näitu segavaid efekte. Sellist mõõteraku disaini kasutatigi töös esitatud tulemuste saamiseks.

2.6 Mõõtemetoodika

Mõõtmised viidi läbi mõõterakus (Pilt L6 ja Joonis 4), mis koosneb kahest poolrakust. Poolrakkudes olid uuritavad lahused, mis olid ühendatud pealt asetatava soolasillaga. Lisaks olid poolrakkudes suunatud torud, mille kaudu küllastati lahuseid süsinikdioksiidiga. Soolasillas oli ioonvedelik $[N_{225}][NTf_2]$. Potentsiomeetrilised mõõtmised viidi läbi kasutades kahte kalibreeritud klaaselektroodi (ISE1 ja ISE2), mis olid ühendatud elektromeetriga (Rakk I).

ISE2 | Lahus 2 (CO₂ küllastatud) ||| $[N_{225}][NTf_2]$ ||| Lahus 1 (CO₂ küllastatud) | ISE1 I

Poolrakkudesse valati uuritavaid lahuseid ligikaudu 25 ml. Pealt asetatavasse soolasilda lisati pipetiga ioonvedelikku (200 µl). Soolasild asetati kahe poolraku vahele nii, et silla otsad ulatuksid lahusesse, aga ei puutu anuma põhja vastu. Klaaselektroodid loputati deioniseeritud veega, kuivatati ning asetati uuritavatesse lahustesse. Mõõtmise andmeid hakati koguma vahetult pärast elektroodide lahustesse asetamist.

Kahe elektroodi vaheline potentsiaalide erinevus registreeriti iga 10 s tagant. Mõõtmine kestis minimaalselt 30 min. Mõõtmiste esimest 15 min ei kasutata andmeanalüüsis, sest selle aja jooksul pole lahused veel täielikult küllastunud süsinikdioksiidiga ja elektroodide ning lahuse vahel pole püstitunud tasakaalu. Mõõtmised kestavad kuni elektroodide vaheline potentsiaalide erinevus on püsinud stabiilselt. Potentsiaali loetakse stabiilseks, kui 15 minuti jooksul ei ole näidu triiv suurem kui 5 mV/h ja standardhälve suurem kui 2 mV. Peale mõõtmist vahetatakse elektroodide pooled mõõterakus ära ning mõõdetakse potentsiaalide erinevus kahe lahuse vahel uuesti. Kahest mõõteseriast saadakse 15-minutilised andmeseeriad, kus ühel seerial on positiivsed potentsiaalide erinevuste väärtused ja teisel negatiivsed.

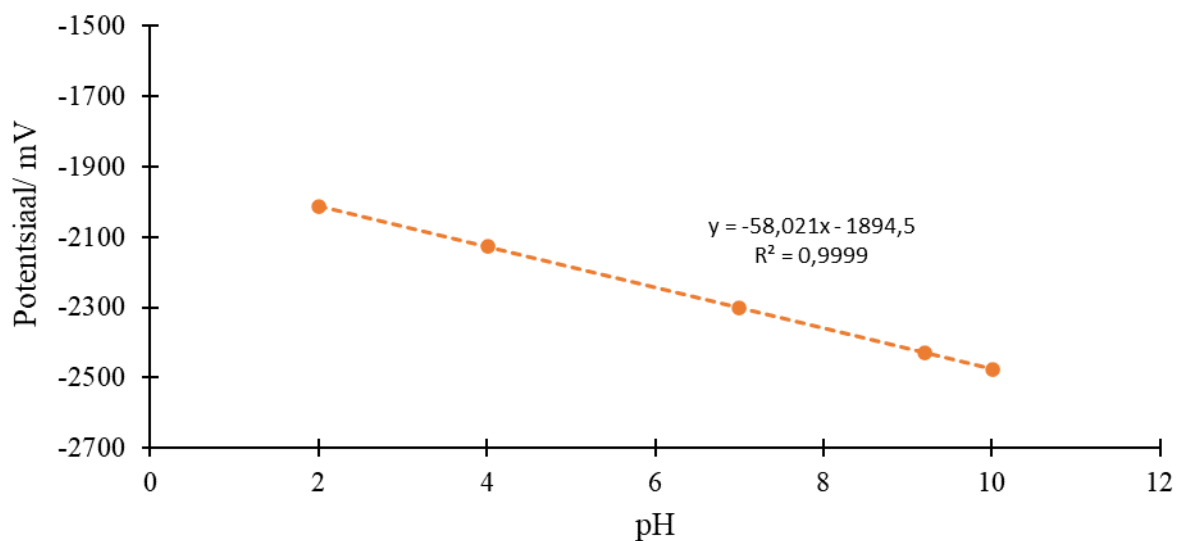
Kahe andmeseeria potentsiaalide vahede absoluutväärtused keskmistatakse ja nende keskmistatud väärtustega viiakse läbi andmetöötlus MS Exceli rakenduses. Keskmisest

väärtusest arvutatakse $\Delta_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtus. Reaktsioonisegudele leiti $\text{pH}_{\text{abs}}^{\text{w}}$ väärtused minimiseerides vahetult mõõdetud $\Delta_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtuste ja määratud $\Delta_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtuste erinevuste ruutude summat. Minimiseerimise järel saadi katalüsaatori segudele $\text{pH}_{\text{abs}}^{\text{w}}$ väärtused. Andmeanalüüs sarnaneb mobiilfaaside üldistatud happelisuse määramisele. Erinevuseks on kahe polaarsusega mõõtmiste keskmistamine.²²

3. Tulemused ja arutelu

3.1 Klaaselektroodide tõusude arvutamine vees ja atsetonitriilis

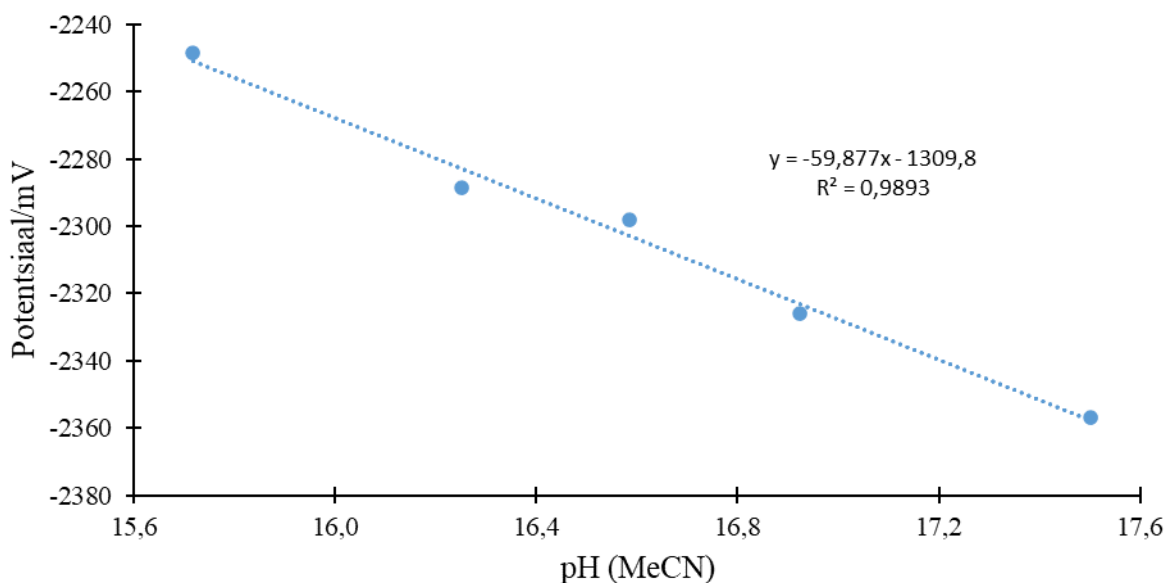
Klaaselektroodidele määrati tõusud nii vees kui ka atsetonitriilis (Tabel L6). Vees määrati tõusud, mõõtes elektroodi potentsiaali standardlahustes kalomel-võrdluselektroodi vastu (alajaotus 2.3). Atsetonitriilis määrati tõusud ioonvedelikuga täidetud topeltsillaga võrdluselektroodi vastu (alajaotus 2.4). Saadud potentsiaalidest ja standardlahuste pH väärtustest koostati graafikud ning leiti elektroodidele tõusud (vt näide, Joonis 5). Elektroodid kalibreeriti ühe päeva jooksul. Kalibreerimine viidi läbi termostateeritud rakus 25 °C juures (teoreetiline tõus -59,16 mV). Elektroodi 03171 tõusuks saadi -58,53 mV (standardhälvega 0,12 mV) ja elektroodi 02865 tõusuks saadi -58,47 mV (standardhälvega 0,12 mV). Mõõtesüsteemi arengust tulenevalt kalibreeriti klaaselektroodid ka ilma veesärgiga termostateerimise võimaluseta mõõterakus, kus temperatuuri stabiilsus tagati Faraday kapis kalibreerimisega, mis kinnise süsteemina hoiab temperatuuri stabiilsena. Samuti oli kalibreerimisel kasutatava labori temperatuur stabiilne. Selle tulemusena püsis temperatuur vahemikus 22...23 °C (teoreetiline tõus -58,6...-58,8 mV). Sellise kalibreerimise ajal jälgiti pidevalt mõõterakus temperatuuri. Kalibreerimiste tulemustest kasutati edasistest arvutustes just temperatuurile 22...23 °C vastavaid kalibreerimistulemusi, kuna ka reaktsioonisegude vahelised mõõtmised tehti samades tingimustes. Elektroodi 03171 tõusuks saadi -58,02 mV (standardhälvega 0,14 mV) ja elektroodi 02865 tõusuks saadi -58,03 mV (standardhälvega 0,13 mV).



Joonis 5. Elektroodi 03171 kalibreerimisgraafik vees (22...23) °C juures.

Atsetonitriilis mõõdetud potentsiaalidest koostati kalibreerimisgraafik (Joonis 6) ja leiti klaaselektroodile 02865 tõus atsetonitriili keskkonnas (59,88 mV) (tõusu standardhälve 3,59 mV).

Edasistest arvutustes kasutati vees mõõdetud tõusude väärtust, sest vees on tõusu määramine kõrgema täpsusega kui atsetonitriilis. See tuleneb sellest, et vee keskkonnas on olemas laias pH väärtuste vahemikus usaldusväärsed kalibreerimislahused ja vees on kogu mõõtesüsteem stabiilsem. Atsetonitriilis kontrollimise eesmärgil määratud tõusud on sellegipoolest väga informatiivsed, kuna näitavad, et tõusud on nii vees kui ka atsetonitriilis lähedased, mis näitab, et elektrood käitub Nernsti võrrandile vastavalt nii vees kui ka orgaanilistes lahustites.



Joonis 6. Elektroodi 02865 kalibreerimisgraafik MeCN keskkonnas 25 °C juures.

3.2 Mõõtemetoodika valideerimine

Mõõtemetoodika valideeriti mõõtes referentsväärtusega vesipuhvritele (pH 4,01; 7,00; 9,00; 10,01) $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtuste skaala ("redel", Tabel 2). Kasutades vähimruutude meetodit, minimiseeriti lahknevusi mõõdetud $\Delta_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtuste ja lahustele omistatud $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtuste vahede vahel. Nii määrati mõõdetud lahustele $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtuste omavahelised erinevused ehk tabelis olevate „redeli pulkade“ omavahelised kaugused. Vähimruutude meetodit rakendati teist korda, määrates kasutatavatele lahustele $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtused, „nihutades“ saadud „redelit“ nii, et referentsväärtuste ja mõõdetud väärtuste omavaheline erinevuste ruutude summa oleks võimalikult väike. Saadud tulemuste kooskõlalisuse standardhälbe (0,03) ja referentsväärtuste

suhtes arvatud ruutkeskmise hälbe (0,05) järgi saab öelda, et kasutatav mõõtemetoodika töötab vesilahustes.

Tabel 2. Mõõtemetoodika valideerimine standardpuhverlahuste mõõtmise abil.

${}_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ referentsväärtused	Omistatud ${}_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtused	Vahetult mõõdetud $\Delta_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$
pH 10,01	10,07	
pH 9,00	8,97	
pH 7,00	7,02	
pH 4,01	3,95	

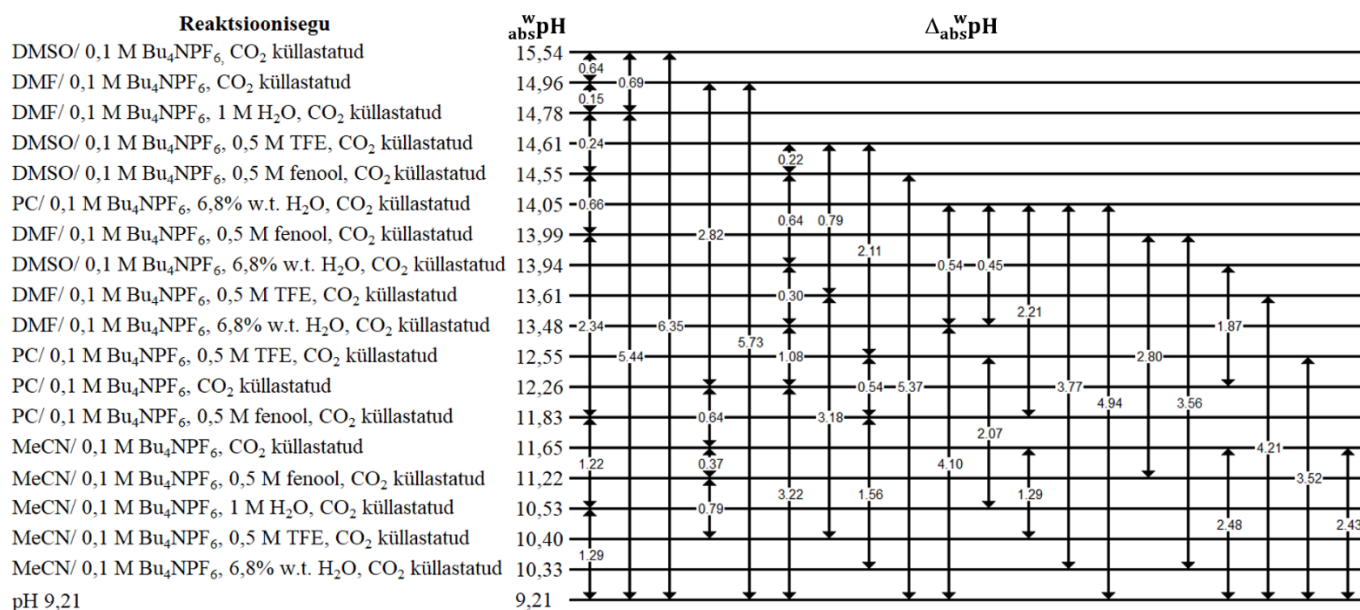
3.3 Mõõdetud reaktsioonisegude üldistatud pH väärtused

Potentsiomeetriliste mõõtmistega määrati ${}_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtused 18 elektrokatalüüsis CO_2 redutseerimise jaoks kasutatavale segule (Tabel 3). Kokku mõõdeti 40 $\Delta_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtust reaktsioonisegude vahel.

Mõõtmiste koondis (Tabel 3) esitatud topeltnooled kajastavad läbiviidud mõõteseriaid ning nooltele kantud väärtused on vastavate mõõteseriaate $\Delta_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ tulemused, mis on saadud mõõteseria mitmete punktide (enamasti 90 punkti) $\Delta_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtuste keskmistest tulemustest. Mõõteseriaad on läbi viidud eri päevadel ligikaudu kolme kuu jooksul ja igat lahust on mõõdetud vähemalt kolme muu lahuse vastu vähemalt kahel erineval päeval. Saadud skaala kooskõlalise standardhälve on $s = 0,15$ pH ühikut, mida võib mõõdetud lahuste omadusi – aprotoonsed lahustid, madal puhverdusvõime, ${}_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ on määratud gaasiga küllastamise kaudu – arvestades lugeda heaks. Eri päevadel tehtud mõõtmiste tulemustest koostatud süsteemi ("redeli") kooskõlalise näitab, et laboritingimused on olnud kolme kuu jooksul küllaltki stabiilsed ja mõjutanud mõõtetulemusi vähesel määral. Mõõtmistulemustest saadav kooskõlalise standardhälve s iseloomustab mõõtmiste korratavust. Korratavus on antud mõõtmiste juures parem näitaja kui korduvus, kuna hõlmab ka päevasisesid süstemaatilisi efekte, mida korduvus ei näita, aga korratavus näitab, sest eri päevade vahel muutuvad paljud päevasiseselt süstemaatilised efektid juhuslikeks.

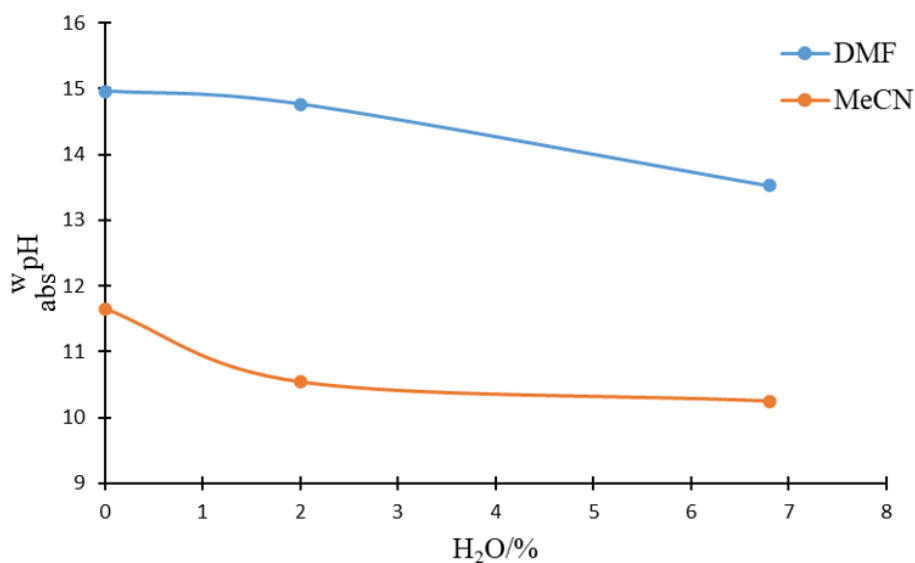
Topeltnooled on mõõdetud erinevate lahuste vahel, mis annab tulemustele kõrgema usaldusväärsuse, kui oleks olukorras, et uuritud süsteemid on mõõdetud ainult standardvesipuhvrite vastu. Erinevate lahustitega valmistatud reaktsioonisegude vahel läbi viidud mõõtmised annavad suurema usaldusväärsuse sellega, et näitavad mõõtmismeetodi ja kasutatud klaaselektroodide töökindlust erinevates orgaanilistes lahustites.

Tabel 3. Uuritud reaktsioonisegude $_{abs}^w\text{pH}$ väärtused.



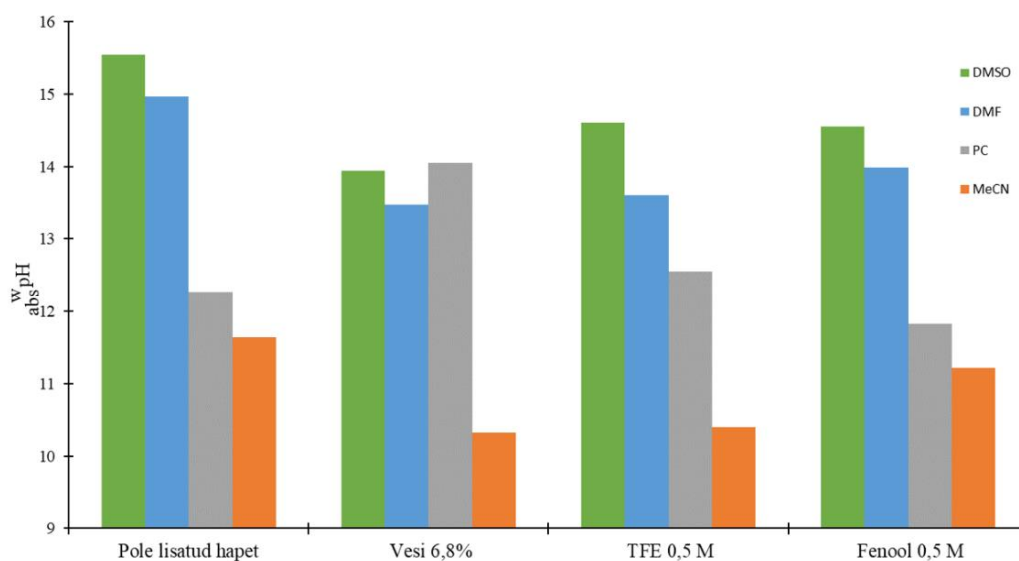
3.4 Järeldused reaktsioonisegude üldistatud pH väärtustest

Atsetonitriili ja dimetüülformamiidi baasil valmistatud reaktsioonisegude puhul saab võrrelda, kuidas happelisus muutub H₂O osakaalu suurenedes (Joonis 7). Dimetüülformamiidi puhul alaneb $_{abs}^w\text{pH}$ väärtus 0,2 ühiku võrra, kui lisada reaktsioonisegule 1 M vett. Atsetonitriili puhul on muutus suurem: happelisus alaneb rohkem kui 1 pH ühiku võrra, kui reaktsioonisegus on 1 M vett. 6,8% vee hulga puhul muutub happelisus rohkem dimetüülformamiidis. Võrreldes reaktsiooniseguga, kus dimetüülformamiidile pole vett lisatud, muutub segu summaarselt 1,5 pH ühiku võrra happelisemaks. Atsetonitriili puhul muutub segu 1,4 pH ühiku võrra happelisemaks, võrreldes atsetonitriili seguga, kuhu pole vett lisatud.



Joonis 7. Happelisuse muutus DMF/ 0,1 M Bu₄NPF₆, CO₂ küllastatud ja MeCN/ 0,1 M Bu₄NPF₆, CO₂ küllastatud reaktsioonisegudes, kuhu on lisatud erinevates kogustes vett.

Reaktsioonisegude juures kasutatud lahustitest on kõige aluselisem DMSO ja kõige vähem aluseline MeCN (Joonis 8). Muutused happelisuses happe lisamisel toimuvad sarnaselt atsetonitriilis, dimetüülsulfoksiidis ja dimetüülformamiidis. Propüleenkarbonaadi põhjal valmistatud reaktsioonisegude happelisus muutub lisandite lisamisel teistest lahustitest erineval moel. Reaktsioonisegud PC/ 0,1 M Bu₄NPF₆, 6,8% w.t. H₂O, CO₂ küllastatud ja PC/ 0,1 M Bu₄NPF₆, 0,5 M TFE, CO₂ küllastatud on propüleenkarbonaadi korral aluselisemad kui ilma happe lisandita propüleenkarbonaadi reaktsioonisegu. Kõigi teiste lahustite korral on analoogsed segud happelisemad kui ilma happe lisandita reaktsioonisegu.



Joonis 8. Reaktsioonisegude juures kasutatud lahuste $w_{\text{abs}}^{\text{pH}}$ väärtuste võrdlus lahustite kaupa.

3.5 Võrdlus kirjanduse andmetega

Kirjanduses on avaldatud käesoleva teemaga seotud publikatsioone. Samas on keeruline öelda, kui palju just samasuguste segudega töid on avaldatud, sest alati ei kasutata happelisandit katalüsaatorite uurimisel ja kui kasutatakse, siis kasutatav kontsentratsioonide vahemik on tihti erinev. Sellegipoolest, käesolevas töös uuritud segude koostised olid valitud selliselt, et oleks maksimaalselt võimalik kirjanduse andmetega võrrelda. Selliseks võrdluseks valiti töid, kus oli kasutatud erinevaid lahusteid ja happelisandeid katalüsaatorite töövõime uurimisel. Need valiti, et saaks uurida trende katalüsaatorite töövõime ja happelisuse vahel keskkondades, kus happelisuus võiks rolli mängida katalüsaatori töövõime mõjutamisel. Tööd, mille andmetega on võimalik võrrelda, on 4, 32 ja 31.

Sinha ja Warreni artiklis³¹ leiti, et reaktsioonisegudes DMF/ 0,1 M Bu₄NPF₆, 1 M H₂O, CO₂ küllastatud ja MeCN/ 0,1 M Bu₄NPF₆, 1 M H₂O, CO₂ küllastatud on katalüsaatoril ClFeTPOH, (5-(2-hüdroksüfenüül)-10,15,20-trifenüülraudporfüriin) erinev efektiivsus. MeCN keskkonnas toimub katalüüs 10 korda tõhusamalt kui DMF keskkonnas.³¹

MeCN on 2,35 korda vähem viskoosne kui DMF. Samas reaktsioon on 10 korda kiirem. Vastavalt Stokes-Einstein'i võrrandile on osakeste difusiooni kiirus lahuses esimeses lähenduses pöördvõrdeline lahuse viskoosusega.³⁸ See tähendab, et kui madalam viskoossus annab atsetonitriilile reaktsiooni kiiruse osas 2,35 kordse edumaa, peab mingi teine efekt andma veel 4,25 kordse reaktsioonikiiruse kasvu. See teine efekt võib olla atsetonitriili baasil tehtud segu kõrgem happelisuus. Tõepoolest, käesoleva töö tulemuste põhjal on MeCN/ 0,1 M Bu₄NPF₆, 1 M H₂O, CO₂ küllastatud reaktsioonisegu on ligi 4 pH ühikut happelisem, kui on DMF/ 0,1 M Bu₄NPF₆, 1 M H₂O, CO₂ küllastatud reaktsioonisegu. Segude üldistatud pH väärtused on vastavalt 14,78 ja 10,53.

Shi artiklis³² uuriti CO₂ redutseerimist neljas erinevas solvendis, kasutades kulda katalüsaatorina. Leiti, et CO₂ redutseerimise efektiivsus väheneb solventides järjekorras: MeCN > DMF > DMSO > PC.³² Katalüsaatori töövõimet elektrokatalüütilistes reaktsioonides hinnatakse voolutiheduse järgi. Mida suurema negatiivse väärtusega on voolutihedus, seda efektiivsem on katalüüs. Voolutihedused erinevates reaktsioonisegudes on toodud Tabelis 4. Artiklis uuriti ka vee lisandi mõju propüleénkarbonaadi reaktsioonisegule ja leiti, et lahuse viskoossus väheneb ja reaktsioonivõime paraneb uuritud segus, kui lisatakse 6,8% vett.³²

Mõõdetud süsinikdioksiidiga küllastatud orgaaniliste lahustite (MeCN, DMF, DMSO, PC) happelisuus ei muutu samas järjekorras nagu nende reaktsioonivõime. Propüleénkarbonaadi ja

atsetonitriili lahustite reaktsioonivõimed on erinevad, aga ${}_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ mõõtetulemustest selgub, et nende happelisused on sarnased (Tabel 4).

Ilma happelisandita reaktsioonisegude veesisaldused olid käesolevas töös järgmised: MeCN (40...60) ppm; DMF (45...160) ppm; DMSO (50...150) ppm; PC (40...50) ppm.

Tabel 4. Ilma happelisandita ja vee lisandiga reaktsioonisegude omavaheline ${}_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ võrdlus. Voolutiheduse andmed on võetud allikast 32.

Reaktsioonisegu	${}_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$	Voolutihedus/ mA/cm ²
Lisandita		
DMSO/ 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ , CO ₂ küllastatud	15,54	-15
DMF/ 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ , CO ₂ küllastatud	14,96	-22
PC/ 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ , CO ₂ küllastatud	12,26	-8
MeCN/ 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ , CO ₂ küllastatud	11,65	-28
Vee lisandiga		
PC/ 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ , 6,8% w.t. H ₂ O, CO ₂ küllastatud	14,05	-14
DMSO/ 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ , 6,8% w.t. H ₂ O, CO ₂ küllastatud	13,94	-
DMF/ 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ , 6,8% w.t. H ₂ O, CO ₂ küllastatud	13,48	-
MeCN/ 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ , 6,8% w.t. H ₂ O, CO ₂ küllastatud	10,33	-

Kui reaktsioonisegudes on lisaks lahustile ka vett, siis segude happelisuse järjekord muutub. Vee lisandi puhul on kõige aluselisem propüleenkarbonaadi segu, mille ${}_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ muutub umbes 2 ühikut aluselisemaks võrreldes ilma vee lisandita seguga. Ülejäänud reaktsioonisegud muutuvad vee lisamisel happelisemaks (Tabel 4).

Shi artikli³² katalüüsiuuringutele ja käesoleva töö happelisuse mõõtmistele tuginedes saab järeldada, et happelisus ei mõjuta märkimisväärselt katalüsaatori katalüüsivõimet propüleenkarbonaadi reaktsioonisegus. Töös leiti, et viskoossuse vähenemine vee lisamisel parandab propüleenkarbonaadis reaktsioonivõimet, mis järelikult on suurema mõjuga kui propüleenkarbonaadi ja vee segu ${}_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtuse aluselisemaks muutumine. Oleks võinud eeldada, et reaktsioonisegu happelisemaks muutudes paraneb reaktsioonivõime, kuna üldine trend kipub olema, et happelisemas reaktsioonisegus toimub katalüüs efektiivsemalt.

Zhao artiklis⁴ uuriti, kuidas erinevad solvendiefektid mõjutavad katalüsaatori (raud(III)kloriidtetrakis(pentafluorofenüül)porfüriin) katalüüsivõimet erinevates lahustites.

Artiklis kasutati solventidena: DMF, MeCN, PC, bensonitriili ja tetrahüdrofuraani. Käesolevas töös uuriti nendest solventidest DMF, MeCN ja PC ja lisaks dimetüülsulfoksiidi. Artiklis uuriti fenooli lisamise mõju katalüüsile. Leiti, et fenooli lisamisel paranes katalüsaatori katalüüsivõime kõigis lahustites. CO₂ redutseerimise efektiivsus vähenes solventides järjekorras: MeCN > PC > DMF.

Mõõdetud reaktsioonisegude pH_{abs}^w väärtused muutuvad samas järjekorras, kus MeCN/ 0,1 M Bu₄NPF₆, 0,5 M fenool, CO₂ küllastatud lahus on kõige happelisem ning DMF/ 0,1 M Bu₄NPF₆, 0,5 M fenool, CO₂ küllastatud lahus on kõige aluselisem (Tabel 5).

Tabel 5. Fenooli lisandiga reaktsioonisegude omavaheline pH võrdlus. Voolutiheduse andmed on võetud allikast 4.

Reaktsioonisegu	pH_{abs}^w	Voolutihedus/ mA/cm ²
Fenooli lisand		
DMSO/ 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ , 0,5 M fenool, CO ₂ küllastatud	14,55	-
DMF/ 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ , 0,5 M fenool, CO ₂ küllastatud	13,99	-0,3
PC/ 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ , 0,5 M fenool, CO ₂ küllastatud	11,83	-1
MeCN/ 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ , 0,5 M fenool, CO ₂ küllastatud	11,22	-5

Kirjanduse andmetega võrreldes ilmneb üldiselt trend, et mida happelisem on reaktsioonisegu, seda suurema efektiivsusega toimub CO₂ redutseerumine. Atsetonitriili keskkond on valitud lahustitest kõige happelisem ning uuritud artiklites on leitud, et atsetonitriili baasil valmistatud reaktsioonisegud on olnud ka kõige efektiivsemad katalüüsi läbiviimisel.

Happelisus ei ole siiski ainus määrav tegur katalüüsi mõjutavate protsesside juures. MeCN on uuritud lahustitest ka kõige madalama viskoossusega ning kõige kõrgema CO₂ lahustuvusega lahusti. Need kaks asjaolu võivad oluliselt panustada sellesse, et just atsetonitriili keskkonnas on katalüüs kõige efektiivsem. Sellele viitab ka see, et Shi artiklis uuritud propüleenkarbonaadi baasil reaktsioonisegus muutus katalüüsivõime paremaks kui segu muutus vee lisamisel vähem viskoossemaks, isegi kui segu pH_{abs}^w väärtus muutus seejuures aluselisemaks. Palju mängivad rolli solvendiefektide summaarsed mõjud katalüüsile, mille juures samuti tavaliselt ei ole ühte esile kerkivat põhjust, mis põhjendaks erinevusi erinevate reaktsioonisegude efektiivsuste vahel.⁴

Kokkuvõte

Käesolevas töös määrati 18 CO₂ redutseerimiseks kasutatavale reaktsioonisegule – mis koosnesid lahustist (MeCN, DMSO, DMF, PC), taustelektrolüüdist (Bu₄NPF₆) ja vajadusel happe lisandist (H₂O, fenool, TFE) – $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtused. Mõõdetud $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtused, mis on erinevate lahustite baasil koostatud segudes mõõdetud, on omavahel võrreldavad, sest $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ skaala põhineb solvateeritud vesinikiooni keemilisel potentsiaalil. Reaktsioonisegudele määrati $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtused, kasutades potentsiomeetrilisi mõõtmisi, kus mõõdeti potentsiaalierinevust kahe klaaselektroodi vahel elektrokeemilises rakus. Mõõterakus olid uuritavad lahused, mis olid omavahel ühendatud soolasillaga.

Mõõdetud reaktsioonisegudest olid kõige aluselisemad dimetüülsulfoksiidil põhinevad reaktsioonisegud ja kõige happelisemad atsetonitriilil põhinevad reaktsioonisegud. Reaktsioonisegudele erinevate lisandite lisamisel muutusid $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtused kõikides lahustites sarnaselt peale propüleenkarbonaadi, kus kahe reaktsioonisegu $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtused muutusid erinevas trendis teistest reaktsioonisegudest.

Uuriti, kas $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtused võiksid seletada kirjanduses saadud järeldusi reaktsioonisegude mõju kohta katalüsaatorite katalüüsivõimele. Käesolevas töös mõõdetud $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtusi kirjanduses esitatud katalüüsi efektiivsuse andmetega võrreldes ilmneb trend, et madalamate $_{\text{abs}}^{\text{w}}\text{pH}$ väärtustega reaktsioonisegudes toimub CO₂ elektrokeemiline redutseerimine enamasti efektiivsemalt. See trend ei kehti siiski kõigi reaktsioonisegude kohta ning elektrokeemilist redutseerimist mõjutavad mitmed erinevad solvendiefektid.

Kasutatud kirjandus

- (1) Overa, S.; Ko, B. H.; Zhao, Y.; Jiao, F. Electrochemical Approaches for CO₂ Conversion to Chemicals: A Journey toward Practical Applications. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55* (5), 638–648. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00674>.
- (2) Saha, P.; Amanullah, S.; Dey, A. Selectivity in Electrochemical CO₂ Reduction. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55* (2), 134–144. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00678>.
- (3) Zhang, W.; Hu, Y.; Ma, L.; Zhu, G.; Wang, Y.; Xue, X.; Chen, R.; Yang, S.; Jin, Z. Progress and Perspective of Electrocatalytic CO₂ Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals. *Adv. Sci.* **2018**, *5* (1), 1700275. <https://doi.org/10.1002/advs.201700275>.
- (4) Zhao, B.; Lei, H.; Wang, N.; Xu, G.; Zhang, W.; Cao, R. Underevaluated Solvent Effects in Electrocatalytic CO₂ Reduction by Fe^{III} Chloride Tetrakis(Pentafluorophenyl)Porphyrin. *Chem. – Eur. J.* **2020**, *26* (18), 4007–4012. <https://doi.org/10.1002/chem.201903064>.
- (5) Moura De Salles Pupo, M.; Kortlever, R. Electrolyte Effects on the Electrochemical Reduction of CO₂. *ChemPhysChem* **2019**, *20* (22), 2926–2935. <https://doi.org/10.1002/cphc.201900680>.
- (6) Himmel, D.; Goll, S. K.; Leito, I.; Krossing, I. A Unified pH Scale for All Phases. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (38), 6885–6888. <https://doi.org/10.1002/anie.201000252>.
- (7) Suu, A.; Jalukse, L.; Liigand, J.; Kruve, A.; Himmel, D.; Krossing, I.; Rosés, M.; Leito, I. Unified pH Values of Liquid Chromatography Mobile Phases. *Anal. Chem.* **2015**, *87* (5), 2623–2630. <https://doi.org/10.1021/ac504692m>.
- (8) Heering, A.; Bastkowski, F.; Seitz, S. Glass Electrode Half-Cells for Measuring Unified pH in Ethanol–Water Mixtures. *J. Sens. Sens. Syst.* **2020**, *9* (2), 383–389. <https://doi.org/10.5194/jsss-9-383-2020>.
- (9) Heering, A.; Lahe, M.; Vilbaste, M.; Saame, J.; Samin, J. P.; Leito, I. Improved pH Measurement of Mobile Phases in Reversed-Phase Liquid Chromatography. *The Analyst* **2024**, *149* (5), 1481–1488. <https://doi.org/10.1039/D3AN02029K>.
- (10) Song, Q.-W.; Zhou, Z.-H.; He, L.-N. Efficient, Selective and Sustainable Catalysis of Carbon Dioxide. *Green Chem.* **2017**, *19* (16), 3707–3728. <https://doi.org/10.1039/C7GC00199A>.

- (11) Zhang, S.; Fan, Q.; Xia, R.; Meyer, T. J. CO₂ Reduction: From Homogeneous to Heterogeneous Electrocatalysis. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53* (1), 255–264. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00496>.
- (12) Bagger, A.; Christensen, O.; Ivaništšev, V.; Rossmeisl, J. Catalytic CO₂/CO Reduction: Gas, Aqueous, and Aprotic Phases. *ACS Catal.* **2022**, *12* (4), 2561–2568. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c05358>.
- (13) Liang, F.; Zhang, K.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Lei, Y.; Sun, X. Recent Development of Electrocatalytic CO₂ Reduction Application to Energy Conversion. *Small* **2021**, *17* (44), 2100323. <https://doi.org/10.1002/sml.202100323>.
- (14) Deacon-Price, C.; Da Silva, A. H. M.; Santana, C. S.; Koper, M. T. M.; Garcia, A. C. Solvent Effect on Electrochemical CO₂ Reduction Reaction on Nanostructured Copper Electrodes. *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127* (29), 14518–14527. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c03257>.
- (15) König, M.; Vaes, J.; Klemm, E.; Pant, D. Solvents and Supporting Electrolytes in the Electrocatalytic Reduction of CO₂. *iScience* **2019**, *19*, 135–160. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.07.014>.
- (16) Kortlever, R.; Shen, J.; Schouten, K. J. P.; Calle-Vallejo, F.; Koper, M. T. M. Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (20), 4073–4082. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01559>.
- (17) Abboud, J.-L. M.; Notari, R. Critical Compilation of Scales of Solvent Parameters. Part I. Pure, Non-Hydrogen Bond Donor Solvents. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71* (4), 645–718. <https://doi.org/10.1351/pac199971040645>.
- (18) Luca, O. R.; Gustafson, J. L.; Maddox, S. M.; Fenwick, A. Q.; Smith, D. C. Catalysis by Electrons and Holes: Formal Potential Scales and Preparative Organic Electrochemistry. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2* (7), 823–848. <https://doi.org/10.1039/C5QO00075K>.
- (19) Mohsen-Nia, M.; Amiri, H.; Jazi, B. Dielectric Constants of Water, Methanol, Ethanol, Butanol and Acetone: Measurement and Computational Study. *J. Solut. Chem.* **2010**, *39* (5), 701–708. <https://doi.org/10.1007/s10953-010-9538-5>.
- (20) Buck, R. P.; Rondinini, S.; Covington, A. K.; Baucke, F. G. K.; Brett, C. M. A.; Camoes, M. F.; Milton, M. J. T.; Mussini, T.; Naumann, R.; Pratt, K. W.; Spitzer, P.; Wilson, G. S.

Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures (IUPAC Recommendations 2002). *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74* (11), 2169–2200. <https://doi.org/10.1351/pac200274112169>.

(21) Himmel, D.; Goll, S. K.; Leito, I.; Krossing, I. Anchor Points for the Unified Brønsted Acidity Scale: The rCCC Model for the Calculation of Standard Gibbs Energies of Proton Solvation in Eleven Representative Liquid Media. *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17* (21), 5808–5826. <https://doi.org/10.1002/chem.201003164>.

(22) Heering, A.; Stoica, D.; Camões, F.; Anes, B.; Nagy, D.; Nagyné Szilágyi, Z.; Quendera, R.; Ribeiro, L.; Bastkowski, F.; Born, R.; Nerut, J.; Saame, J.; Lainela, S.; Liv, L.; Uysal, E.; Roziková, M.; Vičarová, M.; Snedden, A.; Deleebeeck, L.; Radtke, V.; Krossing, I.; Leito, I. Symmetric Potentiometric Cells for the Measurement of Unified pH Values. *Symmetry* **2020**, *12* (7), 1150. <https://doi.org/10.3390/sym12071150>.

(23) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry / Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch.*, Ninth edition.; Brooks/Cole, Cengage Learning: Belmont, CA, **2014**.

(24) Beliustin, A. A.; Pisarevsky, A. M.; Lepnev, G. P.; Sergeyev, A. S.; Shultz, M. M. Glass Electrodes: A New Generation. *Sens. Actuators B Chem.* **1992**, *10* (1), 61–66. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(92\)80012-M](https://doi.org/10.1016/0925-4005(92)80012-M).

(25) Atkins, P. W.; De Paula, J. *Atkins' Physical Chemistry*, 8th ed.; W.H. Freeman: New York, **2006**.

(26) *Handbook of Electrochemistry*; Elsevier, **2007**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9>.

(27) Izutsu, K. *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2002**.

(28) Radtke, V.; Ermantraut, A.; Himmel, D.; Koslowski, T.; Leito, I.; Krossing, I. The Ideal Ionic Liquid Salt Bridge for the Direct Determination of Gibbs Energies of Transfer of Single Ions, Part I: The Concept. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (9), 2344–2347. <https://doi.org/10.1002/anie.201707333>.

(29) Ermantraut, A.; Radtke, V.; Gebel, N.; Himmel, D.; Koslowski, T.; Leito, I.; Krossing, I. The Ideal Ionic Liquid Salt Bridge for Direct Determination of Gibbs Energies of Transfer of

Single Ions, Part II: Evaluation of the Role of Ion Solvation and Ion Mobilities. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (9), 2348–2352. <https://doi.org/10.1002/anie.201707334>.

(30) Radtke, V.; Gebel, N.; Priester, D.; Ermantraut, A.; Bäuerle, M.; Himmel, D.; Stroh, R.; Koslowski, T.; Leito, I.; Krossing, I. Measurements and Utilization of Consistent Gibbs Energies of Transfer of Single Ions: Towards a Unified Redox Potential Scale for All Solvents. *Chem. – Eur. J.* **2022**, chem.202200509. <https://doi.org/10.1002/chem.202200509>.

(31) Sinha, S.; Warren, J. J. Unexpected Solvent Effect in Electrocatalytic CO₂ to CO Conversion Revealed Using Asymmetric Metalloporphyrins. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (20), 12650–12656. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01814>.

(32) Shi, J.; Shen, F.; Shi, F.; Song, N.; Jia, Y.-J.; Hu, Y.-Q.; Li, Q.-Y.; Liu, J.; Chen, T.-Y.; Dai, Y.-N. Electrochemical Reduction of CO₂ into CO in Tetrabutylammonium Perchlorate/Propylene Carbonate: Water Effects and Mechanism. *Electrochimica Acta* **2017**, *240*, 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.065>.

(33) Rao, H.; Lim, C.-H.; Bonin, J.; Miyake, G. M.; Robert, M. Visible-Light-Driven Conversion of CO₂ to CH₄ with an Organic Sensitizer and an Iron Porphyrin Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (51), 17830–17834. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09740>.

(34) Bonetto, R.; Altieri, R.; Tagliapietra, M.; Barbon, A.; Bonchio, M.; Robert, M.; Sartorel, A. Electrochemical Conversion of CO₂ to CO by a Competent Fe^I Intermediate Bearing a Schiff Base Ligand. *ChemSusChem* **2020**, *13* (16), 4111–4120. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001143>.

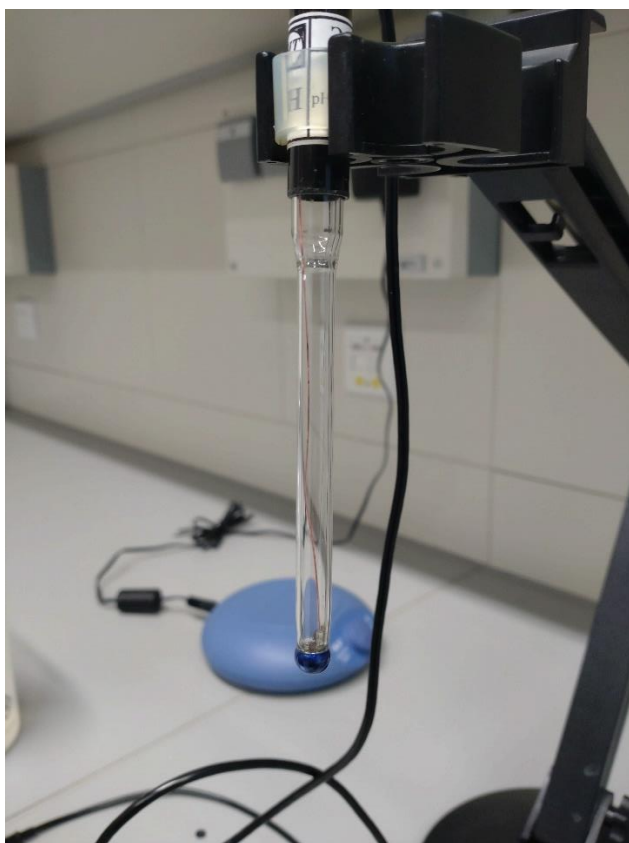
(35) Bonin, J.; Chaussemier, M.; Robert, M.; Routier, M. Homogeneous Photocatalytic Reduction of CO₂ to CO Using Iron(0) Porphyrin Catalysts: Mechanism and Intrinsic Limitations. *ChemCatChem* **2014**, *6* (11), 3200–3207. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402515>.

(36) Elouarzaki, K.; Kannan, V.; Jose, V.; Sabharwal, H. S.; Lee, J. Recent Trends, Benchmarking, and Challenges of Electrochemical Reduction of CO₂ by Molecular Catalysts. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (24), 1900090. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900090>.

(37) Tshepelevitsh, S.; Kütt, A.; Lõkov, M.; Kaljurand, I.; Saame, J.; Heering, A.; Plieger, P. G.; Vianello, R.; Leito, I. On the Basicity of Organic Bases in Different Media. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019* (40), 6735–6748. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201900956>.

(38) The Stokes-Einstein Law for Diffusion in Solution. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character* **1924**, *106* (740), 724–749.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1924.0100>.

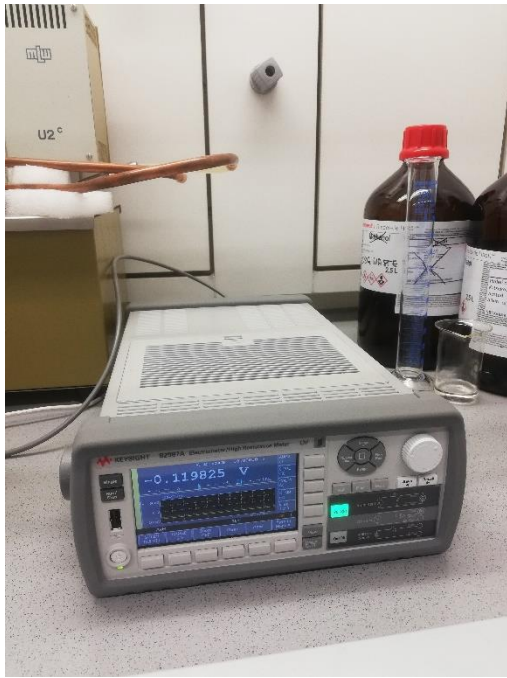
Lisad



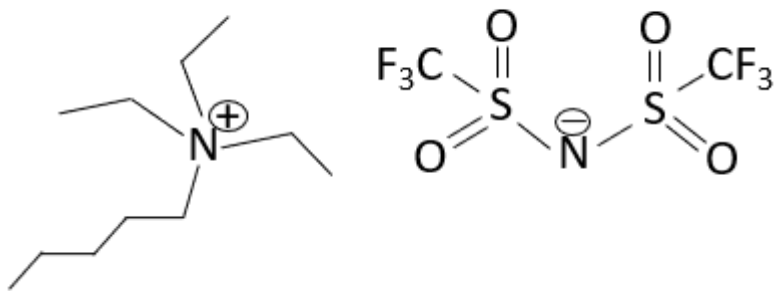
Pilt L1. Izmeritelnaja tehnika, EST 0601 klaaselektrood.

Tabel L6. Kasutatud elektrootide kalibreerimiste andmed.

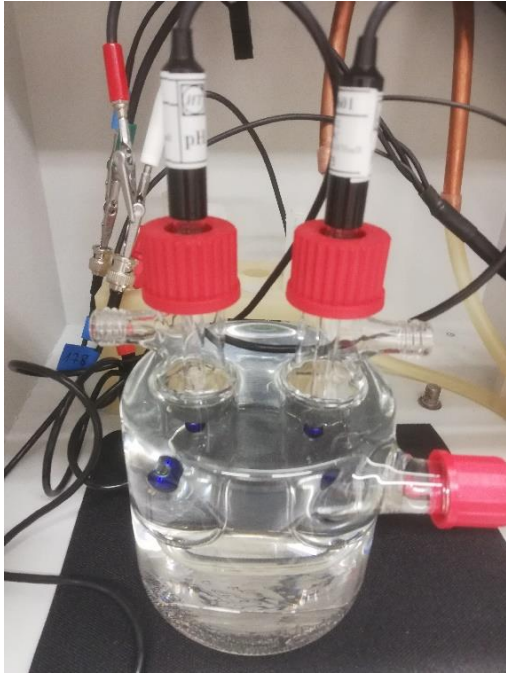
Elektrood	Lahusti	Temperatuur/ °C	Tõus/ mV	Tõusu	Vabaliige/ mV	Vabaliikme	R ²
				standardhälve/ mV		standardhälve/ mV	
02865	H ₂ O	22...23	-58,03	0,14	-1892,04	0,94	0,9999
02865	H ₂ O	25	-58,46	0,12	-1890,51	0,78	0,9999
02865	MeCN	25	-59,88	3,59	-1309,79	4,85	0,9893
03171	H ₂ O	22...23	-58,02	0,13	-1894,50	0,95	0,9999
03171	H ₂ O	25	-58,53	0,12	-1892,44	0,80	0,9999



Pilt L2. Keysight elektromeeter.



Joonis L1. Ioonse vedeliku $[N_{2225}][NTf_2]$ struktuur.



Pilt L3. Alt sillaga termostateeritud mõõterakk.



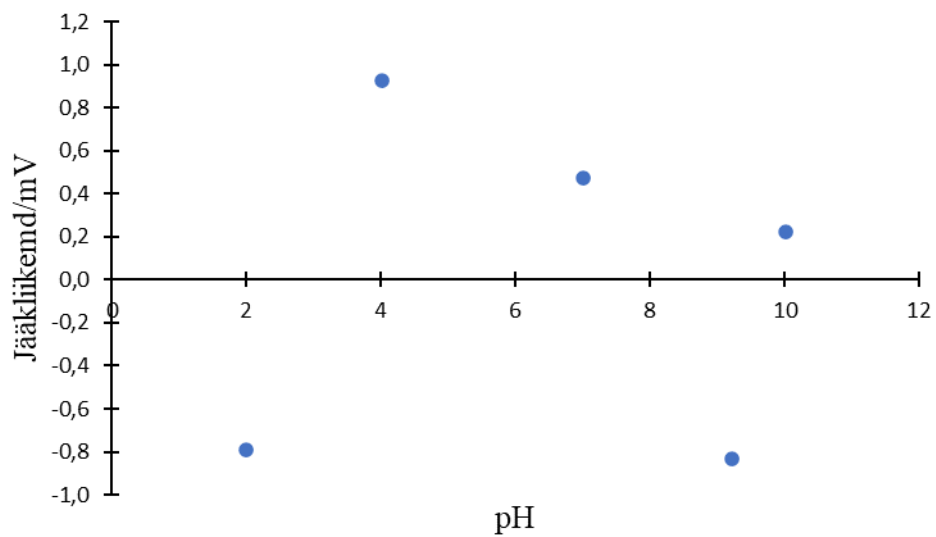
Pilt L4. Pealt sillaga mõõterakk.



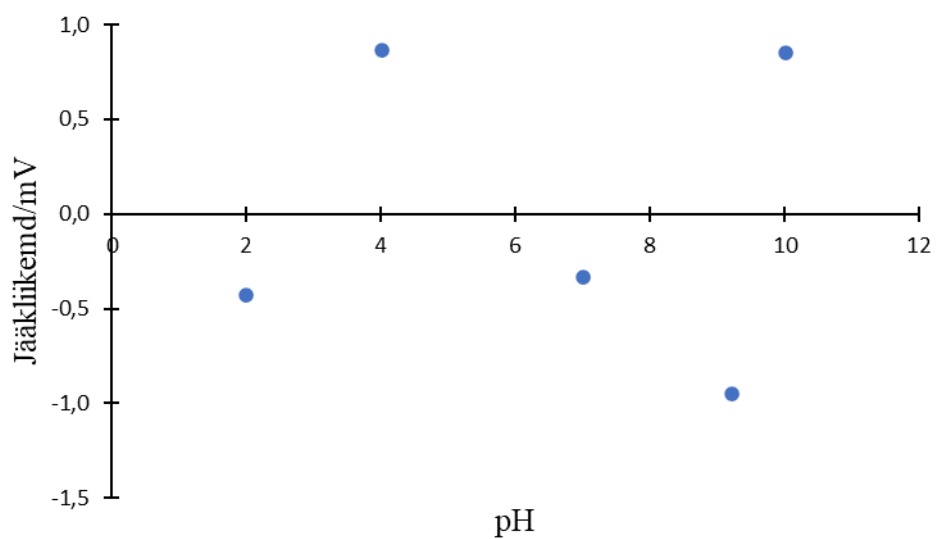
Pilt L5. Segavad mullid soolasillas.



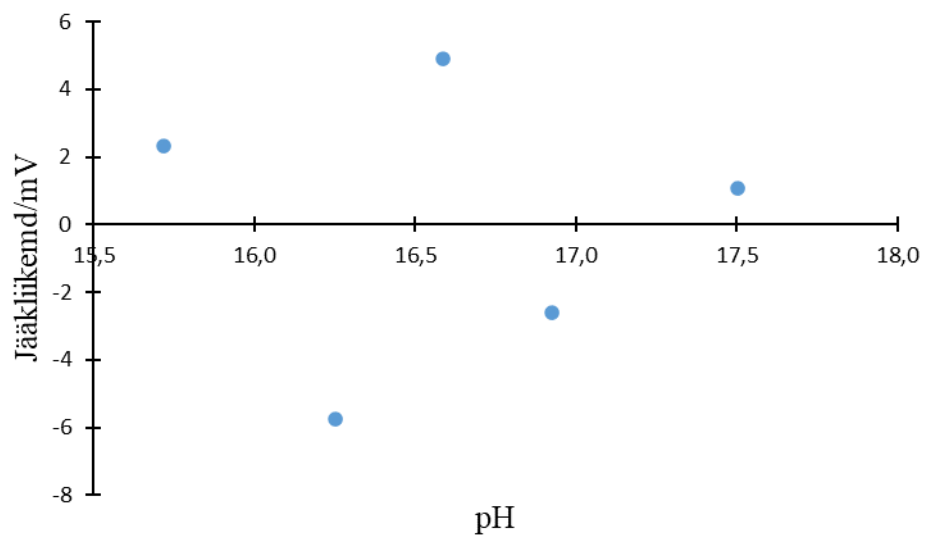
Pilt L6. Täiendatud pealt sillaga mõõterakk.



Joonis L2. Elektroodi 03171 kalibreerimise jääkliikmete analüüs.



Joonis L3. Elektroodi 02865 kalibreerimise jääkliikmete analüüs.



Joonis L4. Elektroodi 02865 MeCN keskkonnas kalibreerimise jääkliikmete analüüs.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Markus Lahe,

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

„Süsihappegaasi elektrokatalüütilisel redutseerimisel kasutatavate reaktsioonisegude üldistatud happelisuse väärtused“,

mille juhendajad on Agnes Heering ja Ivo Leito,

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

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **04.06.2026** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Markus Lahe

27.05.2024