

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Tudományos Diákköri Konferencia Dolgozat

Elektrokatalitikus reakciók viselkedésének feltérképezése erős külső mágneses térben

Klonka Áron
Vegyésszmérnök BSc

Témavezetők:
Dr. Haspel Henrik
tudományos főmunkatárs

Ballai Gergő
PhD hallgató



2024

Tartalmi összefoglaló

Dolgozatomban a mágneses tér hatására egy elektrokémiai cellában párhuzamosan végbemenő jelenségek vizsgálatát, valamint a mágneses térrel segített elektrokémiai reakciók mechanizmusának felderítését tűztük ki célul. Ennek során egy mágneses forgatható korongelektródot (Rotating Disk Electrode, RDE) terveztünk és készítettünk. Az elektródtest elemeit 3D CAD programban terveztük egy NdFeB mágnesrúd köré. Külső elemként kémiaiilag is ellenálló PTFE-t, belső elemként sárgarezet használtunk. A mechanisztikus vizsgálatok mellett a háromelektrodos cellákban külső mágneses térben zajló folyamatok vizsgálatához egy olyan nagyméretű patkómágnes elrendezést terveztettünk, melynek NdFeB hasábokkal határolt légrésében néhány cm^2 felületen nagy homogenitású, közel 1T mágneses indukciójú tér lép fel. Itt lehetőségünk nyílik a munkaelektrod és a mágneses indukcióvektorok szögének változtatásával az egyes jelenségek szögfüggését is vizsgálni. A megvalósított mérési elrendezéseket a szakirodalomból ismert CoNi@NC mágnesesen aktív, illetve Pt/C nem mágneses katalizátorokkal teszteltük.

Kulcsszavak: elektrokatalízis, O_2 redukciós reakció, Inventor, CAD 3D, forgatható korongelektrod

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzés	4
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1. Környezeti hatások	5
2.2. H_2/O_2 tüzelőanyag-cella.....	5
2.3. Oxigénredukciós reakció (ORR)	7
2.4. Elektrokatalizátorok jellemzése	9
2.5. Háromelektrodos cella	11
2.6. A mágneses tér jelentősége.....	12
2.7 Forgatható korongelektród (RDE)	13
3. Kísérleti rész	16
3.1 A vizsgálathoz használt mérőrendszer.....	16
3.2 Vizsgálati módszerek	16
4. Eredmények	19
4.1. A mágneses korongelektród tervezése.....	19
4.2. Mérések forgatható korongelektróddal	21
4.3. Mérések homogén mágneses térben	28
5. Összefoglalás	29
6. Köszönetnyilvánítás	30
7. Irodalomjegyzék	31

1. Bevezetés és célkitűzés

Az atmoszféra növekvő szén-dioxid koncentrációja az antropogén klímaváltozás egyik fő kiváltó oka, ami a zöldítési programok bevezetését tette szükségessé a legjelentősebb kibocsátó iparágakban. A hidrogén a vegyipar egyik legnagyobb mennyiségben használt alapanyaga, ugyanakkor karbonsemleges energiahordozó is egyben. Utóbbi cél eléréséhez azonban a jelenlegi fosszilis forrásból történő karbonintenzív előállítás helyett a megújuló energiaforrások felhasználásával történő elektrokémiai vízbontással nyert „zöld” hidrogén használata szükséges.

Munkám során az Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszéken megismerhettem a háromelektrodos elektrolitikus cella felépítését, illetve az ehhez tartozó kiegészítőt, a forgatható korongelektród (RDE) működését, és egy elektrokémiai munkaállomás (potenciosztát) használatát. Feladatom során mágneses forgatható korongelektrodot terveztem, majd teszteltem és validáltam. A tervezés Inventor 3D CAD tervező program használatával történt. A tervezett majd megépített cserélhető mágneses forgatható korongelektrodot különböző katalizátorok használatával vizsgáltam az elektrokémiai oxigénredukciós reakcióban. Tapasztalataink szerint a különböző erősségű mágneses térrel segített reakciók eltérő mélységű oxigénredukciós csúcsokat eredményeztek a ciklikus voltammetriás mérések során rögzített voltammogramokon.

2. Irodalmi áttekintés

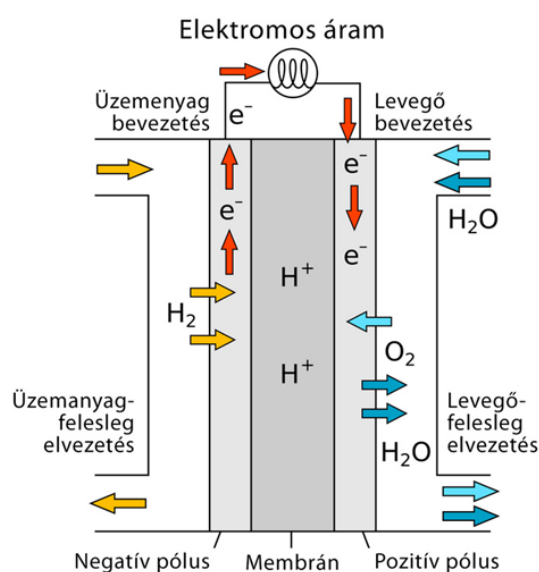
2.1. Környezeti hatások

A globális klímaváltozás a huszonegyedik század legjelentősebb próbatétele az emberiség számára, emiatt napjaink egyik legnagyobb veszélyforrássá is vált. E globális klímaváltozás egyik további nehezítője az üvegházhatás. A napsugárzás (napból áradó elektromágneses sugárzás) felmelegíti a bolygónk felszínét, majd a légkör nem hagyja elillanni a létrehozott hőt, mely így melegíti a Föld felszínét, és ezáltal az alsóbb légrétegeket is. Mindezen következményeket az ember okozta tevékenységek indították el. A növekvő népességszám, növekvő fogyasztás, és az ipari tevékenységek fokozását jelenti. A természeti erőforrások nem megújulóak, azaz kimerülnek egy idő után. Ezen primer energiahordozók közé tartozik a földgáz is. Világszinten több mint 550 EJ éves energiafogyasztásunk van, ebből Magyarország 1-1,2 EJ tesz ki. A jelenleg előállított „szürke” hidrogén az erősen endotermikus metán-gőz reformálás útján történik rendkívül magas hőmérsékleten. Ezután a képződő szén-monoxid eltüntetéséből és a hidrogén hozam maximalizálásának érdekében water-gas shift (WGS) reakciót alkalmaznak. Mindezen reakciók alapanyaga a metán, melyet a földgázból nyernek ki. A WGS reakció során nagy mennyiségű szén-dioxid keletkezik, mely káros a környezet és az élőlények számára is. A hidrogént azonban elő tudjuk állítani megújuló energiaforrások segítségével végrehajtott víz elektrolíziséből is, mely során az anódon oxigén, a katódon hidrogén képződik. A kémiai kötésekben tárolt energiát „zöld” üzemanyagoknak is nevezzük, melyek például hidrogén, metanol, szén-monoxid kötéseinek felhasználásával nyerhetőek. Erre egy hasznos megoldást nyújthat a H_2/O_2 tüzelőanyag-elem (Fuel Cell) mely hidrogént üzemanyagként használva folyamatos üzemű villamos energia előállítására képes.

2.2. H_2/O_2 tüzelőanyag-cella

Az első tüzelőanyag-cella felfedezése Sir William Robert Grove nevéhez köthető 1839-ban, amikor is a vízbontási kísérlete során két platinadarabot merített kénsav oldatba, miközben az egyikre hidrogén-, míg a másikra oxigéngázt vezetett. Megállapította, hogy a két fém között elektromos áram folyt, a folyamat során pedig víz keletkezett. Akkoriban gázelem elnevezést adta a rendszernek. Azt követően e kezdeti típusból fejlődött ki a ma is ismert tüzelőanyag-cella [1]. Felhasználásuk a XX. század közepén kezdett ismertté válni. Tüzelőanyag-cellának nevezzük azokat az elektrokémiai eszközöket, melyekben a tüzelőanyag - jelen esetben hidrogén - kémiai kötésekben tárolt energiát közvetlenül

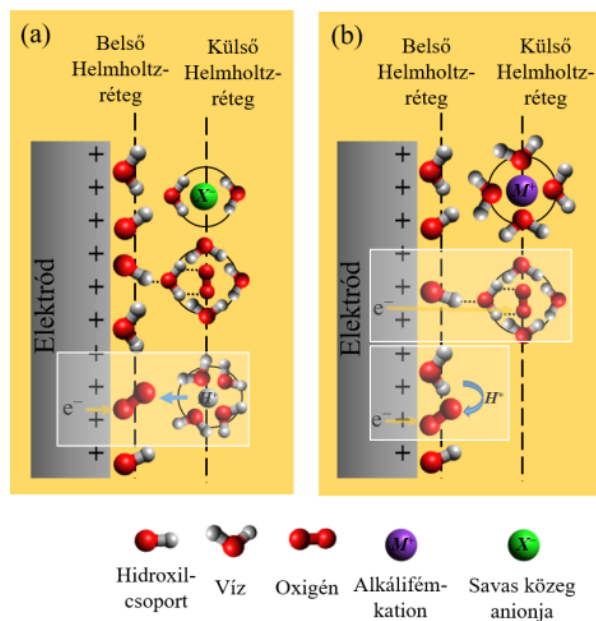
elektromos energiává alakítjuk át hőfejlődés mellett [2]. A fő különbség az, hogy míg az elemek lemerülésük után használhatatlanok, addig a tüzelőanyag-cellák mindaddig üzemelnek, míg az üzemanyag bevezetése biztosított [3]. A tüzelőanyag-cellák közül számos típust különböztetünk meg, bár működésük hasonló elven alapszik. Az üzemanyag oxidációja, illetve az oxigén redukciója az anód-, illetve a katódoldalon található katalizátorréteg felületén játszódik le, melyek egymástól egy elektronok, illetve a gázok számára szigetelő membránnal vannak elválasztva. A redukcióhoz szükséges elektronok egy külső körön keresztül juthatnak el a katódoldalra, míg az ionok a tüzelőanyagcella típusától függően a membránon keresztül kerülhetnek a megfelelő oldalra [4]. A tüzelőanyag-cellák általában két elektródból, az anódból és katódból, valamint a köztük levő elektrolitból állnak. A különböző membránok alkalmazása miatt a cellákban lejátszódó reakciók mechanizmusa is különbözik. A protoncserélő membránok esetén a tüzelőanyag oxidációja során termékként kapott protonok a membránon keresztül a katódtérbe jutnak, ahol részt vesznek az oxigénmolekulák redukciójában [5]. A folyamat során katalizátor segítségével a hidrogénmolekulák előbb hidrogénatomokra, majd protonokra és elektronokra bomlanak. A protonok az elektroliton haladnak keresztül, az elektronok pedig egy külső áramkörön, így elektromos áram formájában hasznosíthatók. A katódra érkező elektronok a katalizátor - mely gyakran platina – segítségével egyesülnek a protonokkal és az oxigénnel, ennek következményeképp pedig víz jön létre. Azaz ezen típusú tüzelőanyag-elemnél az anódon hidrogénoxidáció (HOR), a katódon oxigénredukció (ORR) megy végbe. Az üzemanyagként hidrogént használó tüzelőanyag-cella felépítését és működését az **1. ábra** szemlélteti.



1. ábra: H₂/O₂ tüzelőanyag-cella felépítése.

2.3. Oxigénredukciós reakció (ORR)

Az oxigén a földi bioszféra leggyakoribb kémiai eleme. Harmadik leggyakoribb elem az univerzumban a hidrogén és a hélium után. A légkör 21%-át alkotja oxigén, azaz a légkör második leggyakoribb eleme. Az oxigén redukciós reakció (ORR) nélkülözhetetlen funkciót tölt be mind a biológiai folyamatokban, mind az energiatermelő reakciókban. Ilyen energiatermelő reakciók például a tüzelőanyag-elemek működése során is lejátszódnak. A közeg pH értéke hatással van a végbemenő reakcióra. Előforduló reakciókat az **1. táblázat** tartalmazza. Két lehetőség van a lejátszandó reakció során. Az egyik lehetőség az ún. négyelektronos út, mely során savas közegben ($\text{pH} < 7$) oxigénből víz keletkezik négy elektron részvételével. A másik eshetőség a kételektronos út, ahol az oxigénből hidrogén-peroxid keletkezik, majd ez redukálódik tovább vízzé. Bázikus kémhatású oldatban végtermékként hidroxidionok keletkeznek. Azonban a kételektronos folyamat során először hidroperoxid (HO_2^-) ionok is keletkeznek, melyek egy későbbi reakció során redukálódnak hidroxidionokká [6]. A tüzelőanyag-cellák működése során a négyelektronos út a preferált savas-, bázikus kémhatás esetén is. A tüzelőanyag-cellák esetén a kételektronos reakcióút kevésbé előnybe részesített, hisz így alacsonyabb teljesítmény érhető el, ezen kívül a hidrogén-peroxid jelenléte egyes esetekben a katalizátor élettartalmát is csökkentheti. E két lehetőségen kívül fellelhető egy harmadik út is, melynél az oxigén molekula egy elektront felvéve szuperoxid ionná alakul aprotikus közegben [7]. Az eddig definiált folyamatok úgynevezett belsőszférás mechanizmusok voltak. E mechanizmusok a katalizátor felületén kialakult elektrokémiai kettősréteg belső, Helmholtz-rétegében történik, ahol a molekulák a felületen adszorbeálódnak. A belsőszférás mechanizmus során az elektrontranszfer az aktivált komplexen belül valósul meg, ahol a ligandum az elektrondonorhoz, illetve akceptorhoz is kötődik. Külsőszférás mechanizmus esetén a reaktánsok között nincs közvetlen kölcsönhatás, így az elektrontranszfer a reaktánsok között a solvatációs rétegen keresztül egyfajta alagúteffektus módon történik meg.



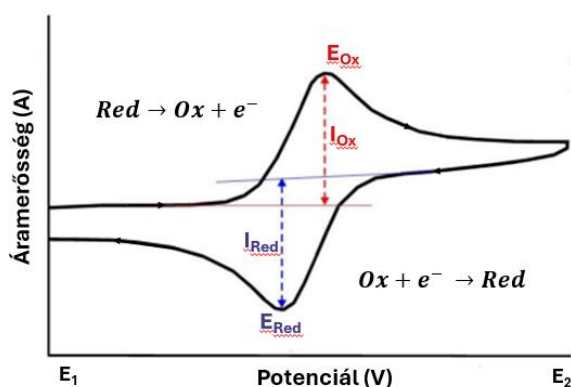
2. ábra: A katalizátor felületén (a) savas, illetve (b) lúgos közegben létre jövő elektrokémiai kettősrétegek, illetve az oxigénredukciós reakció során lejátszódó lehetséges külső- és belsőszférás mechanizmusok [8].

Elektrolit	Lejátszódó ORR reakció
Savas közeg	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
	$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
Lúgos közeg	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$
	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$
Nemvizes, aprotikus közeg	$O_2^- + e^- \rightarrow O_2^{2-}$

1. Táblázat: Az oxigénredukció lehetséges mechanizmusai [6].

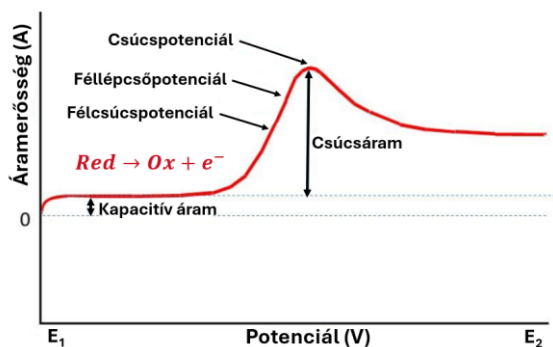
2.4. Elektrokatalizátorok jellemzése

Az ORR folyamata lassú, mely gyorsítása érdekében különböző katalizátorokat alkalmaznak. A félcellareakciókat, például a katódoldalon lejátszódó oxigénredukciós reakciót, ciklikus-, illetve lineáris pásztázó voltammetriás vizsgálatok segítségével tanulmányozhatjuk. E módszer lehetőséget ad a katalizátorok jellemzésére és egymással történő összehasonlítására. A töltésátviteli folyamat lejátszódásához szükséges minimális potenciálkülönbség elérése után az áramerősség abszolút értékének növekedését tapasztaljuk. Ezt az elektródpotenciált a Faraday-folyamat kezdeti potenciáljának (onset potential) nevezzük. A maximum elérése utáni csökkenés tapasztalható, mely során a reaktáns koncentrációja a felület közelében a reakció hatására lecsökken, így az áramot a potenciálkülönbség helyett már az egyre vastagodó diffúziós réteg határozza meg. Az így kapott áram-potenciál görbék alakja, az oxidációs és redukciós csúcspotenciálok (E_{Ox} és E_{Red}) helye, és a hozzájuk tartozó anódos és katódos csúcsáramok (I_{Ox} és I_{Red}) nagysága számos információt hordoz.



3. ábra: Ciklikus voltammogram és paraméterei.

A lineáris pásztázó voltammetria a ciklikus voltammetriához hasonlóan egy potenciodinamikus elektrokémiai vizsgálati módszer. Az oxigénredukció vizsgálata során úgynevezett forgó korongelektrodot használunk, mely lehetővé teszi, hogy nagyobb potenciálkülönbség esetén sem csökken az reaktáns koncentrációja a felületen.



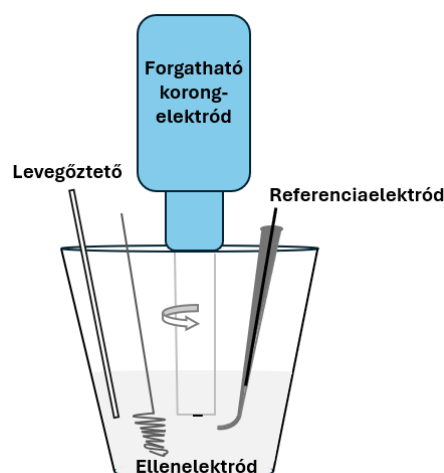
4. ábra: Lineáris pásztázó voltammogram ($\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$) és paraméterei.

Az oxigénredukciós katalizátorok egyik fontos jellemzője az elektrontranszfer szám, mely megadja, hogy a redukció kételektronos, vagy négyelektronos reakcióúton megy végbe. A megfelelő katalizátor esetén a redukciós csúcs helyének, illetve a kezdeti potenciál értékének minél pozitívabbnak kell lennie, mivel ebben az esetben alacsonyabb túlfeszültségre van szükség a reakció lejátszódásához. Napjainkban leggyakrabban platina nanorészecskéket használnak. Ez megfelelő részecskeméret esetén hatékonyan katalizálja az oxigén négyelektronos reakcióúton lejátszódó redukcióját. Ennek oka, hogy az oxigénmolekula, illetve a redukció köztitermékei ideális adszorpciós és deszorpciós energiával rendelkeznek a reakció lejátszódásához [9]. A fém és az oxigén között kialakított kötési energia nagy mértékben befolyásolja az aktivitást, mely a platina és a palládium esetében a legnagyobb. A katalizátor leggyakrabban platina, melyet nagy fajlagos felületű (szén) hordozó felületre visznek fel, mely jó elektromos vezetőképességgel is rendelkezik, valamint az előállítási költsége is alacsony. A platina katalizátorok hátránya a magas árúknak, valamint a katalizátor mérgekkel, illetve egyéb kémiai vegyületek (például CO) szembeni érzékenységüknek köszönhető. Hosszasan történő használata során a teljesítményük romlik, mely az elektrokémiai aktív felületének csökkenésével van összefüggésben. Platinatartalmú katalizátorok emellett rendelkeznek olyan hiányosságokkal is, mint a pórusos amorf szénhordozó instabilitása, illetve a részecske és a hordozó között kialakuló gyenge kölcsönhatás is szerepel. E problémákat nemesfémmentes katalizátorokkal tudjuk megoldani. Ezen csoportot két alcsoportra oszthatjuk. A fémmentes- és a nem nemesfém katalizátorokra. Az első csoportba többnyire heterogén szén nanoszerkezetek, míg a második csoportba különféle átmenetifémek s azok különböző oxidjai, szulfidjai, nitridjei tartoznak. Fémmentes katalizátorok esetében hibahelyek kialakításával, és/vagy különféle heteroatomokkal történő adalékolással a hordozó elektronszerkezete módosítható, ami a hordozó és a részecske közötti kölcsönhatás erősödéséhez vezethet. A módosításnak köszönhetően katalitikusan aktív

helyek is kialakulnak a szénszerkezetek felületén, ahol is az oxigénmolekulák redukciójához szükséges reakcióutat képesek biztosítani. Legelterjedtebb heteroatomok között megjegyezhetjük a kenet, bórt, foszfort, illetve a nitrogént is [10-11]. Ezek közül a nitrogén a legelterjedtebben adalékolt heteroatom különféle szénszerkezetekhez, melyet a hasonló atomi szerkezetnek köszönhet. E atom alkalmazásával képes megváltoztatni a szénszerkezet elektromos-, mechanikai-, és szerkezeti jellemzőit. Az utóbb említett katalizátorok esetében, az anyagoknak meglehetősen alacsony az elektromos vezetőképessége, emiatt döntően valamilyen szén nanoszerkezettel alkotott kompozit lehet a megfelelő megoldás.

2.5. Háromelektrodos cella

Elektrolízis során külső áramforrásra van szükségünk, hogy tanulmányozni tudjuk a reakció kinetikáját. Külső áramforrás segítségével megváltoztatjuk az elektród potenciálját, azaz polarizáljuk. Elektrokémiai reakciók az alapvető vizsgálatára szolgáló eszköz, mely lehet membrán szeparált, és nem membrán szeparált. Esetemben egy háromelektrodos forgó korongelektrodos cella elrendezés volt, ahol az oxigén és az argon gáz mennyiségét tudtam kontrollálni. Az elektrokémiai cellában az anódon oxidáció, a katódon redukció megy végbe. A háromelektrodos cellában megtalálható az segéd-, munka-, és referencia elektród. Munkaelektrodként alkalmazhatunk üvegszén elektródot (Glassy Carbon Electrode, GCE), vagy szénpapírt, mely felületére felvisszük a katalizátort. A munkaelektrod minden részénél történő azonos áramsűrűség létrehozásában a forgatható korongelektrod (RDE) segít, mely 3 illetve 4 mm átmérőjű üvegszénrel volt ellátva. Segédelektrodként üvegszén rudat, illetve platina szálát használtunk. Referenciaelektrodként pedig Ag/AgCl (3 M NaCl) ($E = 209 \text{ mV}$ (vs. SHE)) elektródot. Luggin-kapilláris az ohmos potenciálesést hivatott csökkenteni a referencia-, és a munkaelektrod között.



5. ábra: Egy háromelektrodos cella vázlatos felépítése.

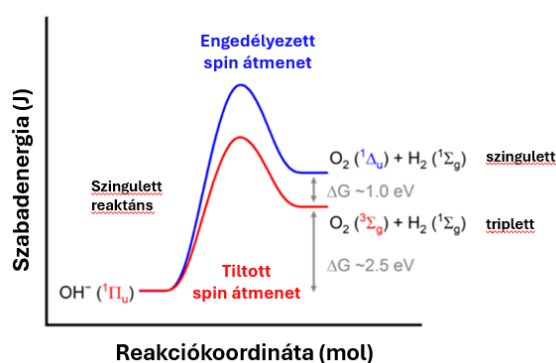
2.6. A mágneses tér jelentősége

A Lorentz- és a Kelvin-erők azok a legalapvetőbb és leginkább tanulmányozott mágneses hatások [12]. Amikor B mágneses teret alkalmazunk egy elektrokémiai cellában, a mágneses tér a töltött spícieszekre hat az áramsűrűséggel, hogy generáljon Lorentz-erőt. A „ B ” mágneses erővonalak, az áramsűrűség (j) és a Lorentz-erő (F_L) közötti összefüggést a következő egyenlet adja meg: $F_L = B*j$ [13]. Mindezen elemek inkább vektor mennyiségek, mintsem skalármennyiségek, hisz reprezentálják a nagyságot és az irányt. A Lorentz-erő iránya merőleges a „ B ” mágneses erővonalak, az áramsűrűség (j) síkjára, melyet a jól ismert Fleming-féle balkéz szabály határoz meg. Kísérleti körülmények között az áramsűrűség nem egyenletes az elektród szélein/élein, mely perem-áramlást okoz a Lorentz-erő által. E erő tárgyalásakor a mágneses tér általában egyenletes és makroszkopikus. Ezzel ellentétben a Lorentz-, és Kelvin erő általában a paramágneses anyagra hat, a töltött részecskék helyett az elektrolitban. A Kelvin-erőt az inhomogén mágneses tér indukálja. A Kelvin-erő nagyságát a következő egyenlet írja le:

$$F_K = \left(\frac{1}{2}\mu_0\right) c\chi_m \nabla B^2, \quad (1)$$

ahol c a mágneses spícieszek koncentrációja, μ_0 a vákuum mágneses permeabilitása, és χ_m a mágneses szuszceptibilitás. A Kelvin-erőt (F_K) mágneses tér gradiens erejének is nevezik, hisz a mágneses tér váltja ki. Az előbb említett erők jól ismert magnetohidrodinamikusan (MHD) hatásokat, konvekciót idéznek az elektrolitban [14-15]. A mágneses tér csökkentheti a diffúziós határréteg vastagságát. A csökkentett diffúziós határréteg fokozza az aktív anyagok transzportját, mellyel nő a tömegtranszport limitált áramerőssége. A másik fontos jelenség a mágneses hipertermia. E jelenség megléte során intenzív hő keletkezik a mágneses

nanorészecskék környezetében külső nagyfrekvenciás váltakozó alternáló mágneses tér (AMF) segítségével. A szakiradalomban nagyon sok féle összetételű, különböző elemekből álló katalizátor található meg. Érdekes megjegyezni, hogy a mágneses tér hatása a paramágneses oxigénre úgy hat ki, hogy a molekulák felgyorsítják az ORR hatékonyságát, mindemellett fokozhatják az elektrontranszfer számot. ORR esetében nemesfém alapú és átmeneti fém alapú mágneses anyagokat használnak melyek közül a következő mágnes katalizátorok a legelterjedtebbek és legkutatabbak: IrO_2 , NiO , $\text{Ni}_2\text{Cr}_2\text{FeO}_x$, NiFe_2O_x , NiFe_4O_x , ZnFe_2O_x , $\text{NiZnFe}_4\text{O}_x$, NiZnFeO_x [16]. Tanulmányokban rámutattak arra, miszerint az átmenetifém-oxidok (TMO) elektrokatalitikus aktivitása befolyásolható különféle vele járó folyamatok változtatásával. A TMO-kban erősen korrelált elektronrendszerek, spin-, töltés-, és orbitális állapotok párosulnak a többszörös szabadsági fokuknak köszönve. Ilyen változások lehetnek a töltéelosztás, a spin állapot és a mágneses elrendezés is. A katalizátor fokozása két szempontnak tulajdonítható. Előbbi az, hogy a javított belső tulajdonságoknak köszönve fokozzák a reakció aktivitását. Ezek közé sorolható a gyorsított töltésátviteli képesség, az optimalizált fém-oxigén kötés. Utóbbi pedig, az optimalizált felületi kötés megjelenése. [17].



6. ábra: Spin szelektív katalízis, mely során a mágneses tér jelenléte megnöveli a termék hozamot [18].

2.7 Forgatható korongelektród (RDE)

A forgó korongelektródon történő tömegtranszport általános elméletét Benjamin Levich dolgozta ki a Szovjetunió Tudományos Akadémia Elektrokémiai Intézetében. A forgatható korongelektród lamináris áramlása egyenletes tömegáramot biztosít az elektrolitban levő anyag elektrod felületére kerülésekor [19]. Az elektródtól távol eső részt a forgatás indukálja, így a forgás által kiváltott konvekció elkeveri az oldat nagy részét. Az

elektrolit elektródhoz közel eső része pedig a korongelektróddal együtt mozog. Tehát a forgó korongelektrod felületén az oldat viszonylag stagnáló. E vékony pangó réteget hívjuk hidrodinamikai határrétegnek. Vastagságát a következő képlettel adhatjuk meg:

$$\delta_h = 3,6 \left(\frac{\nu}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

ahol ν a kinematikus viszkozitása az elektrolitnak, ω pedig a forgatási sebesség. A forgatási sebesség a következőképpen kapható meg:

$$\omega = \frac{2f\pi}{60} \quad (3)$$

ahol f a fordulatok száma percenként. Az anyag tömegtranszportja az oldatból konvekció segítségével kerül, a stagnáló rétegbe a keverés hatására. Miután az anyag belép az álló rétegbe, s közelebb kerül az elektród felszínéhez a konvekció kevésbé, a diffúzió pedig fontosabbá válik. Valójában egy ion, vagy molekula végső mozgását az elektród felületére a diffúzió uralja a nagyon vékony diffúziós rétegen keresztül. A diffúziós határréteg sokkal vékonyabb, mint a hidrodinamikusan réteg. A diffúziós réteg vastagságát a következő képlettel írható le:

$$\delta_f = 1,61(D_f)^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{6}} \omega^{\frac{-1}{2}} \quad (4)$$

ahol D_f a diffúziós állandója az adott molekulának vagy ionnak. Átlagosan 20-szor vékonyabb a diffúziós határréteg az álló rétegtől. Az első matematikai leírás a konvekciót és diffúziót érintően a forgatható korongelektrodon Levich nevéhez fűződik. A katódos limitáló áramerősség (i_{LC}) megfigyelhető a forgó korongelektrodon, melyet a Levich-egyenlet ad meg. Amikor az oldatban/elektrolitban csak az oxidált formája van az ionnak vagy molekulának a katódos limitáló áramerősség figyelhető meg, mely a következő képlettel írható le:

$$i_{LC} = 0,0062nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C_O\omega^{1/2} \quad (5)$$

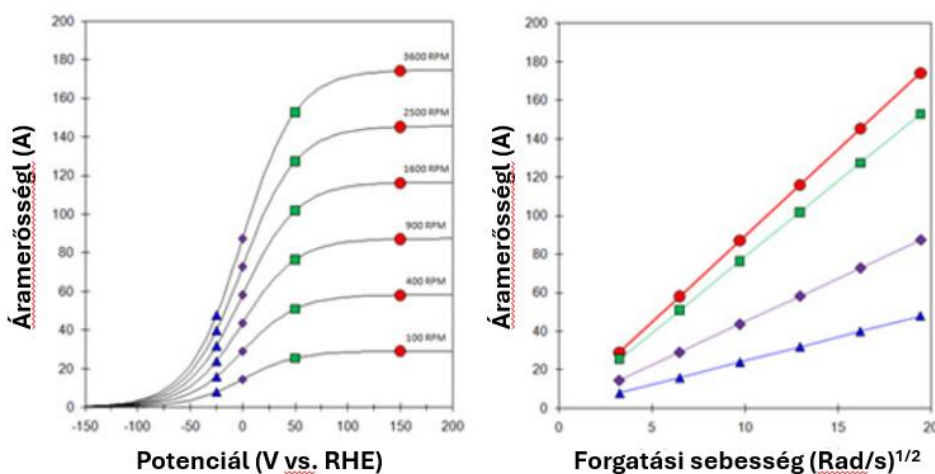
ahol C_O az oxidált forma koncentrációja az oldatban, F a Faraday-állandó ($F=96485 \text{ C mol}^{-1}$), A az elektród területe, ν az oldat kinematikus viszkozitása, D az oxidált forma diffúziós állandója, ω pedig a szögsebesség. Azonban amikor csak redukált forma érhető el az oldatban, az anódos limitáló áramerősségről beszélünk, ekkor a következőképpen módosul a Levich-egyenlet.

$$i_{LA} = 0,620nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C_R\omega^{1/2} \quad (6)$$

ahol C_R a redukált forma koncentrációját ábrázolja. A kinetikai paraméterek

meghatározásához különböző forgatási sebességekkel veszünk fel voltammogramokat forgatható korongelektrod segítségével. Egy egyszerű elektrokémiai rendszerben, ahol a félreakciót a tömegtranszport irányítja az elektrod felületére az össznagyságrendű voltammogram négyzetgyökösen fog növekedni a forgatás sebességével. A Levich-diagramokon a mért áramerősséget ábrázolják a forgatási sebesség négyzetgyökével. E voltammogramokon látható, hogy bármely potenciálon mért áramerősség lineárisan változik a forgatási sebesség négyzetgyökével. Fontos azonban megjegyezni, hogy a Levich-egyenlet, csak a korlátozó áramerősségre vonatkozik. Az áramerősség reciprokát a forgatási sebesség négyzetgyökének reciprokának függvényében ábrázolva a Koutecky-Levich diagramot kapjuk.

$$\frac{1}{i_L} = \left(\frac{1}{0,620nFAD^{\frac{2}{3}}\nu^{\frac{-1}{6}}C} \right) \omega^{\frac{-1}{2}} \quad (7)$$



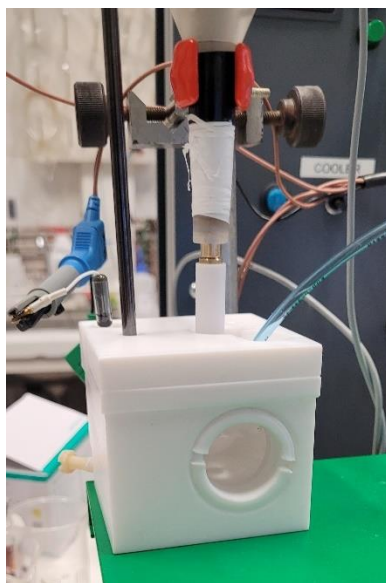
7. ábra: Különböző forgatási sebességek mellett felvett lineáris pásztázó voltammogramok és a jelölt potenciálokhöz tartozó Koutecky–Levich görbék

Ezen Koutecky-Levich egyenlet segítségével meghatározható a diffúziós együttható, elektrontranszferszám, mely bebizonyítja számunkra, hogy a folyamat során víz ($4 e^-$), avagy hidrogén-peroxid képződött ($2 e^-$).

3. Kísérleti rész

3.1 A vizsgálathoz használt mérőrendszer

Az elektrokémiai kísérleteinket egy az AMC Instruments által gyártott Gill AC típusú műszerrel, melyben található potenciosztát, galvanosztát, nulla ellenállású amperométer és beépített frekvencia válasz analizátor. E potenciosztát mellett egy másik Metrohm gyár által gyártott és forgalmazott Autolab PGSTAT302N műszerrel is hajtottunk végre méréseket. A vizsgálatokat vizes közegben, 0,1 M-os kálium-hidroxid-, és 0,1 M-os perklórsav oldatban végeztük. A méréshez egy háromcellás rendszert használtunk, mely a **8. ábrán** látható. A munkaelektrod egy Metrohm gyártmányú forgatható korongelektrod, valamint az általunk megtervezett és megépített mágneses forgatható korongelektrod volt. E forgatható korongelektrod forgatási sebességét 500 fordulatszámonként tudtuk emelni, így 500-3000 tartományban végeztük a méréseinket. Referenciaelektrodként egy Ag/AgCl (3 M NaCl) használtunk. Ellenelektrodként pedig üvegszén rudat.



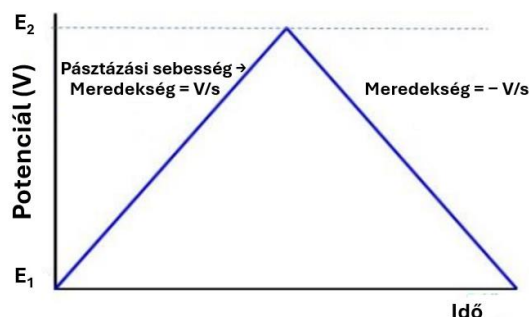
8. ábra: A használt háromelektrods mérőcella.

3.2 Vizsgálati módszerek

3.2.1. Ciklikus voltammetria (CV)

E módszer az egyik leggyakrabban használt elektrokémiai mérési módszer [20]. Nevezhetjük az elektrokémia spektroszkópiájának is. A voltammogram mind kvantitatív, mind kvalitatív információt is tartalmaz. A potenciosztát egy potenciálhullámot gerjeszt, mely során folyamatosan változik az elektródpotenciál és a keletkező áramerősséget, vagy áramsűrűséget mérjük. A referencia elektród képest változtatjuk a munkaelektrod potenciálját

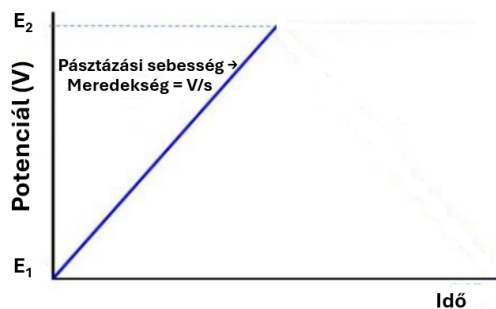
egy előre meghatározott és beállított alsó-, és felső érték között, majd a pásztázást mindkét irányba lefuttatva mérjük a munkaelektrod és a segédelektrod között a kialakult áramerősséget. A kezdeti potenciált jellemzően úgy választják ki, hogy e potenciálon ne menjen végbe semmilyen reakció az elektródon. A ciklikus voltammetriát elsősorban reverzibilis redox rendszerek vizsgálatára alkalmazzuk. Reverzibilis redoxrendszerben a vizsgált komponens mind redukált, mind oxidált formája jelen van, melyek többször képesek egymásba átalakulni.



9. ábra: A referencia elektródhoz képest változtatjuk a munkaelektrod potenciálját egy meghatározott alsó és felső érték között és a pásztázást mindkét irányba lefuttatva mérjük a munkaelektrod és a segédelektrod között a kialakult áramerősséget.

3.2.2. Lineáris pásztázó voltammetria (LSV)

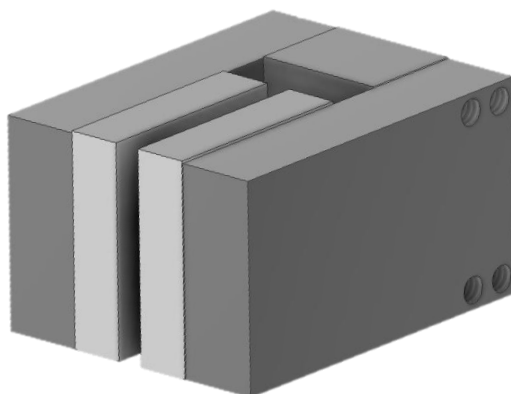
E mérési módszernél is a feszültséget változtatjuk, és mérjük az átfolyó áram erősségét, viszont csak egyirányban, a CV-vel ellentétben. A feszültség ráadás hatására a munkaelektrod egyre nagyobb mértékben polarizálódik, míg végül megkezdődik az elektród felületén az oxidáció vagy redukció. A felületen történő átalakulás sebessége az elektródra kapcsolt feszültségtől függ. Lényegében az elektromos árammal biztosítjuk a folyamathoz szükséges entalpiaváltozás energiáját. Az LSV-t a gyakorlatban abban az esetben használják, amikor csak az egy irányban lejátszódó reakció(k) a meghatározóak.



10. ábra: Az áramot az idő (így a potenciálkülönbség) függvényében mérjük, majd a potenciálkülönbség függvényében ábrázoljuk.

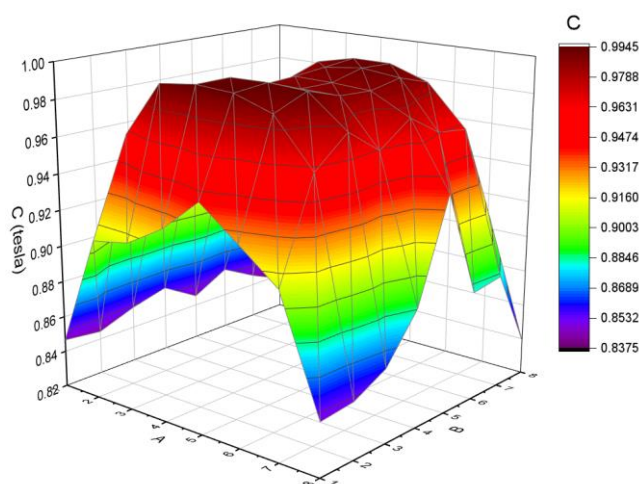
3.2.3. Homogén külső mágneses térben történő szögfüggés mérése

Az említett mágneses tér segített reakciót megvizsgáltuk egy NdFeB mágneshasábokkal kialakított patkómágnesben, amelynek 3D rajzát a **11. ábra** szemlélteti. A mágneshasábok elrendezése a Halbach-tömb permanens mágnes konfigurációját tükrözi. Az 1 cm széles légrésben homogén, közel 1 T nagyságú mágneses tér volt mérhető. A mágnes hasábok úgy helyezkednek el egymáshoz képest, hogy az erővonalaik közepütt homogén erős mágneses teret hoznak létre.



11. ábra: Patkómágnes 3D sematikus rajza.

Meggyőződésként 8x8 centiméter nagyságú négyzet minden centiméterét külön-külön, vonalzót használva centiméterenként Gauss-mérővel megmértük a mágneses térerősséget, majd ezt váltottuk át teslára. Ezen értékeket ábrázolva azt kaptuk, középen mintegy 4x4cm méretű négyzetben a mágneses tér közel 1T erejű és homogén.

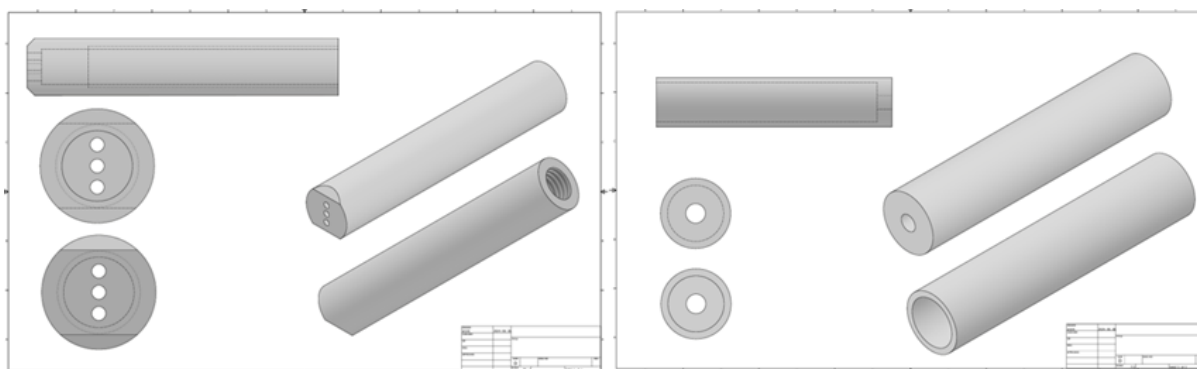


12. ábra: Patkómágnes homogén mágneses tere

4. Eredmények

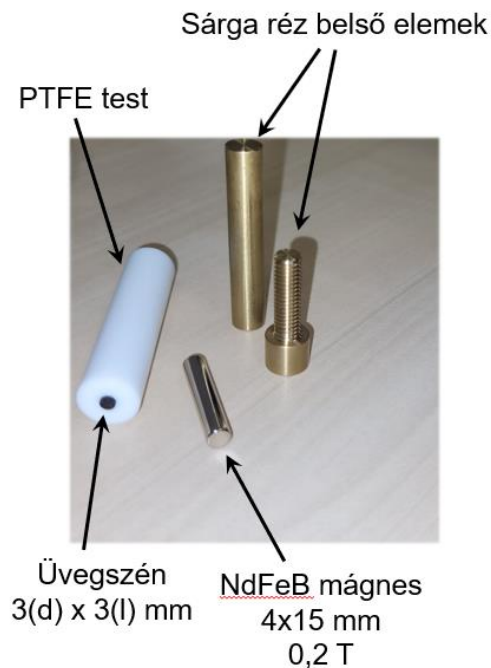
4.1. A mágneses korongelektród tervezése

A mágneses forgatható korongelektród tervezése 3D CAD (Computer-aided design) Inventor tervezőprogramban készült. A tervezés során fontos szempont volt, hogy a legyártásra kerülő elemek nem mágnesezhető tulajdonságúak legyenek. Emiatt belső elemként sárgarézet alkalmaztunk diamágneses tulajdonsága miatt. Külső borításként PTFE-t használtunk, a kémiai inertsége, s zord körülmények ellenállóképessége miatt. Az elkészült 3D tervrajz a **13. ábrán** látható.



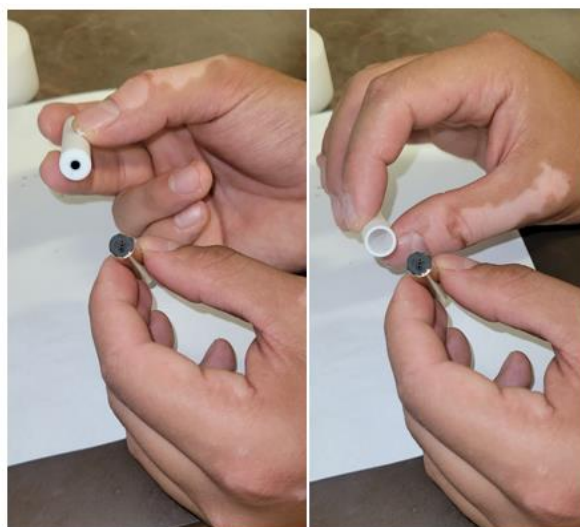
13. ábra: A mágneses korongelektród szerkezeti elemeinek tervrajzai.

A különböző elemek pontos illeszkedését különféle tűrésekkel oldottuk meg. A belső sárgarézt felületén található három darab 1 mm átmérőjű furat a levegő kijutását szolgálja. E elem szerkezeti anyagából történő eltávolítást (élettörés), pedig a ragasztóanyag felesleg befogadására terveztük. Elektródnak üvegszén (glassy carbon) választottunk mely átmérője 4 mm volt. A megfelelő elektromos kontaktus létrehozásához vezető ragasztót alkalmaztunk (Wire Glue™). Az **14. ábrán** láthatóak a megmunkált elemek és a használt mágnes. Mágnesként egy NdFeB tartalmú 0,2 T erejű mágnesrudat alkalmaztunk, mely 4 mm átmérőjű és 15 mm hosszú volt.



14. ábra: Tervrajz alapján készült megmunkált elemek.

Az összeszerelés a **15. ábrán** láthatóak, mely során az éppen készülő RDE elől-, és hátlapja látható.



15. ábra: A mágneses RDE összeszerelési folyamata.

Később fejlesztésként az előző alapkoncepciókat fenntartottuk, csupán megnöveltük a belső elem, a külső borítás nagyságát, mely lehetővé tette a nagyobb dimenziójú (5x25mm) mágnes használatát. Ez a verzió a **16. ábrán** látható. Ekkor azonban a kis furatokat nem fúrattuk ki, bízva abban, hogy így kevésbé fog elveszni a mágneses indukció erőssége a felületen. E fejlesztésen belül a mágneszt lecseréltük egy erősebb, 0,3 T biztosító NdFeB mágnesre, melynek átmérője 5 mm, a hossza pedig 25 mm. Ebben a továbbfejlesztett

verzióban további tervezési „trükköket” kellett alkalmaznunk, a tökéletes, és gyári RDE-től jobb vezetőképesség létrehozására. E felépítésnél is vezető ragasztót használtunk, ám a tűrés pontos megválasztásával elérhetővé vált, hogy az illeszkedés biztosította az állandó és megbízható kontaktust az üvegszénnel. Ebben az esetben az üvegszén elektród átmérője 4mm-re változott, hisz ez volt készleten.



16. ábra: Továbbfejlesztett RDE elemeire bontva.

4.2. Mérések forgatható korongelektróddal

A potenciálokat az Ag/AgCl (3 M NaCl) elektróddal szemben változtattuk savas közegben a 1 V-tól –0,257 V-ig, bázikus közegben pedig 0,1V-tól –1V-ig, majd átszámoltuk reverzibilis hidrogénelektrodra, hogy eredményeink az irodalmi adatokkal összehasonlíthatóak legyenek. Az átváltás a Nernst-egyenlet következő alakjával történt:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,059\text{pH} + E_{\text{Ag/AgCl}}^0, \quad (8)$$

ahol az $E_{\text{Ag/AgCl}}$ a kísérletileg mért potenciál, az $E_{\text{Ag/AgCl}}^0$ pedig 0,197 V-al egyezik meg 25°C-on.

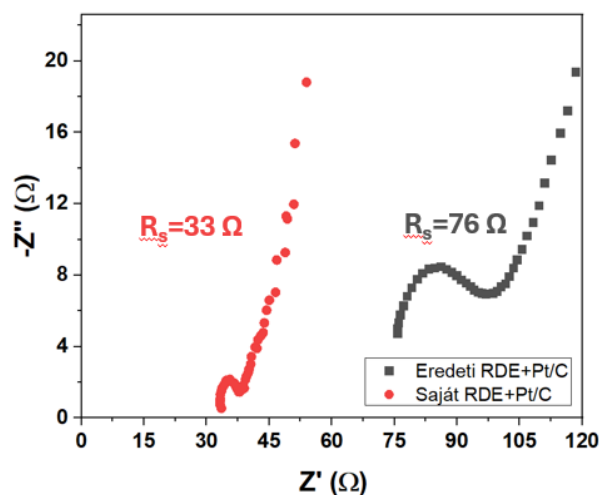
4.2.1. Összehasonlítás

Az általunk megtervezett és megépített forgatható korongelektród sikeres összeszerelése után szeretnénk volna validálni annak működését. A saját korongelektródunkat az eredeti gyárral a **17. ábra** hasonlítja össze.



17. ábra: Eredeti (jobb oldali, d=3mm GC), és a saját (bal oldali, d=4mm GC) forgatható korongelektród.

Az elektromos ellenállás értéke fontos támpontot nyújtott, hisz ez hordozza magában azt az információt, hogy a RDE valóban működő képes-e. Az elektromos ellenállást két különféle módszerrel ellenőriztük. Elsőként egy hagyományos multiméterrel mértünk elektromos ellenállást (R), mely eredménye során a már meglévő eredeti forgatható korongelektród 19-22 Ω közötti tartományban fluktuált, a réz belső résszel rendelkező általunk gyártott RDE pedig mindössze 1,9-2,9 Ω tartományban. Ezen mérés után szeretnénk volna mégjobban megbizonyosodni, hogy a tervezett és megépített RDE valóban jobb ellenállással rendelkezik, ezért elektromos impedancia spektroszkópia (EIS) segítségével megnéztük a folyadékbeli ellenállását mindkét elektródnak Pt/C katalizátor réteggel együtt, hisz a katalizátor réteg nélkül olyan kis áramerősség alakult ki, melyet nem tudtunk megmérni. Az elektrokémiai impedancia spektroszkópiai mérésekor a rendszer ac impedanciáját (ami az egyenáramú áramkörökben mérhető ellenállás mintájára használatos ellenállás, de váltóáramú körben) mérjük a frekvencia függvényében. A gerjesztő jel kis amplitúdójú szinusz forrás, a válasz pedig mind amplitúdójában mind fázisában eltérő áram. Az adatokat az általában Nyquist (az impedancia valós és képzetes részének változása a frekvencia függvényében) és Bode (az impedancia abszolút értéke a frekvencia függvényében) diagramokon ábrázoljuk. Méréseink során egy Autolab PGSTAT204 FRA32M Modullal rendelkező potenciosztát készüléket használtunk. A mérés végezetével beigazolódott, hogy a saját, általunk készített forgó korongelektród elektromos ellenállása közel 2-szer jobb az eredeti társánál. Saját RDE esetén $R_s=33 \Omega$, míg az eredetinel $R_s=76 \Omega$ volt.



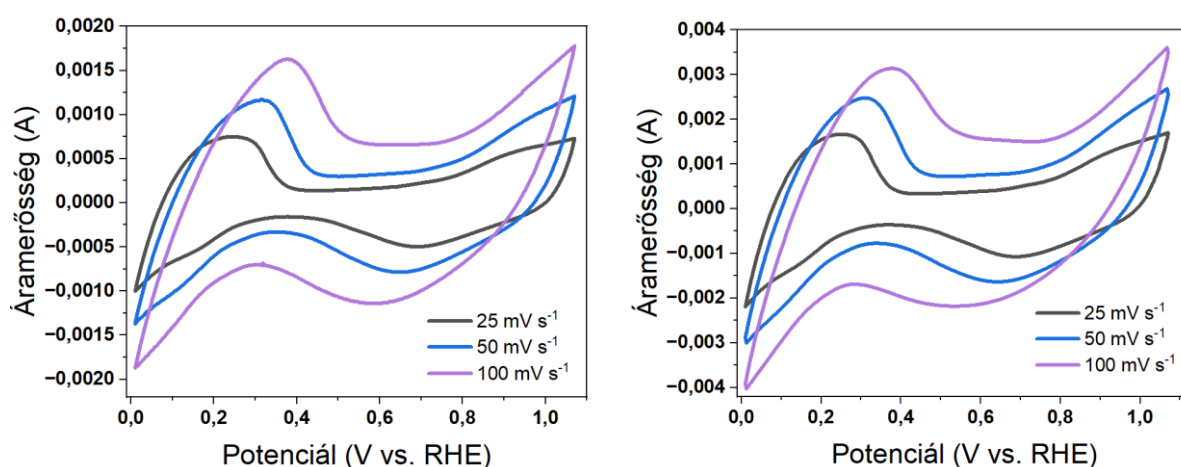
18. ábra: Nyquist-diagram az eredeti és az általunk készített RDE-ről. A méréseket $j = 0$ mA/cm² nyitott áramköri potenciálon (OCP), 0,1M-os perklórsav oldatban végeztük. A frekvenciát a 10 – 100 kHz közötti tartományban változtattuk.

Miután meggyőződünk a sikeres tervezés és építésről az elektródokat felpolíroztuk. A polírozáshoz Basi gyártmányú PK-4 elektróda polírozó készletét használtuk. Az üveglapra fél-fél arányban ragasztottunk fel polírozó bársonyt és gyémánt polírozó párnát **19. ábra**. Először gyémánt polírozó párnára cseppentettünk fel különböző μm tartalmazó gyémánt szuszpenzióból, majd ezt követően γ -alumina polírport használva enyhén megnedvesített polírozó bársonyon az elektródot függőlegesen tartva körkörös és rozetta alakban felpolíroztuk.



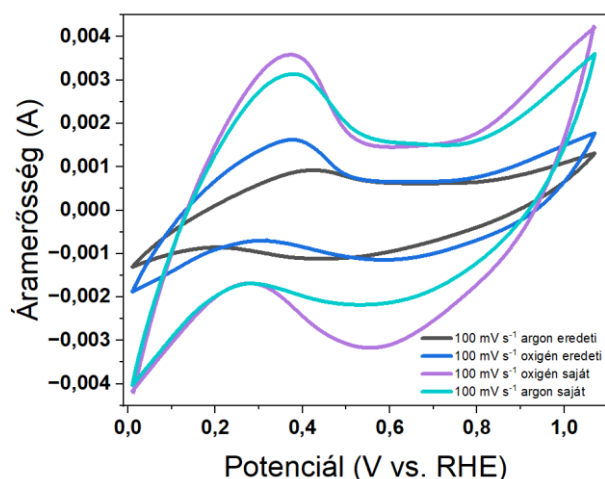
19. ábra: Forgatható korongelektród polírozása.

A 40% Pt/C katalizátorból történő szuszpenzió készítéséhez Fuel Cell Grade gyári platina katalizátorból 4 mg-ot mértünk ki egy Eppendorf-csőbe, majd hozzáadtunk 250 μL Isopropanolt és 10 μL 5% Nafion oldatot. Mindkét RDE üvegszénére felcseppentettünk felületegységre számított megegyező mennyiségű Pt/C tartalmú katalizátor szuszpenziót, majd mindkettőt külön-külön megmértük ugyanolyan körülmények között, megegyező 0,1 M HClO_4 oldatban. Méréskor mind ciklikus voltammogramot, mind lineáris pásztázó voltammogramot rögzítettünk. Méréseinkkor argon és oxigén gázt buborékolattunk. Ennek az volt a célja, hogy a határáram elkülöníthető legyen az oxigénnel telített közegben, az argonnal buborékolatása során felvett adatokhoz képest. Nyitott áramköri potenciálról indítottuk a mérést. A buborékolatás minden esetben 10 perc volt, hisz ez az az időtartam mely idő alatt telítődik oxigénnel az elektrolit. Ezután, mérés közben a forgó korongelektrod fölé buborékolattunk oxigént. A rendszer oxigénnel történő telítése után mélyebb oxigén redukciós csúcsot kaptunk. Az LSV-eket 500-tól egészen 3000 fordulatszám tartományig vettük fel. A forgás sebességének a kezdeti potenciálra nincs hatása, viszont alacsonyabb potenciáloknál kialakuló áramerősséget jelentősen befolyásolja. Ez abból következik, hogy forgatás hatására kialakuló folyadékáramlás miatt a diffúziós réteg elvékonyodik és a diffúziós határáram megnő.



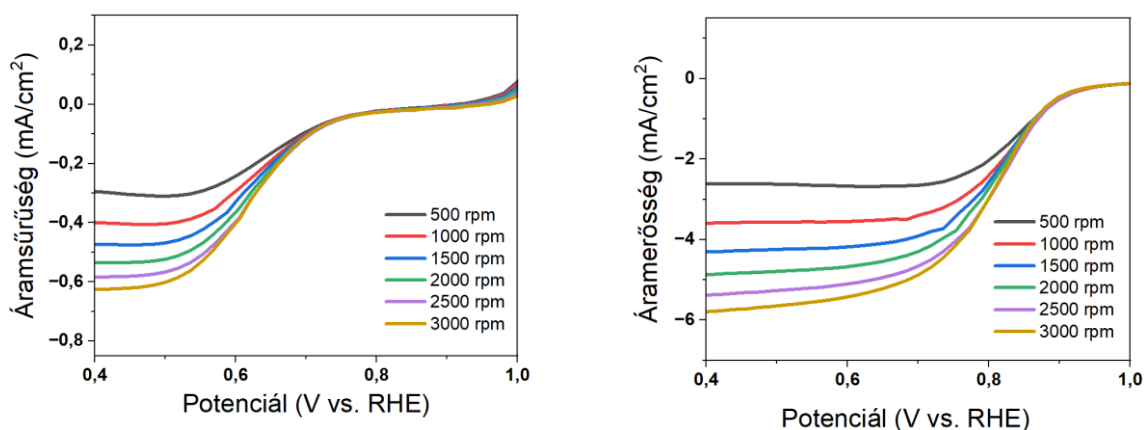
20. ábra: Ciklikus voltammogramok (CV) az eredeti-, és a saját forgatható korongelektroddal rögzítve. Argon atmoszférában, 25mV s^{-1} , 50mV s^{-1} , 100mV s^{-1} pásztázási sebességekkel. Ellenelktrod üvegszénrúd, referencia elektród Ag/AgCl (3 M NaCl), Pt/C katalizátor.

A CV esetében a platinára jellemző forma rajzolódott ki mindkét esetben. Kis potenciálnál láthatóak a hidrogén adszorpció, deszorpció csúcsai.



21. ábra: Ciklikus voltammogrammok (CV) az eredeti-, és a saját forgatható korongelektroddal rögzítve. Argon és oxigén atmoszférában, 100 mV s^{-1} pásztázási sebességgel. Ellenelktrod üvegszénrúd, referencia elektród Ag/AgCl (3 M NaCl), Pt/C katalizátor.

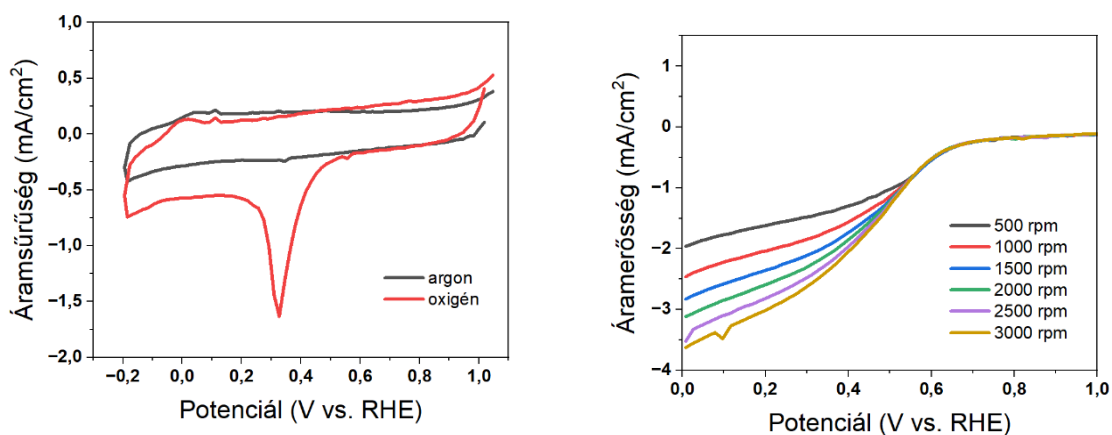
Látható, hogy az általunk tervezett és épített elektród esetében nagyobb áramerősség tartományon ciklizált. Minden mérésünket 3-szor ismételtük meg, és a harmadik ciklust értékeltük ki. Katalizátor mennyiségből felületarányosan került mindkét üvegszén elektród felületére, hisz az eredeti (3mm átmérőjű) és a sajátunk (4mm átmérőjű) eltérő átmérőjű üvegszénnel volt ellátva.



22. ábra: Lineáris pásztázó voltammogramok (LSV) a saját forgatható korongelektroddunkkal (jobb oldali) és az eredeti (bal oldali) RDE-vel rögzítve. 10 mV s^{-1} pásztázási sebességgel. Ellenelktrod platinaszál, referencia elektród Ag/AgCl (3 M NaCl), Pt/C katalizátorral, 500-3000 rpm forgatási sebességtartományban.

Az általunk készített RDE mérései után történő adatkiértékelés után is e információk voltak megállapíthatók, azaz a tervezett és gyártott RDE működik.

Ezen mérések után egy olyan katalizátort választottunk ki mely mágneses térben aktivitást mutat az ORR reakcióra nézve. E katalizátor a nitrogénnel dópolt szénvázban rögzített Co-Ni ötvözet volt [21]. A kétfémes rendszerek, mint amilyen a CoNi is, nanorészecskéi fokozatosan feloldódhatnak és agglomerálódhatnak egy ORR folyamat során. Az átmeneti fémek általában több elektronspin konfigurációval rendelkeznek a koordinációs környezet miatt. A párosítatlan elektronok felgyorsításával a kobalt könnyen átalakítható alacsony spinállapotokból magas spinállapotokba. Egy külső mágneses tér tudja manipulálni a 3d fémek spinállapot átmenetét, ami a párosítatlan elektronok javulásához vezet az elektronátvitel elősegítése érdekében. Ezenkívül az oxigénmolekulák párhuzamos elrendeződését is stimulálhatja az oxigén paramágnesessége miatt. Ezen eredmények alátámasztják azt a tényt, miszerint egy külső mágneses tér indukálhatja az átmeneti-fémek spinpolarizációját az oxigén redukciója érdekében. A szintetizálás után egy szuszpenziót készítettünk, mely összetétele 4 mg CoNi@NC, 1 mL víz-etanol 3:1 arányban, és 30 μL 5% Nafion. Ez esetben is mind CV-, mind LSV voltammogramokat vettünk fel és az eltávolítható mágnes segítségével könnyen tudtuk viszonyítani a mágnes nélkül mért eredményekhez, majd ezek után következtetéseket levonni (19. ábra).

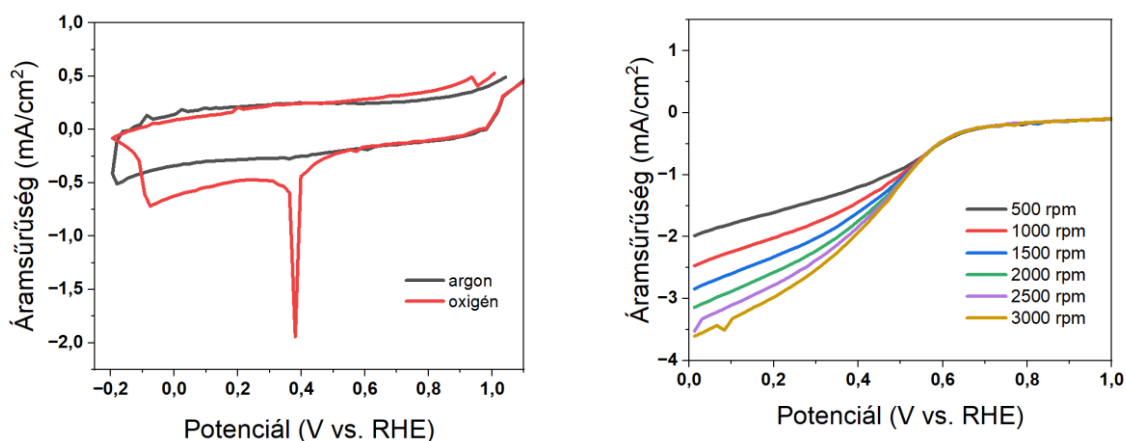


23. ábra: CoNi@NC katalizátor **mágnes nélkül**, 10 mV s^{-1} pásztázási sebességgel.

Ellenelktród platinaszál, referencia elektród

Ag/AgCl (3 M NaCl), 500-3000 rpm forgatási sebességtartományban.

Látható a ciklikus voltammogramon, hogy argon gáz buborékoltása esetén a katalizátor nem mutat aktivitást ORR-ban. Ezzel ellentétben oxigén buborékoltása esetén szemmel látható ORR csúcsot látunk.



24. ábra: CoNi@NC katalizátor **mágnessel**, 10 mV s^{-1} pásztázási sebességgel.

Ellenelktrod platinaszál, referencia elektród

Ag/AgCl (3 M NaCl), 500-3000 rpm forgatási sebességtartományban.

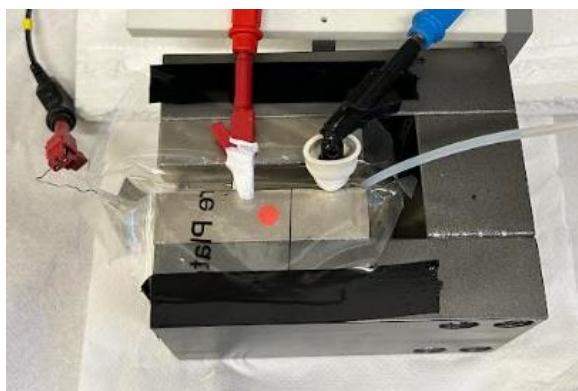
A mágnes az RDE hátulján levő M5 méretű menetet tartalmazó furatba került behelyezésre (**14. ábra**). A rögzített ciklikus voltammogramon az oxigén gáz esetén az oxigén redukciós csúcs jóval mélyebb, nagyobb áramsűrűségnél, $-1,94 \text{ mA/cm}^2$ található. Míg ezzel ellentétben mágnes használata nélkül csak $-1,62 \text{ mA/cm}^2$. LSV-k esetén 3000 fordulatszámhoz tartozó görbét szemlélve az áramsűrűség mágnes használata nélkül $-3,62 \text{ mA/cm}^2$, mágnes használatával pedig $-3,63 \text{ mA/cm}^2$ volt látható, így itt nem vált szembetűnővé a változás. Mindez annak tudható be, hogy a mágnes Gaussmérő segítségével meghatározott mágneses tér erőssége $0,2 \text{ T}$ helyett már csak $0,02 \text{ T}$ volt az elektród felületén. Ezen probléma megoldása érdekében további tervezések és kísérletezések történnek. Érdekességgént egy egyszerű de látványos kísérletet hajtottam végre. Öntött vas reszeléket szórtam egy papír lapra, mely alatt az általunk készített forgatható korongelektród volt, belsejében a $5 \times 25 \text{ mm}$ méretű NdFeB tartalmú $0,3 \text{ T}$ erejű mágnessel. Szemmel láthatóan kirajzolódnak a „B” indukciós vonalak.



25. ábra: Mágneses indukciós vonalak kirajzolódása öntött vasreszeléssel.

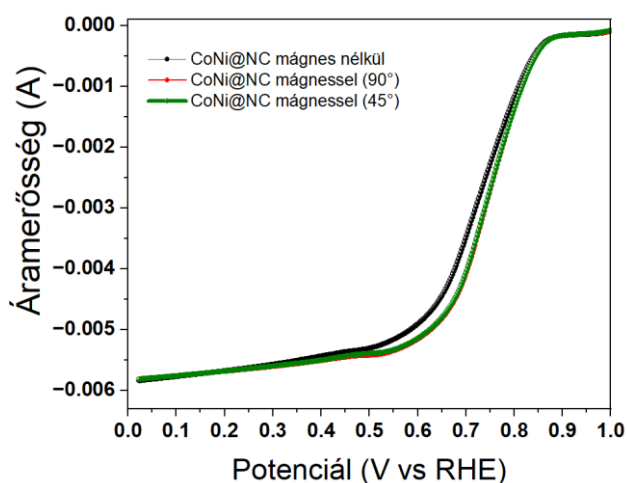
4.3. Mérések homogén mágneses térben

E nagy patkómágnes közepén közel 1 T erejű homogén mágneses tér van (26. ábra). A forgatható korongelektrod esetében a mágneses terek mind-mind inhomogének voltak. Ezen mérés alkalmával az Autolab potenciosztátját használtuk. Munkaelektrodként szénpapírt használtunk. Referencia elektrodunk Ag/AgCl (3 M NaCl), ellenelektrodunk pedig platina szál volt. Az 1 cm² felületű szénpapírra 100 µL katalizátor került felcseppentésre. A katalizátor ebben az esetben CoNi@NC tartalmazott, mely az előző mérések alkalmával használt szuszpenzióval megegyezett. A méréseket 0,1 M-os KOH oldatban végeztük.



26. ábra: Patkómágnessel történő mérés elrendezése.

A szögfüggést 45° és 90°-nál vizsgáltuk. 90°-nál a mágneses erővonalak pont merőlegesen esnek a szénpapírra, s az arra felcseppentett katalizátorra.



27. ábra: Patkómágnessel történő mérések szögfüggése.

A 27. ábrán látható, hogy 45°-ban és 90°-ban mérve az áramerősség nőtt mágnes alkalmazásával. Minimális eltéréssel 90°-nál nagyobb áramerősséget mérhetünk, a 45°-os elrendezéshez képest, tehát a szögfüggésnek is hatása van az áramerősségre.

5. Összefoglalás

Munkánk során sikeresen megterveztünk és megépítettünk két forgatható korongelektrodát, melyben különböző nagyságú és erősségű mágnes rudak helyezhetőek el. A mérések során ciklikus-, és lineáris pásztázó voltammogramokat vettünk fel. Megvizsgáltuk „Benchmark” katalizátorokkal az általunk elkészített forgatható korongelektrodok teljesítményét a gyári társaival szemben. A megegyező katalizátorokkal történő vizsgálatok eredményeként a voltammogramokról leolvasható nagyobb áramerősségek a jobb elektromos vezetőképességnek tudhatóak be. E méréseket egy háromelektrodos elektrokémiai cellában végeztük, ahol munkaelektrodként üvegszén elektrodot, illetve szénpapírt, ellenelektrodként platinát és üvegszénrudat, referenciaelektrodként pedig Ag/AgCl (3 M NaCl) használtunk. Látható volt a CoNi@NC katalizátor alkalmazása esetén az oxigénre való kölcsönhatását, hisz argon gáz buborékoltatása esetén az ORR csúcs teljesen eltűnt. Emellett mágnes alkalmazásával a mért áramerősség megnőtt. Tehát valóban fokozza e katalizátor az oxigén redukciós reakciót, emellett mágneseesen aktív is, hisz mágnes határása mélyebb oxigén redukciós csúcsot kaptunk. E mérték még szemmel láthatóbb lenne, amennyiben a mágnesees indukció erőssége nem csökkenne a tizedére az üvegszén elektródon mérve. Terveink között szerepel további katalizátorokkal történő mérések elvégzése, és egy új RDE elrendezés tervezése mely biztosítja a nagyobb erősségű mágnesees indukció üvegszén felületen tartását/jutását.

6. Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni Prof. Dr. Kónya Zoltán Tanszékvezető egyetemi tanárnak valamint a Kémiai Intézet Intézetvezetőjének, Prof. Dr. Kukovecz Ákos egyetemi tanárnak, hogy az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken lehetővé tették számomra a tudományos dolgozat elkészítését. Köszönetet mondok témavezetőmnek, Dr. Haspel Henrik tudományos főmunkatársnak továbbá Dr. Kormányos Attilának és Ballai Gergő PhD hallgatónak, értékes tanácsaikért és támogatásaikért, amely eredményessé tette ezt a munkát. Fouad Alloun és Ayoub Kaaouass a katalizátor szintézisében és a nagy patkómágnessel történő mérések kivitelezésében jeleskedtek. Köszönetet mondok emellett a Fizikai műhelyben dolgozóknak, hisz nélkülük a tervből nem valósult volna meg az összeszerelésre kész termék.

7. Irodalomjegyzék

- [1] J.M. Andújar, F. S. (2009). Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. . *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2309-2322.
- [2] Chris, R., & Sherwin, S. (2003). Introduction to Fuel Cell Technology. *University of Notre Dame*, 156.
- [3] J.H., H. (1997). *Fuel Cell Handbook*
- [4] R. O'Hayre, S. C. (2009). *Fuel Cell Fundamentals*.
- [5] S.Wang, S. J. (2017). Prospects of fuel cell technologies. *National Science Review*, 163-166.
- [6] Nagappan, R., & Sanjeev, M. (2012). Fundamental mechanistic understanding of electrocatalysis of oxygen reduction on Pt and non-Pt surfaces: acid versus alkaline media. *Advances in Physical Chemistry*.
- [7] J., Z. (2008). PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications. *Springer Science & Business Media*, 89-134.
- [8] N. Ramaswamy, S. M. (2011). Influence of Inner- and Outer-Sphere Electrone Transfer Mechanism during the Electrocatalysis of Oxygen Reduction in Alkaline Media. *The Journal of Physical Chemistry*, 18015-18026.
- [9] I. Katsounaros, S. C. (2014). Oxygen electrochemistry as a cornerstone for sustainable energy conversion. *Angewandte Chemie International Edition* 53, 102-121.
- [10] J. Ma, A. H.-S.-V. (2015). Electronic interaction between platinum nanoparticles and nitrogen-doped reduced graphene oxide; effect on the oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry*, 11891-11904.
- [11] T. Holme, Y. Z. (2010). First principles study of doped carbon supports for enhanced platinum catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9461-9468.
- [12] S., L., K., E., & Z.J., X. (2022). Electrochemistry in Magnetic Fields.
- [13] L.M.A., M., & J.M.D., C. (2014). Magnetic fields in electrochemistry: The Lorentz force. A mini-review. *Electrochemistry Communications*.
- [14] L.M.A., M., & J.M.D., C. (2014). Magnetic fields in electrochemistry: The Kelvin force. A mini-review. *Electrochemistry Communications*.
- [15] Vivien Gatard, J. D. (2020). Use of magnetic field in electrochemistry: A selected review.
- [16] Yuanmiao Sun, G. C. (2021). Catalytically Influential Features in Transition Metal Oxides. *ACS Catalysis*, 13947-13954.
- [17] Camden Hunt, Z. Z. (2022). Quantification of the Effect of and External Magnetic Field on Water Oxidation with Cobalt Oxide Anodes. *Journal of the American Chemical Society*, 733-739.
- [18] Yuanyuan Zhang, C. L. (2020). Recent Advances in Magnetic Field-Enhanced Electrocatalysis. *ACS Applied Energy Materials*, 10303-10316.

- [19] Emma Westsson, S. P. (2020). The Effect of Magnetic Field on Catalytic Properties in Core-Shell Type Particles. *Front. Chem.* , 163.
- [20] Inzelt, G. (1999). *Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei*. Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó.
- [21] Qingyue, X., Yibo, W., Min, J., Ruiqi, C., Kaiqi, L., Tianshuo, Z., & Chaopeng, F. (2023). Engineering Electronic Spin State of a CoNi Alloy for an Efficient Oxygen Reduction Reaction. *ACS*, 1888-1896.