



CHALMERS

Molecular Solar Thermal Energy System

Utveckling av katalysatorsystem för frisättning av kemiskt lagrad solenergi

Kandidatarbete inom kemiteknik och kemiteknik med fysik

Niklas ERIKSSON
Maria HALLBÄCK
Ida HOLM
Simon NILSSON
Simon PALM
Astrid PIHL

Institutionen för Kemi och Kemiteknik
Avdelningen för Tillämpad Kemi
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2015
Kandidatarbete KBTX01-15-05

Molecular Solar Thermal Energy System - Utveckling av katalysatorsystem för frisättning av kemiskt lagrad solenergi

Niklas Eriksson, Maria Hallbäck, Ida Holm, Simon Nilsson, Simon Palm och Astrid Pihl

© Niklas Eriksson, Maria Hallbäck, Ida Holm, Simon Nilsson, Simon Palm och Astrid Pihl

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Institutionen för Kemi och Kemiteknik, Avdelningen för tillämpad kemi

SE-412 96 Göteborg

Sverige

Telefon +46(0)31-772 10 00

Molecular Solar Thermal Energy System

Utveckling av katalysatorsystem för frisättning av kemiskt lagrad solenergi

Projektkod: KBTX01-15-05

Författare:

Niklas ERIKSSON
nikleri@student.chalmers.se

Maria HALLBÄCK
thaotma@student.chalmers.se

Ida HOLM
idaho@student.chalmers.se

Simon NILSSON
simnils@student.chalmers.se

Simon PALM
pasimon@student.chalmers.se

Astrid PIHL
pihla@student.chalmers.se

Examinator:

Britt-Marie STEENARI

Handledare:

Karl BÖRJESSON
Kasper MOTH-POULSEN
Anna ROFFEY

Molecular Solar Thermal Energy System

Development of catalyst system for release of chemically stored solar energy

Niklas Eriksson, Maria Hallbäck, Ida Holm, Simon Nilsson, Simon Palm and Astrid Pihl

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Division of Applied Chemistry
Chalmers University of Technology

Abstract

Solar energy is given an increasingly important role in the endeavour towards a sustainable society without non-renewable energy resources. Molecular solar thermal (MOST) energy system uses sunlight to photoconvert a molecule to a high energy photoisomer. This enables the solar energy to be stored in chemical bonds and by using a catalyst the energy can later be released in the form of heat.

One molecular system that is proposed for use in the MOST-system is the molecule norbornadiene (NBD) and the photoisomer quadricyclane (QC). This project aims to synthesize and test different catalyst for the reaction where the photoisomer returns to its ground state in this molecular system. Two of the evaluated catalysts have previously been tested in the system, these catalysts are cobalt tetraphenylporphyrin (Co-TPP) and cobalt phthalocyanine (Co-PC). In addition to this, new nanoscale catalysts of different phases of cobalt oxide and cobalt sulfide have been successfully synthesized and tested for catalytic activity.

The results show that the homogenous catalytic reaction provided by Co-TPP does not appear to be of first order, this because the catalyst is deactivated after some time. Co-PC works as a heterogeneous catalyst for the MOST-system and the reaction is of pseudo first order with respect to quadricyclane. All of the new nanocatalysts have been characterized using SEM, TEM and XRD. The nanocatalysts all show catalytic activity.

The report is written in Swedish.

Molecular Solar Thermal Energy System

Utveckling av katalysatorsystem för frisättning av kemiskt lagrad solenergi

Niklas Eriksson, Maria Hallbäck, Ida Holm, Simon Nilsson, Simon Palm och Astrid Pihl
Institutionen för Kemi och Kemiteknik, Avdelningen för tillämpad kemi,
Chalmers tekniska högskola

Sammanfattning

Solenergi får en allt större roll i dagens utvecklingen mot ett hållbart samhälle utan icke-förnyelsebara energikällor. Molecular solar thermal (MOST) energisystem syftar till att med solljus fotoisomerisera en molekyl till en fotoisomer med högre energi. Detta görs för att kunna lagra solenergin, vilken man vid ett senare tillfälle kan frisätta i form av värme med hjälp av en katalysator.

Ett molekylsystem som är aktuellt för MOST-systemet är norbornadien (NBD) och quadricyklan (QC). Detta projekt har haft som syfte att framställa och testa katalysatorer för detta system. De katalysatorer som utvärderades var de i systemet redan testade kobolt-tetrafenylporfyrin (Co-TPP) och kobolt-ftalocyanin (Co-PC). Utöver det syntetiserades nanopartiklar av kobolttoxider och koboltsulfider, varefter deras katalytiska effekt testades.

Resultaten visar att homogen katalys med Co-TPP inte ger en reaktion av första ordningen, då katalysatorn verkar deaktiveras. Heterogen katalys med Co-PC fungerar för den aktuella reaktionen och reaktionen är av pseudo första ordningen, med avseende på quadricyklan. Flertalet nanopartiklar i olika kristallina faser av koboltoxid och koboltsulfid har framgångsrikt syntetiserats och karakteriserats med SEM, TEM och XRD. Alla de testade nanopartiklar har visat katalytisk effekt.

Förord

Vi vill först och främst tacka våra handledare: Karl Börjesson, Kasper Moth-Poulsen och Anna Roffey, för deras engagemang och stöd samt att de möjliggjort detta arbete. Vi vill även tacka Anders Mårtensson som lagt ner mycket tid och energi på att hjälpa oss med SEM- och TEM-analys. Vi vill dessutom tacka hela forskningsgruppen, Molekylära material, för deras hjälpsamhet och för att de välkomnat oss som en del av arbetslaget.

Förkortningar och begrepp

| | | |
|------------------------------|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Co-PC | - | Kobolt(II)ftalocyanin |
| Co-TPP | - | Kobolt(II)tetrafenylporfyrin |
| ¹H NMR | - | Proton-kärnmagnetisk resonans |
| Isosbestisk punkt | - | Den våglängd i ett absorbansspektra där den totala absorbansen är konstant under en reaktion eller fysisk förändring av provet |
| MOST | - | Molecular solar thermal |
| NBD | - | Norbornadien |
| QC | - | Quadricyklan |
| SEM | - | Svepelektronmikroskopi |
| TEM | - | Transmissionselektronmikroskopi |
| UV/Vis | - | Ljus i det synliga och ultravioletta området |
| XRD | - | Röntgendiffraktion |
| A | - | Absorbansen |
| c | - | Koncentration [$mol\ l^{-1}$] |
| ϵ | - | Molära absorptiviteten [$l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$] |
| l | - | Längd [cm] |
| r | - | Reaktionshastigheten [$mol\ m^{-3}\ s^{-1}$] |
| k | - | Hastighetskonstanten [$m^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$] |
| k' | - | Fiktiva hastighetskonstanten [s^{-1}] |
| [kat] | - | Koncentrationen katalysator i lösningen respektive katalysatorbädden [$mol\ m^{-3}$] |
| [QC] | - | Koncentrationen quadricyklan [$mol\ m^{-3}$] |
| [QC]₀ | - | Initialkoncentrationen quadricyklan [$mol\ m^{-3}$] |
| t | - | Reaktionstiden [s] |

Innehåll

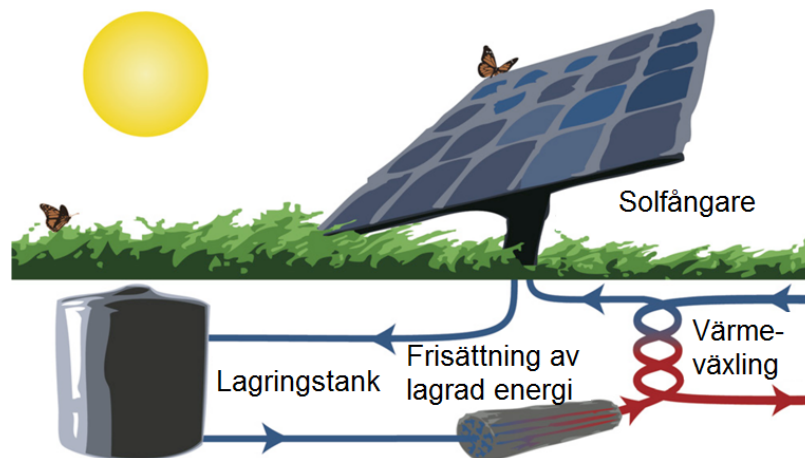
| | | |
|----------|-------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1 | Inledning | 1 |
| 2 | Bakgrund | 2 |
| 3 | Syfte | 4 |
| 4 | Teori | 4 |
| 4.1 | Allmänt om katalysatorer | 4 |
| 4.1.1 | Porfyriner som katalysatorer | 4 |
| 4.1.2 | Koboltföreningar som katalysatorer | 5 |
| 4.1.3 | Nanopartiklar som katalysatorer | 5 |
| 4.2 | Karakterisering av nanopartiklar | 6 |
| 4.2.1 | Transmissionselektronmikroskopi | 6 |
| 4.2.2 | Svepelektronmikroskopi | 6 |
| 4.2.3 | Pulverröntgendiffraktion | 6 |
| 4.3 | Analys av katalysatorers effekt | 7 |
| 4.3.1 | Proton-kärnmagnetisk resonans | 7 |
| 4.3.2 | UV/Vis-spektroskopi | 7 |
| 5 | Metod | 7 |
| 5.1 | Test av katalytisk effekt hos Co-TPP och Co-PC | 8 |
| 5.2 | Syntes av koboltoxider | 9 |
| 5.3 | Syntes av koboltsulfider | 10 |
| 5.4 | Karakterisering av nanopartiklar | 12 |
| 5.5 | Katalytiskt test av nanopartiklar | 12 |
| 6 | Resultat | 12 |
| 6.1 | Utvärdering av katalytisk effekt hos Co-TPP | 12 |
| 6.2 | Utvärdering av katalytisk effekt hos Co-PC | 14 |
| 6.3 | Karakterisering av koboltoxider | 15 |
| 6.4 | Karakterisering av koboltsulfider | 19 |
| 6.5 | Utvärdering av katalytisk effekt hos nanopartiklarna | 23 |
| 7 | Diskussion | 26 |
| 8 | Slutsats | 27 |
| 9 | Referenser | 28 |
| | Bilaga A ^1H NMR spektrum för kobaltoxider | I |
| | Bilaga B ^1H NMR spektrum för koboltsulfider | IX |
| | Bilaga C Absorbansspektra UV/Vis | XV |
| | Bilaga D Elementanalys | XIX |

1 Inledning

Världens energibehov ökar drastiskt[1] vilket beror på två faktorer, en växande befolkning och en ökande energianvändning per person[2]. Dagens energiförsörjning baseras till stor del på icke-förnyelsebara bränslen så som olja och kol, vilket inte är långsiktigt hållbart[1]. För att klara en växande efterfrågan och även täcka framtida behov behövs ny teknik och nya innovationer. Utmaningen växer ytterligare om hänsyn tas till energikällornas klimatpåverkan. Det finns inte någon enkel lösning på problemet utan flera olika energikällor och nya tekniker kommer behöva användas[3].

Solen är en energikälla med stor potential. De aspekter som talar för den här källan är dess konstanta och outtömliga energiflöde. En annan fördel är energinutvinningens renhet, då ett välfungerande solenergisystem har minimal miljö- och klimatpåverkan[4]. Ett problem med solenergi är att energiintensiteten varierar både dygnsvis och säsongsvist. Då samhällets energibehov varierar oberoende av tillgången på solljus är effektiv lagring av den insamlade energin ett måste. På så sätt kan mängden energi som distribueras anpassas utifrån samhällets ojämna energibehov[5].

En metod för att lagra solenergi är att skapa kemiska bindningar genom fotoisomerisation. Det görs genom att solljus omvandlar en molekyl till en fotoisomer med högre energi. Den i bindningarna lagrade energin kan sedan frigöras i form av värme vid reaktionen då fotoisomeren återgår till den ursprungliga molekyl. Detta system kallas för molecular solar thermal energy (MOST) (se figur 1 för en översiktsbild)[6]. Den lagrade energin kan frigöras på två sätt, antingen genom att tillföra energi i form av värme eller användning av en katalysator som sänker aktiveringsenergin för reaktionen då den exciterade molekyl återgår till sitt grundtillstånd[7].



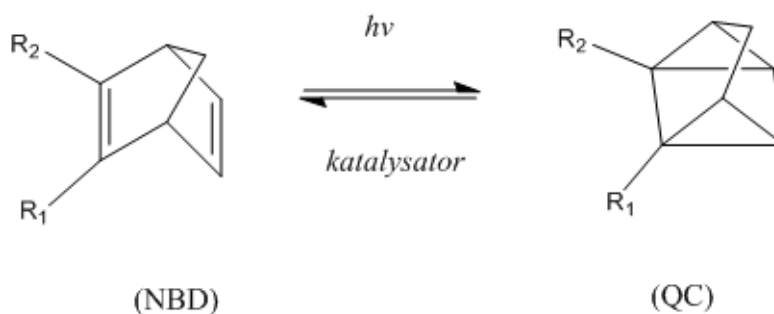
Figur 1: Översiktsbild av MOST-systemet med solfångare, lagringstank, frisättning av lagrad energi samt värmeväxling.

2 Bakgrund

Att solenergi kan lagras i kemiska bindningar har diskuterats sedan 70-talet[8] och det bedrevs fram till början av 90-talet relativt mycket forskning inom området[9]. En forskargrupp vid University of Georgia studerade bland annat möjliga katalysatorer i ett molekylsystem med reaktionen norbornadien (NBD) till quadricyklan (QC)[10]. Syftet med forskningen var att utvärdera om möjligheten att lagra solenergi i molekylära bindningar var kommersiellt gångbar[11]. En sammanfattande artikel från -91 summerar forskningen angående reaktionen NBD till QC med avseende på optimering av absorbansspektrum hos molekylerna, metoder för ökat kvantutbyte och möjligheten att katalysera reaktionen QC till NBD[9]. Det fastslogs att den molekylära lagringsmetoden var genomförbar, men att utbytet var litet och kostnaden för stor för en vidare kommersiell utveckling[9].

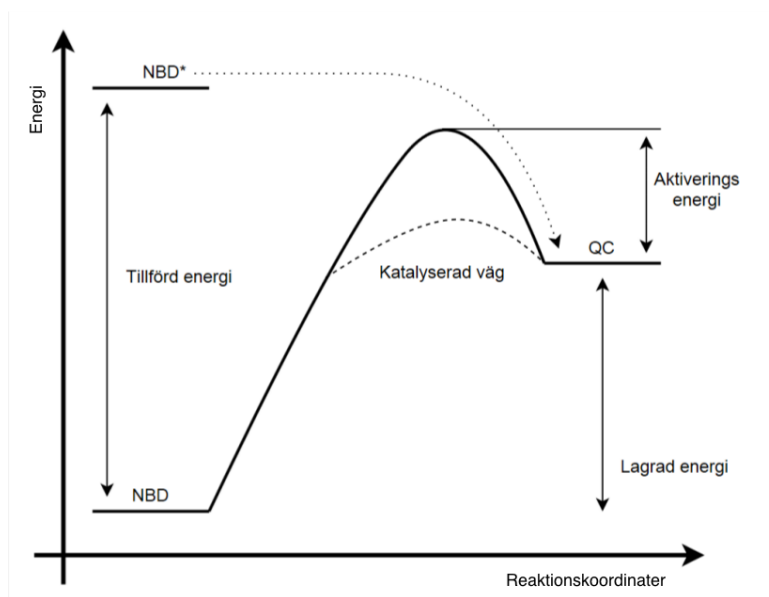
Runt 2011 började forskare återigen titta på möjligheterna att lagra solenergi i kemiska bindningar[12]. Detta eftersom incitamenten till att utveckla alternativ till den fossila energiframställningen ökat i och med klimatförändringar. De utvecklingar som skett inom bland annat nanoteknologi innebär också att något som kanske inte var ekonomiskt eller tekniskt genomförbart på 70-talet idag faktiskt kan vara det.

Det mest lovande systemet för kemisk energilagring av solljus idag är MOST-systemet, figur 1. Systemet kan nyttja reaktionen NBD till QC som nämns ovan (se figur 2). Det är också molekylsystemet NBD-QC som det här projektet syftar till att utveckla. Fördelar med detta molekylsystem är den låga molekylvikten som gör att mycket energi kan lagras per viktenhet samt att molekylerna i lösning har låg viskositet, vilket är fördelaktigt i ett cykliskt systemet[4]. Nackdelar är dess låga fotoisomeriseringskvantutbyte och att NBD enbart absorberar ljus i en liten del av solens spektrum, vilket gör att en stor del av energin går till spillo. Detta kan delvis lösas genom att lämpliga substituenten R_1 och R_2 (se figur 2) kan väljas så att kvantutbytet blir betydligt bättre samtidigt som absorptionsmaximum kan förskjutas för att bättre matcha solspektrumet[6].

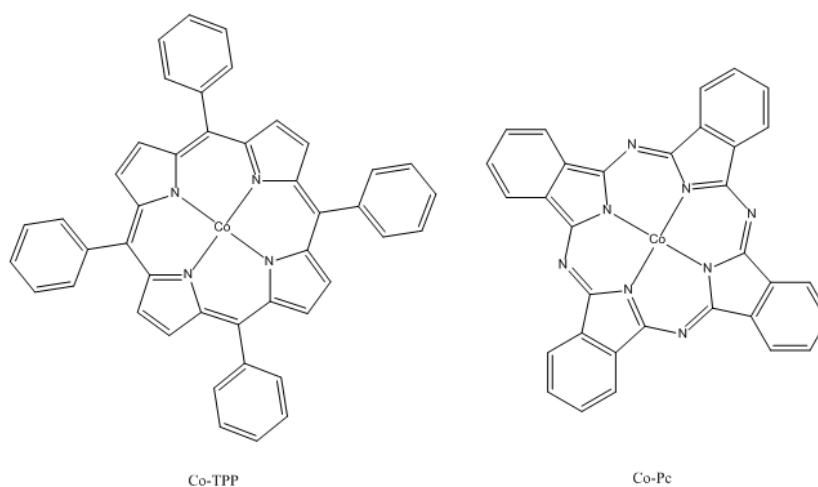


Figur 2: Strukturerna för molekylerna norbornadien (NBD) och quadricyklan (QC). Grupperna R_1 och R_2 är substituenten för att förbättra molekylens egenskaper i MOST-systemet.

För att fotoisomeren ska vara stabil nog att lagra energin långvarigt behövs en tillräckligt hög aktiveringsenergi för reaktionen från QC till NBD (se figur 3). Energi-barriären behöver sedan övervinnas för att frigöra energi. Det kan göras genom att nyttja värme eller en katalysator som sänker aktiveringsenergin[7]. Flertalet homogena katalysatorer har undersökts för QC-NBD-reaktionen och framförallt har metallkomplex med plana ligander visat katalytisk aktivitet. Särskilt lovande egenskaper har kobolt(II)porfyrinkomplex uppvisat (se figur 4)[13].



Figur 3: Energidiagram över molekylerna norbornadien (NBD) och quadricyclan (QC) samt deras reaktionsvägar.



Figur 4: Strukturerna för kobolt(II)tetrafenylporfyrin (Co-TPP) och kobolt(II)ftalocyanin (Co-Pc).

En förutsättning för att katalysatorn ska fungera i ett cykliskt system är att den kan separeras från det fotoaktiva mediet och återanvändas. Detta gör det svårt att praktiskt tillämpa homogena katalysatorer i sådana system. Metallkomplexen kan därför immobiliseras genom adsorption till olika bärare eller via ligandbindningar till polymerer. Det kan dock medföra en minskad katalytisk aktivitet[10]. Ett annat lovande alternativ för en heterogen katalysator är metalloxider, men det finns ännu inte tillräcklig dokumentation om deras funktion i cykliska processer[9]. En potentiellt effektiv form av metalloxider är nanopartiklar. Nanopartiklar kan avskiljas eller fixeras och har vedertaget bra egenskaper som katalysatorer på grund av deras förhållandevis stora ytareal.

3 Syfte

Detta kandidatarbete har som syfte att framställa och karakterisera två nya typer av katalysatorer för reaktionen quadricyklan till norbornadien. Syftet är också att utvärdera den katalytiska aktiviteten hos de framställda katalysatorerna samt hos två existerande katalysatorer för denna reaktion.

4 Teori

Detta avsnitt ger en kort teoretisk bakgrund samt redogör för de analys- och karakteriseringsmetoder som tillämpats i projektet.

4.1 Allmänt om katalysatorer

En katalysator definieras som ett ämne som kan minska en reaktions aktiveringsenergi utan att själv förbrukas i reaktionen. Det faktum att katalysatorn inte själv förbrukas medför att den erforderliga mängden katalysator som krävs är liten. Katalysatorn förändrar reaktionens kinetik genom att möjliggöra en alternativ reaktionsväg, det vill säga en annan reaktionsmekanism. Den nya reaktionsvägen har en lägre aktiveringsenergi, vilket medför att fler reagerande molekyler än tidigare har tillräckligt hög energi för att övergå till önskad produkt[14].

Katalysatorer finns i gasform, flytande form samt som fasta ämnen och kan delas in i två grupper; homogena katalysatorer och heterogena katalysatorer. En homogen katalysator befinner sig i samma fas som reaktanterna som ska ingå i reaktionen. Som exempel kan en vätskeformig lösning katalyseras av en homogen katalysator som upplöses i reaktantlösningen. En heterogen katalysators fas skiljer sig från reaktantens. Här är det vanligt med en fast katalysator i form av ett poröst material med stor ytareal som kan katalysera reaktanter i gas- och vätskefas[14].

4.1.1 Porfyriner som katalysatorer

Gemensamt för alla porfyriner är att de består av en tetrapyrrol, det vill säga fyra pyrroler sammanbundna till en ringstruktur. En pyrrol består av fyra kolatomer och en kväveatom bundna i en aromatisk ringstruktur. Olika porfyriner skiljer sig genom hur

pyrrolerna är sammanbundna samt vilka sidokedjor som ingår i molekylen. Porfyriner förekommer naturligt i bland annat levande organismer, till exempel i proteiner som hemoglobin och myoglobin. En ftalocyanin är en kvävesubstituerad porfyrin och har därmed liknande egenskaper. Exempel på en porfyrin och en ftalocyanin kan ses i figur 4. Porfyriner och ftalocyaniner bildar ofta metallkomplex genom att binda in en metalljon centralt i molekylen. De fungerar som plana ligander som exponerar metalljonen och kan då fungera som katalysatorer. Metallkomplex med kobolt som metall har visat goda katalytiska egenskaper i många reaktioner[15],[9].

4.1.2 Koboltföreningar som katalysatorer

Kobolt är en övergångsmetall som förekommer naturligt i flertalet mineraler såsom sulfid- och arsenidmineral. Koboltjonerna är vanligen två- eller trevärda och hittas ofta tillsammans med järn, nickel och koppar[16]. Kobolt besitter flera egenskaper som gör att dess föreningar passar till en mängd olika användningsområden. Förmåga att lätt byta oxidationstal och bilda komplex samt dess magnetiska egenskaper gör den lämplig för tillverkning av halvledare och batterier, framställning av aldehyder och alkoholer samt som katalysator för flertalet reaktioner[17].

Koboltoxider hittas i flera faser där Co_3O_4 , CoO utgör de stabilaste (andra kända faser är CoO_2 , Co_2O_3 och $\text{CoO}(\text{OH})$)[18]. Koboltoxider har applikationer bland annat som gassensorer och som anoder i litiumjonbatterier men har även använts för att katalysera flertalet reaktioner till exempel oxidation av kolmonoxid och vätgasbehandling för avsvavling av petroleum[19],[17].

Koboltsulfider har många fördelar och förutom deras höga strukturella variation och tekniskt relevanta elektriska och magnetiska egenskaper så är råmaterialet billigt och finns i ansevärliga mängder. Koboltsulfids binära fasdiagram är mycket komplicerat och innehåller CoS , CoS_2 , Co_3S_4 , Co_9S_8 för att nämna några faser[20]. Koboltsulfider är en väletablerad katalysator i flertalet industriella processer och kan precis som koboltoxider användas för att avlägsna svavel från naturgas och petroleumprodukter. Den katalyserar även reaktionen där vätgas produceras genom vattenklyvning med elektrolys[21]. Då koboltoxider och koboltsulfider fungerar bra som katalysatorer för flertalet andra reaktioner finns det goda förhoppningar om att de även kan ha katalytisk effekt för reaktionen QC till NBD.

4.1.3 Nanopartiklar som katalysatorer

Det intressanta med nanoteknologi är inte enbart partiklarnas ringa storlek utan även de speciella egenskaper som nanopartiklar får. Då storleken på partiklar minskar ner till nanoskala ökar andelen atomer som befinner sig på partikelns yta drastiskt. Detta är intressant då atomerna på ytan har omänskade bindningar, även kallade dinglande bindningar. Dessa bindningar har ofta en partiell elektrisk laddning som ökar ytenergin och även hela materialets energi. Olika kristallina faser kommer ha ett varierande antal, samt olika sorters dinglande bindningar, vilket kommer påverka hur stor ytenergin är. Det gör i sin tur att olika former på nanopartiklarna bildas. Beroende på geometri och

ytenergi kommer partiklarna att ha olika kemiska egenskaper och funktioner. Naturen strävar efter att reducera all fri energi, vilket betyder att de dinglande bindningarna kommer att reagera och på så sätt minska ytenergin. Högre ytenergin betyder att ytan blir mer reaktiv, detta fenomen gör att nanopartiklar, med sin stora ytarea i förhållande till volym, är lovande katalysatorer[22].

4.2 Karakterisering av nanopartiklar

Karakterisering av nanopartiklar syftar till att bestämma partiklarnas storlek och geometri, samt deras atomära sammansättning. Tre metoder som kan användas för karakterisering är TEM (transmissionselektronmikroskopi), SEM (svepelektronmikroskopi) samt XRD (röntgendiffraction).

4.2.1 Transmissionselektronmikroskopi

Som antyds av namnet använder sig ett transmissionselektronmikroskop av elektroner, för att kunna skapa en bild med hög upplösning. Ett bra elektronmikroskop har en upplösning under 1 Å. Bildskapandet sker genom att elektroner med hög energi fokuseras med hjälp av olika linser och strålas genom det prov som skall undersökas. För att undvika att elektronerna diffrakteras mot något annat än provet måste analysen utföras i vakuum. Elektronerna skall kunna penetrera provet och det krävs därför att provet är mycket tunt (ca 100 nm). För att kunna få en bra bild på nanopartiklar krävs därför att partiklarna är väl utspridda[23].

4.2.2 Svepelektronmikroskopi

En annan typ av elektronmikroskopi är svepelektronmikroskopi (SEM). Då TEM kunde nå en upplösning på 1 Å kan man med hjälp av SEM endast nå en upplösning på 5 nm. Men även om SEM har en lägre upplösning än TEM används ofta SEM eftersom att denna teknik ger ett stort djup i bilderna. SEM ställer inte heller några krav på att provet som analyseras skall vara tunt. På samma sätt som för TEM krävs dock att provet måste befinna sig i vakuum[23].

4.2.3 Pulverröntgendiffraction

Röntgendiffraction (XRD) är en teknik som används för att identifiera ett ämnes kristallstruktur. Det sker genom att diffractionen av röntgenstrålning som strålas på provet fångas upp och analyseras. Med hjälp av XRD-analys kan alltså provets sammansättning fastställas. Detektorn mäter intensiteten av reflekterad röntgenstrålning från olika vinklar, så kallade 2θ -vinklar. Denna vinkel utgör vinkeln mellan detektorn och strålkällan och det är denna som utgör det resulterande diagrammets x-axel[24].

Vid undersökning av provet används ett finkornigt pulver som sprids ut över en liten platta av ett material som inte reflekterar röntgenstrålning. Provet måste vara finkornigt och jämnt utspritt med avseende på orienteringen eftersom alla olika diffractionsvinklar skall tas till vara på. Om provet består av större bitar kommer effekten av varje bit att bli stor och analysen blir ofullständig. Generellt sett gäller dock att ju större och mer kristallina partiklarna är i provet desto tydligare toppar fås i diagrammet[24].

4.3 Analys av katalysatorers effekt

För att bestämma en katalysators effekt analyseras först provet utan att katalysator tillförts. Därefter låter man katalysatorn reagera med provet och det analyseras återigen. Kan en skillnad i provets molekylsammansättning påvisas har katalysatorn haft effekt. Två analysmetoder som kan användas är ^1H NMR och UV/Vis-spektroskopi.

4.3.1 Proton-kärnmagnetisk resonans

Proton-kärnmagnetisk resonans (^1H NMR) används för att bestämma ett ämnes kemiska struktur. Som namnet antyder undersöks energiskillnaden mellan det exciterade tillståndet och grundtillståndet hos atomkärnan i ^1H . Ett mycket starkt magnetfält används för att ge ^1H -kärnornas upp- respektive nedspinn olika energi. Kärnorna exciteras därefter med radiovågor. När kärnorna sedan återgår till sitt grundtillstånd sänder kärnorna ut strålning i form av radiovågor. Beroende på kärnornas omgivning kommer det krävas olika stor mängd energi för excitationen, på så vis kan olika bindningar detekteras[25].

För att undvika att lösningsmedlet skall ge utslag i mätningarna används deuterade lösningsmedel (lösningsmedel där ^1H -atomerna ersatts med ^2H -atomer). Vanliga lösningsmedel är deuterat kloroform, vatten, metanol, bensen eller toluen. Vilket lösningsmedel som är lämpligast beror på lösligheten hos det ämne som skall undersökas[25].

4.3.2 UV/Vis-spektroskopi

UV/Vis-spektroskopi bestämmer absorbansen, alltså mängden ljus ett prov absorberar, i det ultravioletta och visuellt synliga våglängdsintervallet (200-800 nm). Metoden används framförallt för att kvantifiera mängden av ett känt ämne i en lösning. Detta är möjligt då mängden absorberat ljus kan relateras till koncentrationen av ämnet i lösningen genom Lambert Beers lag, se ekvation 1[14].

$$A = l \cdot c \cdot \epsilon \quad (1)$$

Där A är absorptiviteten, l är längden [cm] som ljuset färdas genom lösningen (kyvettlängden), c är koncentrationen [mol l^{-1}] och ϵ är den molära absorptiviteten [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] som är specifik för varje ämne vid olika våglängder[14].

5 Metod

För att få en djupare förståelse för MOST-systemet och katalysatorer genomfördes en litteraturstudie. Metoderna för syntes av de nya katalysatorerna i detta projekt är helt eller delvis hämtade från de vetenskapliga artiklar som studerats. Exakt var metoderna kan återfinnas presenteras vidare nedan.

De befintliga katalysatorerna utvärderas som homogena samt heterogena med UV/Vis-analys och de nya syntetiserade katalysatorerna utvärderas enbart som heterogena med ^1H NMR-analys. Samtliga kemikalier är inköpta från Sigma Aldrich, utan vidare upprensning.

5.1 Test av katalytisk effekt hos Co-TPP och Co-PC

För att kunna analysera mängden QC (här difenyl-quadricyklan) som reagerat till NBD (här difenyl-norbornadien) vid test av de olika katalysatorerna användes UV/Vis-spektroskopi. En spädningsserie av NBD framställdes och analyserades sedan i UV/Vis-spektrofotometern. Lambert Beers lag (ekvation 1) användes för att relatera absorban- sen hos NBD till de olika lösningarnas koncentration. En linjärregression gjordes för att ta fram NBDs molära absorptivitet för den våglängd vid vilken absorban- sen var högst. Därefter placerades NBD-lösning under en UV-lampa för att fotoisomerisera NBD till QC. Spektra togs sedan av den fotoisomeriserade lösningen. Lösningsmedlet som användes för samtliga analyser var toluen.

För den homogena katalysen, alltså då katalysatorn är löst i QC-lösningen, överfördes en liten mängd Co-TPP löst i toluen till en kyvett med QC-lösning, varefter provet skakades om och tidtagning startades. Spektra togs av provet vid olika tider och mängden NBD som bildats vid de olika tiderna kunde beräknas utifrån NBD:s beräknade molära absorptivitet.

För den heterogena katalysen, då katalysatorn och ämnet som ska katalyseras är i olika faser, tillverkades först katalysatorpulvret. Detta gjordes genom att en liten mängd Co-PC löstes upp i tetrahydrofuran, varefter aktivt kol tillsattes och lösningen rullindunstades. Toluen tillsattes därefter, pulvret tilläts sedimentera, varefter det mesta av vätskefasen hölls av och en ny rullindunstning gjordes. Därefter placerades katalysatormaterialet i ett smalt Teflonrör med bomull på båda sidor om materialet. Bomull användes för att katalysatorpartiklarna skulle stanna i röret. QC-lösning pumpades sedan genom röret med en sprutpump och spektra togs på den genompumpade lösningen, varefter katalysatorns effekt kunde beräknas på samma sätt som för den homogena katalysen.

Reaktionerna kunde antas följa ekvation 2. Då koncentrationen av katalysatorn borde vara konstant kunde reaktionen antas vara av första ordningen med avseende på koncentrationen QC. Utifrån dessa antaganden kunde reaktionshastigheten för reaktionerna beräknas.

$$r = \frac{d[QC]}{dt} = -k \cdot [kat] \cdot [QC] \quad (2)$$

Där r är reaktionshastigheten [$mol\ m^{-3}\ s^{-1}$], $[QC]$ är koncentrationen QC [$mol\ m^{-3}$], t är tiden [s], k är hastighetskonstanten [$m^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$] och $[kat]$ är koncentrationen katalysator i lösningen respektive katalysatorbädden [$mol\ m^{-3}$].

Ekvation 2 kan efter integrering över tid och omskrivning anges som ekvation 3

$$\ln[QC] = \ln[QC]_0 - k' \cdot t \quad (3)$$

Där $[QC]$ är koncentrationen [$mol\ m^{-3}$], $[QC]_0$ är initialkoncentrationen [$mol\ m^{-3}$], k' är den fiktiva hastighetskonstanten [$mol\ m^{-3}$] och t är reaktionstiden [s].

För att bestämma hur många reaktioner Co-PC kan katalysera innan den utarmas (förlorar sin katalytiska effekt) pumpades en större mängd QC-lösning kontinuerligt genom

ett katalysatorrör. Test gjordes på den genomsläpade lösningen i tidsintervaller, var- efter antalet reaktioner varje Co-PC-molekyl kan katalysera innan den utarmas kunde beräknas. Detta gjordes genom att antalet reaktioner som skett över volymsintervallet (integralen under kurvan) beräknades och minskningen i katalytisk effekt över intervallet beräknades. Kvoten gav antalet reaktioner varje katalysatormolekyl kan katalysera innan den utarmas.

5.2 Syntes av koboltoxider

Koboltoxider kan framställas via en mängd olika syntesvägar. Metoden som används påverkar storlek och kristallinitet samt avgör vilken av kobolt(II)- (CoO) eller kobolt(II,III)oxid (Co_3O_4) som bildas. Sju metoder har använts under detta projekt. Nedan beskrivs de utifrån typ av metod samt hur ett standardförsök genomfördes. Fem av försöken har genomförts med dekomposition. Dekomposition som metod innebär att partiklarna utsätts för en hög temperatur vilket gör att de bryts ned. I de metoder som här har använts leder detta till att partiklarna avger vatten eller koldioxid för att bilda slutprodukten. En sammanfattning av försöken återfinns i tabell 1.

De metoder som nyttjat dekomposition som slutsteg i syntesen är A1, C1, C2, $\alpha 1$ samt $\gamma 1$. Metod A1 och $\alpha 1$ är baserade på metod av Igor Luisetto et al.[26]. I ett typiskt utförande löstes koboltacetat (0,003 mol) i etanol (10 ml) under omrörning (30 minuter, 50 °C). Oxalsyra (0,003 mol) tillsattes och lösningen sattes på omrörning (2 timmar, 50 °C) med återcirkulation. Återcirkulationen bröts och lösningen torkades under natten. Resultatet blev ett rosa salt som mortlades. I försök A1 värmdes saltet i 2 timmar vid 450 °C och i försök $\alpha 1$ värmdes saltet först i 2 timmar vid 450 °C och sedan ytterligare 2 timmar i 1000 °C.

Försök C1 och C2 baserades på artikel av Jing Yang et al.[27]. I försöken löstes kobolt(II)nitrat (0,002 mol) i vatten (40 ml) medan natriumhydroxid (0,0025 mol) löstes i vatten (25 ml). Kobolt(II)nitratlösningen upphettades sedan till 45 °C under omrörning och natriumhydroxidlösningen droppades i varpå en lila fällning bildades. Fällningen tvättades tre gånger med vatten samt centrifugerades och torkades (65 °C, 2 dygn). Det resulterande bruna pulvret upphettades i en ugn (400 °C, 4 timmar).

Försök $\gamma 1$ baserades på en syntesväg beskriven i artikel av J.B. Wu et al.[28]. I ett försök blandades vatten (17,2 ml) och natriumkarbonat (0,1 M) samt vatten (17,2 ml) och kobolt(II)nitrat (0,1 M). De två lösningarna blandades sedan under omrörning (5000 RPM, 30 minuter). Partiklarna som bildades tvättades med vatten genom centrifugering (3500 RPM, 10 minuter) i fyra omgångar och torkades därefter (80 °C, 8 timmar). Det resulterande lila pulvret överfördes i en argonatmosfär till en vakuumugn och upphettades sedan (400 °C, 2 timmar). Vakuumpumpen sattes på var tionde minut för att suga ut bildad koldioxid.

Tabell 1: Sammanställning av syntesförsök av koboltoxider genom dekomposition.

| Försök | Reagent 1 | Reagent 2 | Temperatur (°C) | Tid i ugn (h) |
|------------|------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| A1 | Koboltacetat | Oxalsyra | 450 | 2 |
| C1 | Kobolt(II)nitrat | Natriumhydroxid | 400 | 4 |
| C2 | Kobolt(II)nitrat | Natriumhydroxid | 400 | 4 |
| α 1 | Koboltacetat | Oxalsyra | 450 samt 1000 | 2x2 |
| γ 1 | Kobolt(II)nitrat | Natriumkarbonat | 400 (vakuum) | 2 |

De två resterande metoderna har utförts genom att en lösning hettats upp, metoden kallas solvothermal. En sammanfattning över försök med denna metod återfinns i tabell 2.

De två metoderna som utnyttjat en solvothermal-metod är D1 och β 1. Metod D1 baseras på en artikel av Tao He et al.[29]. I metoden löstes först kobolt(II)nitrat (1,6 mmol) i vatten (0,523 ml) under omrörning. Metanol (99,99%, 14,5 ml) adderades och en rosa lösning bildades. Det ytaktiva ämnet natriumdodecylbensensulfonat (SDBS) tillsattes (3,8 mmol) och en fällning bildades. Fällningen omrördes i rumstemperatur under 30 minuter. Lösningen överfördes till en Teflonbelagd autoklav och värmdes (180°C, 4 timmar). De bildade partiklarna tvättades med vatten genom ultraljudsexponering samt centrifugering. Partiklarna torkades i en vakuumugn (120 °C, 1 timme).

Metod β 1 baserades på artikel av Yin Ye et al.[19]. I metoden blandades koboltacetat (2,8 mmol) i etanol (99,7%, 35 ml). Blandningen omrördes i 30 minuter vid rumstemperatur. Lösningen överfördes till Teflonbelagd autoklav och placerades i en ugn (150 °C, 24 timmar). De resulterande partiklarna tvättades tre gånger i etanol genom centrifugering.

Tabell 2: Sammanfattning över de två försök som utförts med en solvothermal-metod.

| Försök | Reagent 1 | Reagent 2 | Ytaktivt ämne | Temperatur (°C) | Tid i ugn (h) |
|-----------|------------------|-----------|---------------|-----------------|---------------|
| D1 | kobolt(II)nitrat | metanol | SDBS | 180 | 4 |
| β 1 | koboltacetat | etanol | - | 150 | 24 |

5.3 Syntes av koboltsulfider

Det finns flera metoder för att framställa koboltsulfid i nanoskala. För att syntetisera olika faser av koboltsulfid har två alternativa metoder använts. Vilka faser som bildas påverkas också av reaktionsbetingelserna, varför parametrar som tid, temperatur och koncentration har varierats mellan de olika försöken för att möjliggöra att olika faser bildas.

Metoden solvothermal med autoklav är en vidareutveckling av den experimentella delen i en artikel av Kumar, N. et al.[20]. Metoden utgår från att reaktanterna koboltnitrat hexahydrat (1 mol) och svavel (2 mol) adderas till en Teflonbelagd autoklav tillsammans med lösningsmedlet dietylentrinamin (40 ml). Lösningen omröres under 1 timme och autoklaven förseglades därefter och placerades i ugnen. Sex olika försök har gjorts enligt denna metod med varierande tid och ugnstemperatur, se tabell 3.

Tabell 3: Sammanställning av försök med metod solvothermal med autoklav.

| Försök | Temperatur (°C) | Tid i ugn (h) |
|--------|-----------------|---------------|
| AC1 | 220 | 67 |
| AC2 | 200 | 67 |
| AC3 | 180 | 67 |
| AC4 | 220 | 24 |
| AC5 | 200 | 24 |
| AC6 | 180 | 24 |

Efter att autoklaven varit i ugnen avsedd tid lämnades den att svalna i rumstemperatur ca ett dygn. Lösningen, innehållande svart fällning, överfördes till fyra 50ml provrör varpå vatten adderades tills volymen uppgick till 25 ml i varje. Provrören centrifugerades (3500 RPM, 20 minuter). Proceduren upprepades två gånger med vatten och två gånger med etanol med skillnaden att centrifugeringen endast gjordes i 10 minuter vardera gång.

Solvothermal med ditiokarbamat är en metod som baseras på den experimentella delen i Anna Roffeys doktorsavhandling[21]. Metoden kräver att ett startmaterial, kobolt ditiokarbamat ($\text{Co}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$) syntetiseras. Startmaterialet framställdes genom att koboltnitrat hexahydrat (8,63 mmol) och natriumdietylditiokarbamat (17,26 mmol) löstes upp i 100 respektive 160 ml vatten. Natriumkarbamaten adderades droppvis till koboltlösningen under omrörning. Lösningen filtrerades och tvättades med 3x25 ml vatten i en büchnertratt och fick sedan torka under 1 timme. Fällningen överfördes till en rundkolv och vakuuntorkades under 2 timmar. Torkningsproceduren fortsatte med att fällningen löstes upp i 200 ml diklorometan varpå fem teskedar magnesiumsulfat tillsattes under omrörning. Lösningen omrördes i 30 minuter och filterades sedan i en glasfiltertratt. Filtratet överfördes till en rundkolv och därefter upprepades proceduren med magnesiumsulfat ytterligare två gånger. Slutligen rullindustades filtratet under vakuum (200 mbar, 25-30 °C) och den resulterande produkten, ett mörkgrönt pulver, uppsamlades.

För att syntetisera koboltsulfid upplöstes det framställda startmaterialet i 20 ml oleylamine i en trehalsad rundkolv. Rundkolven var kopplad till en kondensator och ansluten till en Schlenk-linje. Rundkolven tömdes på innehåll med hjälp av vakuumpump och fylldes därefter med kväve. Detta upprepades sex gånger. Lösningen upphettades under omrörning till 235 °C och reaktionen fick fortgå i kväveatmosfär. Lösningens färg ändrades från mörkgrön till svart. Efter att lösningen fått svalna till rumstemperatur upparbetades partiklarna genom tvättning tre gånger med metanol enligt samma metod som tidigare. Tre försök genomfördes med varierande koncentration ditiokarbamat och upphettningstid, se tabell 4. Försök ST2 gjordes enbart som en uppskalning av ST1 för att framställa en större mängd produkt. I försök ST3 tillsattes additivet tetraethyltioramdisulfid, ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$), för att bilda en annan fas av koboltsulfid.

Tabell 4: Sammanställning av försök med metod solvothermal med ditiokarbamat.

| Försök | Koncentration (mM) | Upphettningstid (h) |
|--------|--------------------|---------------------|
| ST1 | 5 | 2 |
| ST2 | 10 | 4 |
| ST3 | 5 | 2 |

5.4 Karakterisering av nanopartiklar

Tre olika analysmetoder har använts för karakterisera partiklarna. TEM och SEM användes för att få bilder av geometri och struktur. Vid upparbetning av proverna löstes en knivsudd av nanopartiklarna upp i etanol. Vid TEM-analys droppades en droppe av lösningen på en kopparplatta. Vid SEM-analys användes istället kiselplattor som först tvättats i aceton för att lösa upp den skyddande polymerfilmen. Därefter droppades en droppe av lösningen på plattan. XRD-mönster bestämdes med en Bruker D8 Discover diffraktometer som använder $\text{CuK}\alpha 1$ -strålning. Det framtagna diffraktionsmönstret jämfördes med en databasstandard.

5.5 Katalytiskt test av nanopartiklar

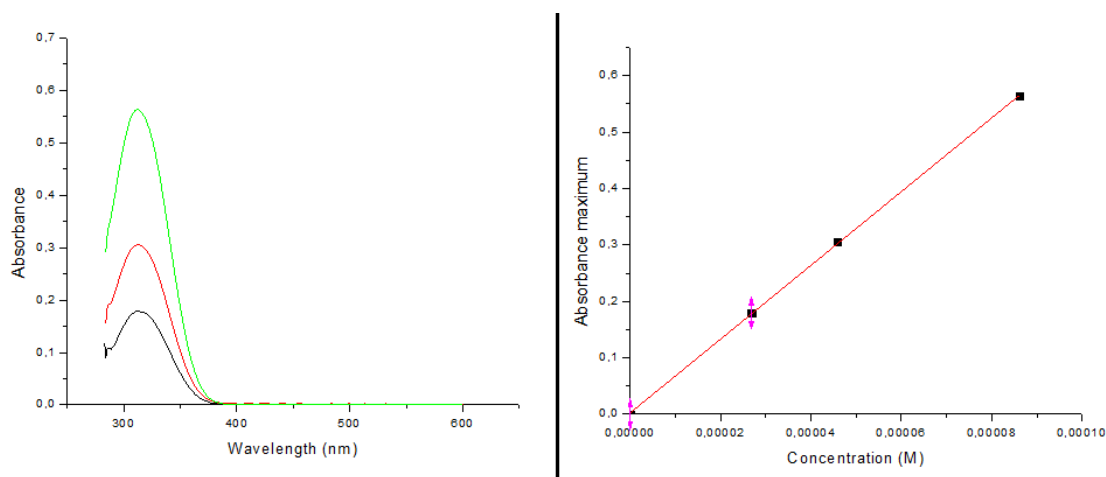
För att avgöra om de framställda nanopartiklarna av koboltoxid och koboltsulfid har katalytiskt effekt för reaktionen QC till NBD utfördes ett enkelt ja/nej-test med hjälp av ^1H NMR. 2 mg NBD löstes upp i 0,7 ml toluen- d_8 och adderades till ett NMR-rör. NMR-röret belystes med en UV-lampa i 30 minuter tills NBD fotoisomeriserats till QC. En analys med ^1H NMR utfördes. QC-lösningen överfördes till en rundkolv och 3 mg katalysatorpartiklar adderades. Blandningen tilläts reagera i 30 min under omrörning. I en pasteurpipett placerades glasull och ovanför packades 1,5 cm med celite genom vilken QC-lösningen filtrerades. En klar lösning utan nanopartiklar erhöles från pipetten. Lösningen överfördes sedan till ett NMR-rör och späddes med toluen- d_8 till erforderlig volym för ^1H NMR-analys. Provet analyserades på nytt med ^1H NMR.

6 Resultat

Resultaten av katalysatorsyntesen presenteras med bilder från karakteriseringsmetoderna SEM, TEM samt XRD. Den katalytiska effekten har för de syntetiserade katalysatorerna utvärderats med ^1H NMR och för de befintliga katalysatorerna med UV/Vis-spektroskopi.

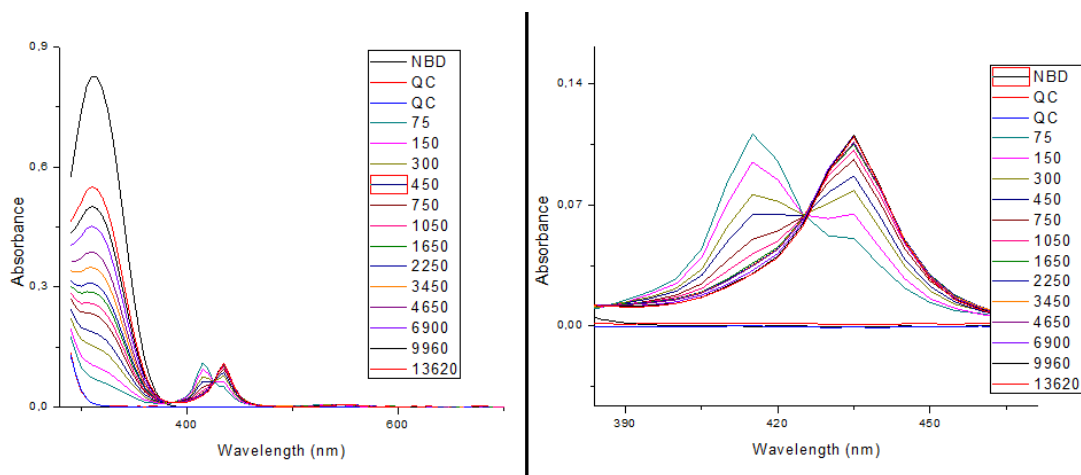
6.1 Utvärdering av katalytisk effekt hos Co-TPP

En spädningsserie av tre prover med olika koncentrationer NBD utfördes och analyserades. Resultat visas till vänster i figur 5. Absorbansmaximum från respektive prov avsattes mot koncentration och en linje anpassades med linjärregression (se figur 5). Den molära absorptiviteten av NBD vid absorbansmaximum beräknades som lutning-
en i figur 5 till $6500 \text{ liter mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.



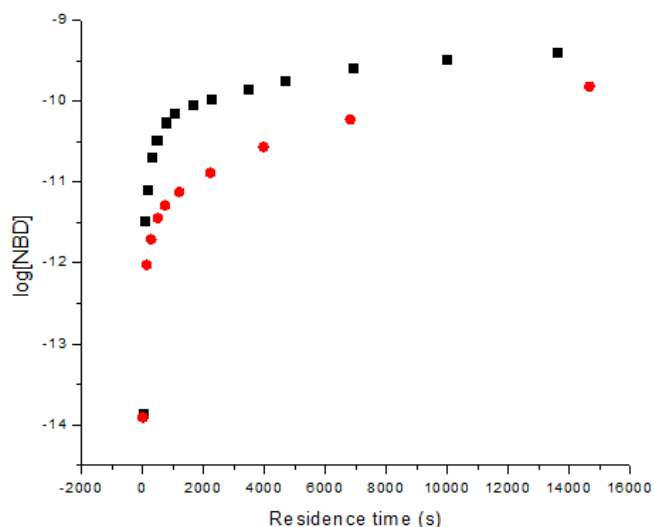
Figur 5: Till vänster visas spädningsserier för de tre olika koncentrationerna $2,68 \cdot 10^{-5}$ (svart linje), $4,59 \cdot 10^{-5}$ (röd linje) och $8,62 \cdot 10^{-5}$ (grön linje) mol l^{-1} . Till höger visas linjärregressionen av spädningsserien.

För att kontrollera att koncentrationen Co-TPP är konstant anpassades en linje utifrån ekvation 3 som visas i figur 7. Den lilla toppen till vänster i figur 6 är inzoomad till höger i figur 6 och tyder på en isobestisk punkt. En isobestisk punkt är en punkt vid en specifik våglängd där absorbansen är konstant för en reaktion. Detta indikerar att en specie under det uppmätta tidsintervallet övergår till en annan. Ytterligare UV/Vis-spektran återfinns i bilaga C, figurer 52 och 53.



Figur 6: Grafen till vänster visar ett representativt UV/Vis-spektra av den homogena katalysen med Co-TPP. Grafen till höger är en inzoomning av den isobestiska punkten (där kurvorna går samman) i grafen till vänster. Talen i rutan motsvarar reaktionstiden i sekunder.

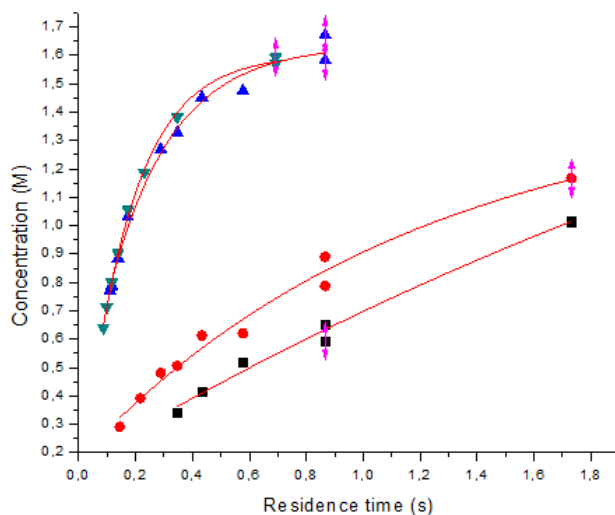
Resultaten av den homogena katalysen med Co-TPP visas i figur 7. Koncentrationerna är beräknade från UV/Vis-spektra som återfinns i bilaga C, figurer 52 och 53. Om reaktionen hade varit av första ordningen enligt ekvation 2 hade kurvorna visat ett linjärt beteende. Detta kan inte observeras för dessa två reaktioner och därför kan ingen hastighetskonstant för reaktionen beräknas.



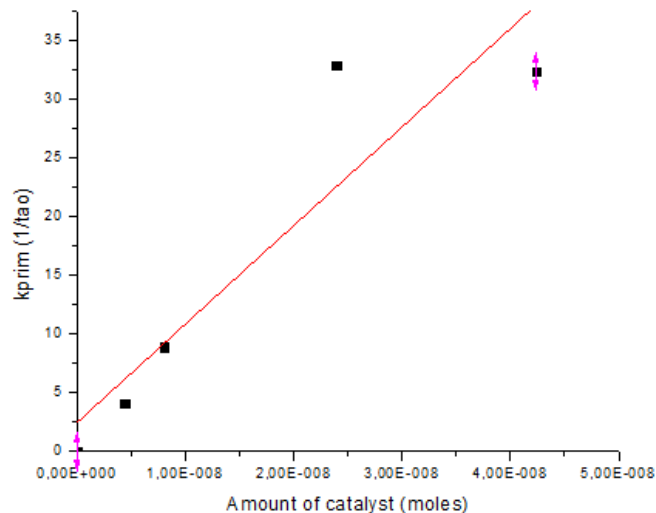
Figur 7: Logaritmen av koncentrationen NBD mot reaktionstiden. De svarta kvadraterna och de röda prickarna motsvarar två olika försök.

6.2 Utvärdering av katalytisk effekt hos Co-PC

Figur 8 visar utkoncentrationen av NBD plottad mot uppehållstiden i katalysatorbädden för de olika försöken med Co-PC. Hastighetskonstanten k för reaktionen QC till NBD med Co-PC som katalysator beräknades sedan utifrån resultat i figur 8 enligt ekvation 3 till $8,4 \cdot 10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, se figur 9. UV/Vis-spektran återfinns i bilaga C, figurer 54, 55, 56 och 57.

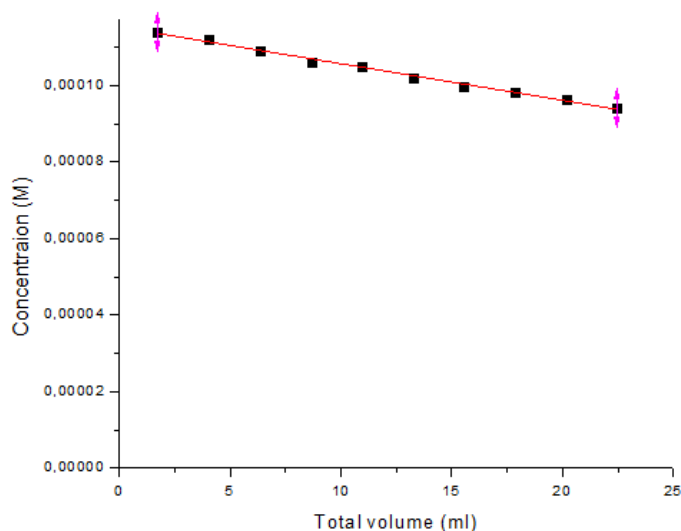


Figur 8: Utkoncentrationen av NBD mot uppehållstiden i katalysatorbädden för fyra olika koncentrationer av Co-PC. Linjerna motsvarar de fyra olika Co-PC-koncentrationerna $2,3 \cdot 10^{-6}$ (svarta kvadrater), $4,2 \cdot 10^{-6}$ (röda prickar), $2,2 \cdot 10^{-5}$ (blå trianglar) och $1,6 \cdot 10^{-5}$ (gröna trianglar) mol ml^{-1} .



Figur 9: Beräknade värden på den fiktiva hastighetskonstanten från figur 8 mot koncentrationen Co-PC. En linjär anpassning har gjorts för att beräkna värdet på hastighetskonstanten.

Antalet QC-NBD-reaktioner varje Co-PC-molekyl kan katalysera innan den utarmas beräknades utifrån den linjära anpassningen i figur 10. Antalet reaktioner per katalysatormolekyl bestämdes till $4,8 \cdot 10^5$. UV/Vis-spektra återfinns i bilaga C, figur 58.

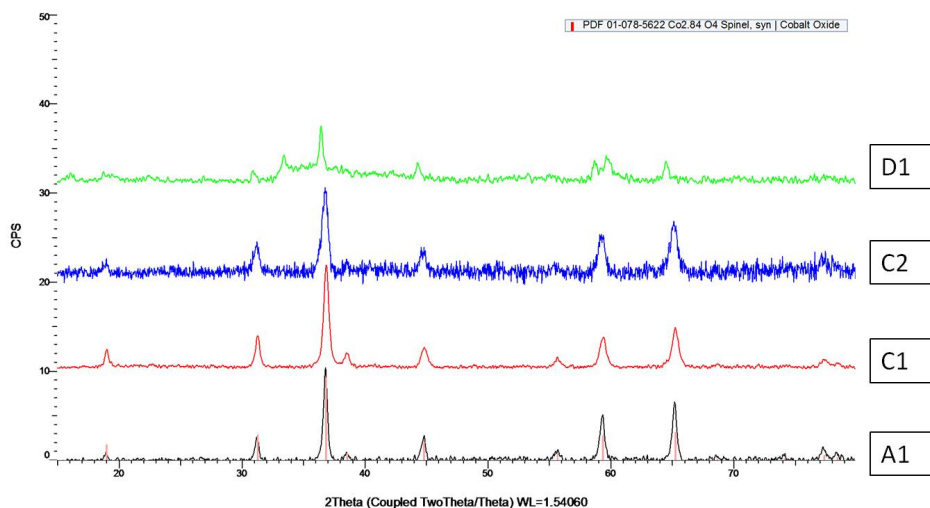


Figur 10: Koncentrationen av NBD mot den totala volymen QC-lösning pumpad genom katalysatorbädden. En linjär anpassning har gjorts i det analyserade intervallet.

6.3 Karakterisering av koboltoxider

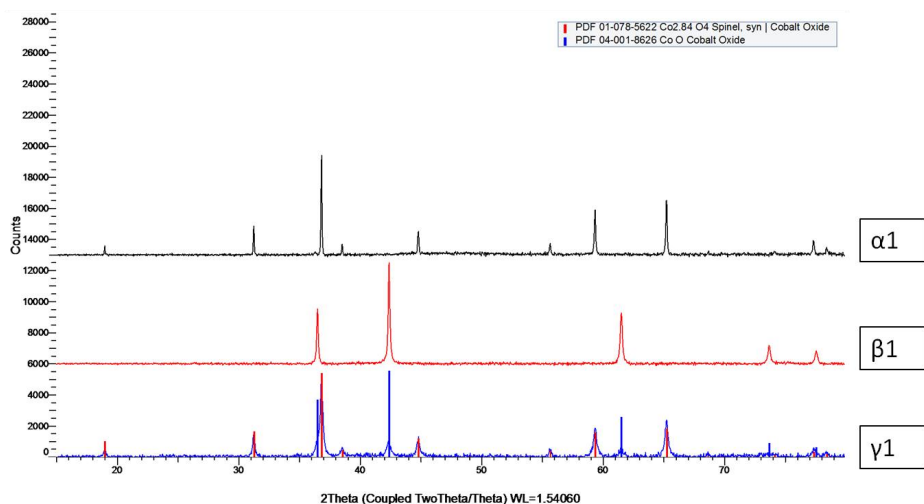
För att analysera vad de framställda partiklarna består av användes röntgendiffraktion, XRD. I figur 11 visas spektrum för försök A1, C1, C2 och D1, samt en röd referens som indikerar topparna för Co_3O_4 . I figuren syns tydliga toppar som visar att både A1, C1

och C2 består av Co_3O_4 . Att topparna för A1 och C2 är så tydliga indikerar att dessa partiklar är stora och kristallina. Partiklarna från försök D1 visar toppar för Co_3O_4 men även andra toppar som skulle kunna motsvara CoO , samt ren kobolt.



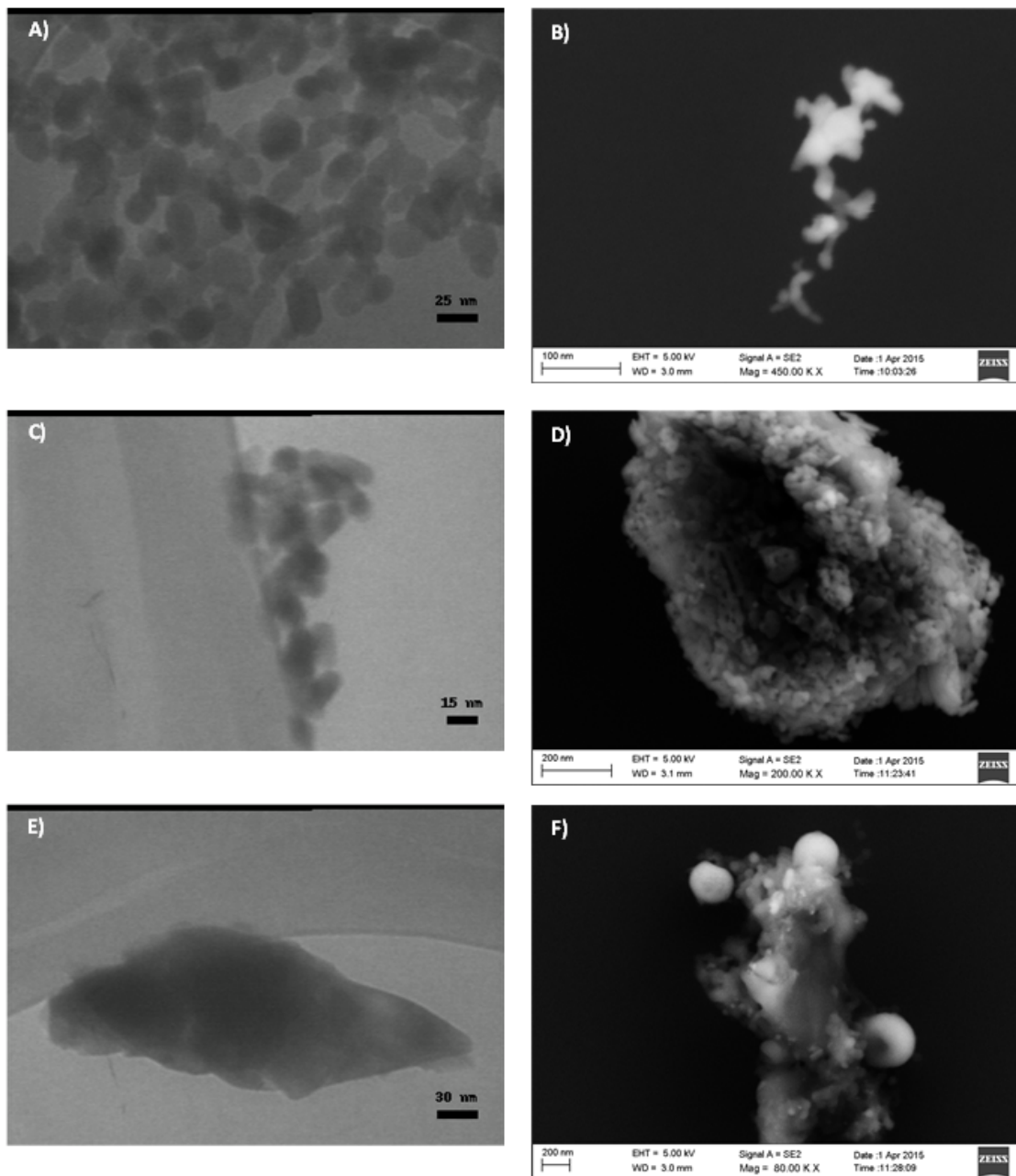
Figur 11: XRD-spektra för partiklar från försök A1, C1, C2 och D1 tillsammans med en referens för Co_3O_4 (röd).

Även partiklarna från försök $\alpha 1$, $\beta 1$ samt $\gamma 1$ undersöktes med hjälp av XRD. Dessa resultat presenteras i figur 12. I figuren har, förutom spektra för de tre försöken, en referens för Co_3O_4 , samt en referens för CoO lagts in. I figuren visas att samtliga prov har väldigt tydliga toppar vilket indikerar stora och kristallina partiklar. Partiklarna från försök $\alpha 1$ motsvarar referensen för Co_3O_4 perfekt och består alltså enbart av Co_3O_4 medan partiklarna i försök $\beta 1$ inte alls motsvarar referenstopparna för Co_3O_4 utan istället består av CoO . Försök $\gamma 1$ visade sig ha genererat i förstahand Co_3O_4 men även CoO .



Figur 12: XRD-spektra för partiklar från försök $\alpha 1$, $\beta 1$ och $\gamma 1$ tillsammans med en referens för Co_3O_4 (röd) samt en för CoO (blå).

Partiklarna från de olika försöken karakteriserades även med hjälp av TEM och SEM. I den löpande texten presenteras enbart en bild per syntes- och karakteriseringsmetod, fler bilder återfinns i bilaga E. Figur 13 visar en TEM- och en SEM-bild per försök för metod A1 bild A) och B), metod C2 bild C) och D) samt metod D1 bild E) och bild F).



Figur 13: Partiklarna framställda i försök A1 analyserade med TEM (A) och SEM (B). Likaså analyserade partiklarna i försök C2 med TEM (C) och SEM (D) och partiklar i försök D1 med TEM (E) och SEM (F).

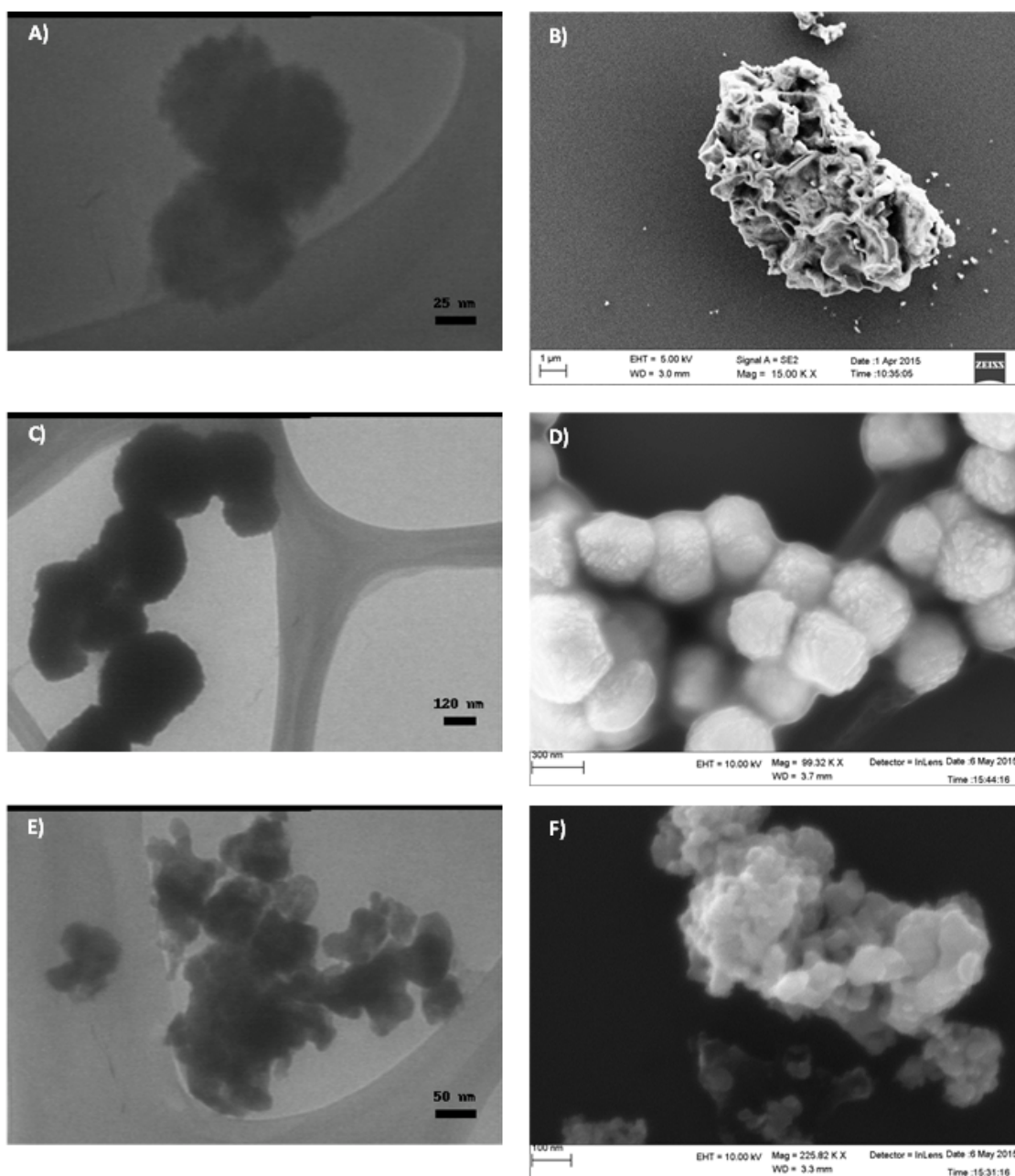
Partiklarna från försök A1 (bild A och B) i figur 13) syns tydligt i TEM-bilden. Partiklarna är relativt monodispersa och har en storlek omkring 20-25 nm. Den tredimensionella formen är svår att utläsa ur TEM och på grund av partiklarnas ringa storlek gav SEM inte heller några tydliga bilder. Partiklarna ser tydligt kristallina ut, vilket även XRD-spektrumet antyder i figur 11.

Även metod C användes för framställning av Co_3O_4 . Eftersom metoden användes två gånger och gav ett entydigt resultat presenteras här endast bilder från metod C2. Bilder från metod C1 bifogas i bilaga E. Bild C i figur 13 som tagits med TEM visar partiklar med en storlek kring 15 nm. Även dessa partiklar är någorlunda monodispersa men är inte lika tydligt avgränsade som partiklarna i metod A1. Detta antyder att partiklarna är något mindre kristallina, vilket även deras XRD-spektra visar i figur 11. I figur 13, bild D, syns vidare hur ett stort antal nanopartiklar agglomererat. På grund av partiklarnas ringa storlek är det svårt att avgöra deras tredimensionella struktur, men möjligen är partiklarna sfäriska.

Bild E i figur 13 visar ett osymmetriskt format objekt med en längd av ca 300 nm. Objektet skulle möjligen kunna vara en partikel, men troligen är det snarare en gel som bildats av lösningsmedel, partiklar samt det ytaktiva ämnet natriumdodecylbensensulfonat. Att metod D1 består av ett flertal olika ämnen stöds även av bild F som visar upp en väldigt oregelbunden struktur samt XRD-spektra för metod D1 i figur 11.

Figur 14 visar bilder tagna med TEM samt SEM för försöken $\alpha 1$ (bild A och B), $\beta 1$ (bild C och D) samt $\gamma 1$ (bild E och F). Värt att notera är att bild A visar tre runda monodispersa partiklar med en storlek runt 60 nm i diameter medan bild B visar en stor partikel med en bredd på flera μm . Denna variation kan möjligen bero på att flera av de små partiklarna smält samman under upphettningen till 1000°C och andra partiklar undgått detta. Att provet består av flertalet stora partiklar bekräftas av XRD-spektra för $\alpha 1$ i figur 12, de stora partiklarna är alltså troligen ingen kontamination.

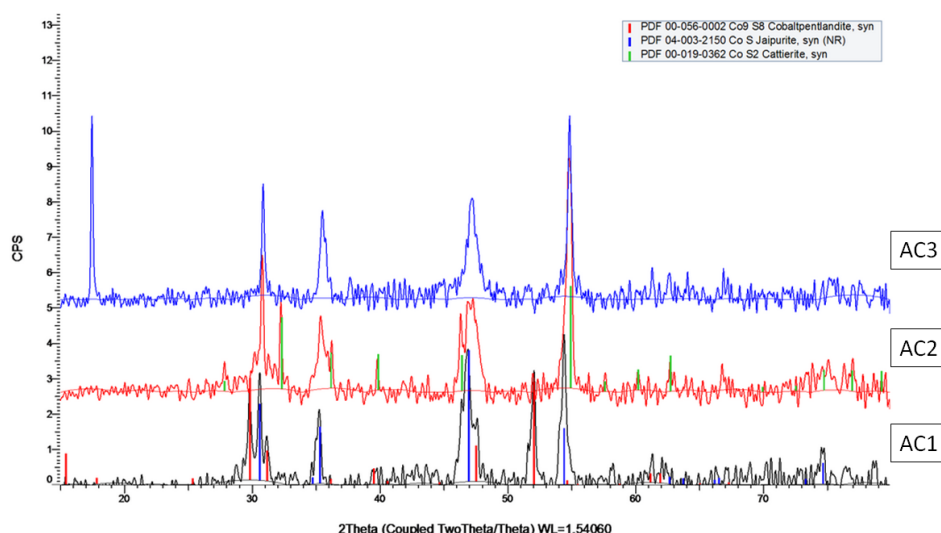
Partiklarna i försök $\gamma 1$ (bild C och D i figur 14) är förhållandevis stora och har en storlek från 150-300 nm. De är väldigt kristallina vilket även XRD-analysen visade (se figur 12). I bild D syns det tydligt att partiklarna har en sfärisk form med en något ojämn yta. Partiklarna i metod $\gamma 1$ (bild E och bild F i figur 14) är inte monodispersa utan storleken varierar mellan ca 15 nm upp emot 50 nm. XRD-analysen (se figur 12) visade att partiklarna består av både Co_3O_4 samt CoO vilket kan förklara den stora skillnaden i partikelstorlek. Bild F visar att partiklarna har skarpa kanter men i övrigt finns ingen regelbunden tredimensionell struktur.



Figur 14: Partiklarna framställda i försök $\alpha 1$ analyserade med TEM (A) och SEM (B). Likaså analyserade partiklarna i försök $\beta 1$ med TEM (C) och SEM (D) och partiklar i försök $\gamma 1$ med TEM (E) och SEM (F).

6.4 Karakterisering av koboltsulfider

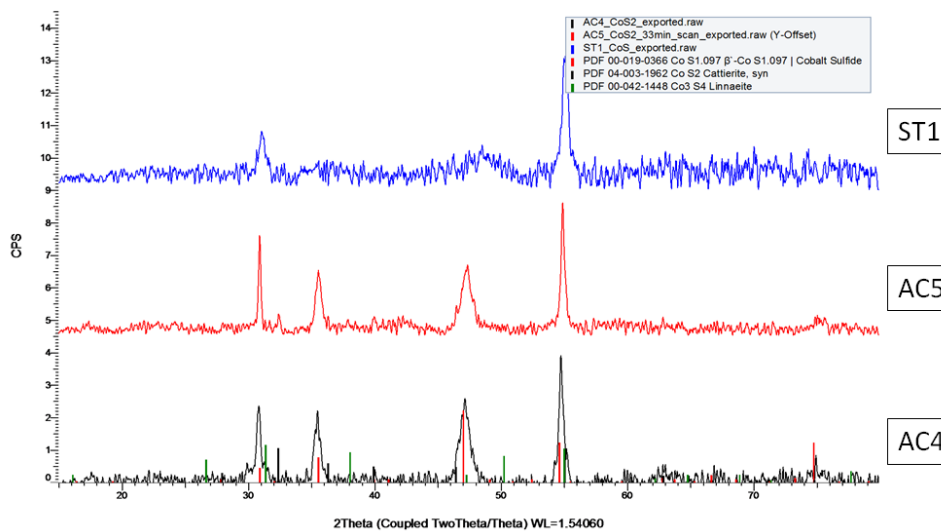
För att avgöra vilka faser av koboltsulfid som framställts användes XRD. Spektrum för analys av AC1, AC2 och AC3 visas tillsammans med referenser i figur 15. Den röda referensen längst ner i spektrumet indikerar toppar för koboltpentlandit (Co_9S_8), vilket AC1 innehåller. Den blå referensen visar på koboltmonosulfid (CoS), vilket alla tre prover innehåller. AC3 är helt ren koboltmonosulfid. AC2 innehåller även koboltdisulfid (CoS_2), vilket indikeras av den gröna referensen i grafen för AC2.



Figur 15: XRD-spektra för partiklar från försök AC1, AC2 och AC3 tillsammans med referenser för Co₉S₈, CoS och CoS₂.

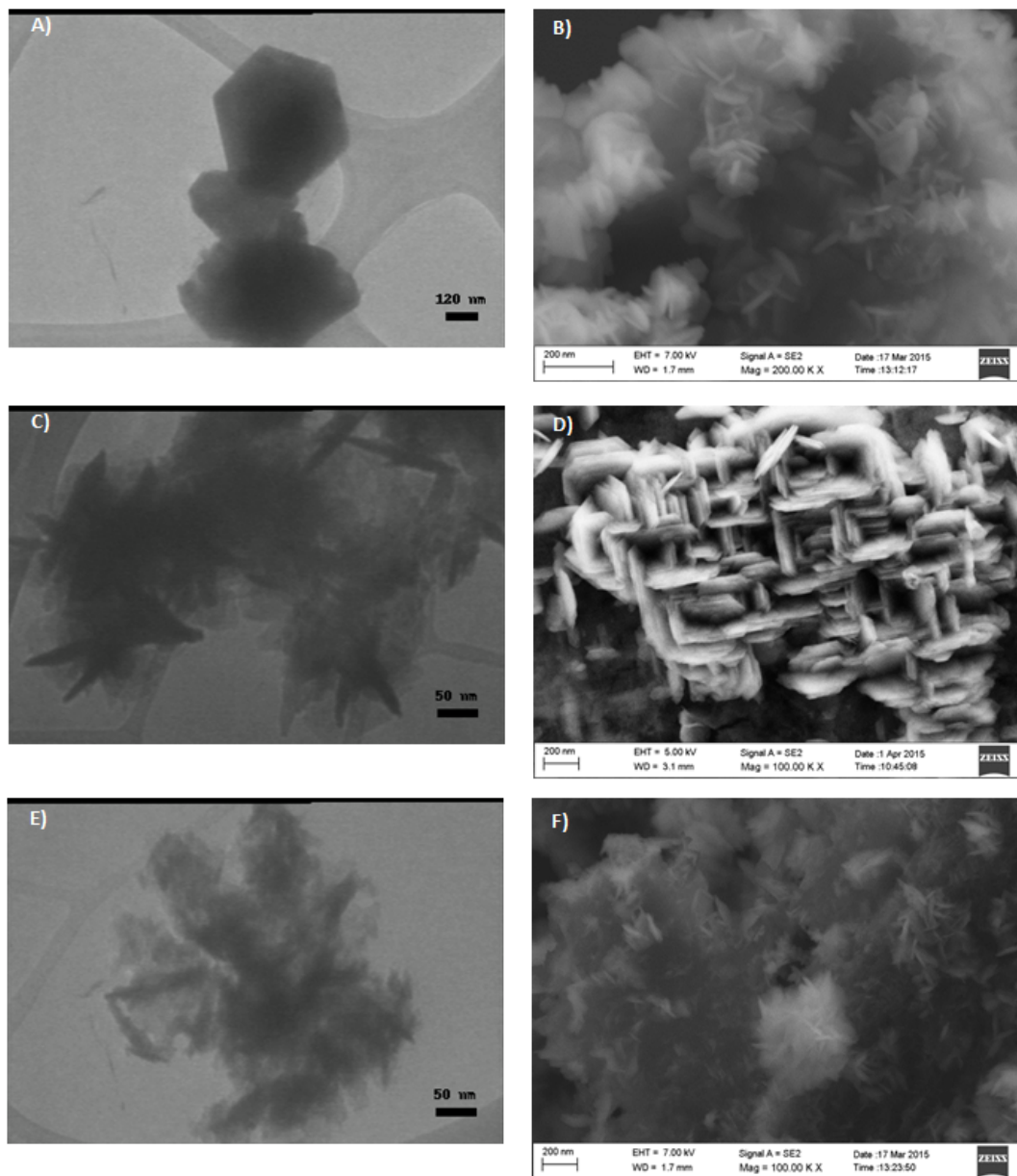
XRD-spektrum för analys av AC4, AC5 och ST1 visas tillsammans med referens i figur 16. Den röda referensen indikerar CoS_{1,097} vilket både AC4 och AC5 innehåller. AC4 innehåller enbart CoS_{1,097} medan AC5 även innehåller CoS₂, vilket den svarta referensen visar. Den gröna referensen visar på att ST1 består enbart av linneit, Co₃S₄.

Utbytet för AC6 blev så litet att det inte fanns någon möjlighet att utföra varken karakterisering eller katalytiskt test. Det dåliga utbytet berodde på att partiklarna löstes upp i vattnet och etanolen som användes vid tvättningen av partiklarna. XRD analys för ST3 gav inget resultat vilket tyder på att det inte fanns några kristallina delar i provet.



Figur 16: XRD-spektra för partiklar från försök AC4, AC5 och ST1 tillsammans med referenser för Co₃S₄, CoS_{1,097} och CoS₂.

I figur 17 syns bildade nanopartiklar från försök AC1, AC2 och AC3. Bild A tagen med TEM visar tydligt lite större partiklar med hexagonal form som bildats i AC1. I bild B, även den för AC1, har SEM använts vilket visar materialets tredimensionella struktur där flertalet tunna nanoflagor kan urskiljas. Flagorna är i storleksordning 300 nm.

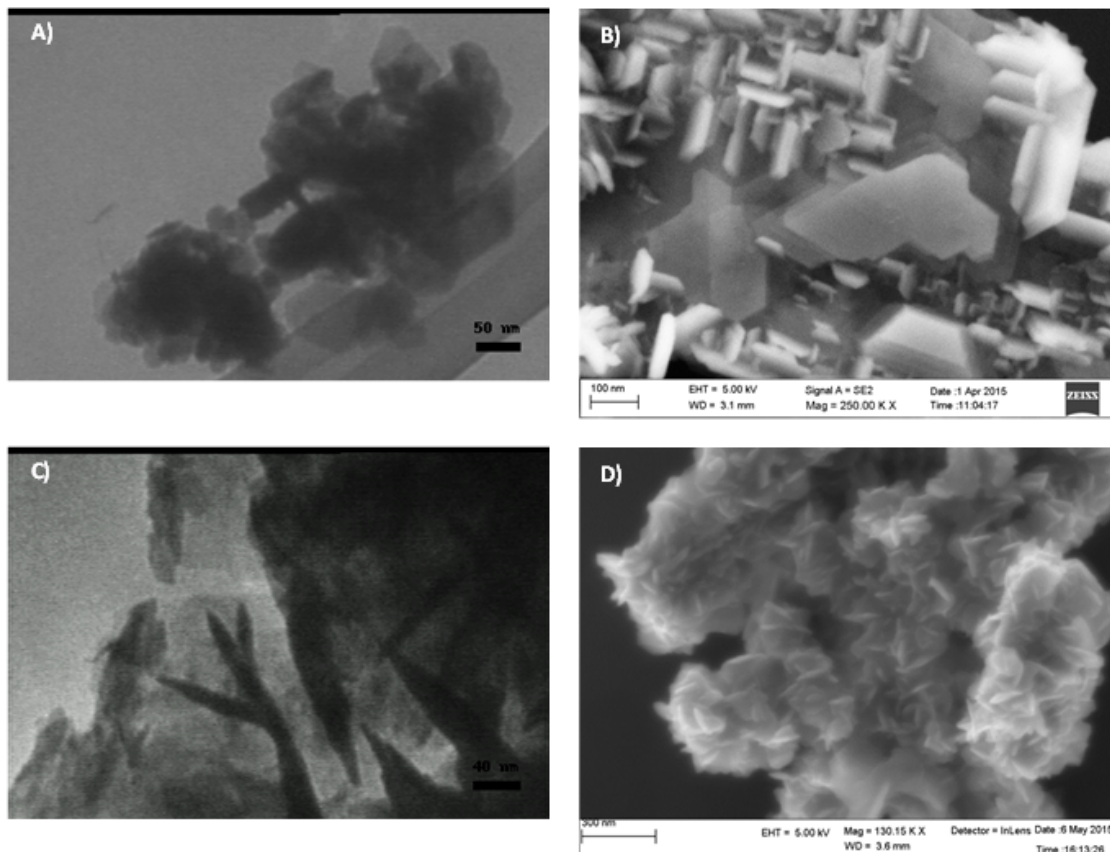


Figur 17: Partiklar framställda i försök AC1 analyserade med TEM (A) och SEM (B). Framställda partiklar i försök AC2 analyserade med TEM (C) och SEM (D) samt partiklar framställda i försök AC3 analyserade med TEM (E) och SEM (F).

I bilderna C och D i figur 17 syns bildade nanopartiklar från försök AC2. Bild C, tagen med TEM, visar partiklar som verkar ha spetsig form. Formen som bilden visar beror på vid vilken vinkel partiklarna beskådas och i bild D kan vi med SEM se att materialet består av flertalet tätt packade väldefinierade tunna flagor. Flagorna är omkring 100 nm. Bild E i figur 17 visar något mindre kristallina och inte lika väldefinierade partiklar

från försök AC3. Bild F tagen med SEM stödjer detta och visar att även detta material innehåller flagor men de är inte lika tydliga som vid tidigare försök. Partiklarna har minskat ytterligare i storlek och är 50 nm.

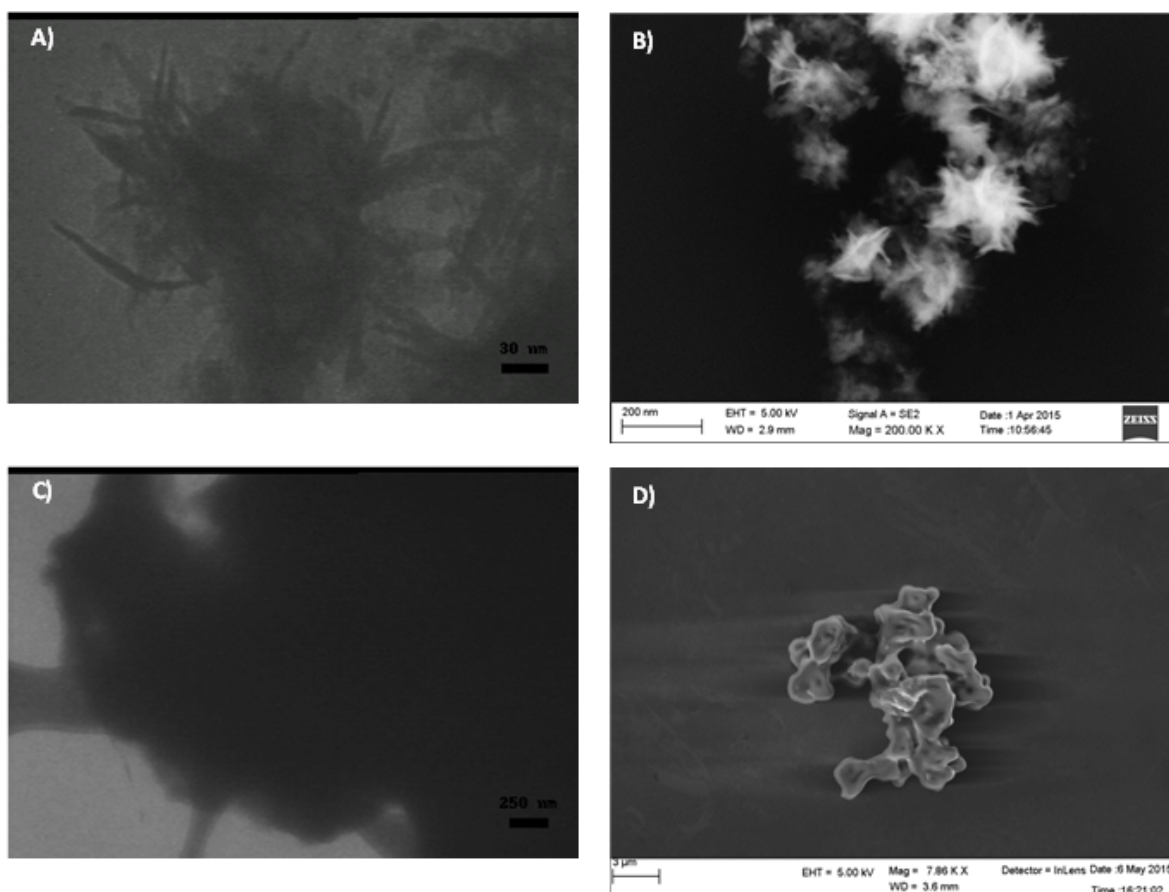
I figur 18 syns bildade nanopartiklar i storleksordning 50-100 nm från försök AC4. Bild A och B tagna med TEM respektive SEM visar ett kristallint material som utgörs av tätt packade flagor. I bild C och D i figur 18 visas TEM respektive SEM på bildade nanopartiklar från försök AC5. De visar smala flagor, även dessa har en storlek runt 100 nm.



Figur 18: Partiklar framställda i försök AC4 analyserade med TEM (A) och SEM (B). Partiklar framställda i försök AC5 analyserade med TEM (C) och SEM (D).

Bildade nanopartiklar från försök ST1 syns i bild A och B i figur 19. Både TEM, bild A och SEM, bild B, visar något mindre kristallflagor omkring 50 nm, som också har agglomererat något mindre än de andra försöken. Det beror antagligen på att oleylamine ligger runt partiklarna och ger en sterisk stabilisering. I figur 19, bild C och D, syns bildade nanopartiklar från försök ST3. Både TEM, bild C och SEM, bild D, visar ett amorft material som inte har några kristallina delar, vilket stämmer överens med XRD-resultatet.

För att se fler TEM- och SEM-bilder av de framställda materialen se bilaga E.



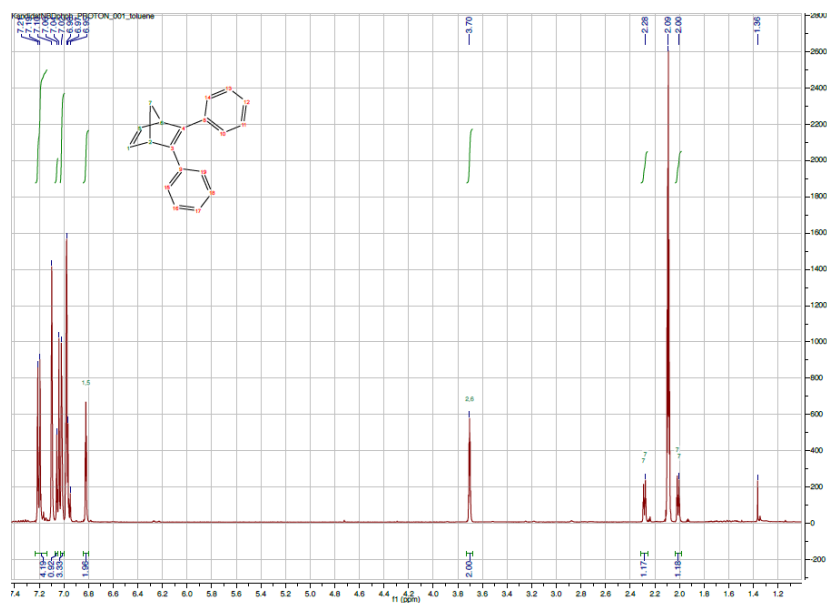
Figur 19: Partiklar framställda i försök ST1 analyserade med TEM (A) och SEM (B). Framställda partiklar i försök ST3 analyserade med TEM (C) och SEM (D).

För att säkerställa att rätt startmaterial syntetiserats inför metoden solvothermal med ditiokarbamat skickades materialet för elementanalys. Analysen utfördes på Mikroanalytisches Laboratorium KOLBE och visade att det framställda materialet bestod av i princip helt ren koboltditiokarbamat. För fullständig analys se bilaga D.

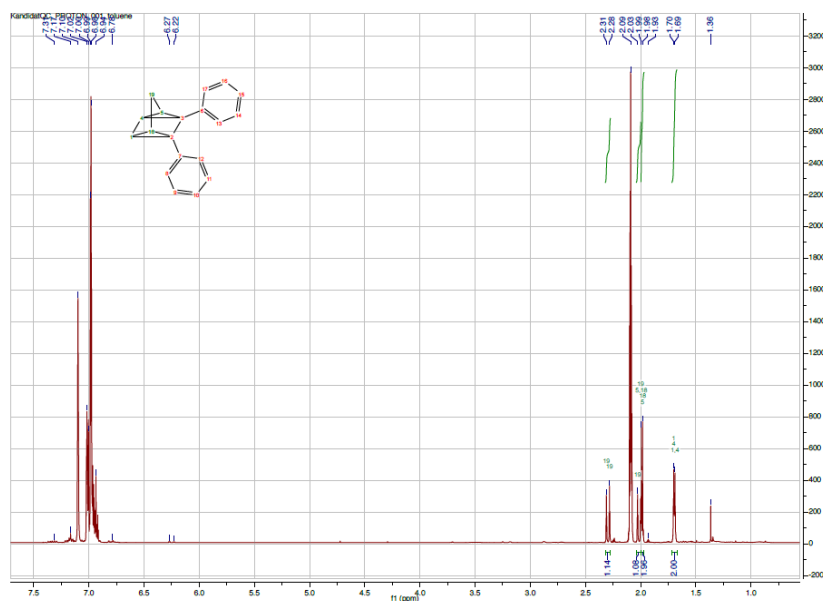
6.5 Utvärdering av katalytisk effekt hos nanopartiklarna

Nanopartiklarnas katalytiska effekt utvärderades genom jämförelse av ^1H NMR-spektrum, innan samt efter tillsats av katalysator. Spektrum för ren NBD visas i figur 20 och för ren QC i figur 21. Topparna runt skift 7 på x-axeln härrör från de aromatiska sidogrupperna och kommer att vara väldigt lika i både NBDs och QCs spektrum. Toppen vid skift 3,7 hos NBD refererar till väteatomerna hos kol nummer 2 och 6 enligt figur 20. Dessa väteatomer ger en annan påverkan i QC vilket gör att det kemiska skiftet flyttas. Det gör att det hos QC inte finns någon topp vid skiftet 3,7. Istället återfinns en topp vid 1,7 som refererar till väteatomerna hos kol nummer 1 och 4 enligt figur 21. Den kraftiga toppen vid 2,09 är lösningsmedlet, toluene- d_8 , och den har använts som referens för att justera de kemiska skiften. Topparna omkring lösningsmedelsskiftet härrör från väteatomerna på kol 7 respektive 19 enligt figur 20 och 21. De är för liten skillnad mellan dessa toppar för NBD och QC och de går därför inte använda i analysen.

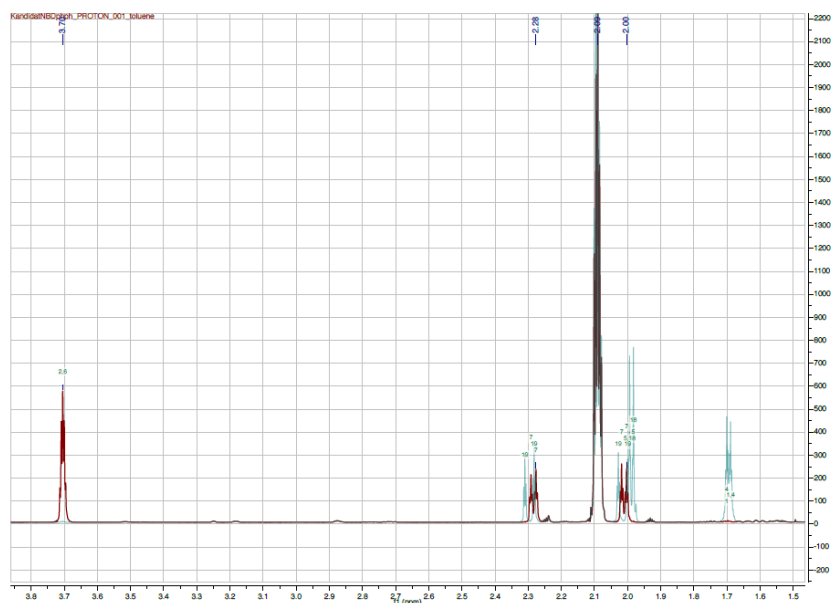
Det är alltså toppen vid det kemiska skiftet 3,7 hos NBD och toppen vid 1,7 hos QC som är kritiska för bestämningen av den katalytiska effekten. Det visas tydligt i figur 22, där spektrumet för NBD överlappar spektrumet för QC. Om förhållandet mellan dessa två toppar har förändrats efter tillsats av katalysatorpartiklar jämfört med innan tillsats har partiklarna katalytisk effekt. I bilaga A bifogas även ^1H NMR-spektrum för en kontroll, det vill säga ett test där ingen katalysator har adderats. Kontrollen visar att det då inte sker någon reaktion.



Figur 20: ^1H NMR för ren NBD.

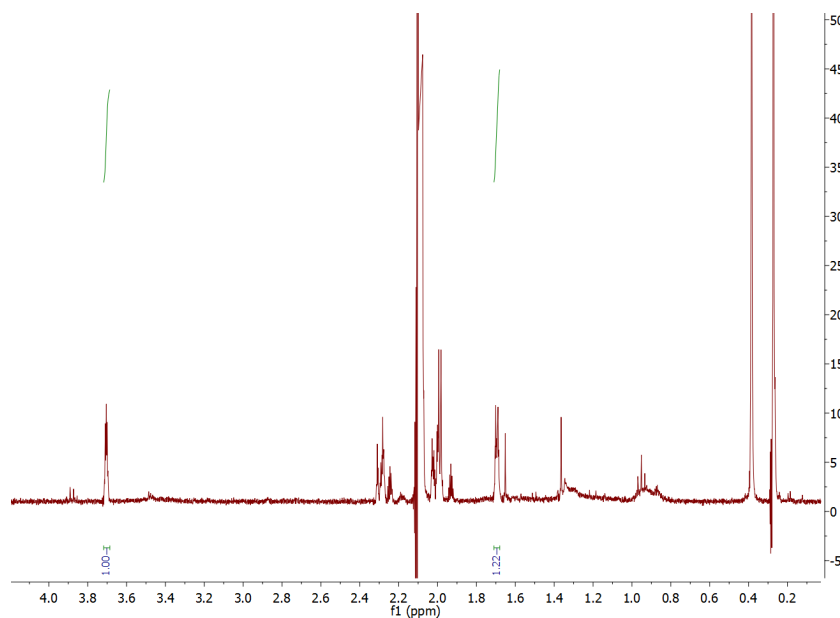


Figur 21: ^1H NMR för ren QC.



Figur 22: ^1H NMR spektrum där NBDs (röd) spektrum överlappar spektrumet från QC (grön).

Den katalytiska effekten för partiklarna från försök AC1 visas i figur 23. Motsvarande QC-spektrum för reaktionen ses i figur 21. Jämförelse av dessa spektra visar att det efter reaktionen finns större andel NBD än innan.



Figur 23: ^1H NMR-spektrum efter tillsats av katalysatorpartiklar från försök AC1.

Samtliga kvantifierade resultat av de katalytiska testerna av koboltoxider presenteras i tabell 5. ^1H NMR-spektrum för respektive försök hittas i bilaga A.

Tabell 5: Sammanställning av de katalytiska testerna för koboltoxider.

| Försök | Material | Förhållande mellan topparna hos NBD-QC innan reaktionen. | Förhållande mellan topparna hos NBD-QC efter reaktionen. | Katalytisk effekt |
|--------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------|
| A1 | Co ₃ O ₄ | 0:100 | 28:72 | Ja |
| C1 | Co ₃ O ₄ | 0:100 | 20:80 | Ja |
| C2 | Co ₃ O ₄ | 0:100 | 22:78 | Ja |
| D1 | Co ₃ O ₄ , CoO, Co | 0:100 | 32:68 | Ja |
| α1 | Co ₃ O ₄ | 0:100 | 43:57 | Ja |
| β1 | CoO | 8:92 | 56:44 | Ja |
| γ1 | Co ₃ O ₄ , CoO | 0:100 | 46:54 | Ja |

Samtliga resultat av de katalytiska testerna av koboltsulfider presenteras i tabell 6. ¹H NMR spektrum för respektive försök återfinns i bilaga B.

Tabell 6: Sammanställning av de katalytiska testerna för koboltsulfider.

| Försök | Material | Förhållande mellan topparna hos NBD-QC innan reaktionen. | Förhållande mellan topparna hos NBD-QC efter reaktionen. | Katalytisk effekt |
|--------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------|
| AC1 | CoS, Co ₉ S ₈ | 0:100 | 45:55 | Ja |
| AC2 | CoS, CoS ₂ | 0:100 | 19:81 | Ja |
| AC3 | CoS | 0:100 | 28:72 | Ja |
| AC4 | CoS _{1,097} | 17:83 | 34:66 | Ja |
| AC5 | CoS _{1,097} , CoS ₂ | 16:84 | 40:60 | Ja |
| AC6 | - | - | - | - |
| ST1 | Co ₃ S ₄ | 0:100 | 57:43 | Ja |
| ST3 | - | 0:100 | 15:85 | Ja |

7 Diskussion

Som figur 7 visar är reaktionen med Co-TPP inte av första ordningen. Detta tyder på att katalysatorn deaktiverats. Den isosbestiska punkten i figur 6 visar på att katalysatorn omvandlas till en icke-katalytisk variant. Att detta sker kan visa på att något i lösningen stör katalysen och reagerar med Co-TPP. Katalysatorn antas reagera med ett icke önskvärt ämne. Inga vidare tester gjordes för att fastställa om så var fallet.

Som resultaten visar kan vi se att reaktionen då Co-PC används som katalysator i omvandlingen QC till NBD är av pseudo första ordningen (se ekvation 2). Anledningen att en av punkterna i figur 9 verkar avvika från de andra är att den kommer från en annan stamlösning av Co-PC. Den största felkällan i försöken är troligtvis det stora antalet

uppvägningar eftersom det krävdes mycket små mängder och vågen som användes fluktuerade något. Beräkningen av utarmningen av Co-PC kan inte ses som exakt, då en uppskattning gjordes över ett litet intervall (se figur 10). För en mer exakt beräkning hade en större volym QC-lösning erfordrats.

Koboltoxiderna bildades framförallt i två olika faser, Co_3O_4 samt CoO. Den stabilare av dessa verkar vara Co_3O_4 . Dekompositionsmetoderna har i samtliga fall resulterat i Co_3O_4 , vissa med inslag av CoO samt ren kobolt. Detta beror troligtvis på att syret i luften reagerar med oxiderna. Ju högre temperatur som användes i ugnen desto mer kristallina verkar partiklarna ha blivit. Den enda metod som genererat rent CoO är $\beta 1$.

Flera olika faser av koboltsulfid bildades vid de olika försöken med autoklav. Våra resultat pekar på att Co_9S_8 är mest termodynamiskt stabil eftersom denna fas bildas då mest energi tillförs reaktionen. Resultaten antyder även att CoS och $\text{CoS}_{1,097}$ kan vara mer kinetiskt gynnade och därför har bildats i samtliga försök. Det är också intressant att notera att CoS_2 endast bildats vid 200°C . För att förstå bakgrunden till detta krävs ytterligare studier av reaktionen. Att Co_3S_4 bildades vid ST1 kan bero på att oleylamine inte bara agerar som lösningsmedel och stabilisator utan även påverkar reaktionen.

De bildade koboltsulfidernas struktur påverkades av både reaktionstid och temperatur. Högre temperatur gav en väldefinierad kristallstruktur med större och tjockare partiklar. Då temperaturen sänks bildades istället tunnare och mindre partiklar där kristallstrukturen inte var lika tydlig. Vid både kort tid och låg temperatur fullföljdes inte reaktionen och för lite kristallint material bildades.

Testerna visar att samtliga koboltoxid- samt koboltsulfidpartiklar har katalytisk effekt för reaktionen QC till NBD. Testet är dock inte tillräckligt omfattande för att kunna dra vidare slutsatser om den katalytiska effekten skiljer sig åt mellan de olika partiklarna. Vidare utvärdering av partiklarna enligt samma metod som för den heterogena katalysen av Co-PC behövs för att kunna avgöra hur bra katalysatorerna fungerar.

8 Slutsats

De båda befintliga katalysatorerna Co-TPP och Co-PC fungerade för reaktionen QC till NBD, men bara reaktionen med Co-PC kunde uttryckas som första ordningens reaktion. Alla syntetiserade koboltoxider och koboltsulfider uppvisade katalytisk aktivitet. Dock kan ingen bedömning göras om hur väl de fungerade i reaktionen. För att kvantifiera den katalytiska effekten hos partiklarna behöver tester liknande de som genomförts för den heterogena katalysen med Co-PC utföras.

MOST-systemet visar stor potential och kan ha god kommersiell gångbarhet. Detta förutsatt att ett fungerande katalysatorsystem utvecklas och att en energibärande molekyl som uppvisar de egenskaper som krävs kan syntetiseras. I och med att samtliga nanokatalysatorer som utvärderats visar katalytisk aktivitet finns det gott hopp ett kommersiellt gångbart system i framtiden kan realiseras!

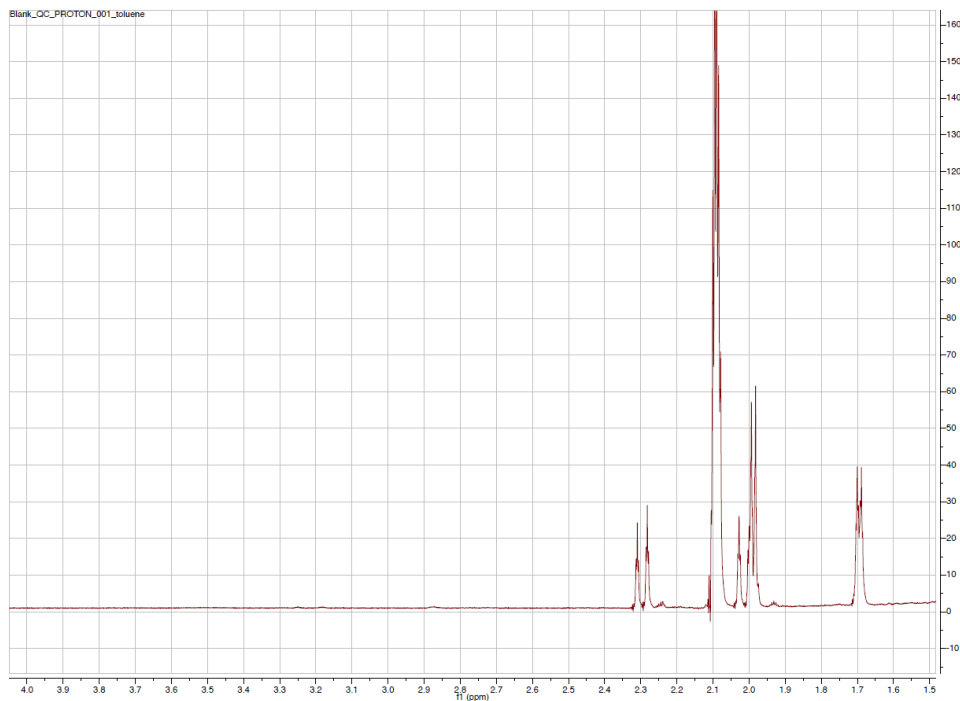
9 Referenser

- [1] International Energy Agency. Key world energy statistics, [Internet], Paris: IEA. page 6, 2014, [Läst: 2015-02-12], Tillgänglig:<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2014.pdf>.
- [2] Naturvårdsverket. Snabbguide till IPCC:s RCP-scenarie. [Internet], Stockholm, 2014, [Läst: 2015-02-12], Tillgänglig:<http://www.naturvardsverket.se/Nerladdningssida/?fileType=pdf&downloadUrl=/upload/sa-mar-miljon/klimat-och-luft/klimat/faktablad-snabbguide-till-ipccs-rcp-scenarier.pdf>.
- [3] D. Ginley and D. Cahen. Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability. *New York: Cambridge University Press*, pages XIII–XVI, 2011.
- [4] R. Hautala, B. R. King, and C. Kutal. Solar energy - Chemical conversion and storage. *Clifton; The HUMANA Press Inc*, pages V–VI, 335, 1979.
- [5] T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets, and D. G. Nocera. Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds. *Chemical Reviews*, page 6476, 2010.
- [6] V. Gray, A. Lennartson, P. Ratanalert, K. Börjesson, and K. Moth-Poulsen. Diaryl-substituted norbornadienes with red-shifted absorption for molecular solar thermal energy storage. *Royal society of chemistry*, 2013.
- [7] K. Moth-Poulsen and M. Nielsen. Organic synthesis and molecular engineering. *Hoboken: John Wiley & Sons Inc*, page 183, 2014.
- [8] B. J. Brinkworth. Solar energy for man. *New York: John Wiley and Sons, Inc*, page 183, 1972.
- [9] A. D. Dubonosov, V. A. Bren, and V. A. Chernov. Norbornadiene–quadricyclane as an abiotic system for the storage of solar energy. *Russian Chemical Reviews*, pages 458–461, 1991.
- [10] R.B. King and E. M. Sweet. Polymer-anchored cobalt tetraarylporphyrin catalysts for the conversion of quadricyclane to norbornadiene. *The Journal of Organic Chemistry*, pages 385–391, 1979.
- [11] R. P. Bell, D. J. Rawlinson, R. B. King, and R. M. Hanes. Polymer-anchored palladium(II) complexes as catalysts for the conversion of quadricyclane to norbornadiene results and discussion. *The Journal of Organic Chemistry*, pages 1092–1094, 1979.
- [12] K. Moth-Poulsen, D. Coso, K. Börjesson, N. Vinokurov, S. K. Meier, A. Majumdar, K. P. C. Vollhardt, and R. A. Segalman. Molecular solar thermal (MOST) energy storage and release system. *Energy & Environmental Science*, 5(9):8534–8537, 2012.

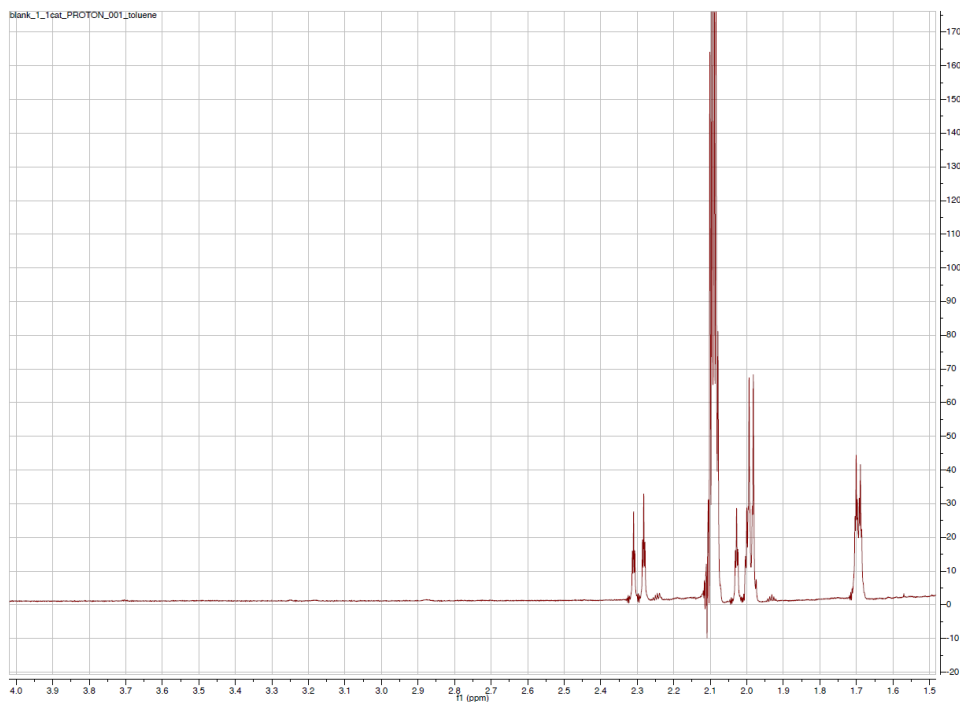
- [13] Z. Yoshida. New molecular energy storage systems. *Journal of Photochemistry*, pages 36–38, 1985.
- [14] P. Atkins and L. Jones. Chemical principles: The quest for insight. 5th ed. pages 130–131. *W. H. Freeman and Company*, 2010.
- [15] Nationalencyklopedin. L Ebersson and J Malmquist, porfyriner. [Internet], 2015, [Läst: 2015-05-12], Tillgänglig:<http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/porfyriner>.
- [16] Nationalencyklopedin. L Elding, kobolt. [Internet], 2015 [Läst: 2015-05-05], Tillgänglig:<http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/kobolt>.
- [17] Kemikalieinspektionen. Oorganiska koboltföreningar. [Internet], Sundbyberg, 2005, [Läst: 2015-05-05], Tillgänglig:http://www.apps.kemi.se/flodessok/floden/kemanne/oorganiska_koboltforeningar.htm.
- [18] C. Tang, C. Wang, and S. Chien. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochimica Acta*, 473(1-2):68–73, 7 2008.
- [19] Y. Ye, F. Yuan, and S. Li. Synthesis of coo nanoparticles by esterification reaction under solvothermal conditions. *Materials Letters*, 2006.
- [20] N. Kumar, N. Raman, and A. Sundaresan. Synthesis and properties of cobalt sulfide phases: CoS_2 and Co_9S_8 . *Journal of inorganic and general chemistry*, page 1073, 2014.
- [21] A. Roffey. Dithiocarbamate Complexes as Single Source Precursors to Metal Sulfide Nanoparticles for Applications in Catalysis [PhD Thesis], submitted to University College London, UK. 2014.
- [22] L. Cademartiri and G. A. Ozin. Concept of nanochemistry. chapter 1, pages 12–15. *WILEY-VCH*, 2009.
- [23] C. Kittel and P. McEuen. Introduction to solid state physics, 8th ed. *Wiley New York*, pages 520–521, 1976.
- [24] C. Suryanarayana and M. Grant Norton. X-ray diffraction: a practical approach. 1st ed. pages 63–83, 1998.
- [25] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, and P. Wothers. Organic chemistry. 2nd ed. Oxford University Press, pages 52–55, 269–272, 2012.
- [26] I. Luisetto, F. Pepe, and E. Bemporad. Preparation and characterization of nano cobalt oxide. *Journal of Nanoparticle Research*, pages 60–61, 2008.
- [27] J. Yang, H. Liu, W. N. Martens, and R. L. Frost. Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(1):111–119, 2009.

- [28] J. B. Wu, J. P. Tu, X. L. Wang, and W. K. Zhang. Synthesis of nanoscale CoO particles and their effect on the positive electrodes of nickel-metal hydride batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007.
- [29] T. He, D. Chen, X. Jiao, Y. Xu, and Y. Gu. Surfactant-assisted solvothermal synthesis of Co₃O₄ hollow spheres with oriented-aggregation nanostructures and tunable particle size. *Langmuir*, 20(19):8404–8408, 2004.

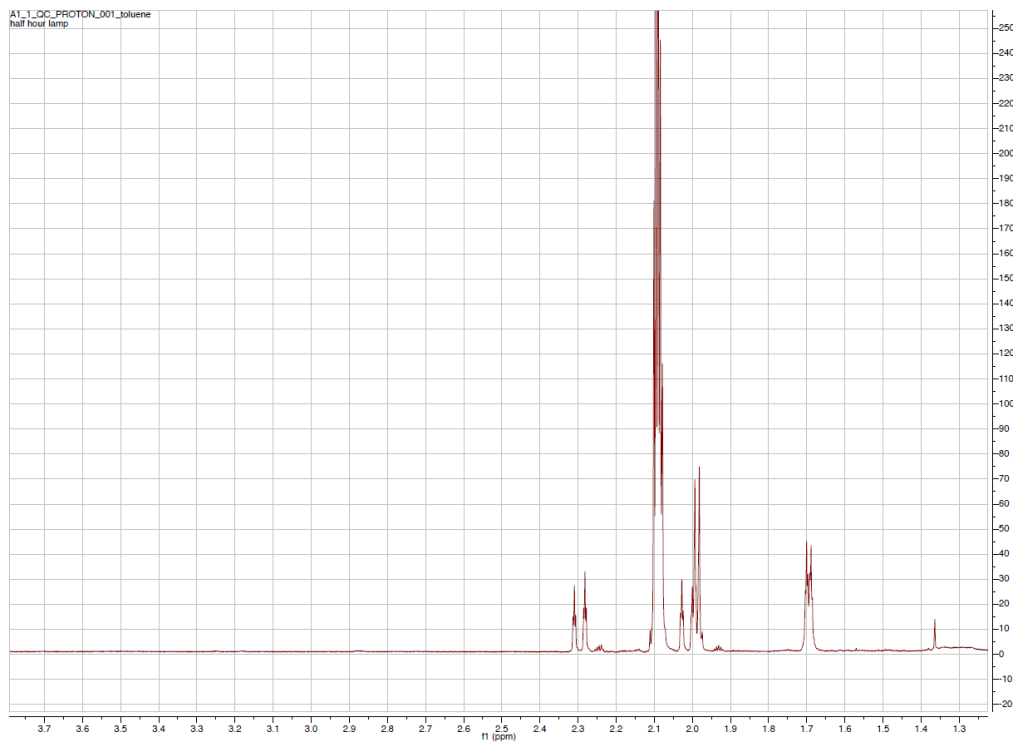
A ^1H NMR spektrum för koboltoxider



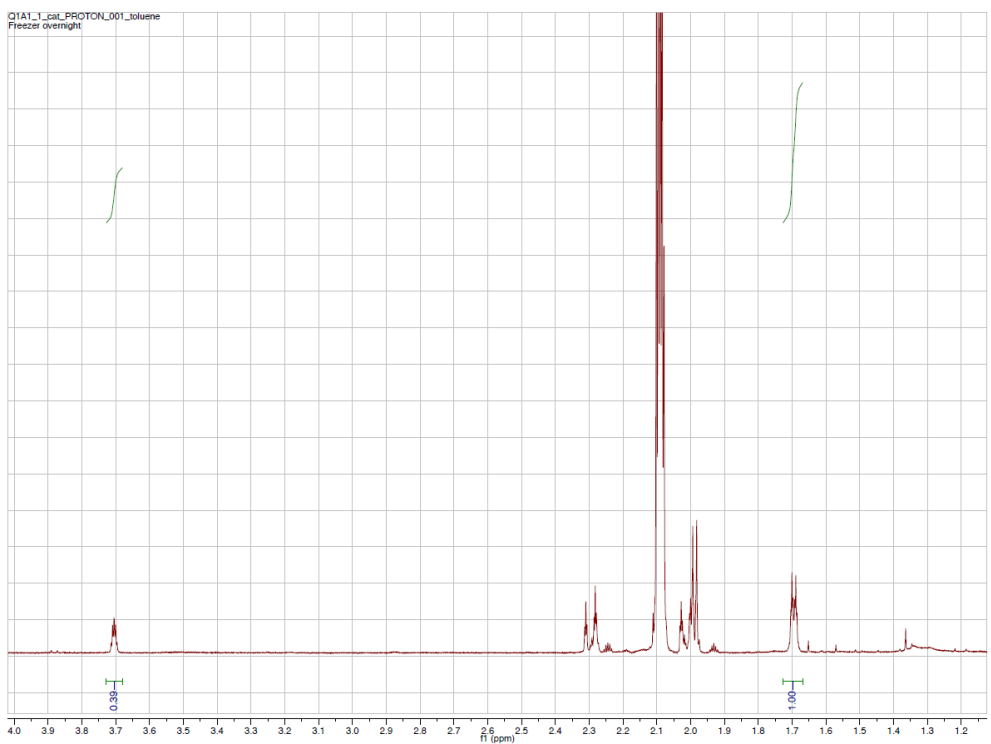
Figur 24: ^1H NMR spektrum innan katalytisk reaktion som inte innehåller några partiklar.



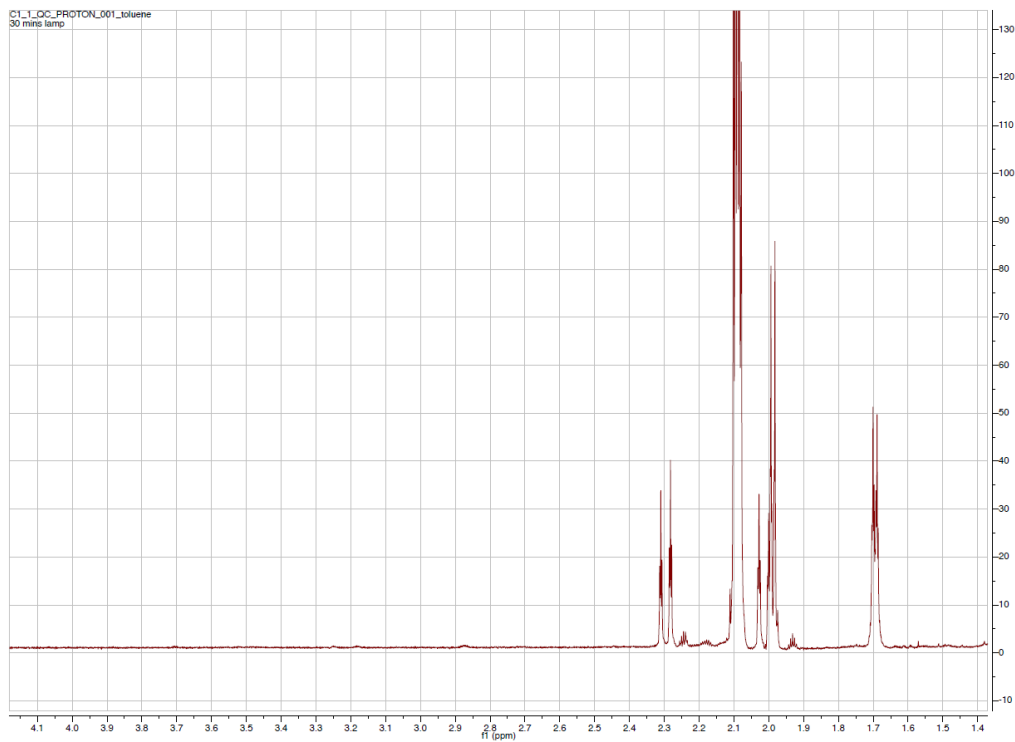
Figur 25: ^1H NMR spektrum efter katalytisk reaktion som inte innehåller några partiklar.



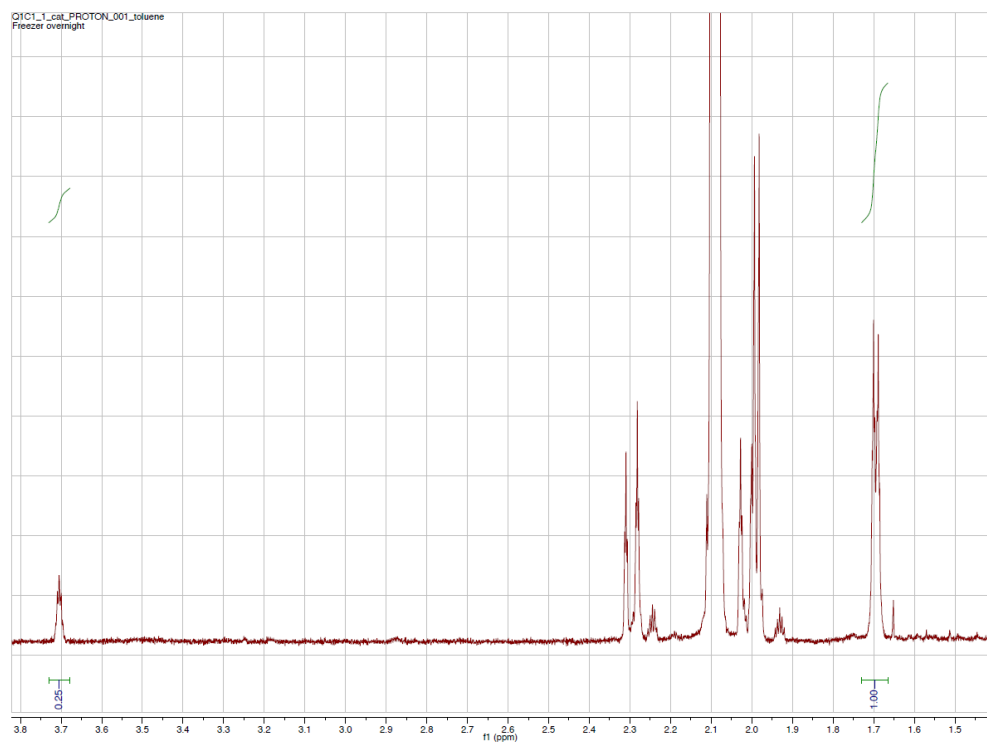
Figur 26: ^1H NMR spektrum efter katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök A1.



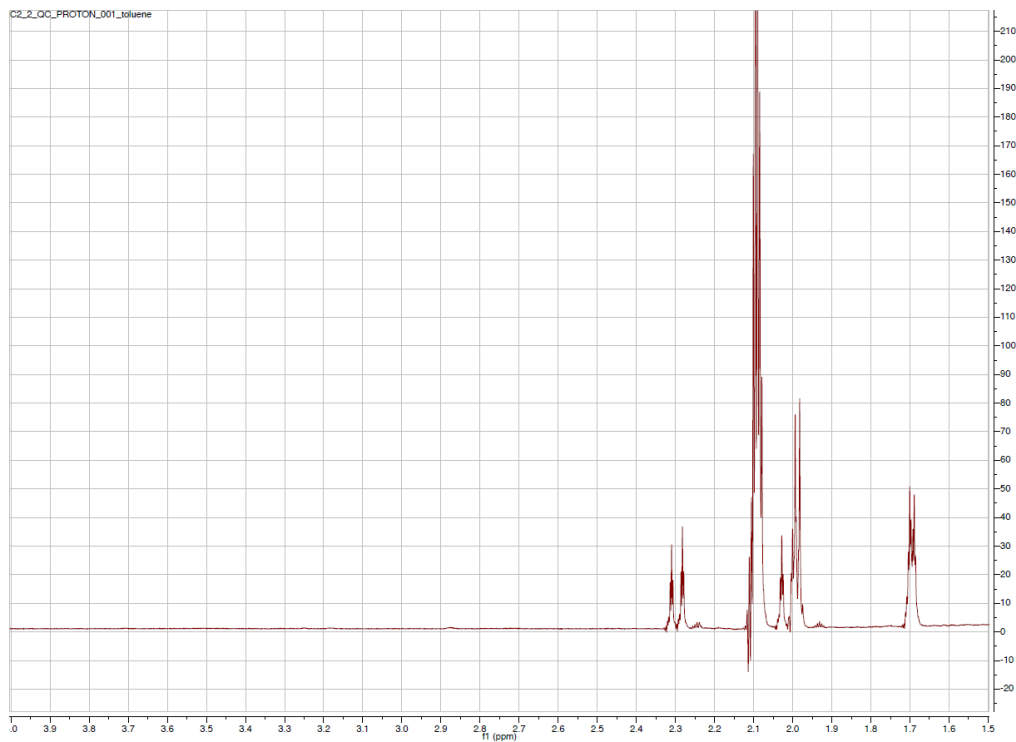
Figur 27: ^1H NMR spektrum innan katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök A1.



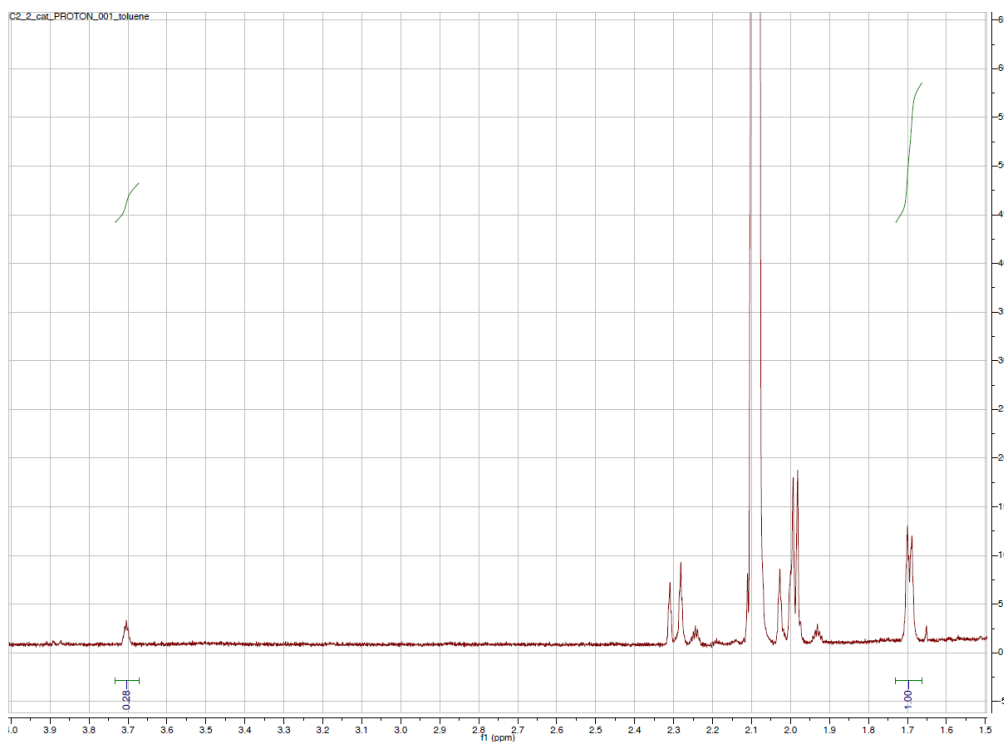
Figur 28: ^1H NMR spektrum efter katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök C1.



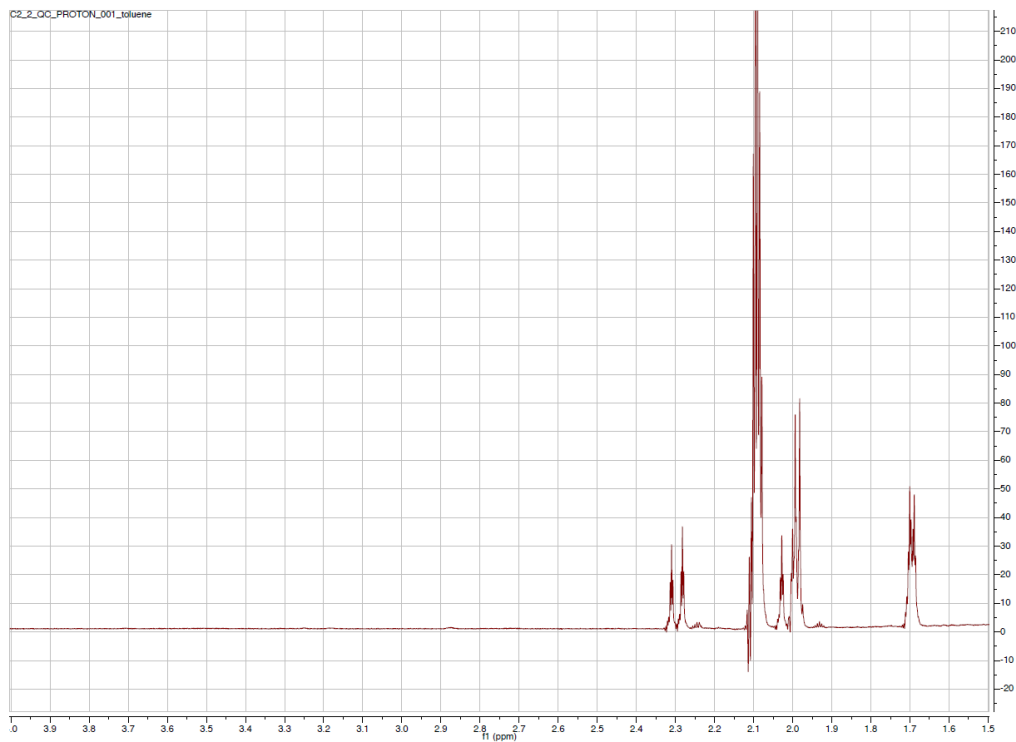
Figur 29: ^1H NMR spektrum innan katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök C1.



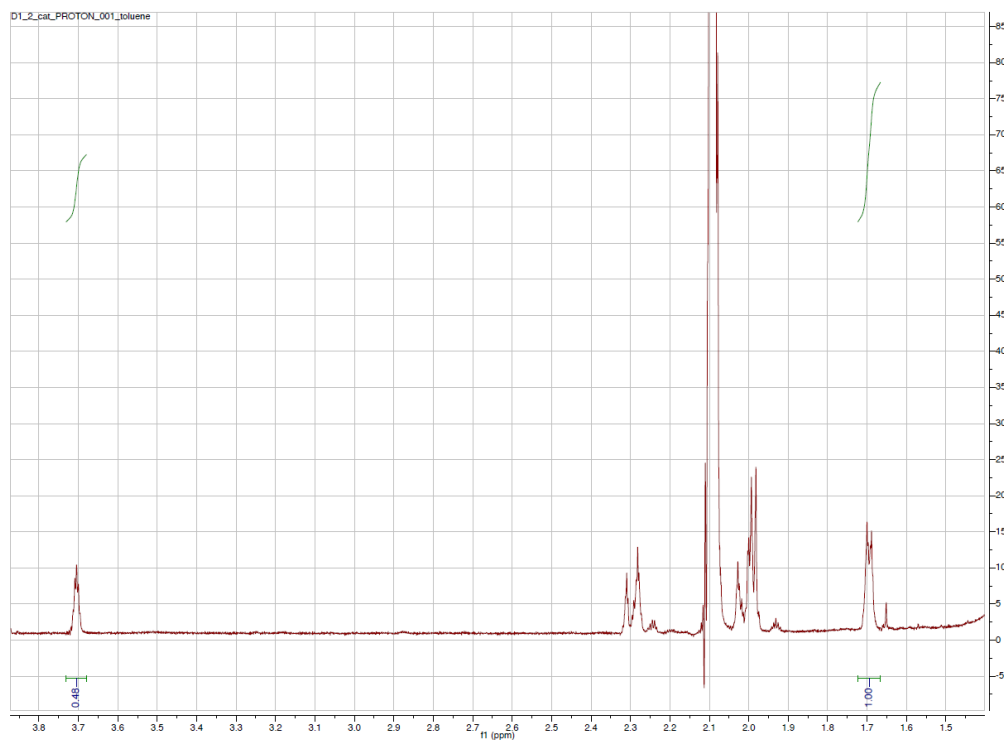
Figur 30: ^1H NMR spektrum efter katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök C2.



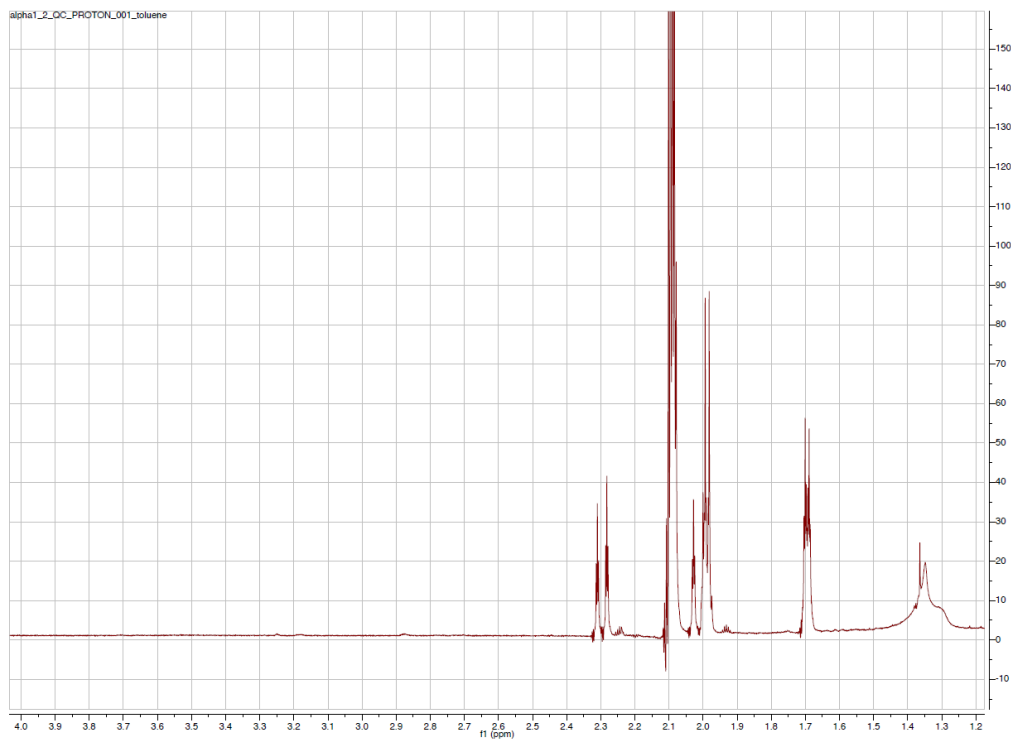
Figur 31: ^1H NMR spektrum innan katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök C2.



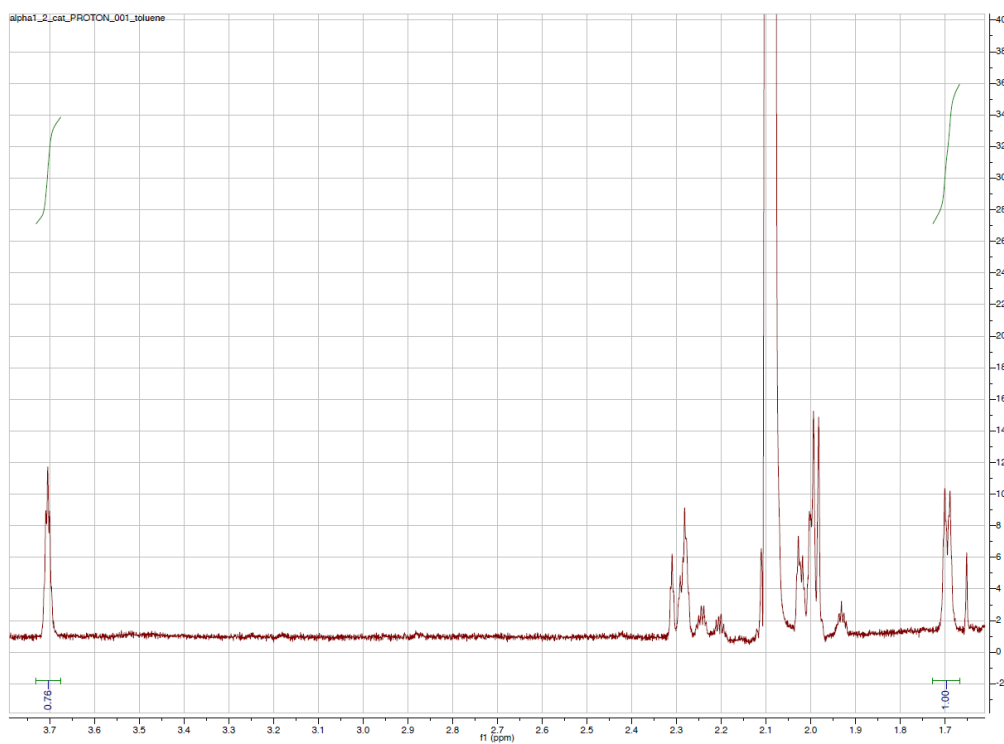
Figur 32: ^1H NMR spektrum efter katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök D1.



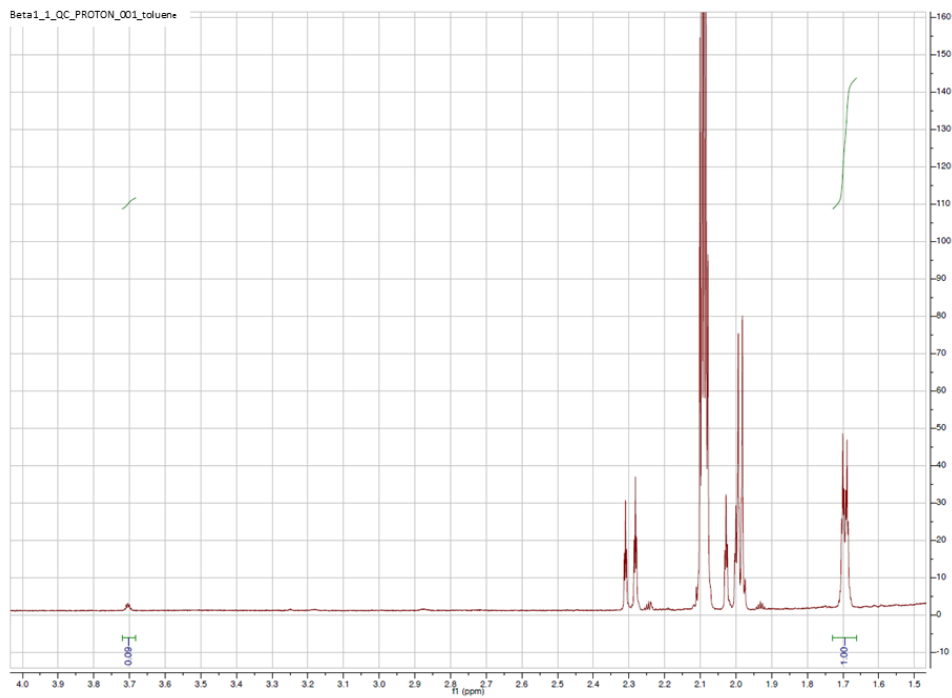
Figur 33: ^1H NMR spektrum innan katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök D1.



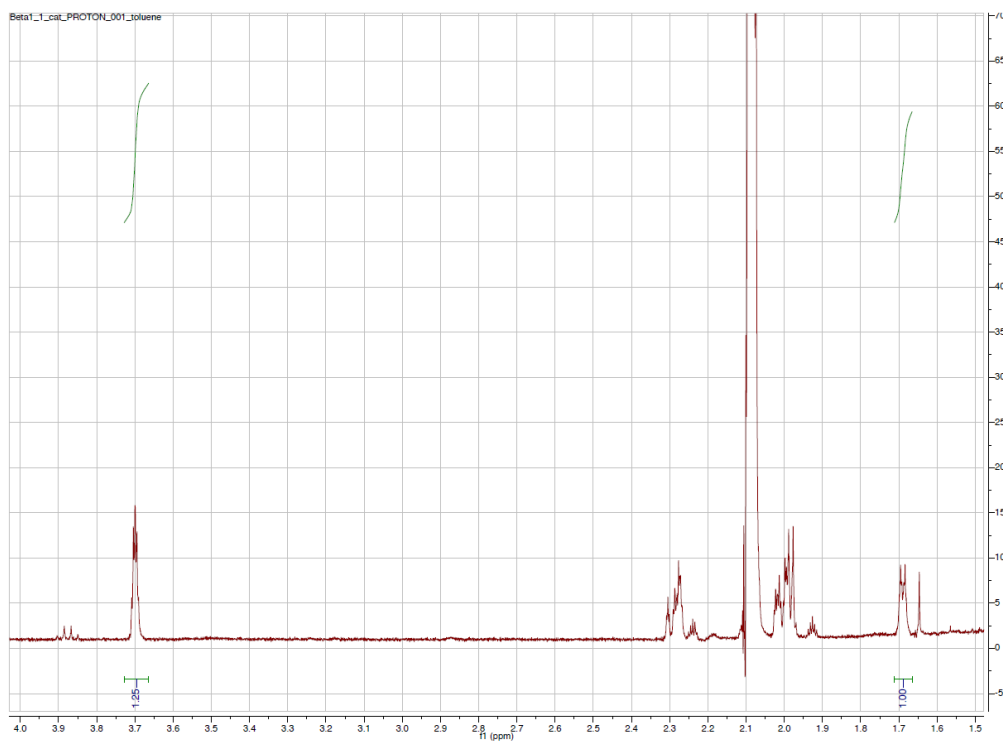
Figur 34: ^1H NMR spektrum innan katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök $\alpha 1$.



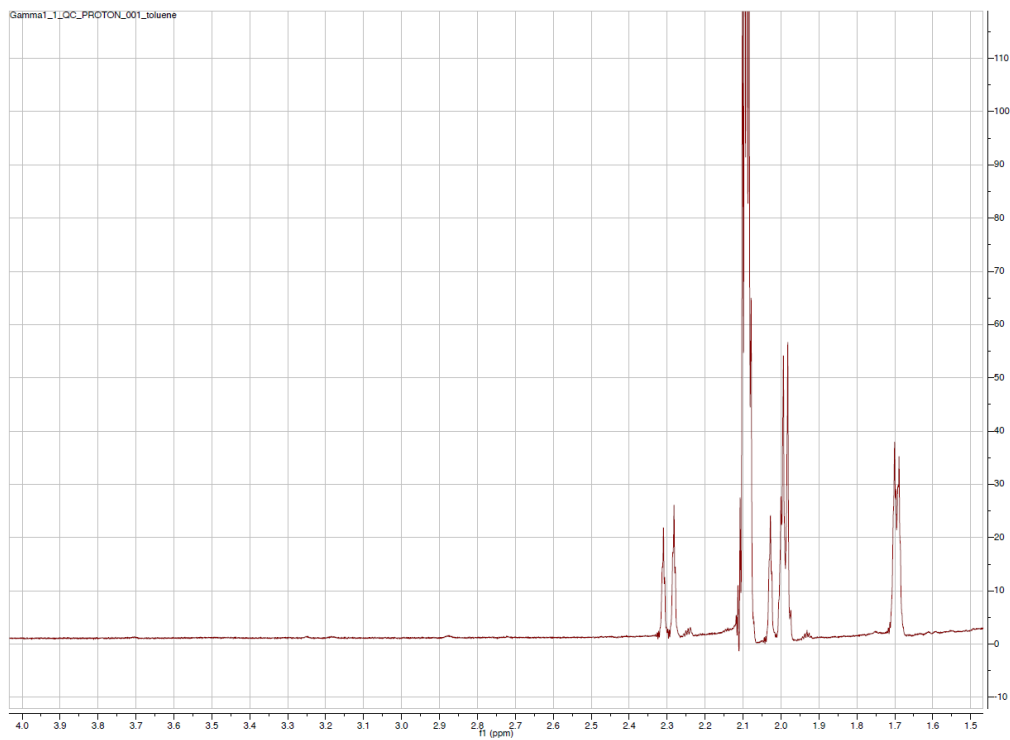
Figur 35: ^1H NMR spektrum efter katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök $\alpha 1$.



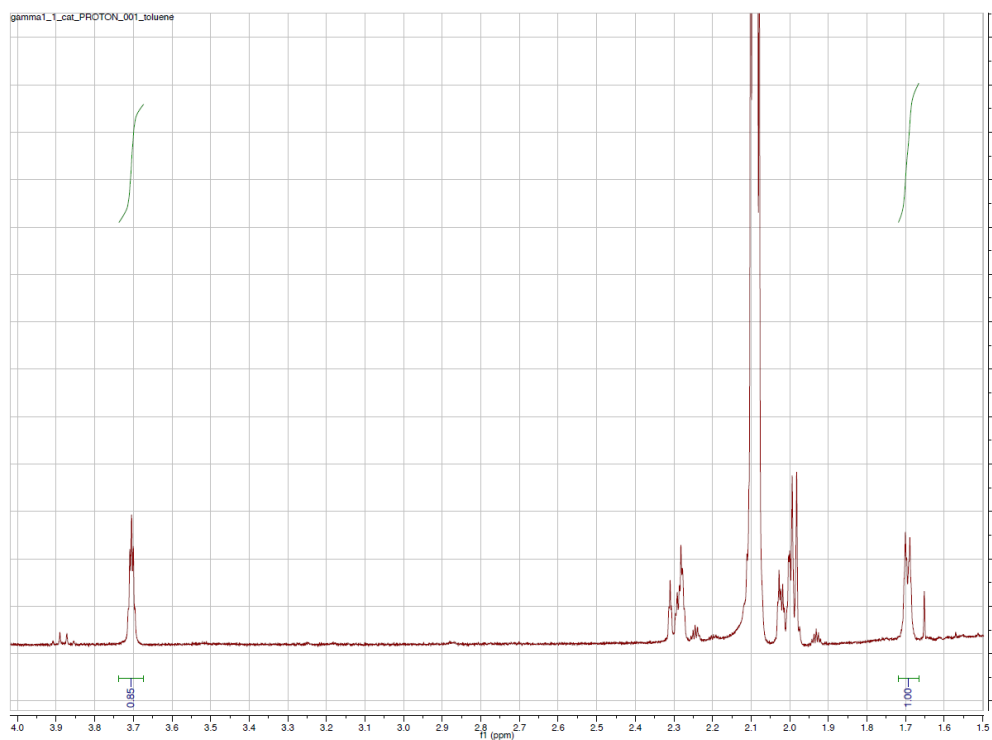
Figur 36: ^1H NMR spektrum innan katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök $\beta 1$.



Figur 37: ^1H NMR spektrum efter katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök $\beta 1$.

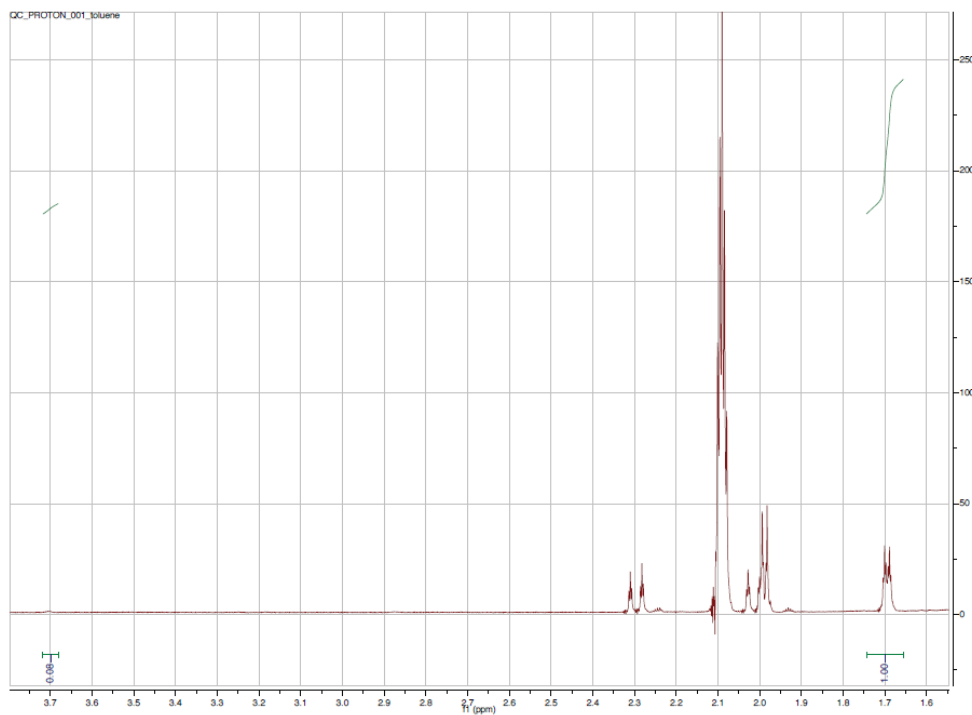


Figur 38: ^1H NMR spektrum innan katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök $\gamma 1$.

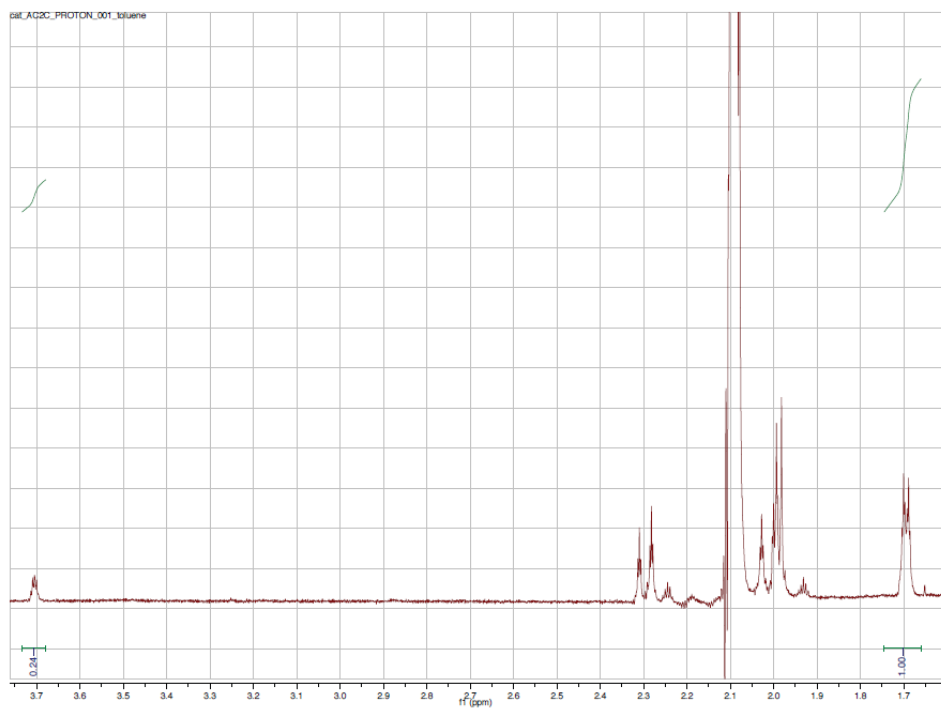


Figur 39: ^1H NMR spektrum innan katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök $\gamma 1$.

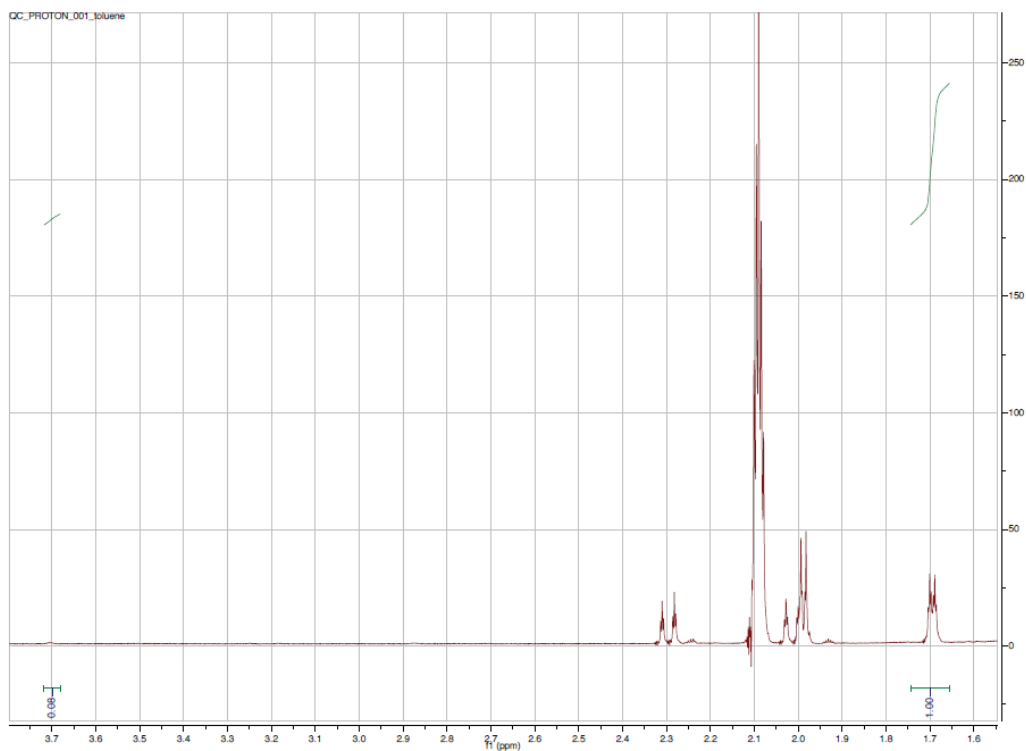
B ^1H NMR spektrum för koboltsulfider



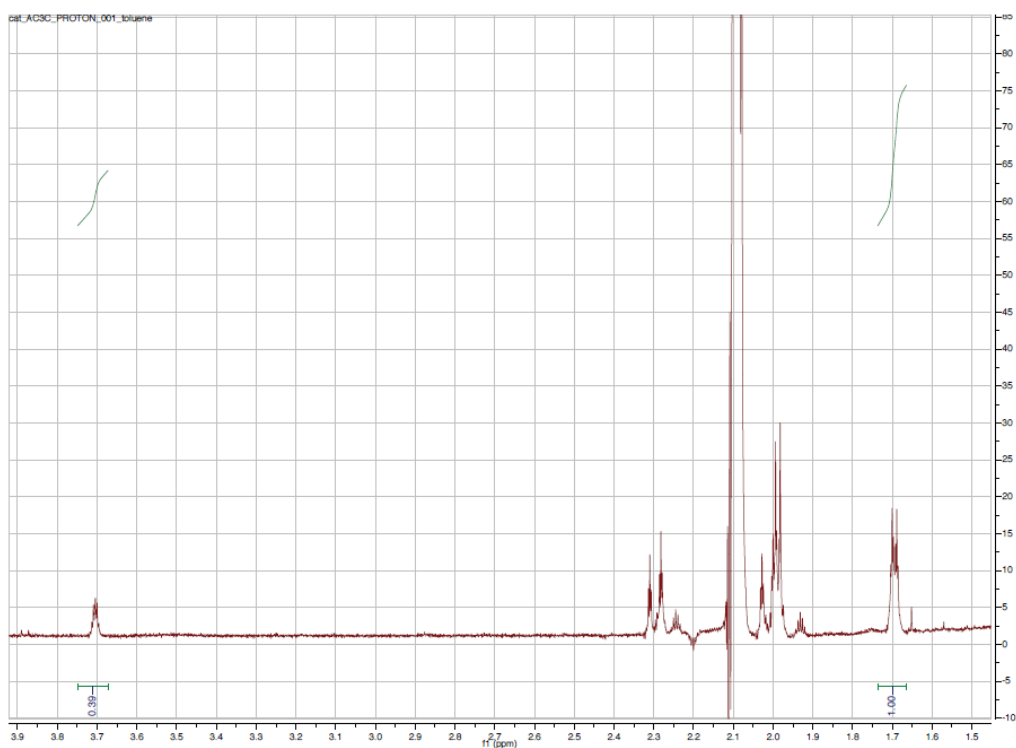
Figur 40: ^1H NMR spektrum innan katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök AC2.



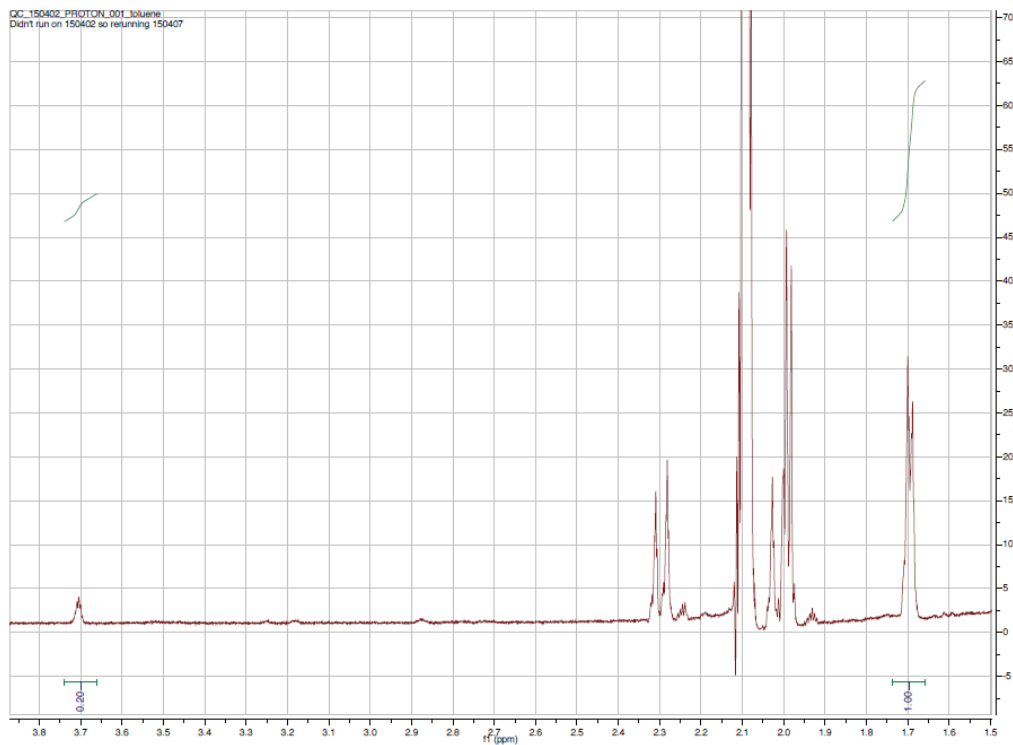
Figur 41: ^1H NMR spektrum efter katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök AC2.



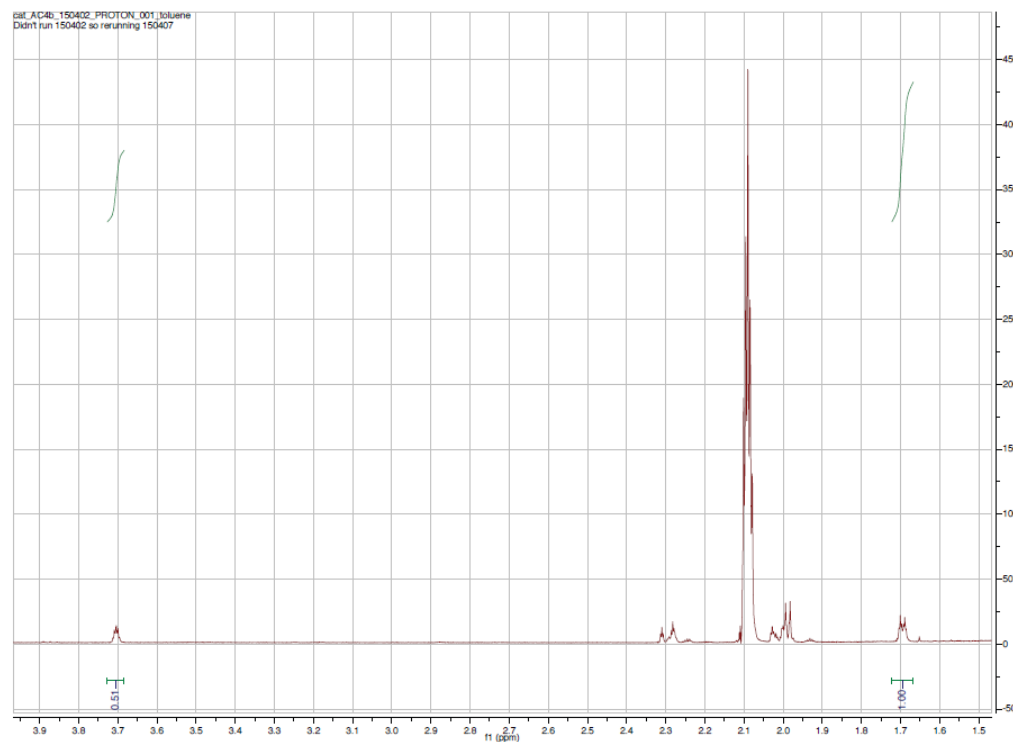
Figur 42: ^1H NMR spektrum innan katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök AC3.



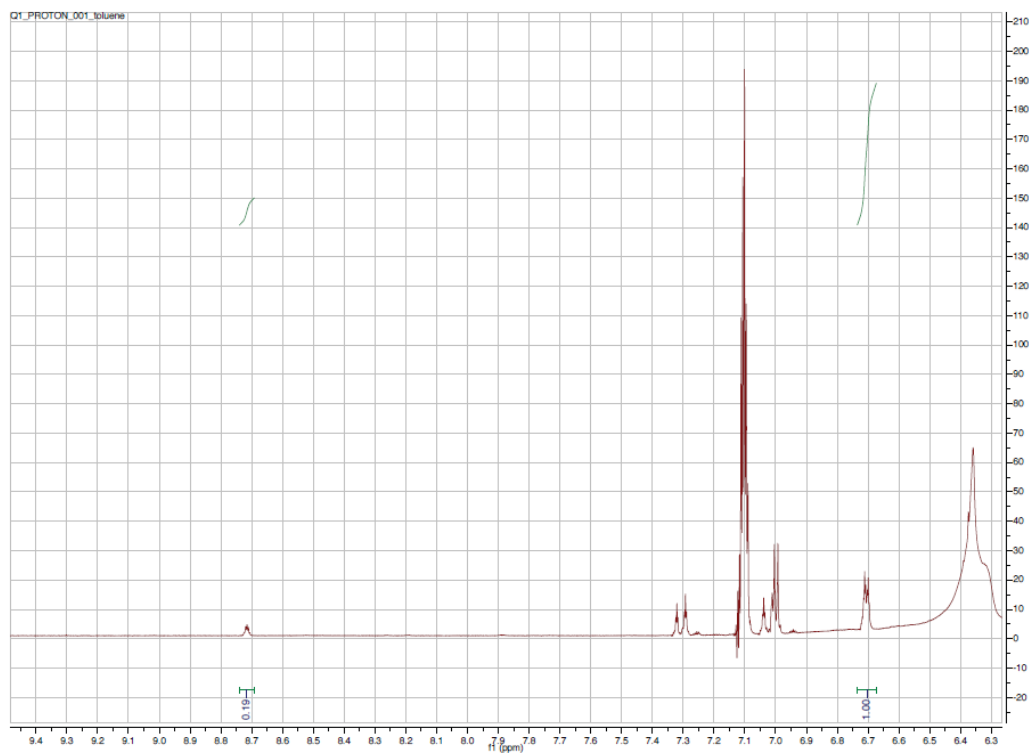
Figur 43: ^1H NMR spektrum efter katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök AC3.



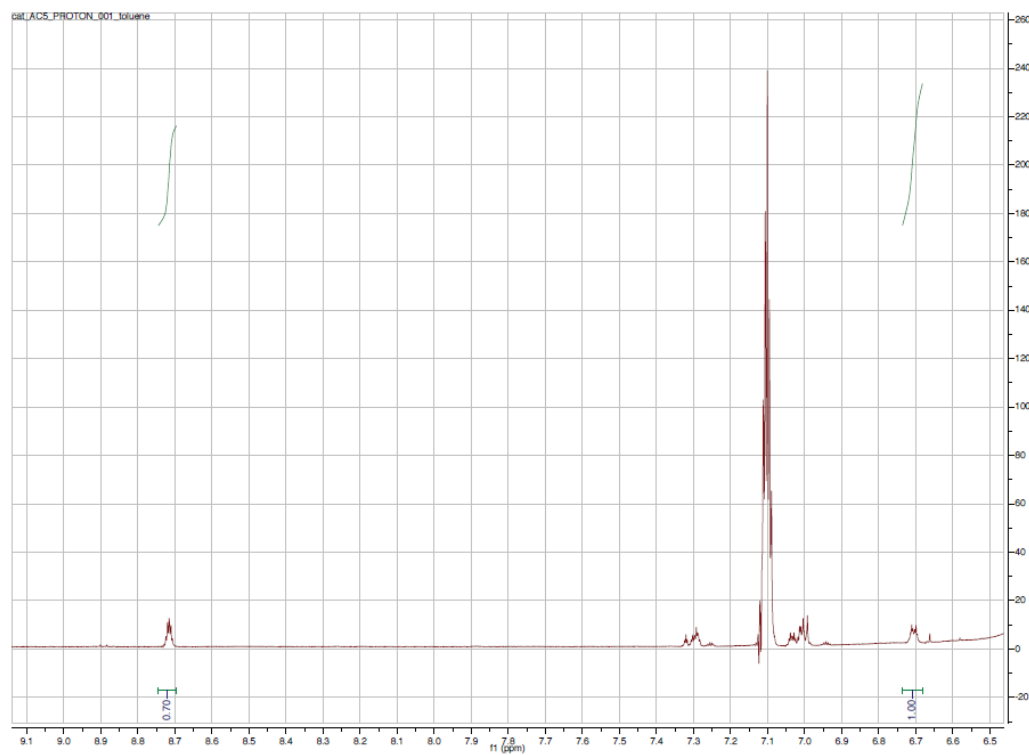
Figur 44: ¹H NMR spektrum innan katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök AC4.



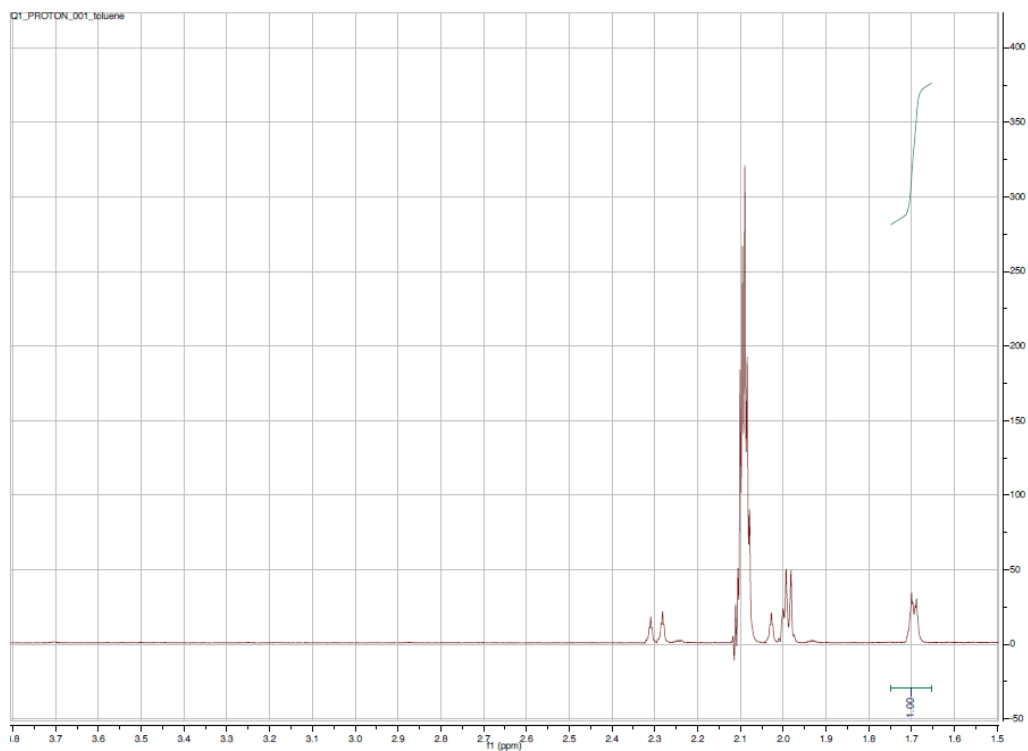
Figur 45: ¹H NMR spektrum efter katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök AC4.



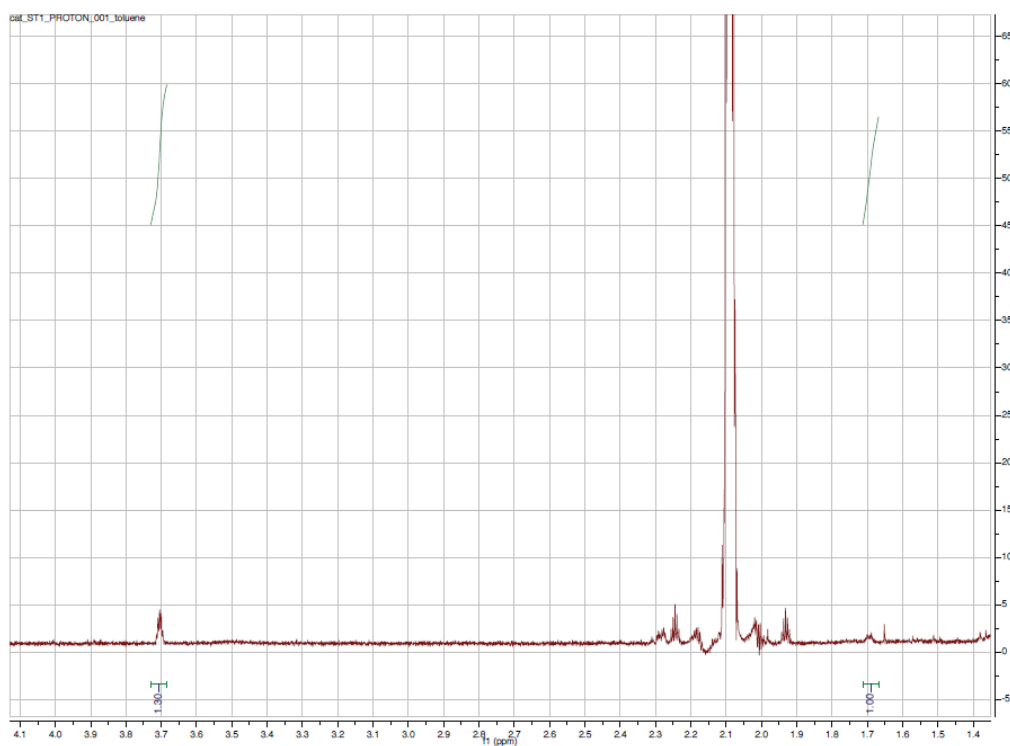
Figur 46: ^1H NMR spektrum innan katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök AC5.



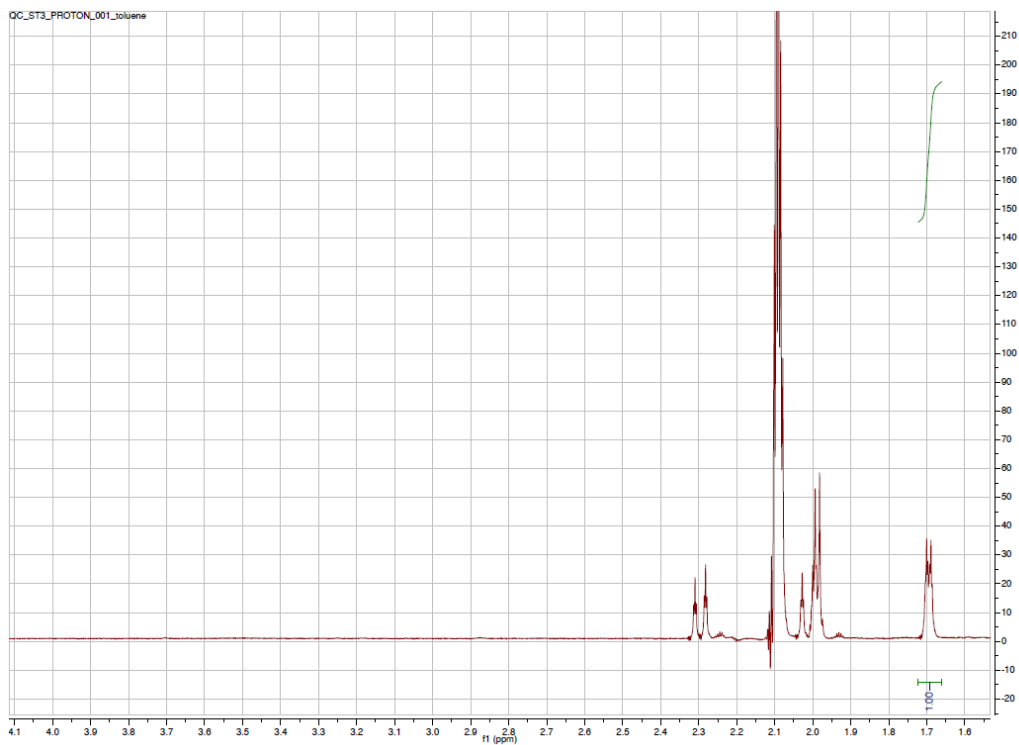
Figur 47: ^1H NMR spektrum efter katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök AC5.



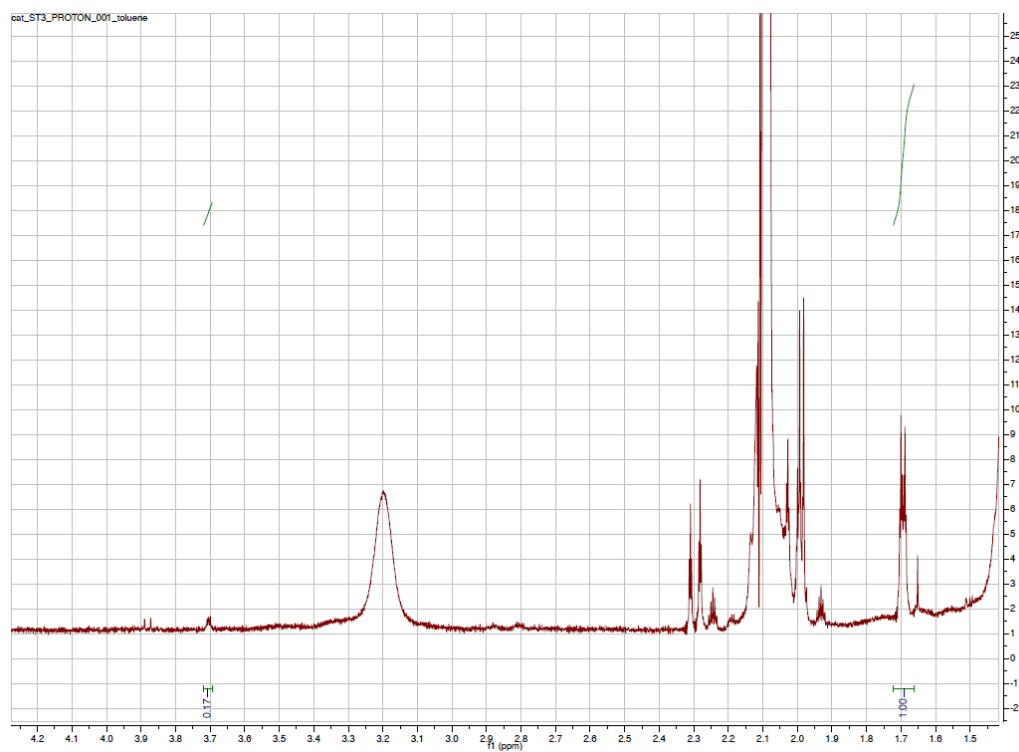
Figur 48: ^1H NMR spektrum innan katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök ST1.



Figur 49: ^1H NMR spektrum efter katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök ST1.

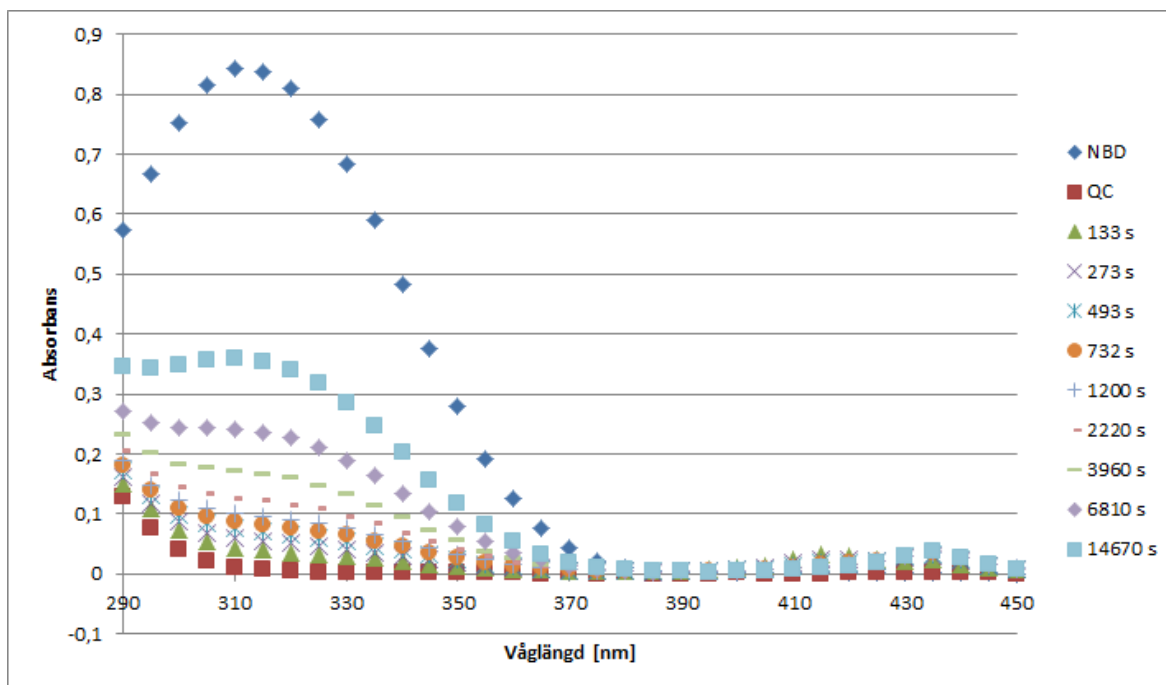


Figur 50: ^1H NMR spektrum innan katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök ST3.

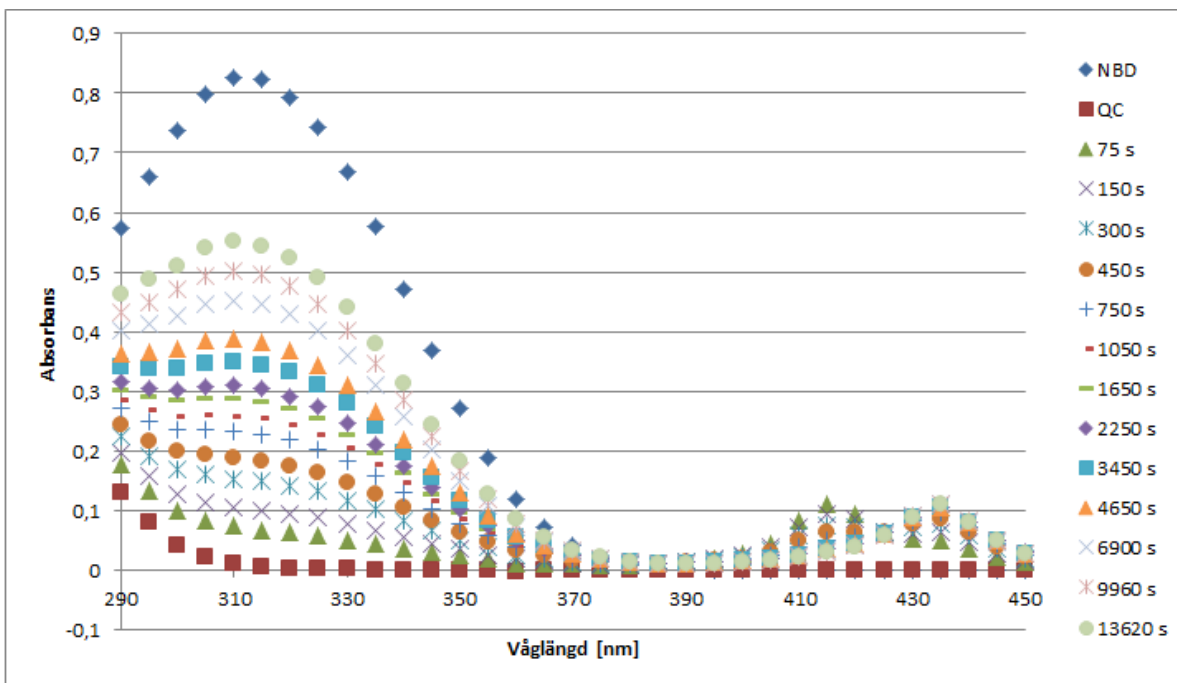


Figur 51: ^1H NMR spektrum efter katalytisk reaktion innehållande partiklar från försök ST3.

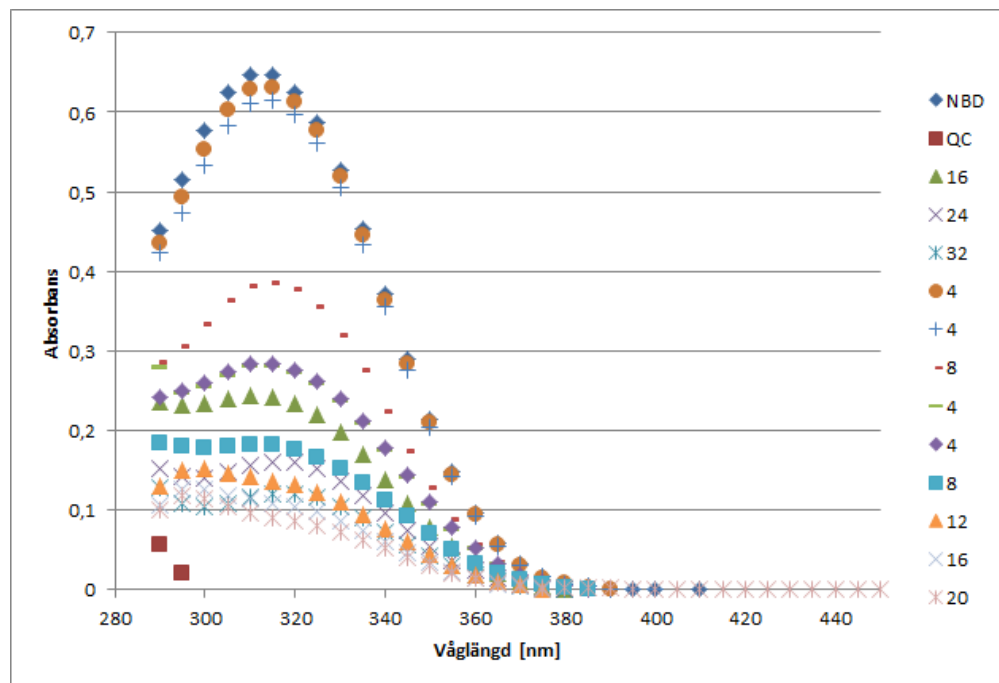
C Absorbansspektra UV/Vis



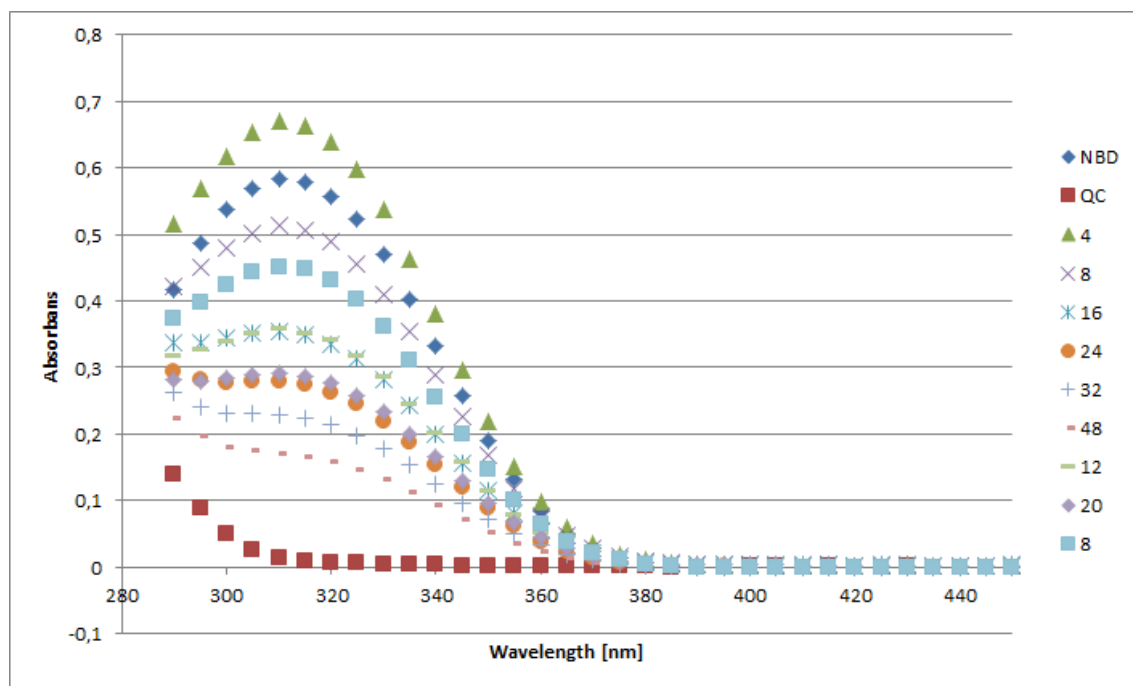
Figur 52: UV/Vis-spektrum för homogen katalys med Co-TPP.



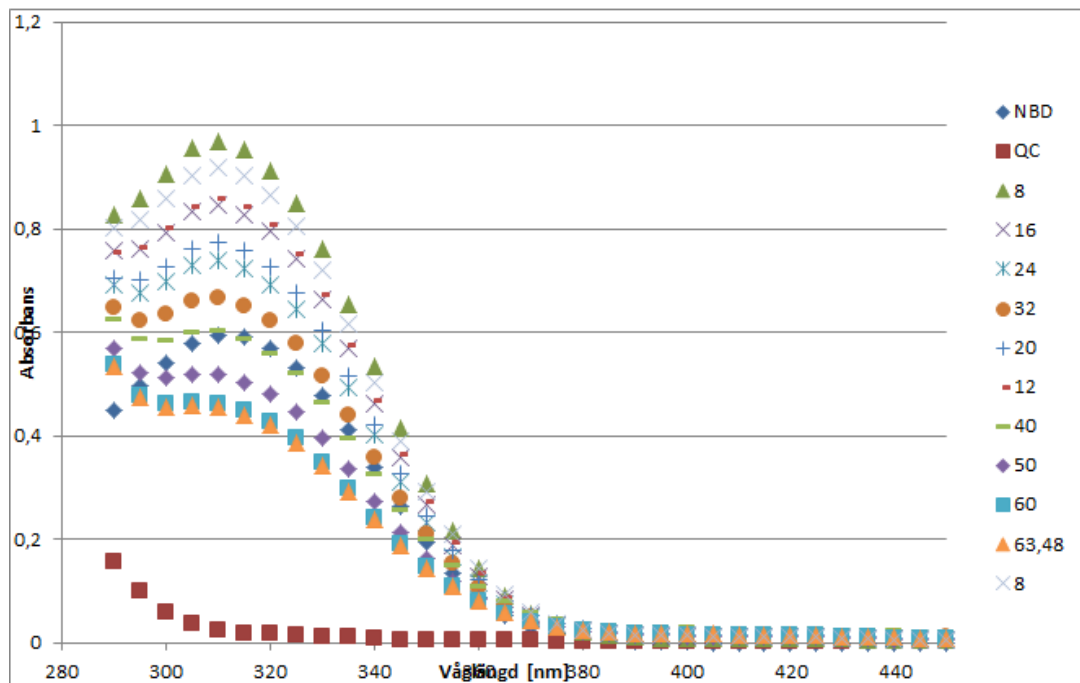
Figur 53: UV/Vis-spektrum för homogen katalys med Co-TPP.



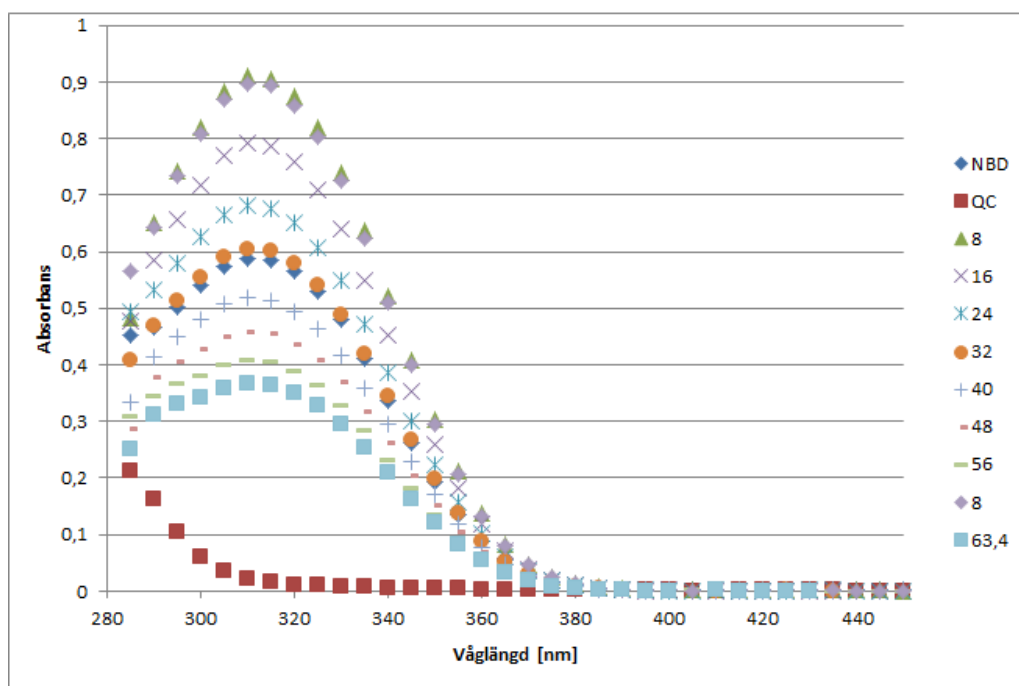
Figur 54: UV/Vis-spektrum för försök nr 1 av heterogen katalys med Co-PC-koncentrationen $2,3 \times 10^{-6}$ mol/ml. Siffrorna till höger benämner flödes hastigheten i ml/h.



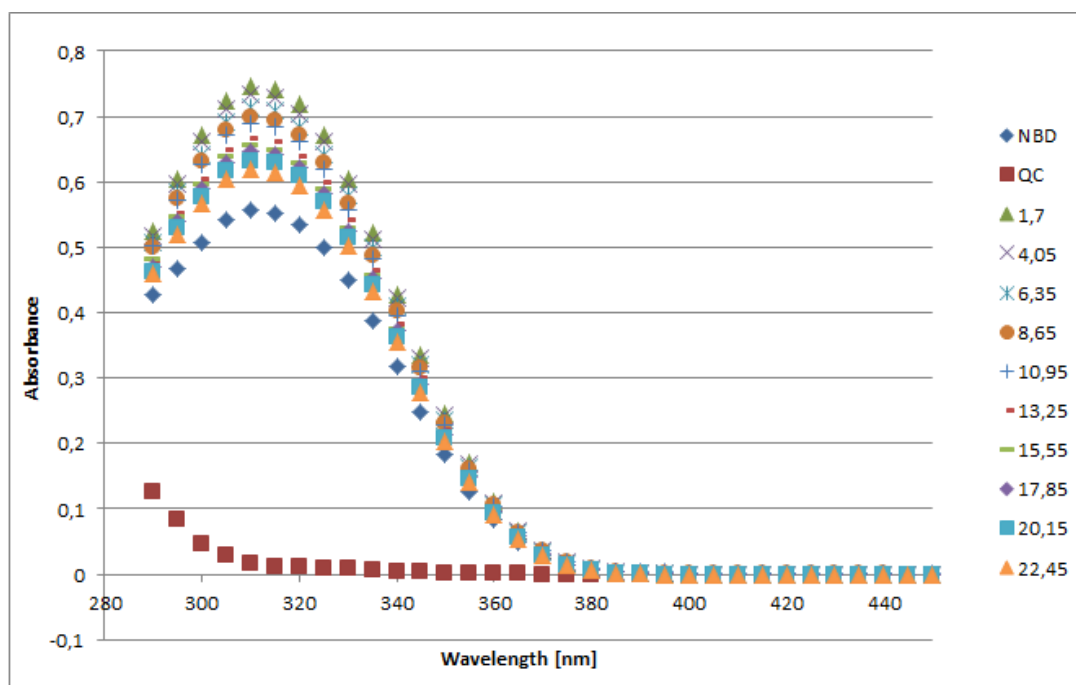
Figur 55: UV/Vis-spektrum för försök nr 1 av heterogen katalys med Co-PC-koncentrationen $4,2 \times 10^{-6}$ mol/ml. Siffrorna till höger benämner flödes hastigheten i ml/h.



Figur 56: UV/Vis-spektrum för försök nr 1 av heterogen katalys med Co-PC-koncentrationen $2,2 \cdot 10^{-5}$ mol/ml. Siffrorna till höger benämmer flödes hastigheten i ml/h.



Figur 57: UV/Vis-spektrum för försök nr 1 av heterogen katalys med Co-PC-koncentrationen $1,6 \cdot 10^{-5}$ mol/ml. Siffrorna till höger benämmer flödes hastigheten i ml/h.



Figur 58: UV/Vis-spektrum för testet av utarmning av Co-PC som katalysator. Siffrorna till höger betecknar den totala genompumpade volymen i ml.

D Elementanalys

Mikroanalytisches Laboratorium KOLBE_(Nachf.)

Anna Roffey
Chalmers University of Technology
Department of Chemistry and Chemical
SE-412 96 Göteborg

Höhenweg 17
D-45470 Mülheim an der Ruhr

Telefon : +49 - (0)208 - 32502
Telefax : +49 - (0)208 - 382314
www.mikro-lab.de

Date : 26.03.2015

| Sample designation | % C | % H | % N | % Co | % S | | V205 |
|--------------------|-------|------|------|-------|-------|--|------|
| CoDTC 2 | 35,42 | 5,01 | 8,09 | 11,31 | 37,47 | | x |
| | 35,41 | 5,03 | 8,07 | 11,31 | 37,49 | | x |

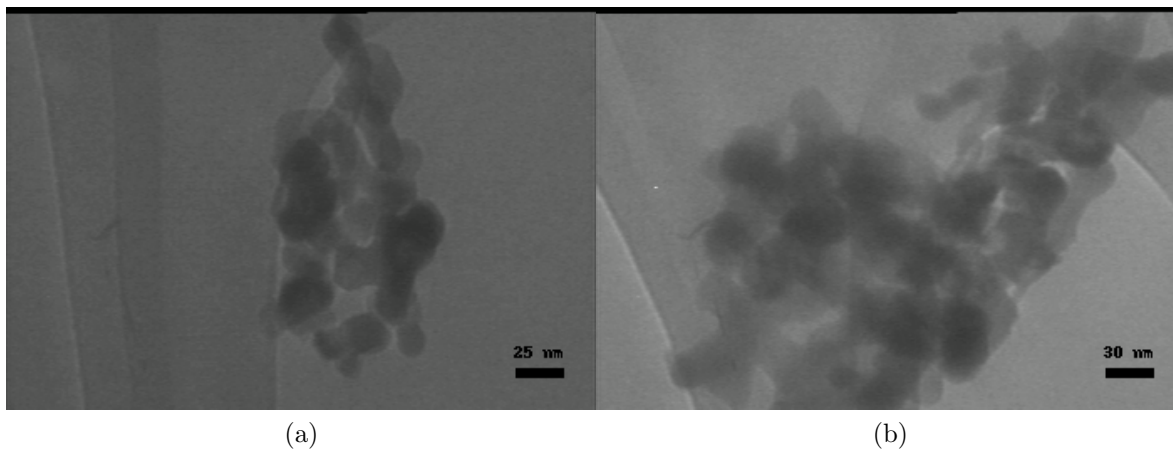
Kind regards

Inge Springer

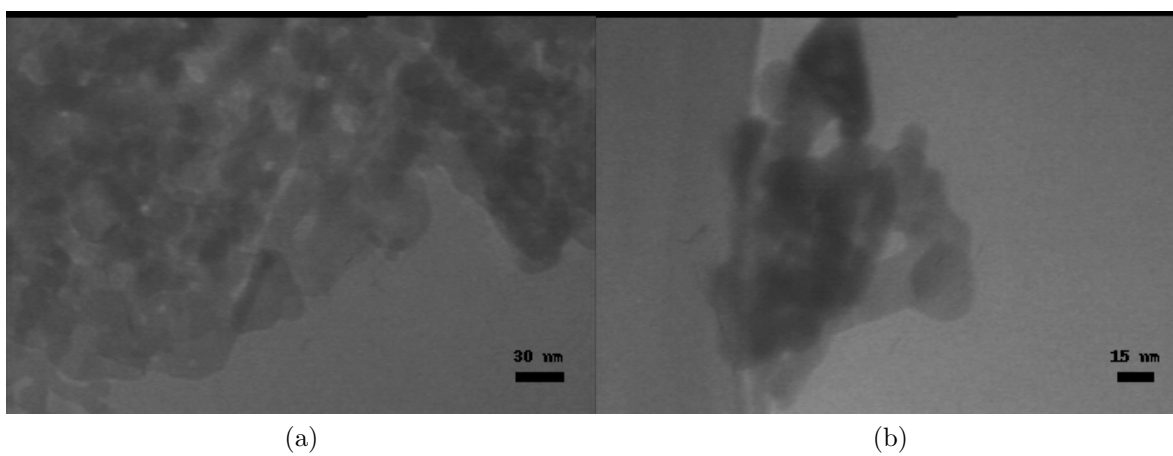


Figur 59: Elementanalys av kobolt ditiokarbamat.

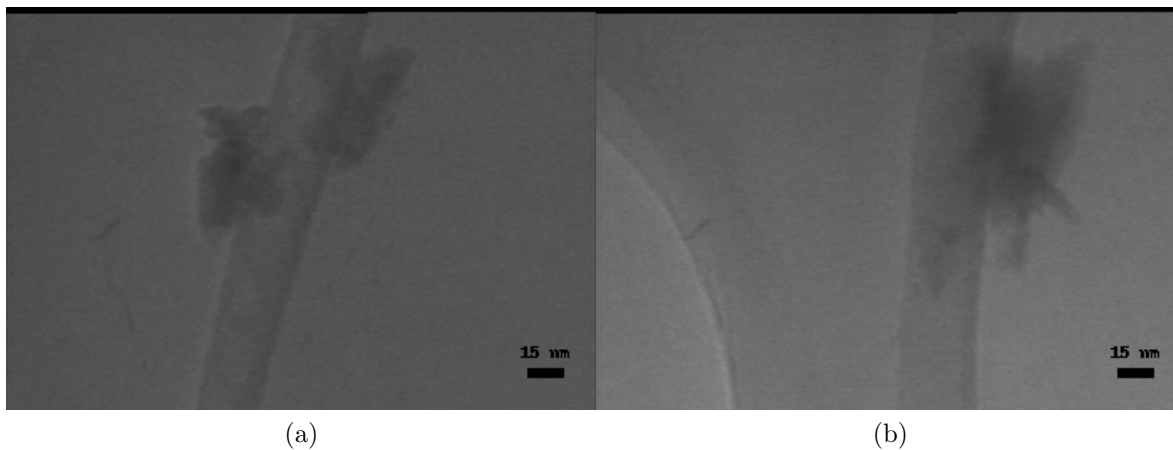
E TEM- och SEM-bilder



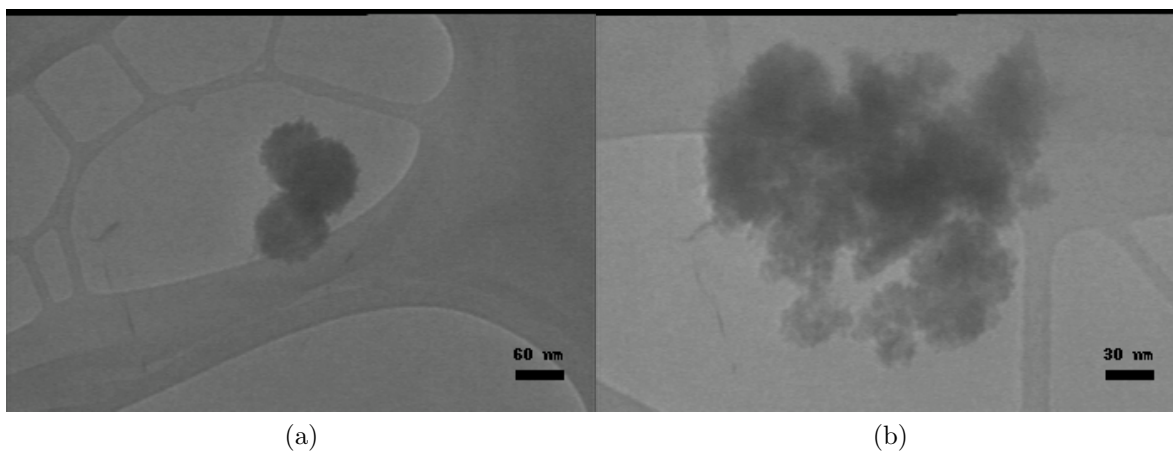
Figur 60: TEM-bilder: (a)-(b): A1.



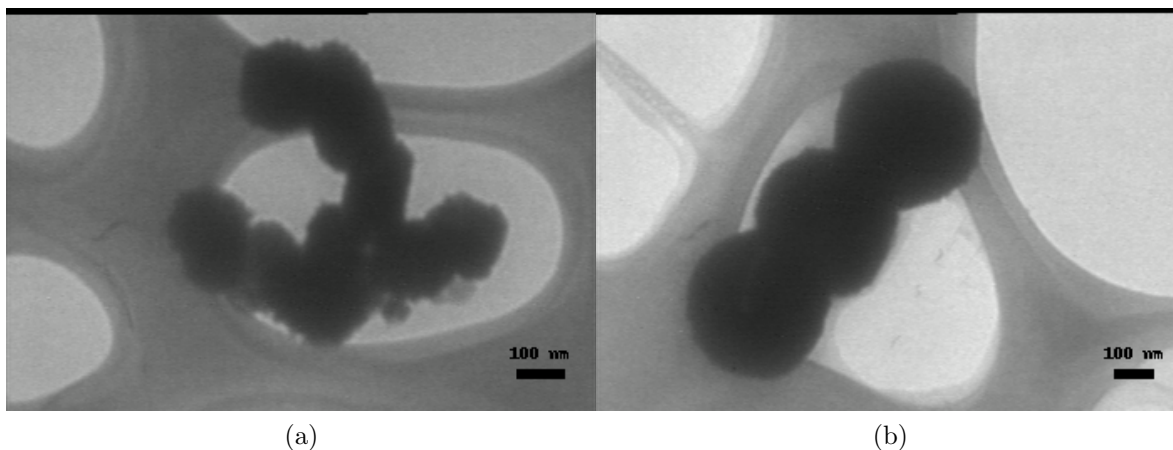
Figur 61: TEM-bilder: (a): C1, (b): C2.



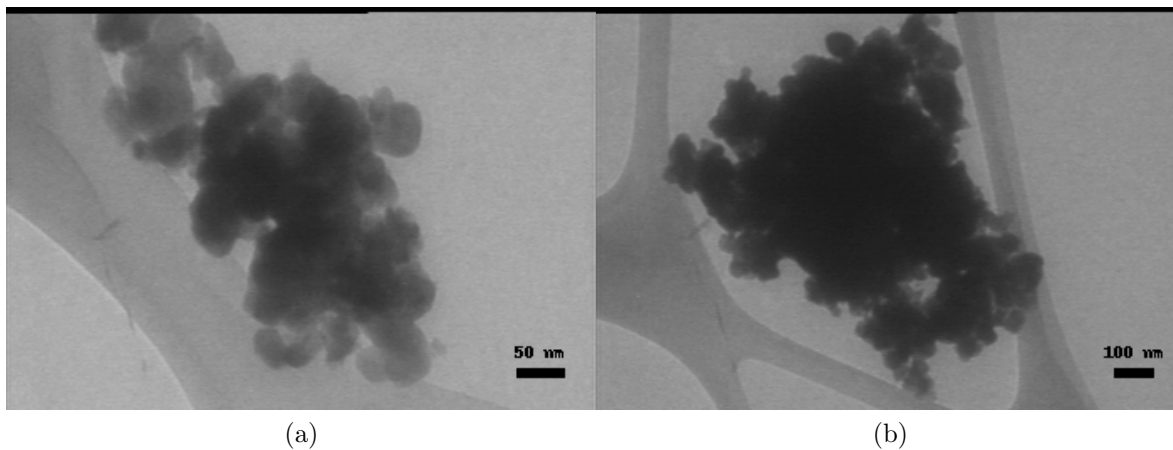
Figur 62: TEM-bilder: (a)-(b): D1.



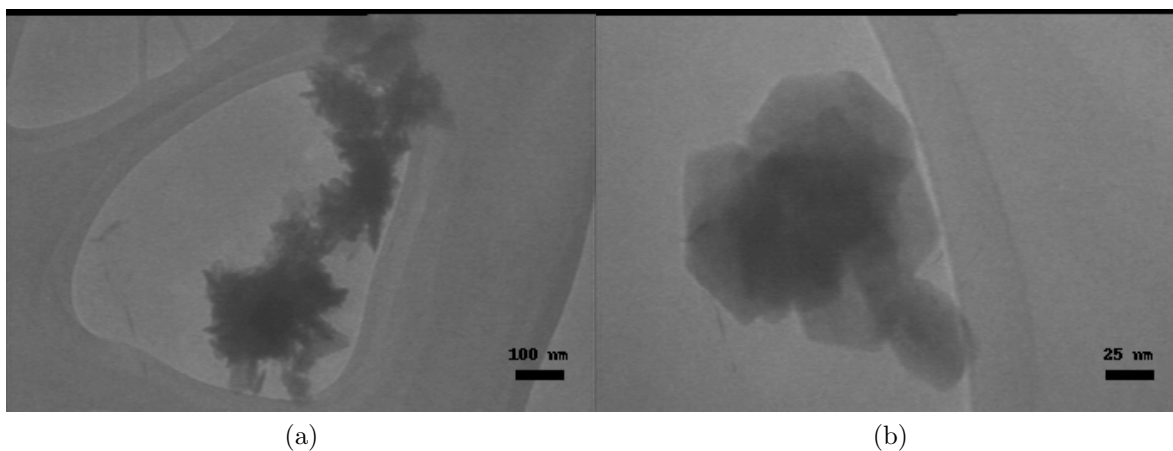
Figur 63: TEM-bilder: (a)-(b): $\alpha 1$.



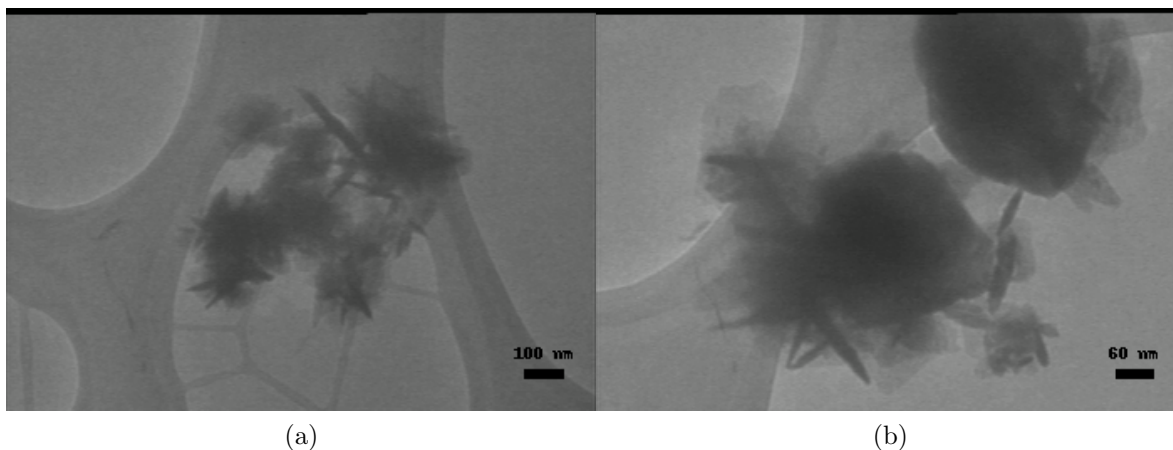
Figur 64: TEM-bilder: (a)-(b): $\beta 1$.



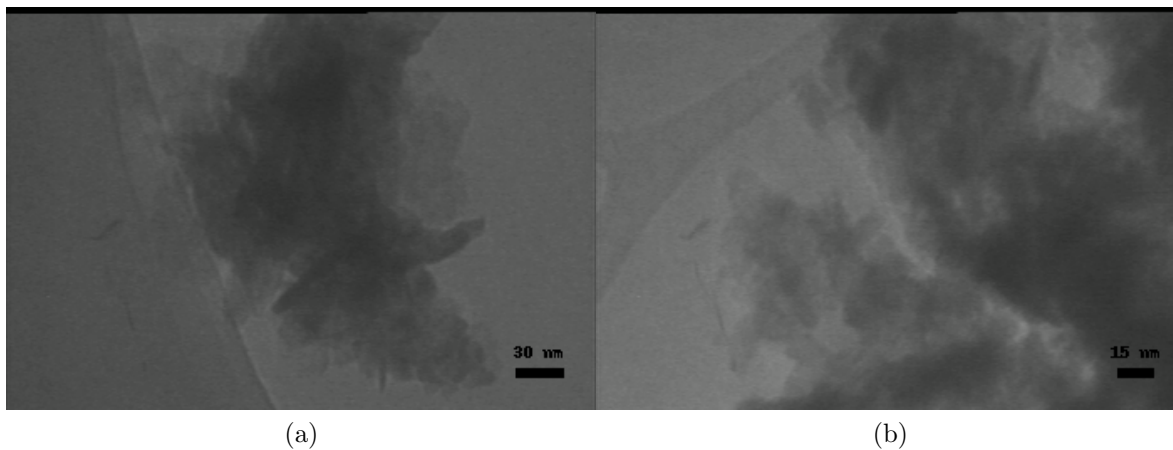
Figur 65: TEM-bilder: (a)-(b): $\gamma 1$.



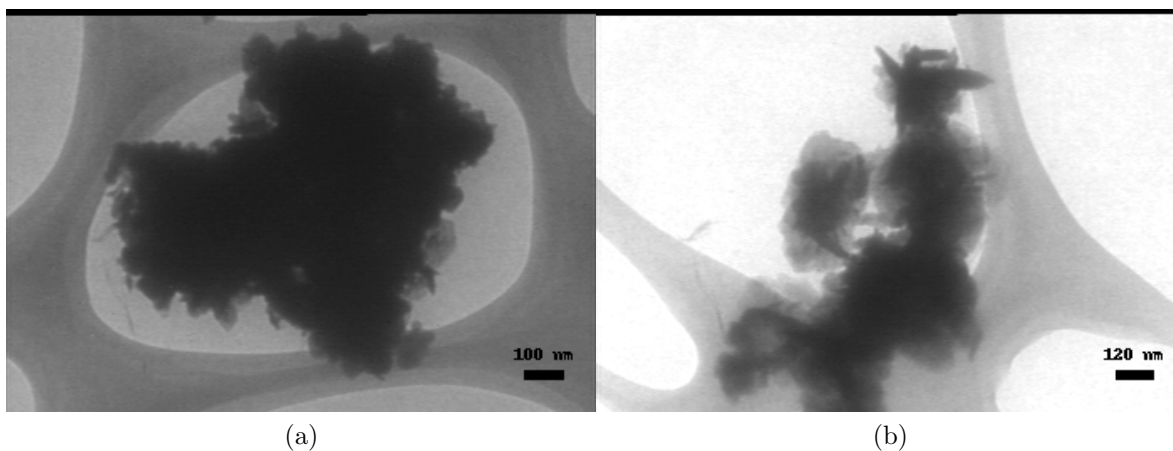
Figur 66: TEM-bilder: (a)-(b): AC1.



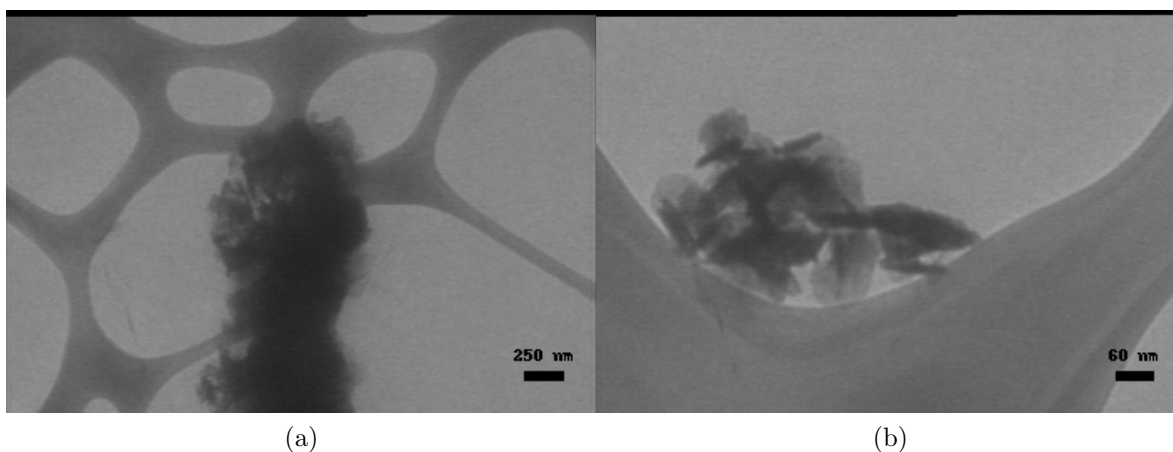
Figur 67: TEM-bilder: (a)-(b): AC2.



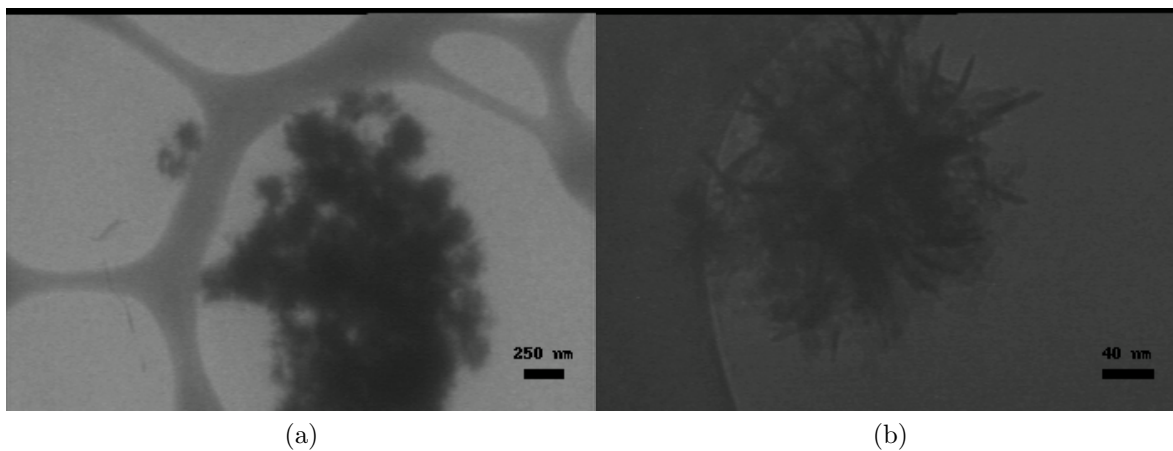
Figur 68: TEM-bilder: (a)-(b): AC3.



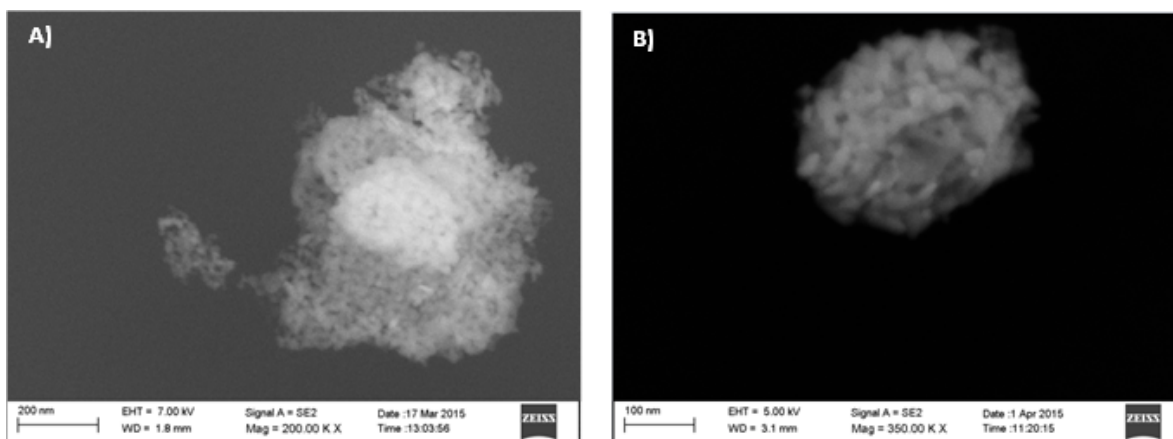
Figur 69: TEM-bilder: (a)-(b): AC4.



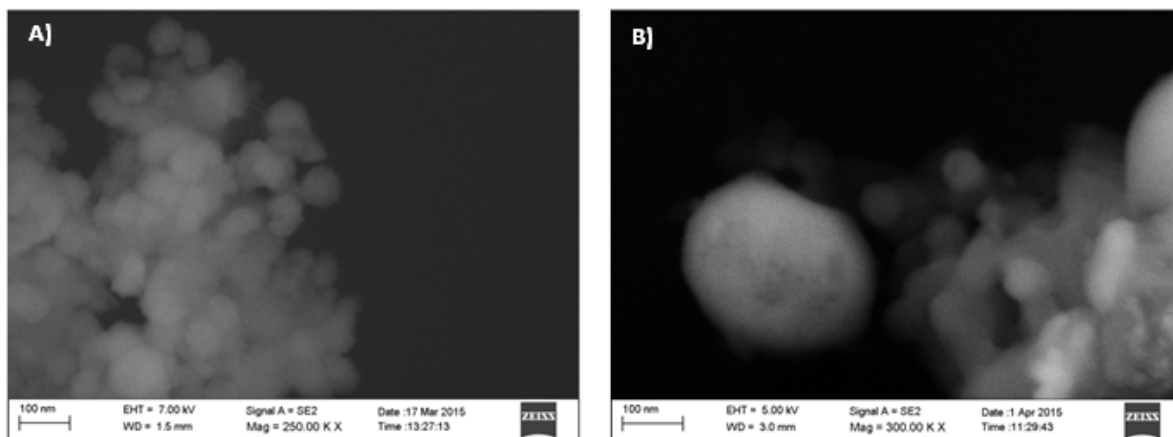
Figur 70: TEM-bilder: (a)-(b): AC5.



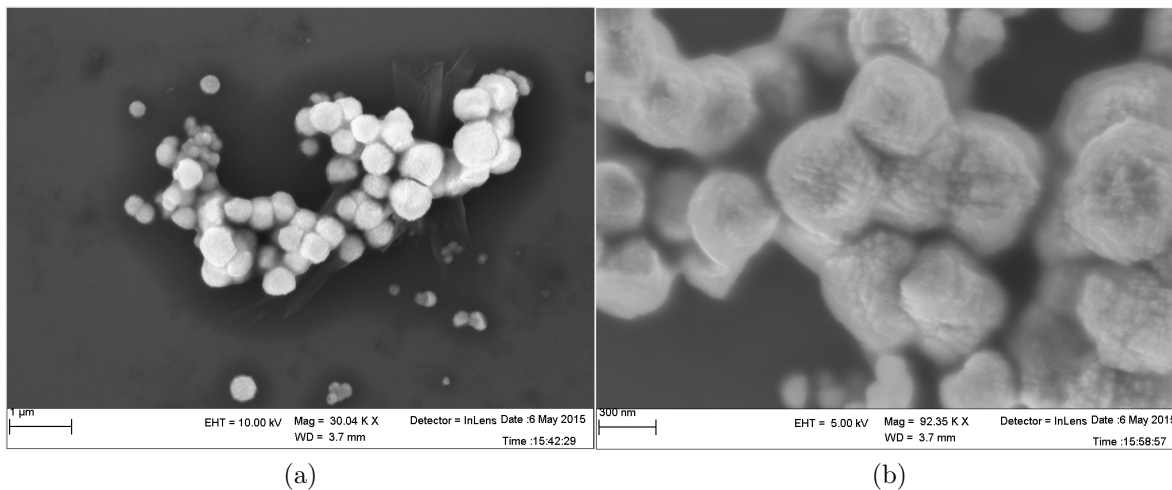
Figur 71: TEM-bilder: (a)-(b): ST1.



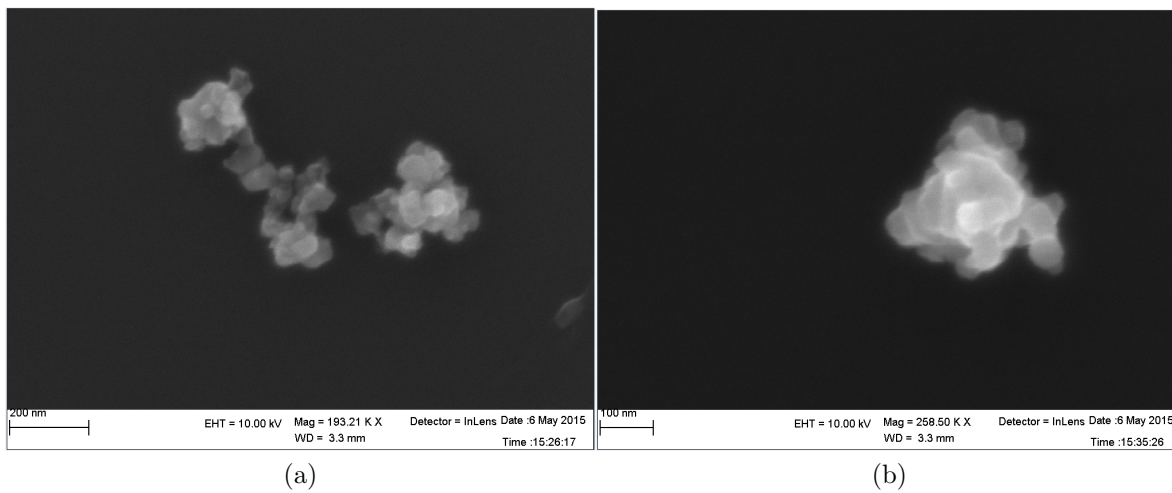
Figur 72: SEM-bilder: (a): C1, (b): C2



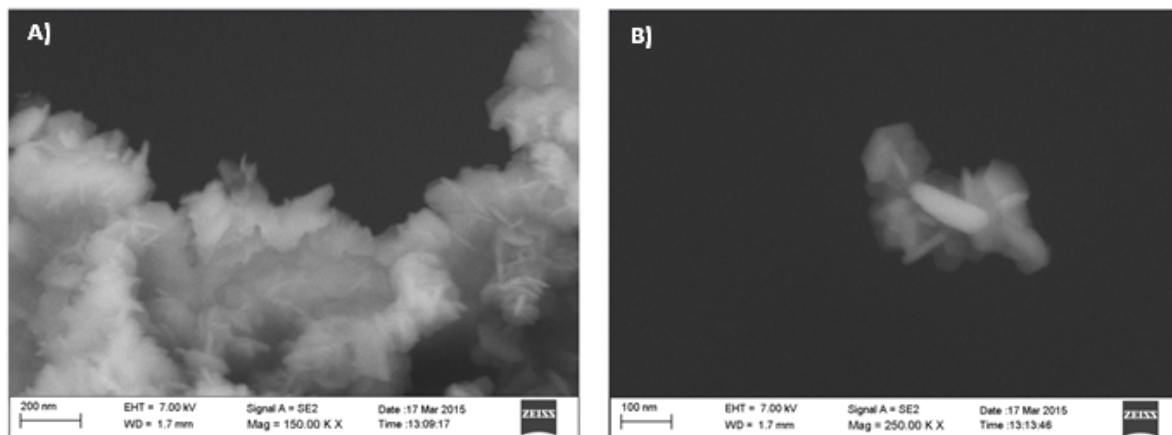
Figur 73: SEM-bilder: (a)-(b): D1



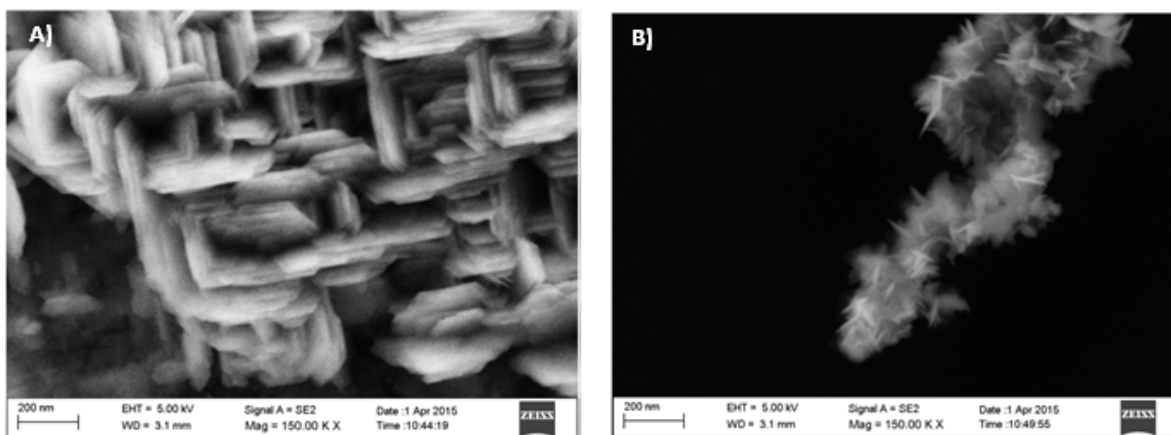
Figur 74: SEM-bilder: (a)-(b): $\beta 1$.



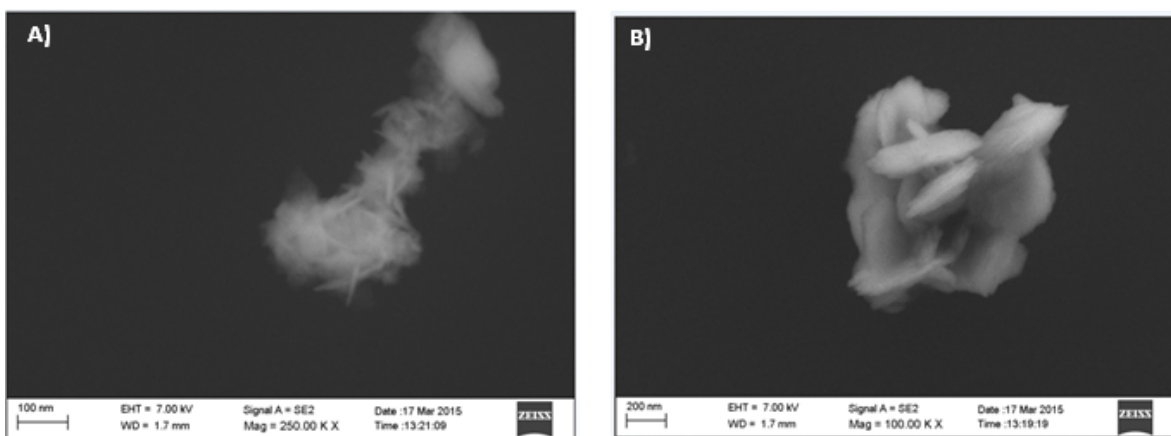
Figur 75: SEM-bilder: (a)-(b): $\gamma 1$.



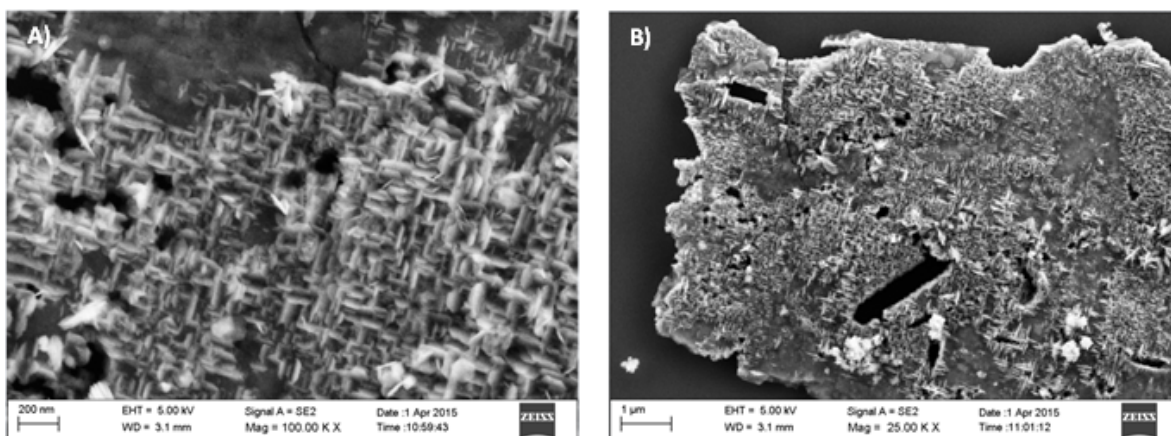
Figur 76: SEM-bilder: (a)-(b): AC1



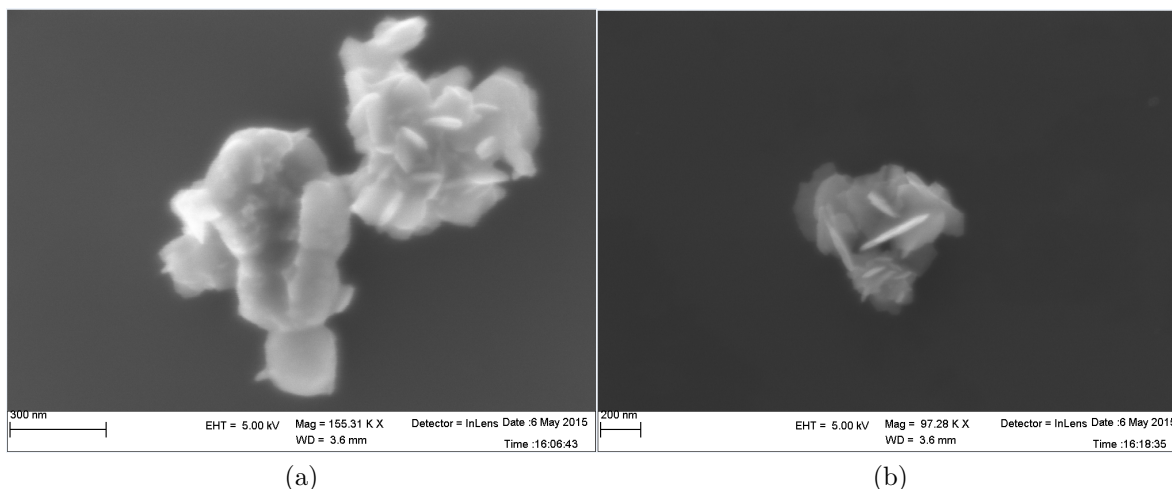
Figur 77: SEM-bilder: (a)-(b): AC2



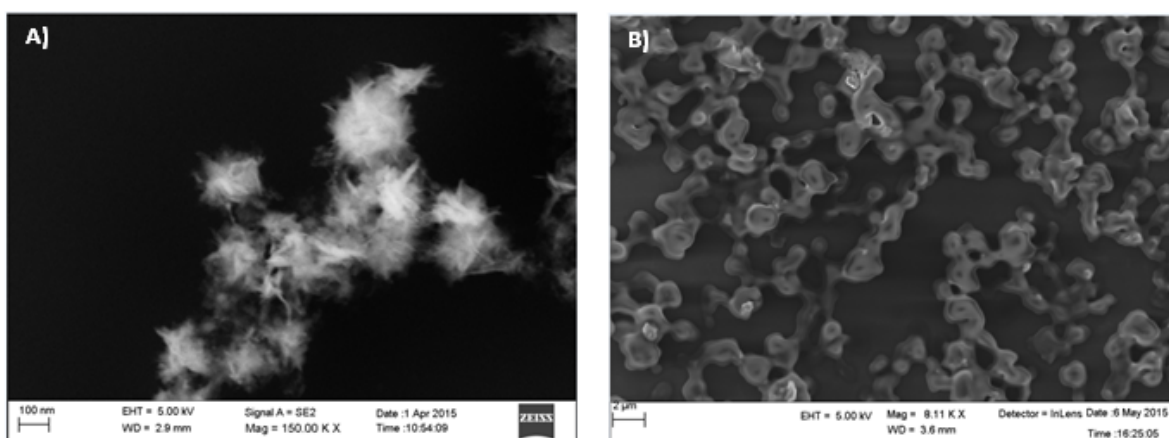
Figur 78: SEM-bilder: (a)-(b): AC3



Figur 79: SEM-bilder: (a)-(b): AC4



Figur 80: SEM-bilder: (a)-(b): AC5



Figur 81: SEM-bilder: (a): ST1, (b): ST2