

Miska Mettälä

**ATOMIKERROSKASVATETUN
KUPARIOKSIDIKATALYTTIN KÄYTTÖ
HIILINEUTRAALIEN
AURINKOPOLTTOAINEIDEN
VALMISTUKSESSA**

Kandidaatintutkielma
Teknis-luonnontieteellinen tiedekunta
Tarkastajat: Jesse Saari ja Mika Valden
Toukokuu 2021

TIIVISTELMÄ

Miska Mettälä: Atomikerroskasvatetun kuparioksidikatalyytin käyttö hiilineutraalien aurinkopolttoaineiden valmistuksessa

Kandidaatintutkielma

Tampereen yliopisto

Tekniikan ja luonnontieteiden kandidaatti

Toukokuu 2021

Tässä kandidaatintutkielmassa tutkittiin atomikerroskasvatetun (engl. atomic layer deposition) kuparioksidikatalyytin vaikutusta aurinkopolttoainekennon toimintaan. ALD-kasvatus tehtiin näytekammiossa viidelle eri näytekappaleelle, jotka sijaitsivat eri kohdissa kasvatuskammiota. Näin pystyttiin myös tutkimaan näytekappaleen sijainnin vaikutusta ohutkalvon paksuuteen. Näytekappaleet olivat piisubstraattia, jonka pinnalle pulssitettiin $\text{Cu}(\text{dmap})_2$:ta eli Bis-dimetyyliamiinipropoksidia. Tämän jälkeen näytepinnalle pulssitettiin millipure-vettä. Sykliä toistettiin sata kertaa. Kasvatus suoritettiin Picosunin Sunale ALD R-200 -kasvatusreaktorilla.

Atomikerrospinoitetuille näytekaloille suoritettiin röntgenviritteinen fotoelektronispektroskopia (engl. X-ray photoelectron spectroscopy), jonka avulla selvitettiin näytepintojen suhteelliset massaprosentit ja sidosenergiat. Sidosenergioiden avulla todettiin kasvaneen pinnan olevan kupari(II)oksidia. Suhteellisten massaprosenttiosuuksien avulla laskettiin yhden syklin aikana kasvaneen pinnan paksuus. Laskennalliset tulokset vastasivat kirjallisuudessa esitetyjä tuloksia.

Tuloksista ilmeni, että suurin kasvu sykliä kohden tapahtui $\text{Cu}(\text{dmap})_2$:den pulssitusta lähimpänä olevan näytepinnan (FR) pinnalla. Lisäksi todettiin kuparioksidikatalyytin toimivan katodin pinnalla, kunhan elektrolyytin lämpötila, emäksisyys ja ionikonsentraatiot ovat otolliset. Jos elektrolyytistä tulee liian emäksinen, muodostaa kuparioksidi sivureaktiona malakiittia. Tulevaisuudessa kuparioksidin potentiaalinen käyttö pintakatalyyttinä vaatii sivureaktioiden tutkimista ja elektrolyytin olosuhteiden optimointia.

Avainsanat: valosähkökemiallinen polttoainekeno, Kuparioksidikatalyytti, Atomikerroskasvatus, XPS-analyysi

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1.	Johdanto	1
2.	Polttoainekennojen rakenne ja toiminta	2
2.1	Polttoainekennon potentiaalit	4
2.2	Polttoainekennon hyötysuhteita	5
3.	Kuparioksidikatalyytti polttoainekennossa	8
4.	Atomikerroskasvatetun kuparioksidihutkalvon analyysi	10
4.1	ALD-Kasvatuslaitteisto ja sen toiminta	10
4.2	XPS-analyysin perusteet ja laitteisto	11
5.	Tutkimuksen tulosten käsittely ja analyysi	13
5.1	XPS-analyysin tulokset, laskenta ja virhe	13
5.2	Laskennan tulokset	16
6.	Yhteenveto	18
	Lähteet	19
	Liite A: Matlab-funktio	21

LYHENTEET JA MERKINNÄT

PEC-kenno	fotoelektrokemiallinen kenno
ABPE	Applied bias photon-to-current -tehokkuus
ALD	Atomic layer deposition, atomikerroskasvatus
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
PV-kenno	Photovoltaic, muuttaa auringonvaloa sähköksi
CH_4	Metaani
CO_2	Hiilidioksidi
FE	Faradaic efficiency
GaAs	Gallium-Arseeni -seos
Si	Pii
STF	Solar-to-fuel -tehokkuus

1. JOHDANTO

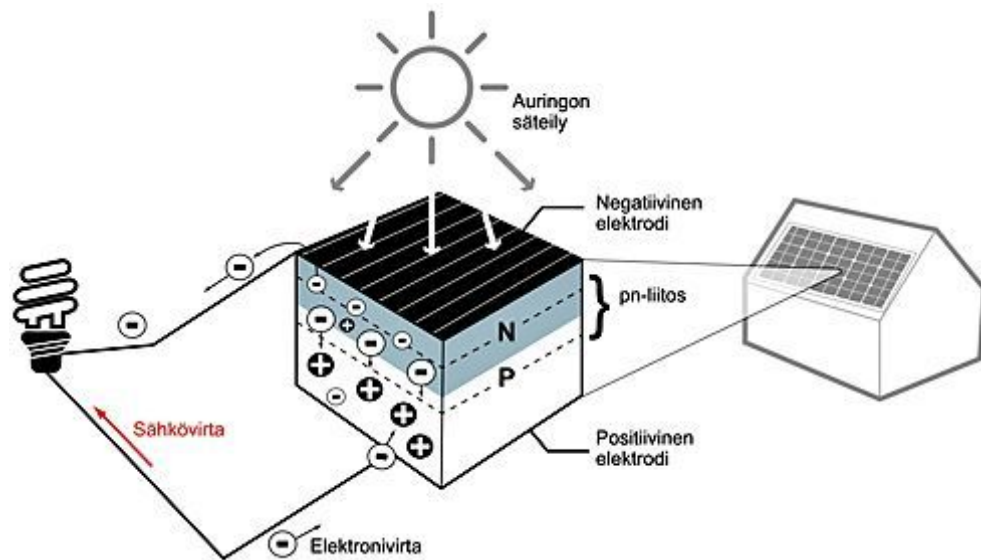
Ilmastonmuutos on ollut yksi ihmiskunnan keskeisiä ongelmia jo usean vuosikymmenen ajan. Suurin vaikutus ilmaston lämpenemiseen on kasvihuonekaasuilla, joista merkittävimpiä ovat metaani (CH_4) ja hiilidioksidi (CO_2) [1]. Hiilidioksidipäästöt ovat kasvaneet ihmisen toiminnan myötä eksponentiaalisesti 1860-luvulta tähän päivään saakka [2]. Hiilidioksidin muuttaminen kemialliseksi polttoaineeksi on tehokas tapa taistella ilmastonmuutosta vastaan, sillä se vähentää jo olemassaolevan hiilidioksidin määrää ilmassa, eikä aiheuta uusia päästöjä ilmakehään. Tällaisia polttoaineita ovat esimerkiksi metaani, metanoli ja metaanihappo. Suuret energia-alan yritykset, kuten Fortum ja Afry, ovat aloittaneet uudet hankkeet hiilidioksidin talteenottamisen ja kemiallisen käsittelyn suhteen [3]. Hiilidioksidin kemialliseen käsittelyyn soveltuu loistavasti aurinkopolttolainekkeno.

Tässä kandidaatintutkielmassa perehdytään valosähkökemiallisen aurinkopolttolainekkenon rakenteeseen, toimintaan ja kannattavuuteen. Kokeellisessa osuudessa tutustutaan atomikerroskasvatettuun pintakatalyyttiin kennon katodilla. Pinnalle suoritetaan XPS-analyysi, jonka avulla tutkitaan kasvaneen ohutkalvon paksuutta ja laatua. Työhön liittyvät mittaukset suoritettiin Tampereen yliopiston Hervannan kampuksen pintatieteen tutkimuslaboratoriossa.

Seuraavassa luvussa kerrotaan yleisesti polttoainekkenojen rakenteesta ja toiminnasta. Tämän jälkeen tutkitaan katalyytin merkitystä polttoainekennon energiatehokkuuteen ja toimivuuteen. Neljännessä luvussa perehdytään ALD-kasvatukseen ja röntgenviritteeseen fotoelektronispektroskopiaan. Tässä luvussa esitellään myös laitteisto, jota työssä käytetään. Viidennessä luvussa otetaan tutkimustulokset käsittelyyn, suoritetaan tarvittavat laskennat ja esitellään tulokset.

2. POLTTOAINEKENNOJEN RAKENNE JA TOIMINTA

Polttoainekennot jaotellaan alalajeihin riippuen niiden tavasta aikaansaada sähkövirtaa. PV-kenno (engl. photo-voltaic) 2.1 tuottaa aurinkopaneelin avulla ulkoisen sähkövirran, joka johdetaan polttoainekennoon. Näin aurinkopaneelin funktio on toimia kennon jännitelähteenä.



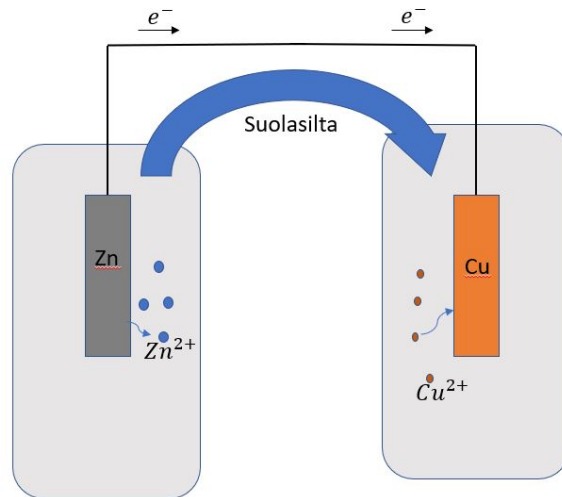
Kuva 2.1. *n-p-liitokseen perustuvan pv-kennon toiminta [4]*

PEC-kenno (engl. photoelectrochemical) tuottaa kennon katodin vieressä suoraan elektroni-
aukko -pareja puolijohdemateriaalien avulla. Näistä pareista aukot siirtyvät anodimateriaalille auttamaan veden halkaisureaktiossa. Elektronit siirtyvät suoraan katodimateriaalille aiheuttaen automaattisesti elektroniylimäärän kyseisen materiaalin pinnalla. Tällöin ulkoinen jännitelähde ei ole välttämätön. [5]

Tässä työssä perehdytään PEC-kennon toimintaan ja sen katodimateriaaliin. Koska PEC-kenno, kuten PV-kennokin, on yhdistelmä valon kanssa reagoivasta puolijohdemateriaalista ja polttoainekennosta, aloitetaan rakenteen tutkiminen perinteisestä polttoainekennosta.

Polttoainekkenno

Perinteisen polttoainekennon tavoitteena on tuottaa sähkövirtaa yhdisteiden kemiallisesta sidosenergiasta. Kuvassa 2.2 on esitetty galvaanisen kennon toiminta. Kenno sisältää kaksi eri elektrodia, joissa sähkökemialliset reaktiot tapahtuvat. Tämän lisäksi kennosta löytyy suolasilta tai läpäisevä kalvo, jonka avulla ionit pääsevät siirtymään liuoksesta toiseen.



Kuva 2.2. Galvaanisen kennon rakenne

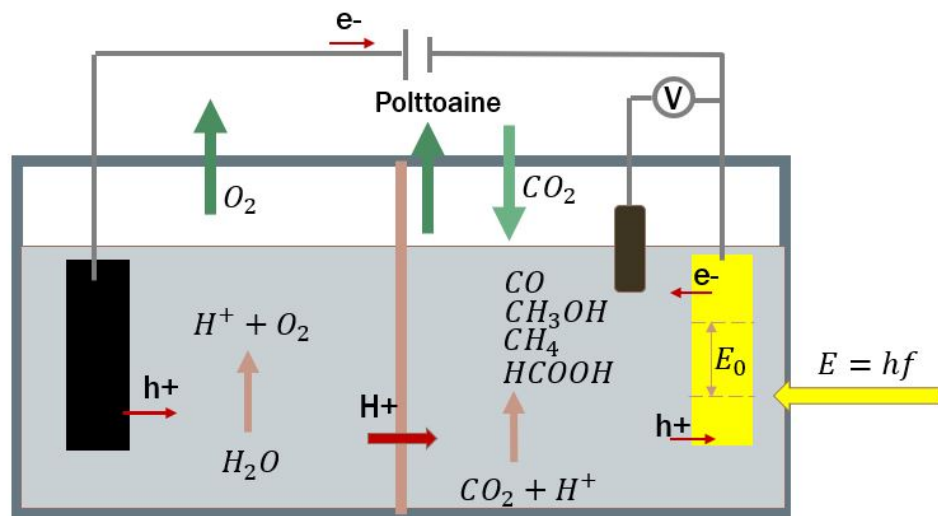
Polttoainekennon tuottama jännite riippuu hajoavista yhdisteistä taulukon 2.1 mukaisesti. Jos syntyvä jännite jää negatiiviseksi, on kennoon tuotava sähköä reaktion tapahtumiseksi.

Taulukko 2.1. Hiilidioksidin hapettumisen normaalipotentialiaaleja [5]

Reaktio	E/V 25°C
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0
$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4e^- + 4H^+$	-1,23
$CO_2 + e^- \rightleftharpoons CO_2^-$	-1,90
$CO_2 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons HCOOH$	-0,20
$CO_2 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons CO + H_2O$	-0,11
$CO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightleftharpoons HCOH + H_2O$	-0,07
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$	0,03
$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightleftharpoons C_2H_4 + 3H_2O$	0,08
$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightleftharpoons C_2H_5OH + 3H_2O$	0,08
$2CO_2 + 14H^+ + 14e^- \rightleftharpoons C_2H_6 + 2H_2O$	0,14
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	0,17

Valosähkökemiallinen polttoainekkenno

Sähkö on elektronien liikettä paikasta toiseen. Vapautuvat elektronit saadaan PEC-kennossa (kuva 2.3) puolijohdemateriaalista. Puolijohdemateriaali on valittava siten, että sen valenssivyön ja johtavuusvyön välinen energiaero on riittävän pieni, jolloin auringonvalosta absorboituva energia on riittävä irrottamaan elektroneita. PEC-kennoissa puolijohdemateriaalinen voidaan käyttää GaAs- tai Si-pohjaista puolijohdettä. Puolijohde vastaa vastaanottaessa näkyvää valoa sen elektronit virittyvät valenssivyöltä johtavuusvyölle, jolloin ne pääsevät liikkumaan vapaasti katalyyttinä toimivassa kuparioksidiseoksessa.



Kuva 2.3. PEC-kennon rakenne [5]

Kuvasta 2.3 nähdään fotoaktiivisen katodin ja ulkoisen jännitelähteen yhdessä muodostama elektronivuo, joka liikkuu kohti kuparioksidikatalyytin pintaa. Tämä aiheuttaa elektroniylimäärän kuparioksidikatalyytin pinnalle. Anodipuolen tehtävänä on hajottaa vettä, jolloin elektrolyyttiin muodostuu vetyioneja. Vetyionit kulkeutuvat puoliläpäisevän kalvon läpi katodipuolelle, jossa ne osallistuvat hiilidioksidin pelkistysreaktioon. [5] Kuparioksidi toimii katalyyttinä elektronien reaktiossa hiilidioksidin kanssa alentaen merkittävästi reaktion aktivaatioenergiaa.

2.1 Polttoainekennon potentiaalit

Polttoainekennot normaalisti tarvitsevat pienen yli potentiaalisen tasaisen sähkövirran luomiseksi. Aurinkopolttoainekennolle voidaan mitata valoaktiivisen katodin tuottama jännitetuotto E_0 , jonka myötä hiilidioksidin pelkistysreaktio pystytään aloittamaan. Kun reaktiot tapahtuvat elektrodeilla eri nopeudella, syntyy konsentraatioeroja, mikä vaikeuttaa esimerkiksi vetyionien siirtymistä puoliläpäisevän kalvon läpi. Kennossa konsentraation polarisaation aiheuttama yli potentiaalinen molemmilla elektrodeilla saadaan ratkaistua Nernstin

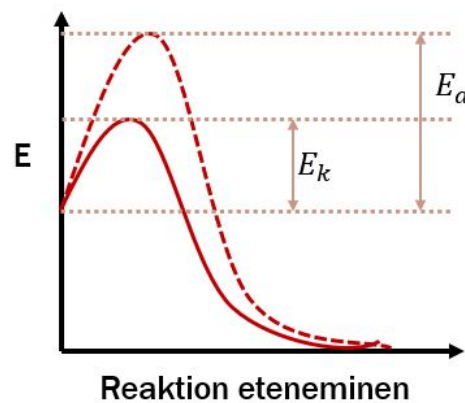
yhtälöstä

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{i,s}}{a_{i,0}}, \quad (2.1)$$

jossa a kuvaa reaktantin tai lopputuotteen aktiivisuutta eri elektrodilla (s), R on moolinen kaasuvakio, T on reaktiolämpötila, n on ainemäärä ja F on Faradayn vakio. Ohminen yli-
 potentiaali kuvaa komponenttien resistiivisyydestä aiheutuvaa sähkövirran vastusta. PEC-
 kennolle voidaan olettaa tasainen sähkövirta I_{vakio} , jolloin ohminen yli-
 potentiaali saadaan ratkaistua yhtälöllä

$$\eta_{\Omega} = I_{vakio} \sum (R_i), \quad (2.2)$$

jossa R_i kuvaa jokaisen komponentin i resistanssia. Näiden yli-
 potentiaalien lisäksi polt-
 toainekennon potentiaaleja tutkittaessa täytyy ottaa huomioon myös aktivaatiopotentiaali
 η_a , joka on esitetty kuvassa 2.4. [6]



Kuva 2.4. E_a kuvaa aktivaatioenergiaa ilman katalyyttiä, E_k energiaa katalyytin kanssa.

Kun aurinkokennon tuottama potentiaali ylittää näiden potentiaalien summan, tapahtuu reaktioketjun ensimmäinen vaihe eli spontaani hiilidioksidin hapettuminen. Tähän kuitenkin harvoin päästään, sillä hiilidioksidin hapettumisen vaativa potentiaali $-1,90$ V on erittäin suuri verrattuna useimpien puolijohdeiden energia-aukkoon. Siksi aurinkopolttoainekeno sisältää usein erillisen jännitelähteen E_{jnnite} , jonka avulla tuotetaan ylimääräinen potentiaali.

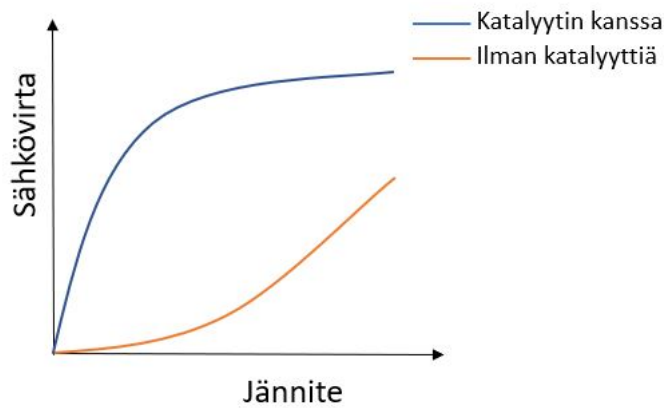
2.2 Polttoainekennon hyötysuhteita

Polttoainekenoja voidaan tutkia monenlaisilla hyötysuhteilla. Lähdetään nyt tutkimaan hyötysuhteita ja katalyytin vaikutusta niihin. Suosituin tapa tutkia yleisen polttoainekennon

tehokkuutta on Faradayn tehokkuus (engl. Faraday efficiency), FE:

$$FE = 100\% * \frac{I_{ulos}}{I_{tarve}}, \quad (2.3)$$

jossa I_{ulos} kuvaa mitattua varausta ja I_{tarve} virtaa, joka tarvitaan CO_2 :n hapettumisreaktioon. Yhtälön 2.3 mukainen FE on suurin pienillä virroilla, jolloin lämpöhäviöt eivät vaikuta hyötysuhteeseen. Tätä hyötysuhdetta pintakatalyytti nostaa ohjaamalla reaktiota tiettyyn suuntaan, jolloin elektronien kulutus sivutuotteisiin vähenee.



Kuva 2.5. Katalyytin vaikutus sähkövirran tuottoon aurinkopolttoainekennossa [7].

Aurinkopolttoainekennoille määritetään usein myös STF-tehokkuus (engl. solar-to-fuel efficiency), joka nimensä mukaisesti kuvaa tuotetun kemiallisen energian suhdetta aurinkokennon pinnalle saapuvaan säteilytehoon. Kemiallinen energia koostuu CO_2 :n muutoksen polttoaineeseen sisältämästä Gibbsin vapaaenergiasta, joka kerrotaan polttoaineen tuottonopeudella. Näin ollen se voidaan ratkaista yhtälöllä

$$STF = \frac{r_{poltto} * \Delta G^0}{P_{aurinko} * A_{aurinkokenno}}. \quad (2.4)$$

Pintakatalyytin vaikutuksesta r_{poltto} kasvaa, jolloin STF myös kasvaa. STF ei kuitenkaan ole riittävän tarkka mittari tilanteessa, jossa ulkoinen jännitelähde on tukemassa hiilidioksidin hapettumisreaktiota. Tätä tilannetta varten on määritelty ABPE (engl. Applied bias photon-to-current efficiency), joka ottaa huomioon lisätyn jännitelähteen. Sen yhtälö on muotoa

$$ABPE = \frac{J_{ph} * (\Delta E^0 - E_{jannite}) * FE}{P_{aurinko}}, \quad (2.5)$$

jossa J_{ph} kuvaa sähkövirtaa lisätyn jännitelähteen avulla, ΔE^0 on reaktioketjun potentiaalierojen summa ja $E_{jannite}$ on lisätyn jännitelähteen potentiaali. [5]

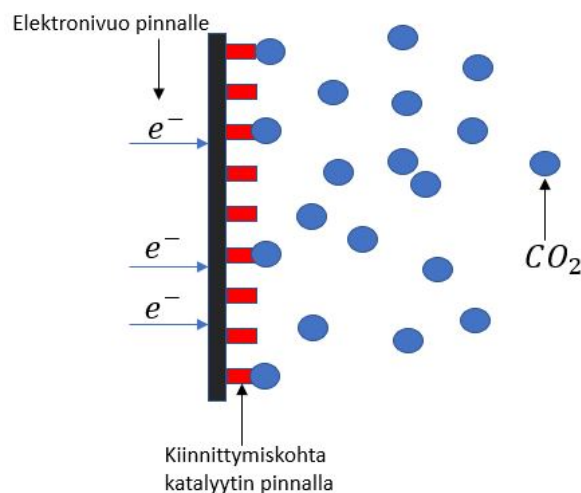
Yhtälöstä (2.5) huomataan pintakatalyytin nostavan ABPE-hyötusuhdetta laskemalla aktiiviteettipotentialia ja nostamalla Faradayn tehokkuutta.

Pintakatalyytti nostaa siis sähkökemiallisen aurinkopolttolainekennon hyötysuhteita useassa eri tilanteessa. Seuraavaksi tutkitaan, mitä pinnalla tapahtuu.

3. KUPARIOKSIDIKATALYTTI POLTTOAINEKENNOSSA

Aurinkopolttoainekennon pinnalla voidaan käyttää useita eri katalyyttejä. Kukaan katalyytti ohjaa hiilidioksidin pelkistysreaktiota tiettyjä lopputuotteita kohti. Esimerkiksi lyijypohjainen katalyytti tuottaa pääosin muurahaishapon ionia ($FE = 90,5$), formiaattia [8]. Sen sijaan $Ni - N_4$: llä dopattu grafiittikatalyytti tuottaa vain hiilimonoksia ($FE > 80\%$) ja vetykaasua [9]. Tässä työssä perehdytään kuparioksidikatalyytin käyttäytymiseen vesifaasin ympäröimänä. Kuparioksidin tarkoitus on alentaa reaktion vaatimaa aktivaatioenergiaa, jolloin reaktion hyötysuhde kasvaa. Tämän lisäksi kuparioksidi ohjaa reaktiota kohti metaanin muodostumista ($FE = 38\%$) [10]. Reaktiona tässä tarkastelussa on hiilidioksidin muuttaminen metaaniksi pelkistymisen avulla.

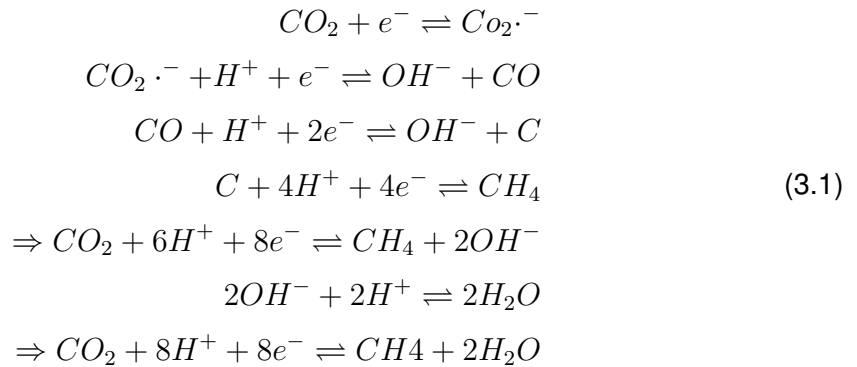
Hiilidioksidi on vedessä kaasumaisessa muodossa. Ensimmäisenä hiilidioksidi adsorboituu eli kiinnittyy kuparioksidin pinnalle, jolloin se vastaanottaa fotokatodilta irronneen elektronin.



Kuva 3.1. CO_2 -molekyylin adsorptio katalyytin pinnalla.

Tästä seuraa hyvin reaktioaltis radikaalimolekyyl $CO_2^{\cdot-}$, joka reagoi hyvin nopeasti. Osa tästä reagoi vetyionin ja elektronin kanssa muodostaen hydroksyyli-ionin ja hiilimonoksia. Tästä hiilimonoksidi jatkaa reaktioketjua muodostaen hiiltä ja lopulta metaania.

Kokonainen reaktioketju näyttää tältä:



Näin saadun reaktion lopullinen potentiaali on 0,17 V, joka voidaan lukea taulukosta 2.1. Vaikka potentiaali on positiivinen ja näin ollen reaktion kuuluisi olla spontaani, jännitelähde tarvitaan, sillä reaktion ensimmäinen vaihe eli radikaalin luominen vaatii erittäin suuren potentiaalieron (-1,90 V).

Reaktio siis kuluttaa paljon vetyioneja ja elektroneita ja muodostaa paljon hydroksyyli-ioneja. Yksi reaktion suurimpia ongelmia onkin elektronien puute fotoaktiivisella katodilla. Tätä pyritään korjaamaan ulkoisella jännitelähteellä, joka tuo jatkuvasti lisää elektroneja katodille. Reaktiossa tapahtuu myös todella paljon sivureaktioita: osa hiilidoksidiradikaaleista reagoi vetyionien kanssa muodostaen vain hiilidioksidia ja vetyä. Tutkimuksissa on myös huomattu, että pitkän ajan kuluessa kuparioksidi muuttuu hiljalleen malakiitiksi ($CuCO_3Cu(OH)_2$) [11]. Tämä johtuu reaktioliuoksen emäksisyydestä. Emäksisyys johtuu reaktion aikan vetyionien kulutuksen ja hydroksyyli-ionien muodostumisen seurauksena.

Ongelmista huolimatta kuparioksidilla pystytään saamaan erinomaisia tuloksia hiilidioksidin pelkistämässä polttoaineiksi, kunhan olosuhteet ovat oikeanlaiset. Tämä tarkoittaa sopivaa elektrolyyttiä, optimaalista lämpötilaa sekä puhdasta pintakatalyyttiä. [12] Ryhdytään seuraavaksi tutkimaan pintakatalyytin atomikerroskasvatusprosessia.

4. ATOMIKERROSKASVATETUN KUPARIOKSIDIOHUTKALVON ANALYYSI

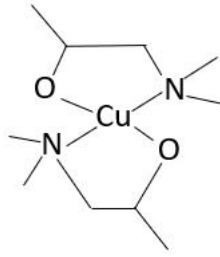
4.1 ALD-Kasvatuslaitteisto ja sen toiminta

Atomikerroskasvatuksessa prekursoria pulssitetaan näytekammioon sopivassa lämpötilassa ja paineessa, jolloin se reagoi pintamateriaalin kanssa muodostaen yhden atomin paksuisen kalvon. Tämän jälkeen näytekammioon ruiskutetaan toista prekursoria, joka tarttuu kalvon pinnalle. Kasvatuksen avulla pystytään siis kontrolloimaan kerroksen paksuutta todella tarkasti. Atomikerroskasvatuksella pystytään muun muassa suojaamaan elektroniikkaa korroosiolta sekä luomaan uusia puolijohdeyhdisteitä [13]. Tässä työssä tutkittavan ohutkalvon kasvatuksessa on käytetty Picosun Sunale ALD R-200 Advanced -reaktoria.



Kuva 4.1. ©Picosunin luvalla saatu kuva R-200 -reaktorista manuaalisella latauksella.

Kasvatusalustana toimi piilevy, jonka pinta-ala on 1cm^2 ja lämpötila 150 astetta celsiusta. Kasvatusalustoja asetettiin viiteen eri kohtaan näytekammioita. Ensimmäiseltä prekursorilta suihkutettiin Kupari-bis-dimetyyliamiini-2-propoksidia (kuva 4.2) 100 asteen lämpötilassa. Toiselta prekursorilta ruiskutettiin puhdasta vettä 18 asteen lämpötilassa. Prekursorit löytyvät näytekammion alapuolelta. Kasvatus tehtiin sykleissä siten, että ensimmäisenä kuparia suihkutettiin kaksi sekuntia näytekammioon. Tämän jälkeen näytekammioita



Kuva 4.2. Kupari-bis-dimetyyliamiini-2-propoksidin molekyyli rakenne [14].

puhdistettiin 30 sekunnin ajan. Seuraavaksi suihkutettiin vettä 0,1 sekunnin ajan ja viimeisenä puhdistettiin kuuden sekunnin ajan. Tätä sykliä toistettiin sata kierrosta. Näytekammiossa on sekoitin, jonka tarkoituksena on levittää prekursorien yhdisteitä tasaisemmin näytekammion sisälle. Näin tehdyille ohutkalvolle pystyttiin suorittamaan XPS-analyysi.

4.2 XPS-analyysin perusteet ja laitteisto

XPS-analyysi on erittäin suosittu ja tarkka työkalu pintojen laadullisessa tutkimuksessa. Analyysi on erittäin pintaherkkä, joten se sopiva työkalu ohutkalvojen tutkinnassa [15]. Sen avulla pystytään määrittämään eri atomien muodostamien yhdisteiden lisäksi niiden hapettumistilat. Analyysissä tutkittavaan näytepintaan kohdistetaan alumiinin karakteristista α -säteilyä, joka irroittaa elektroneja näytteen pinnasta. Ensimmäisenä säteilyn energiaa kuluu elektronin sidosenergian E_{be} voittamiseen. Osa muuttuu elektronin liikeenergiaksi KE_{e^-} . Lisäksi tarvitaan työfunktio ϕ_s , sillä sidosengiat ovat ilmoitettu suhteessa atomin Fermi-reunaan. Näin saadaan yhtälö

$$E_{\alpha} = KE_{e^-} + E_{be} + \phi_s, \quad (4.1)$$

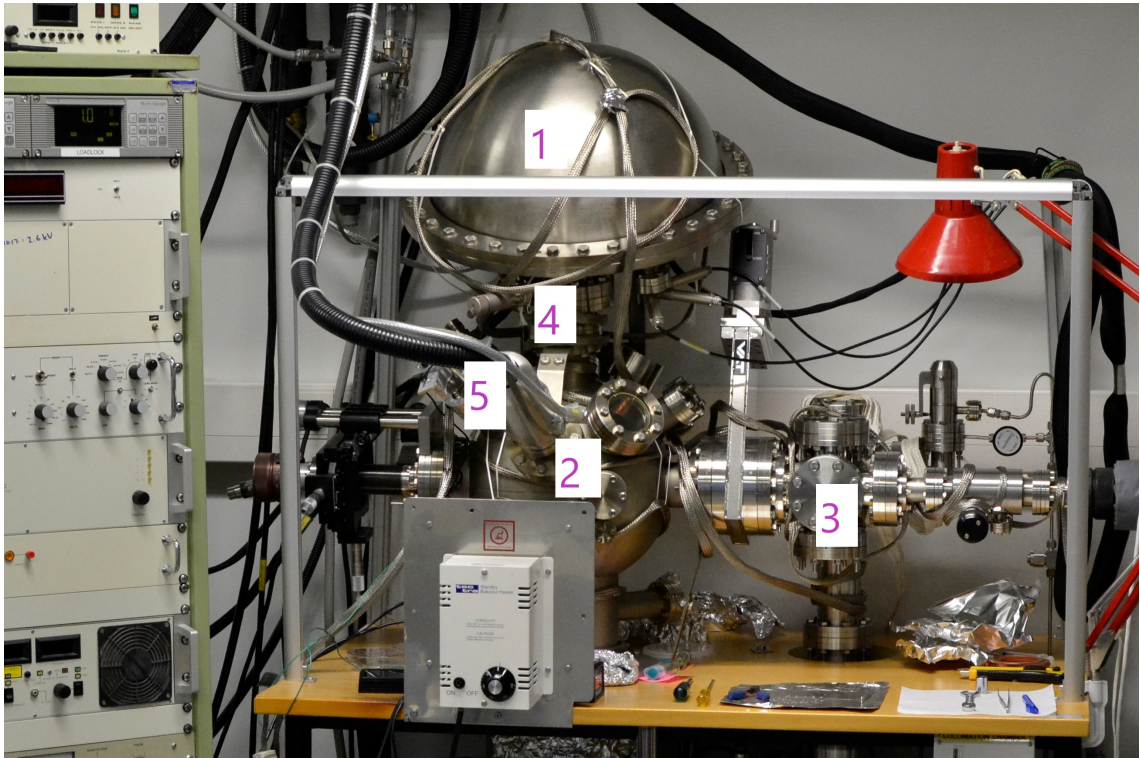
josta yksinkertaisesti pyörittämällä saadaan ratkaistua jokaiselle yhdisteelle ominainen sidosenergia

$$E_{be} = E_{\alpha} - KE_{e^-} - \phi_s. \quad (4.2)$$

Sidosenergiaan vaikuttavat elektronien kemiallisen ja fysikaalisen ympäristön lisäksi myös yhdisteen hapettumisaste. [15]

XPS-mittauksessa käytettiin tässä työssä ESCA3000-laitteistoa ja säteilylähteenä alumiinin K-kuoren karakteristista α -säteilyä, jonka energia on 1486,5 eV.

Kuvassa 4.3 (1) on energia-analysaattori, jossa ohjataan sähkökentän avulla tietyn liikeenergian photoelektronit detektorille. Näin saadaan mitattua elektronien määrä jokaiselle



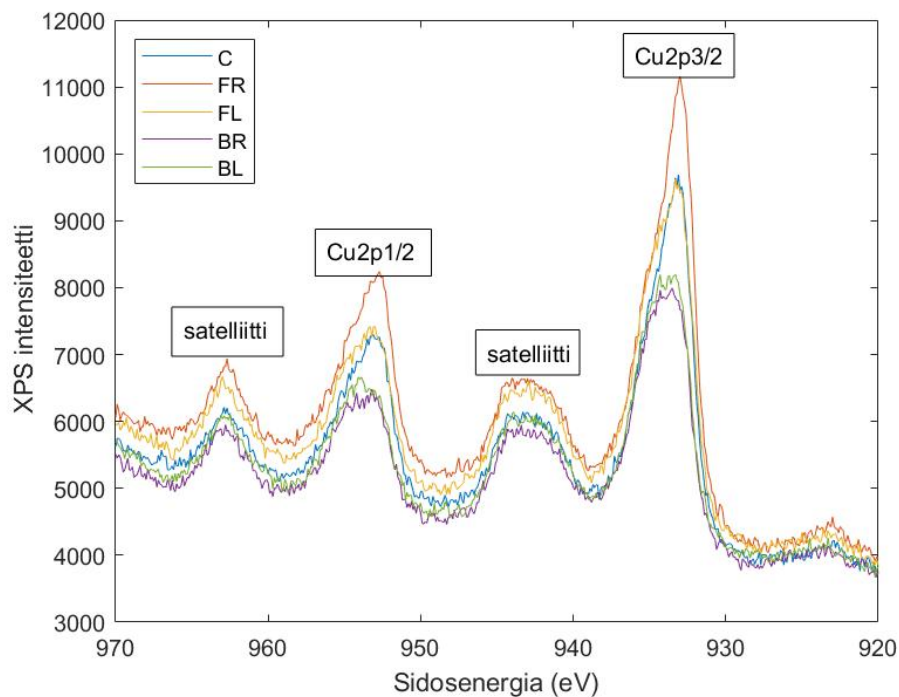
Kuva 4.3. ESCA-3000

sidosenergialle. (2) on analyysikammio, jossa näytteeseen ohjataan säteily. Latauskammio, jonne näytteet ladataan ja josta ne voidaan siirtää analyysikammioon, löytyy kohdasta (3). Sähköstaattisen linssisysteemin (4) tehtävänä on kerätä fotoelektronit energia-analysointilinjalle. Viimeisenä löytyy röntgenputki (5), jonka avulla säteily ohjataan analyysikammioon.

5. TUTKIMUKSEN TULOSTEN KÄSITTELY JA ANALYYSI

5.1 XPS-analyysin tulokset, laskenta ja virhe

XPS-analyysin tuloksista tutkitaan aluksi, mitä ainetta tarkalleen pinnalle kasvoi. Tätä varten piirretään saadusta datasta jokaiselle näytteepisteelle oma XPS-spektri.



Kuva 5.1. XPS-spektrit eri mittauspisteille.

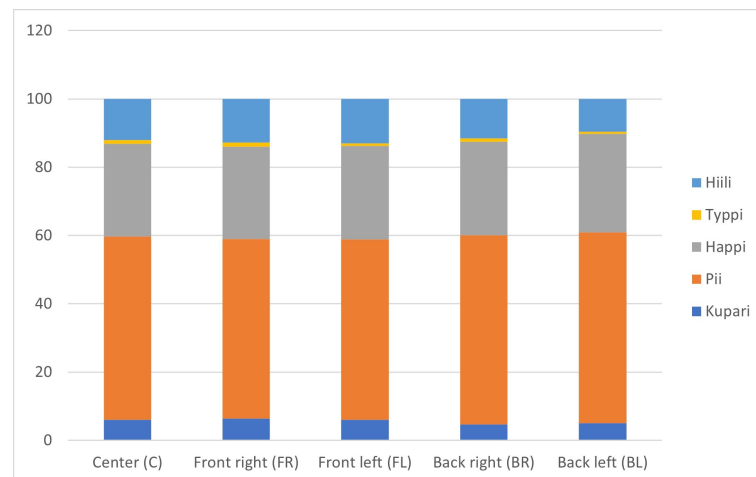
Spektrissä x-akselilla on sidosenergiat elektronivolteina ja y-akselilla on mittausten lukumäärä sekunnissa, joka on suoraan verrannollinen intensiteettiin. XPS-spektriä voidaan verrata kuparin, kupari(I)oksidin ja kupari(II)oksidin mitattuihin spektreihin. Näin huomataan intensiteetti- ja energiavälillä olevan kupari(II)oksidin XPS-spektrin taulukoituja intensiteetti- ja energiavälillä [16]. Spektrissä näkyy satelliitti- ja pääpiikit, jotka syntyvät, kun osa irtoavan elektronin energiasta siirtyy valenssielektronille. Tällöin irronneen elektronin liike-energia on hieman pienempi kuin normaalisti. Tästä syystä satelliitti- ja pääpiikit ovat aina hieman ennen normaali- ja pääpiikkejä. Kuvasta 5.1 myös huomataan jokaisen tutkittavan näytteen olevan samaa ainetta. Näin voidaan muodostaa hypoteesi intensiteettien suuruuksien mukaisesti. Kor-

keamman intensiteetin voi induktiivisesti olettaa tarkoittavan paksumpaa kerrosta. Tällöin paksuin atomikerros kasvaisi etuoikealla olevalle näytekappaleelle ja ohuin kerros takaosalle.

Mittauksesta saadaan spektrin datan lisäksi myös selvitettyä kasvatetun atomikerrospinnan suhteelliset konsentraatiot.

Taulukko 5.1. Suhteelliset konsentraatiot (%) näytteessä

näyte	Cu	Si	O	N	C
Center (C)	5,98	53,8	27,11	1,12	11,99
Front right (FR)	6,45	52,54	27,01	1,22	12,78
Front left (FL)	5,98	52,83	27,46	0,76	12,97
Back right (BR)	4,73	55,36	27,35	1,05	11,51
Back left (BL)	5,07	55,89	28,8	0,66	9,58



Kuva 5.2. Suhteelliset massaprosentit

Taulukosta nähdään, ettei kasvanut atomikerros ole puhdasta kuparioksidia, vaan myös typpeä ja hiiltä esiintyy jokaisessa näytteessä. Tämä johtuu sivureaktioista, joita pinnalla tapahtuu. Laskennassa kuitenkin oletetaan ohutkalvon olevan puhdasta kuparioksidia, mikä aiheuttaa virhettä tutkimukseen. Lisäksi oletetaan kasvavan kuparioksidikalvon olevan tasainen kerros, vaikka osa kuparioksidista on todellisuudessa kertynyt saarekkeiksi siten, että pinta on hieman eripaksuinen eri kohdista. Näiden oletuksien ja XPS:n tarkkuuden myötä käytetään 10%:n virherajaa laskennassa.

Johdetaan seuraavaksi laskennassa käytettävä yhtälö. Röntgensäteilyn vaikutuksesta kupari(II)oksidista irtoaa sekä $Cu^{2p_{1/2}}$ - että $Cu^{2p_{3/2}}$ -rakenteesta elektroneja. Näille elektroneille on omat sidosenergiansa. Lisäksi jokaiselle elektronille on määritelty omat epäelastiset vapaat matkat, joita laskennassa käytetään. Elektronispektroskopian käyttäytymisen

ja Beer-Lambertin lain avulla voidaan johtaa kuparioksidin intensiteetille yhtälö

$$I_{CuO} = N_{CuO} \lambda_{CuO}^{Cu} (1 - e^{-\frac{\tau_{CuO}}{\lambda_{CuO}^{Cu}}}). \quad (5.1)$$

Vastaavasti piilevyn elektronien säteilylle saadaan johdettua

$$I_{Si} = N_{Si} \lambda_{Si}^{Si} e^{-\frac{\tau_{CuO}}{\lambda_{CuO}^{Si}}}. \quad (5.2)$$

Pyritään ratkaisemaan näistä yhtälöistä τ_{CuO} , joka kuvaa atomikerroskasvatuksen aikana kasvaneen kerroksen paksuutta. Nyt voidaan jakaa yhtälö (5.1) yhtälöllä (5.2), jolloin saadaan intensiteettien säteilyjen suhde:

$$\frac{I_{CuO}}{I_{Si}} = \frac{N_{CuO} \lambda_{CuO}^{Cu} (1 - e^{-\frac{\tau_{CuO}}{\lambda_{CuO}^{Cu}}})}{N_{Si} \lambda_{Si}^{Si} e^{-\frac{\tau_{CuO}}{\lambda_{CuO}^{Si}}}}. \quad (5.3)$$

Tästä jakamalla puolittain saadaan

$$\frac{I_{CuO}}{I_{Si}} \frac{N_{Si} \lambda_{Si}^{Si}}{N_{CuO} \lambda_{CuO}^{Cu}} = (1 - e^{-\frac{\tau_{CuO}}{\lambda_{CuO}^{Cu}}}) e^{\frac{\tau_{CuO}}{\lambda_{CuO}^{Si}}}. \quad (5.4)$$

Siirretään seuraavaksi termejä puolelta toiselle

$$\frac{I_{CuO}}{I_{Si}} \frac{N_{Si} \lambda_{Si}^{Si}}{N_{CuO} \lambda_{CuO}^{Cu}} + e^{(\tau_{CuO} (\frac{1}{\lambda_{CuO}^{Si}} - \frac{1}{\lambda_{CuO}^{Cu}}))} = e^{\frac{\tau_{CuO}}{\lambda_{CuO}^{Si}}}. \quad (5.5)$$

Nyt yhtälö voidaan lopulta johtaa iteratiiviseen ja laskettavaan muotoon, kun tiedetään intensiteettien suhteen olevan suoraan verrannollinen suhteellisten konsentraatioiden suhteeseen:

$$\tau_{CuO} = \lambda_{CuO}^{Si} \ln \left[\frac{C_{CuO}}{C_{Si}} \frac{N_{Si} \lambda_{Si}^{Si}}{N_{CuO} \lambda_{CuO}^{Cu}} + e^{\tau_{CuO} (\frac{1}{\lambda_{CuO}^{Si}} - \frac{1}{\lambda_{CuO}^{Cu}})} \right]. \quad (5.6)$$

Yhtälössä λ :t kuvaavat elektronien vapaata matkaa, C :t kuvaavat aineiden konsentraatioita ja N :t hiukkastilavuuksia. [17] Hiukkastilavuudet saadaan ratkaistua yksinkertaisilla kemianyhtälöillä. Aloitetaan tiheyden yhtälöstä

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (5.7)$$

Massa voidaan ilmaista ainemäärän ja moolitilavuuden avulla

$$m = nM. \quad (5.8)$$

Ja ainemäärä saadaan Avogadron laista ratkaistua

$$n = \frac{N}{N_A}. \quad (5.9)$$

Yhdistämällä nämä kolme yhtälöä saadaan tiheydeksi

$$\rho = \frac{NM}{VN_A}, \quad (5.10)$$

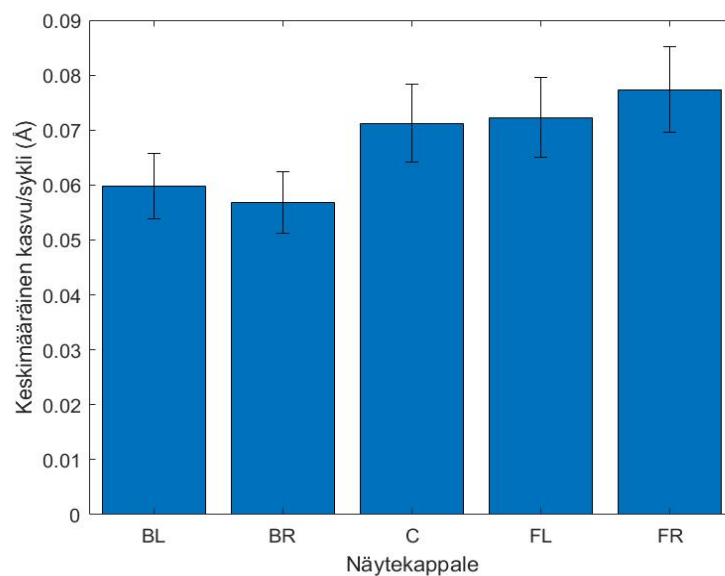
josta voidaan ratkaista hiukkastilavuus yksikössä $\frac{\text{kpI}}{\text{m}^3}$:

$$\frac{N}{V} = \frac{\rho N_A}{M}. \quad (5.11)$$

Näin saadaan kaikki tarvittavat arvot pinnan paksuuden ratkaisemiseksi. Tässä tuloslaskennassa käytetään matlabilla tehtyä iteratiivista funktiota (liite A), jossa peräkkäisten tulosten erotus on määritetty alle 0,0001:een ja alkuarvus $\tau_{CuO} = 10 \text{ \AA}$.

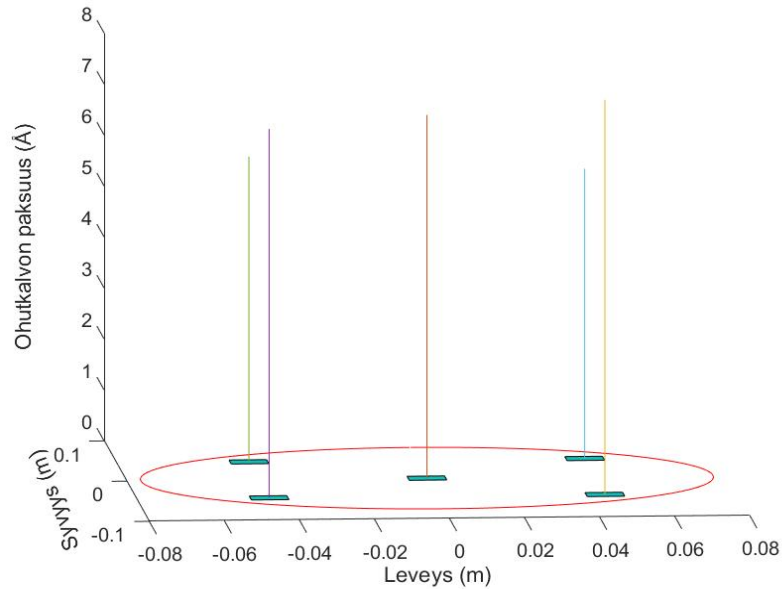
5.2 Laskennan tulokset

Iteratiivisen laskennan myötä saatiin kohdassa 5.1 tehdyn induktiivisen oletuksen mukaiset tulokset: suurin kuparioksidikerros kasvoi etuoikealla sijaitsevalle näytekappaleelle.



Kuva 5.3. Keskimääräinen kasvu yhden syklin aikana eri näytteille 10% virheellä.

Keskimääräisen kasvun suuruus on täysin samassa järjestyksessä kuvan 5.1 intensiteettien suuruuksien mukaisesti. Näin voidaan todeta intensiteetin suuruuden olevan suoraan verrannollinen kasvaneen ohutkalvon paksuuteen. Kuvassa 5.3 on esitetty kasvun suuruus yhden kappaleessa 4.1 esitetyn syklin aikana. Takaoikealle (BR) kasvoi pienin kerros yhden syklin aikana, vain $0,0568 \text{ \AA}$.



Kuva 5.4. Kerrospaksuus eri näytteillä kasvatuksen jälkeen.

Kun sykliä toistetaan sata kierrosta, kasvaa kuparioksidia kuvan 5.4 mukaiset määrät.

Suurin merkitys kasvun onnistumisessa on ensimmäisellä kuparioksidikerroksella. Jos kuparioksidi ei tartu kunnolla tasaisesti piilevyyn, ei siihen pääse myöskään tarttumaan vedestä saatava happi. Näytekammiossa siis kupariyhdiste leviää huonoiten takaoikealle. Keskiarvo kasvulle näytekammiossa on $0,0675 \text{ \AA}$ ja hajonta keskiarvosta on $12,99 \%$ eli $0,0088 \text{ \AA}$. Havaittu kasvunopeus vastasi kirjallisuudessa esitettyjä tuloksia [14], jossa kasvatettiin Kupari(I)oksidia.

6. YHTEENVETO

Työssä perehdyttiin aurinkopolttoainekennojen toimintaan, rakenteeseen ja hyötysuhdelaskentaan. Tässä huomattiin kuparioksidikatalyytin nostavan jokaista tutkittua hyötysuhdetta. Tämän jälkeen esiteltiin katalyytin toiminta pinnalla ja reaktiot, joita ohutkalvolla tapahtuu. Kuparioksidikatalyytti todettiin toimivaksi katalyyttivaihtoehdoksi aurinkopolttoainekennolla, vaikka se ajan myötä emäksisissä olosuhteissa muodostaakin malakiittiä pinnalle. Tutkinnallisessa osuudessa suoritettiin atomikerroskasvatetulle kuparioksidille XPS-analyysi. Tutkitut näytteet olivat piisubraatille kasvatettua kuparioksidiohutkalvoa. Kasvatus tehtiin näytekammiossa viidessä eri pisteessä. XPS-analyysissä tutkittiin kasvien ohutkalvojen laatua sekä kasvatuspisteen vaikutusta ohutkalvon kasvunopeuteen.

XPS-analyysissä käytettiin säteilylähteenä alumiinin karakteristista α -säteilyä, joka on röntgensäteilyn alueella. Analyysin tutkimustuloksia verrattiin kuparin, kupari(I)oksidin ja kupari(II)oksidin taulukoituihin sidosenergioihin. Näin varmistettiin kasvaneen ohutkalvon olevan kupari(II)oksidia. Pintakalvosta löydettiin myös epäpuhtauksia, kuten typpeä ja hiiltä. Näiden olemassaolo selittyy sivureaktioilla, joita pinnalla tapahtuu. Piisubstraatti on myös voinut olla hetkellisesti ilman kanssa tekemisissä, jolloin siihen on adsorboitunut pieniä määriä epäpuhtauksia. Nämä epäpuhtaudet havaittiin suhteellisissa atomikonsentraatioissa, jotka saadaan XPS-analyysin avulla noin 0,5 % tarkkuudella.

Kasvun määrä yhtä kasvatussykliä kohden ratkaistiin jokaiselle näytepisteelle erikseen. Näistä tuloksista huomattiin, että kasvu on suurin näytepisteellä FR, joka on lähimpänä kupariruisikutusta. Ero näytepisteille kasvaneessa ohutkalvossa on noin 0,0144 Å. Tässä laskennassa käytettiin 10 % virhetarkkuutta.

Aurinkopolttoainekennon työstäminen potentiaalisesta konseptista kaupalliseksi kokonaisuudeksi vaatii vielä tulevaisuudessa paljon tutkimuksia. Sopivaksi katalyyttimateriaaliksi vaaditaan halpa ja helposti tuotettava katalyytti, joka edesauttaa halutun polttoaineen muodostumista huomattavasti. Kuparioksidikatalyytti on yksi mahdollinen vaihtoehto metanolin tuottamiseen, mutta muitakin potentiaalisia vaihtoehtoja on syytä tutkia.

LÄHTEET

- [1] Tomáš, P., Hana, Č. ja Jiří, D. Greenhouse gas emissions from a constructed wetland—Plants as important sources of carbon. en. *Ecological Engineering* 31.2 (2007), s. 98–106. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2007.06.008. URL: <https://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0925857407001292>.
- [2] Boden, T., Marland, G. ja Andres, R. *Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO2 Emissions*. eng. [Viitattu 11.05.2021]. 2017. URL: https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/trends/emis/tre_glob_2014.html.
- [3] Stuen, J. *Carbon capture from Waste-to-Energy in Oslo*. 2017.
- [4] *Aurinkosähköteknologiat*. fi. 2021. URL: https://www.motiva.fi/ratkaisut/uusiutuva_energia/aurinkosahko/aurinkosahkojarjestelmat/aurinkosahkotekno
- [5] Kalamaras, E., Maroto-Valer, M. M., Shao, M., Xuan, J. ja Wang, H. Solar carbon fuel via photoelectrochemistry. English. *Catalysis today* 317 (marraskuu 2018), s. 56–75. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.02.045. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.045>.
- [6] Elizabeth, S. ja Wolfgang, S. *Catalysis in Electrochemistry: From Fundamental Aspects to Strategies for Fuel Cell Development*. fi. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 2011. URL: <https://www.ellibslibrary.com/book/9780470406908/catalysis-in-electrochemistry-from-fundamental-aspects-to-strategies-for-fuel-cell-development>.
- [7] Kim, J. H. ja Lee, J. S. BiVO₄-Based Heterostructured Photocatalysts for Solar Water Splitting: A Review. eng. *Energy and Environment Focus* 3.4 (2014), s. 339–353. ISSN: 2326-3040.
- [8] Wang, H., Liang, Z., Tang, M., Chen, G., Li, Y., Chen, W., Lin, D., Zhang, Z., Zhou, G., Li, J., Lu, Z., Chan, K., Tan, T. ja Cui, Y. Self-Selective Catalyst Synthesis for CO₂ Reduction. *Joule* 3.8 (2019), s. 1927–1936. ISSN: 2542-4351. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.05.023>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542435119302661>.
- [9] Surface Immobilization of Transition Metal Ions on Nitrogen-Doped Graphene Realizing High-Efficient and Selective CO₂ Reduction. *Advanced materials* 30.18 (2018). ISSN: 0935-9648.
- [10] Le, M., Ren, M., Zhang, Z., Sprunger, P., Kurtz, R. ja Flake, J. Electrochemical reduction of CO₂ to CH₃OH at copper oxide surfaces. eng. *Journal of the Electrochemical Society* 158.5 (2011), E45–E49. ISSN: 0013-4651.

- [11] Nogueira, A., Oliveira, J. ja Silva, e. a. da. Insights into the role of CuO in the CO₂ photoreduction process (2019).
- [12] Lan, Y., Ma, S., Lu, J. ja Kenis, P. J. A. *Investigation of a Cu(core)/CuO(shell) Catalyst for Electrochemical Reduction of CO₂ in Aqueous Soutlion*. 2014.
- [13] Kim, H., Lee, H.-B.-R. ja Maeng, W.-J. Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices. *Thin Solid Films* 517.8 (2009), s. 2563–2580. ISSN: 0040-6090. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.09.007>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609008010316>.
- [14] Avila, J., Peters, A., Li, Z., Ortuño, M., Martinson, A., Cramer, C., Hupp, J. ja Farha, O. Atomic layer deposition of Cu(i) oxide films using Cu(II) bis(dimethylamino-2-propoxide) and water. eng. *Dalton transactions : an international journal of inorganic chemistry* 46.18 (2017), s. 5790–5795. ISSN: 1477-9226.
- [15] Wagner, J. M. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Hauppauge, UNITED STATES: Nova Science Publishers, Incorporated, 2010, s. 125–132. ISBN: 9781617282409. URL: <http://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/detail.action?docID=2130034>.
- [16] Wu, C.-K., Yin, M., O'Brien, S. ja Koberstein, J. T. Quantitative Analysis of Copper Oxide Nanoparticle Composition and Structure by X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Chemistry of Materials* 18.25 (2006), s. 6054–6058. DOI: 10.1021/cm061596d. URL: <https://doi.org/10.1021/cm061596d>.
- [17] Newberg, J. T., Starr, D. E., Yamamoto, S., Kaya, S., Kendelewicz, T., Mysak, E. R., Porsgaard, S., Salmeron, M. B., Jr., G. E. B., Nilsson, A. ja Bluhm, H. Formation of hydroxyl and water layers on MgO films studied with ambient pressure XPS. *Sciencedirect* (2010).

LIITE A: MATLAB-FUNKTIO

```

function [Iteraatio] = beer_lambert_iteration(NCuO,NSi,data_point,t0,n)
% Tämän funktion tehtävänä on iteraatiivisesti laskea muodostuvan näytteen
% paksuus. Se palauttaa arvon yksikössä Å
% inputit:
% NCuO = kuparin hiukkastiheys (kpl/nm^3)
% NSi = piin hiukkastiheys (kpl/nm^3)
% data_point = vektori, jossa massaprosentit datapisteelle (C,FR,FL,BR,BL)
% n = haluttu tarkkuus
% t0 = alkuarvaus

% Kirjataan alkuarvot ylös saadusta datasta

IMFP_Si_Cu = 2.41; % piielektronin keskimääräinen vapaa matka kuparinäytteessä (nm)
IMFP_Cu_Cu = 1.22; % kuparielektronin keskimääräinen vapaa matka kuparissa (nm)
IMFP_Si_Si = 3.09; % piielektronin vapaa matka piinäytteessä (nm)
suht_Cu = data_point(1);
suht_Si = data_point(2);
deltat = 100; % säädetään deltat alkuun sata, lasketaan se while-loopissa jatkossa
Iteraatio = t0;
while deltat > n
    CuO_paksuus = IMFP_Si_Cu*log((suht_Cu/suht_Si*NCuO/NSi*IMFP_Si_Si/IMFP_Cu_Cu) + exp(Iteraatio*(1/IMFP_Si_Cu-1/IMFP_Si_Si)));
    deltat = abs(CuO_paksuus-Iteraatio);
    Iteraatio = CuO_paksuus;
end
Iteraatio = Iteraatio*10; % kerrotaan kymmenellä, jolloin nm -> Å
end

```

Kuva A.1