



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Tudományos Diákköri Dolgozat

CO₂ fotoelektrokémiai átalakítása tüzelőanyagokká vezető polimer elektródokon

KÉSZÍTETTE:

Hursán Dorottya

I. évfolyamos Vegyész mesterszakos hallgató

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Visy Csaba professor emeritus

Dr. Janáky Csaba egyetemi tanársegéd

Szeged

2014

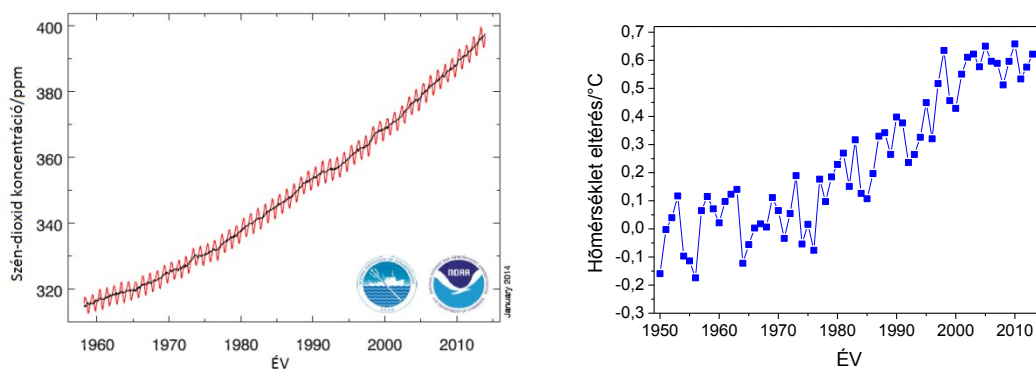
Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés.....	3
2.	Irodalmi áttekintés	6
2.1.	Elektrokémiai CO ₂ redukció.....	6
2.2.	Fotokémiai CO ₂ redukció.....	7
2.3.	A CO ₂ fotoelektrokémiai redukciója	9
2.3.1.	A félvezető/elektrolit határfelület és a fotoelektrokémiai jelenségek	9
2.3.2.	A félvezetővel szemben támasztott követelmények.....	11
2.3.3.	A fotoelektrokémiai CO ₂ redukció módszerei	12
2.4.	Vezető polimerek a CO ₂ redukcióban.....	17
2.5.	Témaválasztás indoklása, célkitűzés	20
3.	Kísérleti módszerek	21
3.1.	Elektrokémiai módszerek	21
3.1.1.	Elektrokémiai polimerizáció	22
3.1.2.	Fotovoltammetria.....	23
3.2.	Gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC-MS).....	25
3.3.	Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	25
3.4.	Felhasznált vegyszerek	26
4.	Kísérleti rész	28
4.1.	A polimer rétegek szintézise	28
4.1.1.	A poli(3,4-etiléndioxi-tiofén) előállítása	28
4.1.2.	A polipirrol szintézise.....	29
4.1.3.	A polianilin rétegek előállítása	29
4.2.	A polimer rétegek fotovoltammetriás vizsgálata	30
4.3.	A polianilin pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata.....	36
4.4.	A polianilin réteg CO ₂ redukcióban mutatott katalitikus aktivitásának vizsgálata.....	37
4.5.	GC-MS vizsgálatok	40
4.5.	Folyamatban lévő vizsgálatok, jövőbeli tervek.....	41

5. Összefoglalás	43
6. Irodalomjegyzék	44
Köszönetnyilvánítás	47

1. Bevezetés

A szén-dioxid légköri mennyisége az ipari forradalom óta folyamatos növekedést mutat. Míg az iparosodás előtti időkben a természetes szén-ciklus képes volt közel állandó (278 ppm) értéken tartani a szén-dioxid atmoszférikus koncentrációját, napjainkra ez az érték a jelentős mértékű antropogén eredetű CO₂-emisszió következtében elérte a 398 ppm-et¹. A növekedés legfőbb oka az elektromos energiatermelés és a közlekedés, hiszen jelenleg a világ energiaigényének 82%-át fosszilis tüzelőanyagok felhasználásával állítják elő¹. Az üvegházhatású CO₂ mennyiségével párhuzamosan a Föld átlaghőmérséklete is évtizedek óta jelentős mértékű növekedést mutat, így egyes vélemények szerint a globális felmelegedésért és az ehhez kapcsolódó klímaváltozásért nagy mértékben a CO₂ a felelős. Ezért napjaink kiemelt feladata hosszú távon is hatékonyan működő megoldást találni a CO₂ atmoszférikus mennyiségének csökkentésére.



**1. ábra : A: A CO₂ légköri koncentrációjának változása az 1960-as évektől napjainkig¹
B: A Föld évi átlaghőmérsékletének eltérése az 1901-2000 időszakban mért hosszú távú átlagtól (saját ábra a NOAA Climate.gov adatai alapján)².**

Legkézenfekvőbb megoldásnak a megújuló- vagy nukleáris energiaformák használatának előmozdítása tűnik, azonban ezek egyelőre hozzáférhetőségben, stabilitásban és árban nem tudják felvenni a versenyt a fosszilis tüzelőanyagokkal. Emiatt a figyelem egyre inkább a már kibocsátott CO₂ légkörből való eltávolítására, tárolására és további felhasználására irányul. A szén-dioxid füstgázból való leválasztása és tárolása kb. 80-90%-kal csökkenti az erőművek CO₂-emisszióját, azonban az eljárás energiaigényes, és a hosszú távú föld- vagy óceán alatti biztonságos tárolás sem kidolgozott. Ezzel szemben azok a módszerek, amelyek a CO₂-ot közvetlenül tüzelőanyagokká és egyéb szerves alapanyagokká képesek alakítani, sokkal nagyobb lehetőséget rejtenek magukban, hiszen amellet, hogy csökkentik a szén-dioxid koncentrációját, egyúttal mérséklük a fosszilis tüzelőanyagok részesedését az energiaszektorban.³

A CO₂ redukciójára nagy számban ismertek hagyományos kémiai módszerek, mint a történeti szempontból is fontos Fischer-Tropsch- és a Sabatier-eljárás, vagy egyéb nagy hőmérsékleten és nyomáson lejátszódó folyamatok, melyek terméke többek között: karbamid, uretán, karbonsavak, polikarbonátok, metanol³. Ezekkel a rendkívül energiaigényes módszerekkel szemben az utóbbi időben egyre inkább előtérbe kerülnek az elektrokémiai eljárások a CO₂ hasznosításában. Ezek közül is előre láthatólag azoknak lesz kiemelkedő szerepük a jövőben, melyekhez a szükséges energiát a napenergia szolgáltatja. A napenergia az egyik legtisztább, és gyakorlatilag kimeríthetetlen energiaforrás, hiszen az egy óra alatt Napból a Földre érkező energia több, mint az emberiség egy évi energiaigénye. Problémát a napenergia megfelelő hatásfokú átalakítása, valamint a jelenleg használatos eszközök magas ára jelenti. Oláh György, magyar származású Nobel díjas, rámutatott arra, hogy a jövő energia gazdasága akár a metanolon is alapulhat, így kiemelt szerepe van azoknak a CO₂ redukciós eljárásoknak, melyek terméke a metanol. A metanol alapanyaga lehet számos korábban kőolajszármazékokból nyert terméknek és közvetlenül tüzelőanyag-cellákban is felhasználható.

A CO₂ napenergia segítségével történő átalakítására jelenleg három módszer ismert: fotokémiai, napelemek által termelt villamos energia segítségével végrehajtott és fotoelektrokémiai módszerek⁴. A fotokémiai CO₂-redukciót tulajdonképpen mesterséges fotoszintézisnek is tekinthetjük. Ennek során, hasonlóan a természetes folyamathoz, egy molekuláris fotokatalizátor fény hatására képes a CO₂-ot redukálni nagy energiatartalmú termékekké, miközben a napenergia a kémiai kötések energiájában tárolódik. Napelemek felhasználása a CO₂ redukációjában valójában elektrokémiai redukciót jelent, amihez a szükséges elektromos áramot a napenergia szolgáltatja. A napelemek/fotovoltaikus cellák szilárd fázisú eszközök, melyek a napenergiát közvetlenül elektromos energiává alakítják, aminek felhasználásával megfelelő elektród felületén a CO₂ redukálható. A modern fotovoltaikus eszközök egyre nagyobb hatékonysággal működnek, tartósak és hosszú az élettartamuk.

A harmadik típusát a napenergia CO₂-redukcióban történő felhasználásának a fotoelektrokémiai cellák jelentik. Ezeknek az eszközöknek az alapja a félvezető/elektrolit határfelület, mely alkalmas struktúrával rendelkezik a fény hatására keletkező töltéshordozók szeparálására és a határfelületen oxidációs vagy redukciós folyamatok lejátszatására. Megfelelő hullámhosszú fény hatására a p-típusú félvezetőben keletkező elektronok közvetlenül, vagy egy mediátor molekula (vagy részecske) segítségével redukálják a CO₂-ot. Hasonlóan a napelemekhez kapcsolódó CO₂ redukcióhoz, a fotoelektrokémiai cellákat is első

sorban H₂-fejlesztés irányába dolgozták ki és lényegesen kevesebb példát találhatunk fotoelektrokémiai CO₂-redukcióra a folyamat kinetikai nehézségei miatt. A sikeres fotoelektrokémiai redukció feltétele a megfelelő félvezető anyag megtalálása, aminek segítségével nagy hatékonysággal, minél kisebb energia befektetés mellett, a kívánt terméket nagy szelektivitással nyerhetjük.

Számos félvezető anyag (p-Si, CdTe, InP, GaAs, GaP, FeS₂, Cu₂O) alkalmazhatóságát vizsgálták fotoelektrokémiai CO₂ redukciós reakciókban az utóbbi három évtizedben⁵⁻⁷. Ezek közül például a GaP és a Cu₂O megfelelő körülmények között igen nagy szelektivitást mutatnak a metanol irányába^{6,7}. Azonban eddig még nem sikerült olyan *stabil* félvezető anyagot találni, ami kizárólag napenergia felhasználásával, vizes közegben képes a CO₂-ot kellő hatékonysággal metanollá alakítani. A szerves félvezetők legnagyobb hátránya, hogy gyakran igen toxikus, nehezen hozzáférhető, drága anyagok. Ezzel szemben szerves félvezető anyagok is ismertek, mint a vezető polimerek, melyek általában egyszerűen, olcsón előállíthatóak, nem mérgezőek, nagy a környezeti stabilitásuk, kicsi a tömegük és tulajdonságaik könnyen módosíthatóak. Ezek az anyagok szintén lehetőséget nyújthatnak a CO₂ redukciójára.

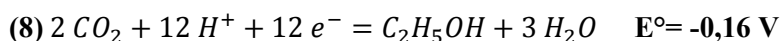
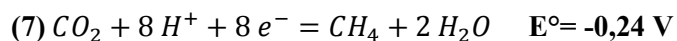
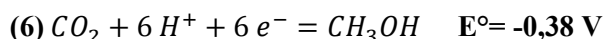
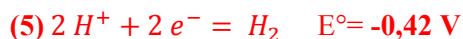
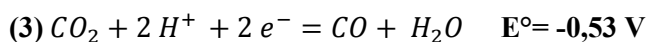
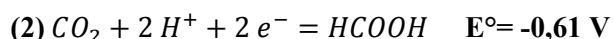
A vezető polimerek az 1967-es felfedezésük óta a tudományos érdeklődés középpontjában álló anyagok különleges tulajdonságaik, sokrétű felhasználási lehetőségeik miatt. Csak néhány példát kiemelve: változtatható elektromos vezetésüket szenzorokban, fényemittáló diódákban; töltéstároló kapacitásukat akkumulátorokban; optikai tulajdonságaikat elektrooptikai kijelzőkben, intelligens ablakokban, napelemekben használják ki. Félvezető jellegük miatt fotoelektrokatalitikus folyamatokban, mint fotoelektrokémiai hidrogén-fejlesztésben⁸ és oxigén-redukciós reakcióban is sikeresen alkalmazzák őket⁹. Korábban kutatócsoportunkban is volt példa ilyen jellegű kutatásokra: PEDOT és PEDOT/vas-oxalát, illetve polipirrol/magnetit kompozit fotoelektrokatalitikus tulajdonságait vizsgálták oxigén-redukciós reakcióban⁹.

Bizonyos nitrogén-tartalmú vezető polimerek, mint a polianilin¹⁰ és a polipirrol¹¹ bizonyítottan *elektrokatalitikus* aktivitást mutatnak a CO₂ redukciójában, de eddig legtöbb esetben szükséges volt egy mediátor molekula alkalmazására a megfelelő hatékonyság érdekében. Továbbá meglepő módon a szakirodalomban nem találunk példát vezető polimereken megvalósított fotoelektrokémiai CO₂ redukcióra. Ennek tükrében igen érdekes és ígéretes kutatási és alkalmazási területet jelenthet a CO₂ fotoelektrokémiai redukciója vezető polimerek segítségével.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Elektrokémiai CO₂ redukció

A CO₂ egy rendkívül stabil, lineáris molekula, különböző értékes termékekké történő átalakítása termodinamikailag nem kedvezményezett. Emiatt a CO₂ redukciójához jelentős energia befektetés, a reakciókörülmények optimalizálása szükséges és nagyon gyakran katalizátor alkalmazása is elengedhetetlen. Néhány lehetséges CO₂ redukciós reakció standard potenciálja (pH=7, vs. NHE)¹²:



A CO₂ egy elektronos redukciója (8) igen negatív potenciálon valósul meg, mivel a lineáris molekula átalakulása a „meghajlott” szerkezetű gyök anionná rendkívül energiaigényes folyamat. Azonban a több elektronos redukciós folyamatok ehhez képest termodinamikailag kedvezőbb körülmények között játszódhatnak le. Ezen reakciók mindegyike az elektrontranszfer mellett protontranszfert is igényel, így minden esetben szükséges protonforrást is biztosítani a reakcióhoz. Ezt a szerepet legtöbb esetben a víz tölti be.

A CO₂ redukciója vizes és nemvizes közegben is megvalósítható. A legfőbb különbség a nemvizes oldószerek és a víz között a CO₂ oldhatósága, mely nemvizes közegben akár 7-8-szor is nagyobb lehet¹³.

Oldószer	CO ₂ oldhatóság/M
Víz	0,033
Acetonitril	0,205
Tetrahidrofurán	0,279
Dimetil-szulfoxid	0,138

1. táblázat: A CO₂ oldhatósága vízben és néhány szerves oldószerben 25°C-on, atmoszférikus nyomáson¹³.

Vizes közegben további nehézséget jelent, hogy a pH erőteljesen befolyásolja a CO₂ megjelenési formáját (CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻), ami hatással van egyes termékek képződésének

termodinamikai potenciáljára. Aprotikus oldószerekben rendszerint kis mennyiségű (1%) vizet használnak protonforrásként, mely a CO₂ oldhatóságát még nem befolyásolja. A nemvizes közegek toxikussága, káros környezeti hatásai és rendszerint magasabb árak miatt azonban a víz, mint oldószer használata mindig előnyt élvez.

A termodinamikai nehézségek mellett kinetikai akadályok is fellépnek az egyidejű protonátmenettel járó többelektronos reakciókban, hiszen minden egyes elektron transzfer során le kell győzni egy aktiválási energiagátat is. További problémát jelent, hogy a H⁺/H₂ redoxi rendszer standard potenciálja nagyon közel esik a CO₂ redukciós potenciálokhoz, ezért mindig számolni kell a CO₂ redukcióval versengő hidrogénfejlődéssel is, a folyamat hatékonyságának rovására. A szelektivitás növelése egy adott termék irányába, emiatt kiemelt fontosságú kérdés.

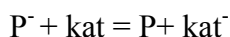
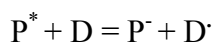
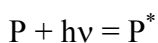
Habár a CO₂ redukciója közvetlenül fém elektródok felületén is megvalósítható, a szükséges túlfeszültség általában olyan nagy, hogy gazdasági szempontból kedvezőtlenek ezek az eljárások. A jelentős túlfeszültséget ezeken az elektródokon jellemzően a CO₂⁻ köztitermék képződése okozza¹⁴. Megfigyelték, hogy különböző fémek más-más termékek irányába mutatnak szelektivitást. Például Hg és Pb felületén főként hangyasav, Zn, Au, Ag elektródokon CO fejlődik, míg a Cu szénhidrogének, aldehidek és alkoholok képződésében mutat nagy katalitikus aktivitást¹⁵.

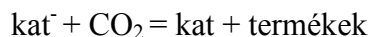
A túlfeszültség csökkentése érdekében számos katalitikus stratégiát dolgoztak ki a CO₂ elektrokémiai redukciójára. Gyakran valamilyen mediátor molekulát (pl. piridin, átmenetifém-komplexek) alkalmaznak az oldatban, melynek segítségével elkerülhető a gyökanion köztitermék keletkezése¹⁶. Másik lehetőség, hogy maga az elektród anyaga katalitikus hatású a CO₂ redukciójában. Erre példa, hogy Cu₂O-dal módosított Cu elektród felületén a CO₂ redukciója sokkal nagyobb sebességgel és lényegesen kisebb túlfeszültség mellett megy végbe Cu elektródhoz képest. A Cu₂O felületén a metanol nagy szelektivitással képződik¹¹.

A katalitikus stratégiák mellett a CO₂ redukciós folyamat energiaigényét a napenergia közvetlen hasznosításával lehetne csökkenteni. Erre fotokémiai vagy fotoelektrokémiai eljárások nyújtanak lehetőséget.

2.2. Fotokémiai CO₂ redukció

A CO₂ homogén fotokatalitikus redukciója az alábbi lépésekből áll:





Egy fotoérzékenyítő anyag (P), mely az UV- vagy látható hullámhossz-tartományban nagy mértékben képes fényt abszorbeálni, gerjesztett állapotba kerül. Ezt a gerjesztett állapotú érzékenyítőt egy elektrondonor molekula (D) kioltási folyamatban redukálja. Az adott folyamat végrehajtására alkalmas fotoérzékenyítő anyag redukált formája képes hatékonyan elektront átadni a katalizátor (kat) molekulának, így a redukált katalizátor a CO₂ molekulához kötődve katalitikus folyamatban kialakítja a redukciós termékeket. Egyes esetekben a fotoérzékenyítő anyag és a katalizátor megegyezik.

A leggyakrabban alkalmazott érzékenyítő anyagok aromás vegyületek, vagy polipiridin ligandumokkal rendelkező fém-komplexek. Katalizátorként sok esetben makrociklusos Co-, Fe-, és Ni-komplexeket, Ru- és Re- polipiridint vagy szuszpendált fém kolloidokat használnak.⁴

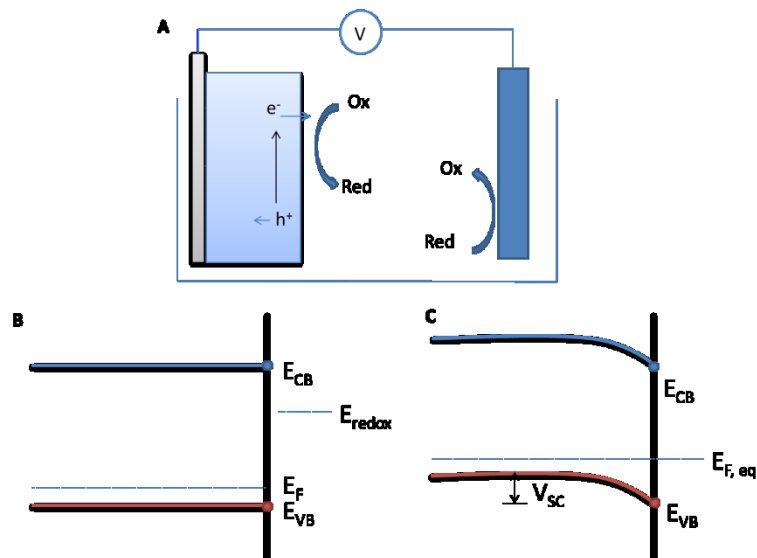
A konjugált makrociklusos fémkomplexek előnye, hogy rendszerint jelentős elnyeléssel bírnak a látható fény hullámhossz tartományában, így szükségtelenné válik az érzékenyítő anyag használata. Egy igen széles körben tanulmányozott katalizátor a Re(bipy)(CO)₃X (X=Cl,Br) komplex, mely a CO szelektív képződését segíti¹⁷. Bebizonyították, hogy a fémkomplex katalizátorok működése megköveteli, hogy egy üres koordinációs hely legyen a fémionon a CO₂ molekula számára. A CO₂ koordinálódása a fémionhoz csökkenti a molekula további reakcióinak aktiválási energiáját, lehetővé téve ezzel ennek az inert molekulának az átalakítását hasznos termékekké⁴.

A fotokémiai CO₂ redukció egy fontos lépés lehet a napenergia segítségével történő tüzelőanyagok előállítására és a légköri CO₂ koncentráció visszaszorítására, de a jelenleg ismert rendszerek még nem elég hatékonyak és kidolgozottak az ipari mértékű felhasználáshoz. További fejlesztések szükségesek a katalitikus rendszerek stabilitásának és a folyamat sebességének növelése érdekében, figyelembe véve, hogy az alkalmazott komplex vegyületek legtöbbször ritka és drága átmenetifémeket tartalmaznak. A homogén fotoredukciós rendszerek további hátránya, hogy szükséges egy donor molekula használata az elektronok biztosításához. Ideális esetben mind az elektronok, mind a hidrogén atomok forrásának a víznek kellene lennie egy ilyen mesterséges fotoszintetikus folyamatban.^{4,17}

2.3. A CO₂ fotoelektrokémiai redukciója

2.3.1. A félvezető/elektrolit határfelület és a fotoelektrokémiai jelenségek

A szén-dioxid fotoelektrokémiai redukciója fotoelektrokémiai-cellákban valósítható meg. A fotoelektrokémiai-cellák egy elektrolit oldatba merülő félvezető munkaelektrodból és egy ellenelektrodból (fém vagy félvezető) állnak. A félvezető elektródot megvilágítva az oldatban lévő elektroaktív anyag oxidációját vagy redukcióját idézhetjük elő. A folyamat megvalósításában kulcs szerepet játszik a félvezető/elektrolit oldat határfelület.



2. ábra: Egy fotoelektrokémiai cella sematikus rajza (A).
Egy p-típusú félvezető az elektrolit oldattal való érintkezés előtt (B) és után (C)

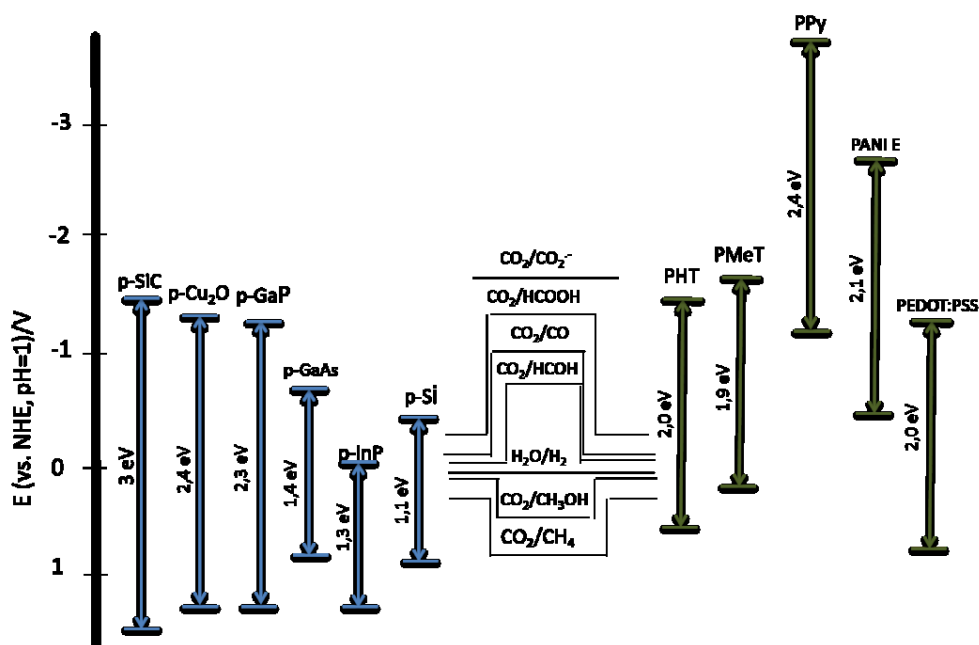
A félvezető anyagokban a töltéshordozóknak két típusát különböztetjük meg: a negatív töltésű elektronokat és a pozitív töltésű lyukakat. Az elektronok és a lyukak különböző félvezetőkben eltérő mértékben járulnak hozzá a vezetéshez, ennek megfelelően többségi és kisebbségi töltéshordozókról beszélhetünk. Amennyiben a többségi töltéshordozók elektronok, n-típusú-, ha lyukak, akkor p-típusú a félvezető. Mivel fotoelektrokémiai *redukciós* folyamatokban a p-típusú félvezetők alkalmazhatók, ezért a következőkben elsősorban a p-típusú félvezetők tulajdonságait mutatom be. A p-típusú félvezetőkben a vegyértéksávhoz közel akceptor energianívók helyezkednek el, ahova a vegyértéksávból az elektronok viszonylag kis energia hatására is át tudnak kerülni. A visszamaradó pozitív töltésű lyukak elmozdulása alakítja ki a vezetést.

Ha egy szilárd félvezető elektrolit oldattal érintkezik, a két fázis eltérő elektrokémiai potenciálja a félvezető sávszerkezetének megváltozását okozza a felületi rétegben (kiürülési réteg). A fázishatáron megváltoznak az energiaviszonyok, a félvezető határrétegében elektromos tér alakul ki, úgynevezett sávelhajlás figyelhető meg. Egy p-típusú félvezetőt

tekintve ez azt jelenti, hogy az elektronok energiája a vezetési- vagy a vegyértéksávban, a félvezető belsejében nagyobb, mint a határfelületen. Ez a jelenség teszi lehetővé, hogy p-típusú félvezetőket fotoelektrokémiai redukációs folyamatokban használjunk.

Érdeemes áttekinteni a félvezető/elektrolit felületen kialakuló fontosabb jellemző potenciálértékeket. A félvezetőn belül a potenciálesés a vezetési sáv (vagy vegyértéksáv) tömbfázisbeli és a határfelületen mért potenciáljának a különbségével egyezik meg ($V_{SC} = E_{CB}^s - E_{CB}$). A félvezetők fotoelektrokémiai tulajdonságainak jellemzésére igen gyakran használják a lapos sáv (flat band, E_{fb}) potenciált. Ez az a külső potenciál, melynél nincs elektromos tér a félvezetőn belül, vagyis a sávok elhajlása nem következik be a határfelületen. E_{fb} értékét kapacitásméréssel lehet meghatározni (Mott-Schottky ábrázolás)¹⁸.

Ha a félvezetőt olyan hullámhosszú fénnel sugározzuk be, melynek energiája nagyobb, mint a tiltott sáv szélessége, a vegyértéksávból elektronok lépnek át a vezetési sávba, töltéshordozók jönnek létre. A félvezető/elektrolit határfelületen kialakult energiaviszonyok miatt az elektronok a vezetési sávban az elektrolit felé mozdulnak, lehetőséget teremtve ezzel az oldatban található elektroaktív komponensek redukálására. A vezetési sávban visszamaradó lyukak vándorlása éppen ellenkező irányba, a tömbfázis belseje felé történik. A vezetési sávba kerülő elektronok csak abban az esetben képesek az oldatban lévő elektroaktív részecskére átkerülni és redukálni azt, ha az elektrokémiai potenciáljuk negatívabb, mint az oldatban jelenlévő redukálható anyagoké. Emiatt egy fotoelektrokémiai reakció tervezésekor elengedhetetlen a félvezető sávpozícióinak pontos ismerete.



3. ábra: Néhány szervesetlen félvezető és vezető polimer sávpozíciója a normál hidrogénelektródhoz (NHE) képest⁴.
(Az ábra a 3-as hivatkozásban szereplő ábra alapján készült.)

Látható, hogy míg a $\text{CO}_2/\text{CO}_2^-$ redoxi pár elektrokémiai potenciálja a legtöbb félvezető vezetési sávja felett helyezkedik el, az egyidejű proton átmenettel járó többelektronos redukciók számos félvezető tiltott sávján belül találhatóak, lehetőséget teremtve ezzel a CO_2 fotoelektrokémiai redukciójára.

2.3.2. A félvezetővel szemben támasztott követelmények

A fotoelektrokémiai CO_2 redukció néhány fontos követelményt támaszt a félvezetővel szemben:

1. *A tiltott sáv megfelelő szélessége:* Amellett, hogy a félvezető vezetési sávjának negatívabb potenciállal kell rendelkeznie, mint az adott redoxi rendszer elektrokémiai potenciálja, további fontos elvárás a félvezetővel szemben, hogy a tiltott sáv szélessége lehetőleg minél jobban megfeleljen a napsugárzás spektrumának. Ahhoz, hogy egy félvezető a napfény jelentős hányadát képes legyen abszorbeálni, a tiltott sáv szélességének ideális esetben az 1-2,2 eV tartományba kell esnie. Amennyiben a tiltott sáv energiája ennél nagyobb, megoldást jelenthet érzékenyítő anyagok rögzítése (pl. festékanyagok) a rendszerben, melyek elnyelése a látható tartományba esik. Az sem előnyös, ha túl keskeny a tiltott sáv, mivel ekkor a töltéshordozó rekombinációja jelentős mértékűvé válhat.
2. *Hatékony töltéstranszport a félvezetőn belül:* A megvilágítás hatására képződő elektronoknak rövid időn belül el kell érniük a félvezető/elektrolit határfelületet, illetve a lyukaknak külső áramkörön keresztül az anódra kell kerülniük. A félvezető határrétegének olyan struktúrával kell rendelkeznie, melyben a kisebbségi töltéshordozók mobilitása nagy, míg a többségi töltéshordozóknak az elektrolitba való jutása gátolt. A redukciós folyamatokban használt p-típusú félvezetők esetén ez azt jelenti, hogy minél nagyobb az elektronok mobilitása, annál nagyobb a mérhető fotoáram. (A töltéshordozók mobilitásának csökkenése növeli a rekombináció lehetőségét.)
3. *Könnyű töltés transzfer a félvezetőről a CO_2 molekulára:* A félvezető sávpozícióinak megfelelő elhelyezkedése a redukálandó részecske potenciáljához képest csupán a fotoelektrokémiai redukció termodinamikai lehetőségét adja meg. Számos olyan rendszer ismert, ahol annak ellenére, hogy a folyamat termodinamikailag lehetséges, a redukció közvetlenül mégsem megy végbe kinetikai akadályok miatt. Ilyen esetekben megoldást jelenthet elektrokatalizátorok

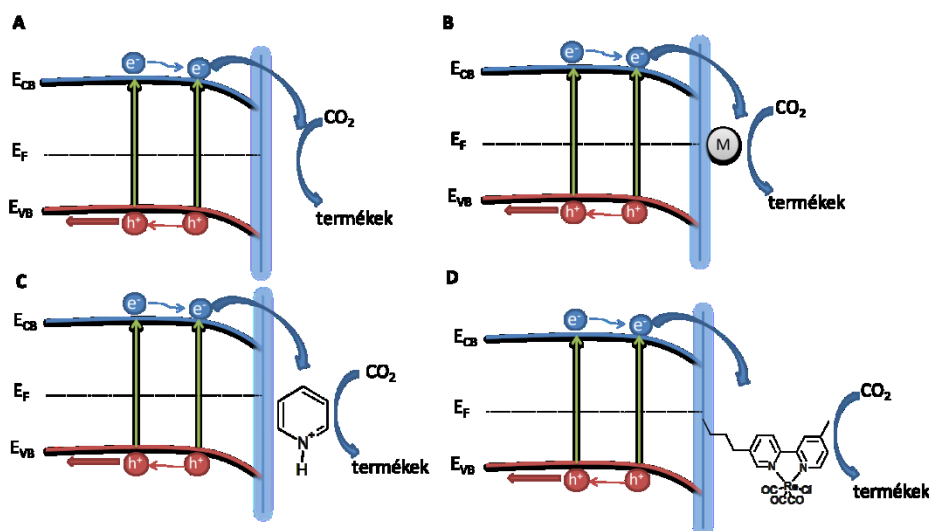
vagy mediátor molekulák alkalmazása a határfelületen, melyek csökkentik a folyamat aktiválási energiáját.

4. *Szelektivitás a kívánt termék irányába:* A közel eső redukciós potenciálok miatt a proton redukció és a CO₂ redukciós folyamatok között mindig versengés van. Továbbá a CO₂ redukciója önmagában szintén változatos termékekhez (CO, CH₄, hangyasav, formaldehid, metanol, esetleg nagyobb szénatomszámú alkoholok) vezethet. Gyakorlati haszna elsősorban azoknak a CO₂ redukciós folyamatoknak lehet, ahol egy adott termék nagy szelektivitással képződik. A szelektivitás növelése elérhető a félvezető anyagi minőségének módosításával, bizonyos mediátor molekulák alkalmazásával, az alkalmazott potenciál változtatásával, vagy a CO₂ molekula az elektród közelében való tartózkodási idejének növelésével.

5. *A fotokatód stabilitása:* A félvezető degradálódása kémiai, elektrokémia vagy fotoelektrokémiai korrózió során is bekövetkezhet. Kémiai korrózió során a félvezető anyaga az oldat valamely komponensével lép kémiai kölcsönhatásba. Elektrokémiai korrózióról akkor beszélünk, ha a redukció során alkalmazott potenciáltartományban a fotokatód anyagát érintő elektródreakciók is lejátszódhatnak (pl. CuO és Cu₂O redukciója elemi rézzé¹⁹). A fotoelektrokémiai korróziót a megvilágítás hatására keletkező elektronok és lyukak által kiváltott, az elektródot érintő nem kívánt mellékreakciók okozzák. Ez a hatás főként az n-típusú félvezetőket érinti a felületre kerülő lyukak oxidáló hatása miatt, míg p-típusú félvezetők esetén az elektronok inkább védelmet nyújthatnak oxidatív korróziós folyamatokban. A stabilitás vizsgálata kulcskérdés egy fotoelektród alkalmazása során, hiszen ipari mértékű felhasználás csak hosszú élettartamú félvezető esetén lehetséges.

2.3.3 A fotoelektrokémiai CO₂ redukció módszerei

A CO₂ heterogén fotoelektrokémiai redukciójának megvalósítására jelenleg négy különböző módszer ismert⁴:



4. ábra: A fotoelektrokémiai CO₂ redukció alapvető módszerei⁴.
(Az ábra a 3-as hivatkozásban található ábra alapján készült.)

- Közvetlen heterogén CO₂ redukció a félvezető/elektrolit határfelületen (A)
- Heterogén redukció egy p-típusú félvezetőhöz rögzített heterogén elektrokatalizátor részvételével (B)
- Heterogén redukció a félvezető felületéhez kötött molekuláris katalizátor segítségével (D)
- A CO₂ homogén redukciója egy olyan molekuláris katalizátor által, mely a félvezető határfelületén redukálódott (C)

A CO₂ redukciója megtörténhet közvetlenül a félvezető/elektrolit határfelületen, ha a fény hatására a vezetési sávba kerülő elektronok képesek közvetlenül az oldatban lévő, illetve az elektród felületén adszorbeálódott CO₂-molekulára jutni. Vizes és nemvizes közegben egyaránt számos példát találhatunk az irodalomban ilyen jellegű rendszerben végrehajtott CO₂ redukcióra, azonban eddig még nem sikerült olyan rendszert kifejleszteni, amely az összes, az előbbieken felsorolt a félvezetővel szemben támasztott követelménynek eleget tesz. Különösen igaz ez azokra a félvezető felületekre, melyeken nagy szelektivitással képződik a metanol. Az 1970-es évek óta ezek a rendszerek széleskörű vizsgálatok tárgyát képezik. A továbbiakban ezekből az eredményekből szeretnék néhányat kiemelni.

A CO₂ fotoelektrokémiai redukciójában p⁺/p-Si felület semleges pH-n ideálisnak mutatkozott stabilitását, robosztusságát tekintve. A p-Si tiltott sávjának szélessége (1,1 eV) a félvezetők közül az egyik legkedvezőbb a napsugárzás energiájának kihasználása szempontjából. Termékként döntően hangyasav keletkezett, azonban a szükséges túlfeszültség értéke rendkívül nagyoknak mutatkozott a gazdaságos felhasználáshoz. Az elektrolízist még

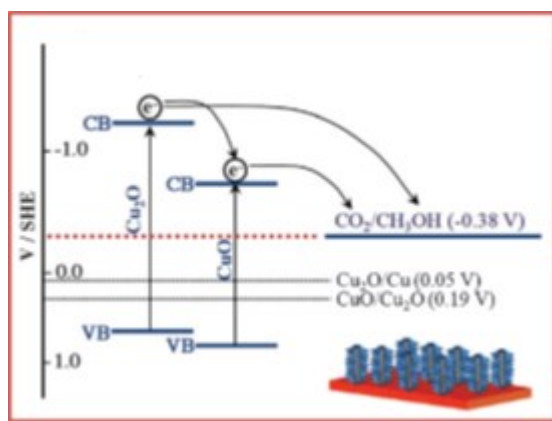
negatívabb potenciálon végrehajtva a képződő hangyasav mennyisége növekedett, de ezzel párhuzamosan a CO_2 redukciójával versengő proton redukció is előtérbe került⁵.

CO -t és hangyasavat p-CdTe és p-InP elektródon is állítottak elő fotoelektrokémiai úton CO_2 -ból (-1,2 V vs. SCE). Azt is kimutatták, hogy tertaalkil-ammónium elektrolit használatakor a CO_2 redukciójával versengő proton redukció visszaszorul az elektród növekvő hidrofób karakterének köszönhetően. A redukciós potenciál növelése csökkentette a szelektivitást a CO -ra nézve, míg a hangyasavra és a hidrogénre nézve növelte. Hasonló hatással volt a termékösszetételre a karbonát-sók használata elektrolitként is⁴.

A CO_2 vízben való oldhatóságának növelése érdekében atmoszférikusnál nagyobb nyomás alkalmazása mellett is hajtottak végre CO_2 redukciót többek között p-GaAs és p-GaP elektródokon. Az alkalmazott potenciál változtatásával változott a termékösszetétel is: a negatívabb potenciálérték hangyasav képződésének kedvezett, míg a formaldehid mennyisége szinte teljesen visszaszorult²⁰.

Az előbb említett fotoelektródok többségét nemvizes közegben is vizsgálták a CO_2 oldhatóságának növelése érdekében. A leggyakrabban alkalmazott nemvizes oldószerek a dimetil-formamid, dimetil-szulfoxid, propilén-karbonát és az acetonitril. A p-típusú Si, InP, GaAs és GaP fotokatódokon nemvizes közegben a fő termék a CO ⁴.

Az előbbi példákban kitűnik, hogy az eddig vizsgált rendszerek a fényenergia mellett jelentős mennyiségű elektromos energiát is igényelnek (nagy túlfeszültség értékek), az alkalmazott körülmények igen jelentős hatással vannak a szelektivitásra, továbbá a termékek közül a kételektronos redukciós termékek (CO és HCOOH) dominálnak az összetettebb és gyakran hasznosabb termékekkel szemben. A közelmúltban azonban sikerült kidolgozni egy érdekes $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ hibrid rendszert, amely metanolra nézve 95%-os Faraday-hatékonysággal működik vizes közegben, 150 mV-tal pozitívabb potenciálon, mint a $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ redoxi pár standard potenciálja²¹.



5.ábra: A $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ rendszer sáv szerkezete és a CO_2 redukció folyamata²²

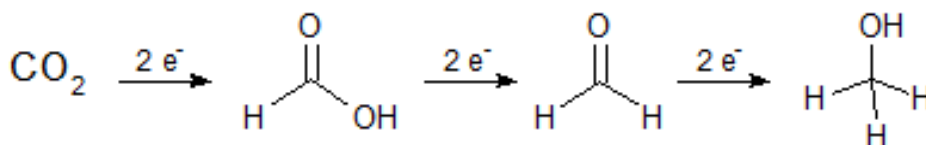
A fotokatód előállítása során először egy réz lemezre hőkezeléssel nanostrukturált CuO-ot hoztak létre, majd a Cu₂O-ot elektrokémiai úton választották le a CuO felületére. A CO₂ hatékony redukciója metanollá a két oxid-fázis kedvező elhelyezkedésű sávpozícióinak köszönhető. A Cu₂O vezetési sávja a CuO vezetési sávja fölött (negatívabb potenciálnál) helyezkedik el, emiatt a Cu₂O-ról az elektronok a CuO vezetési sávjába juthatnak. A Cu₂O nemcsak a CuO-dal, hanem az elektrolittal is közvetlenül érintkezik, így a megvilágítás hatására a Cu₂O vezetési sávjába kerülő elektronok közvetlenül is képesek a CO₂-ra kerülni. Nagy valószínűséggel a fotoredukciónak ez a kettős lehetősége járul hozzá a Cu₂O-hoz képesti megnövekedett fotoelektrokémiai teljesítményhez⁶.

A CO₂ redukció hatékonyságának és sebességének növelése érdekében számos kísérlet született a félvezető elektród katalitikus hatású anyagokkal való módosítására. Fém részecskék katalitikus aktivitása megfelelő körülmények között átvihető a félvezetőre fotofeszültség csökkenése nélkül^{4,17}. Hidrogénfejlesztésre nézve nagy túlfeszültséggel rendelkező fémek, mint az ólom és a cink, növelték a p-GaP fotokatód hatékonyságát a CO₂ redukcióban a protonredukció visszaszorításának következtében²³. A Cu/p-Si elektródon lehetséges a CO₂ redukciója CO-on és HCOOH-n túl változatos termékekké, a Cu elektrokatalitikus hatásának köszönhetően. A módosított fotokatódon a különböző redukciós folyamatok, mintegy 500 mV-tal pozitívabb potenciálon játszódnak le a fém elektródhoz képest⁴.

A félvezető/elektrolit határfelület stabilizálásának és a fotoelektrokémiai CO₂ redukció megvalósításának másik lehetősége homogén katalizátorok alkalmazása az oldatban. Ezek a molekulák mediátorként képesek működni a félvezető és a CO₂ között, a félvezetőről az elektronokat hatékonyan képesek felvenni és homogén reakcióban továbbadni a CO₂ molekulának. Molekuláris katalizátorok alkalmazása csökkenti a túlfeszültséget azáltal, hogy stabilizálja az átmeneti terméket. A homogén katalizátor szerepét betölthetik többek között makrociklusos fém-komplexek vagy szerves molekulák (tetraalkil-ammonium sók, aromás nitrilek és észterek, piridínium származékok)²⁴.

A fém-komplexek homogén fotoredukciós folyamatokban mutatott katalitikus hatását kihasználva ilyen jellegű komplexek fotoelektrokémiai CO₂-redukcióban való alkalmazására is számos példát találhatunk az irodalomban. Többek között tetraazomakrociklusos fém komplexeket, Re-bipiridil komplexeket, és Ni-ciklámot is alkalmaztak komplex mediátorként. A Ni-ciklám segítségével p-GaP felületen a CO₂ szelektív redukcióját CO-dá történő csupán 200 mV túlfeszültséggel sikerült megvalósítani²⁵.

A szerves mediátorok közül az piridínium kation²⁶ az egyik legelterjedtebb homogén katalizátor a CO₂ redukciójában. Bebizonyították, hogy a CO₂ hat elektronos redukciója metanollá elősegíthető az egyszerű, egy elektronos töltés transzfer képességgel rendelkező piridínium katalizátor alkalmazásával. A katalitikus hatás mind fém-, mind pedig félvezető elektródok alkalmazása során jelentkezik. A javasolt mechanizmus szerint a CO₂ redukciója lépésenként megy végbe a kételektronos hangyasav és a négyelektronos formaldehid redukciós köztitermékek részvételével.



6. ábra: A piridínium katalizált CO₂ redukció mechanizmusa.

Pd és Pt katalizátorok felületén a piridínium-katalizált CO₂ redukció mindössze 200 mV túlfeszültséget igényel, ami igen nagy előrelépést jelent a korábban fém elektródon tapasztaltakhoz képest⁴.

Egy p-típusú GaP fotokatódon piridínium katalizátor jelenlétében 100 %-os Faraday-hatékonysággal sikerült metanolt előállítani 300 mV-tal pozitívabb potenciálon a CO₂/CH₃OH rendszer termodinamikai potenciáljához képest. Ez volt az első olyan fotoelektrokémiai CO₂ redukciós módszer, amely nem igényelt külső elektromos energiát, hanem a folyamatot nagy részben a fény energiája irányította. A rendszer igen stabilnak is mutatkozott, a mért fotoáram akár 30 órán keresztül is stabil maradt. A piridínium kation kulcs szerepét mutatja, hogy hiányában, ugyanolyan körülmények között metanol képződését nem lehetett megfigyelni. Érdekes, hogy a piridínium kation a katalitikus hatását csak a platinacsoport fémeivel és a GaP-dal együtt fejt ki és önmagában kis hatékonysággal működik a metanol képződés irányába⁷.

A tetraalkil-ammónium sók szintén hatékonyak a CO₂ redukció katalizálásában. A tetraalkil-ammónium ion hidrofób mikrokörnyezetet teremt az elektród közelében, elősegítve elsősorban a CO-dá történő szelektív redukciót. Továbbá ezek az ionok a redukciót az egy elektronos redukcióban keletkezett ammónium-gyök által is képesek katalizálni²⁴.

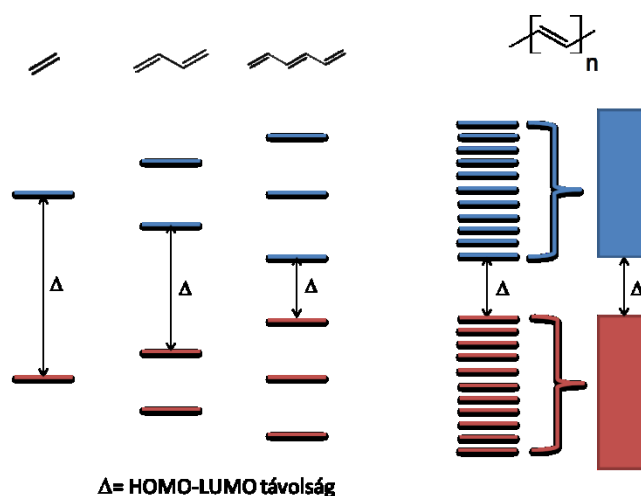
A homogén katalizátorok szelektivitásának és hangolhatóságának, illetve a heterogén katalizátorok előnyös tulajdonságainak (robosztusság, könnyű elválaszthatóság) ötvözése miatt a fotoelektrokémiai CO₂ redukciós folyamatokban is megjelent az igény a homogén katalizátorok szilárd felületekhez való rögzítésére. Ezek a módosított elektródok számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek: megakadályozzák a molekuláris katalizátor

aggregálódását, hatékony elektrontranszfert tesznek lehetővé a félvezető és a katalizátor között, megvalósíthatóvá válik vízben oldhatatlan molekuláris katalizátorok vizes közegben való használata, továbbá mind az elektródnak, mind pedig a katalizátor molekulának nő a stabilitása. A molekuláris katalizátor rögzítése több módon lehetséges: találhatunk például elektorsztatikusan vagy adszorpcióval kötött polimer vázon keresztül rögzített, vagy kovalens kötással kapcsolódó katalizátorra is⁴.

2.4 Vezető polimerek a CO₂ redukcióban

Az elektronvezető polimerek egy különleges, az utóbbi 30 évben széles körben tanulmányozott csoportját képezik a polimereknek. A hagyományos polimerekhez, műanyagokhoz képesti különleges, eltérő tulajdonságaikat szabályozható elektromos vezetésüknek köszönhetik. Felfedezésük óta igen elterjedten alkalmazzák őket önállóan és kompozitjaik formájában, többek között korrózióvédelmi célokra, gázérzékelők, intelligens ablakok, fényemittáló diódák készítésénél, vagy félvezető tulajdonságaikat kihasználják napelemekben és tüzelőanyag-cellákban^{27–31}. A vezető polimerek egyik legérdekesebb tulajdonsága, hogy képesek bizonyos elektródreakciókat katalizálni³². Ennek a katalitikus hatásnak a vizsgálata egy intenzíven fejlődő kutatási terület, ami számos izgalmas és hasznos alkalmazási terület kiteljesedéséhez járulhat hozzá.

A vezető polimerek p-típusú félvezetők, fotoelektrokémiai tulajdonságait már az 1990-es évek óta vizsgálják. Félvezető tulajdonságaikat értelmezhetjük a molekulapálya-elmélet segítségével. Kisebb polimerizációfoknál egyedi molekulákként kezelhetjük őket és az energiaszintjeiket a molekulapályák adják. A lánchossz növekedésével a megfelelő molekulapályák átfedése miatt a HOMO-LUMO távolság fokozatosan csökken és kialakul a félvezetőkre jellemző sáv szerkezet³³.



7. ábra: A sáv szerkezet kialakulása a vezető polimerek lánchosszána növekedésével

A vezető polimereket, félvezető sajátságait kihasználva és figyelembe véve a szerves félvezetőkkel szemben mutatott előnyös tulajdonságaikat (egyszerű, olcsó előállítás, környezeti stabilitás, könnyű megmunkálhatóság, nagy felületi bevonatok készítésének lehetősége), egyre elterjedtebben vizsgálják különböző fotoelektrokémiai reakciók megvalósításában. A p-típusú félvezetőknek megfelelően alapvetően redukciós folyamatokban használhatóak. Oxigén redukciós reakcióban többek között PEDOT és kompozitjainak fotoelektrokatalitikus viselkedését használták ki, míg polianilint fotoelektrokémiai hidrogén fejlesztésben alkalmaztak⁸. Fotoelektrokémiai CO₂ redukciós folyamatban eddig még nem vizsgáltak vezető polimereket, de elektrokémiai CO₂ redukciós folyamatban több példát is találhatunk vezető polimer elektródok tanulmányozására.

A CO₂ elektrokémiai redukciójában néhány nitrogén-tartalmú polimer (polipirrol, polianilin) bizonyítottan katalitikus aktivitást mutat^{10,34}. A nitrogén-tartalom szerepe nagy valószínűséggel központi fontosságú kérdés a CO₂ redukciójában, hiszen N-tartalmú polimerek (pl. poliiimine) jelenleg a CO₂ legjobb ismert szilárd fázisú adszorbensei³⁵. Az adszorpció következtében a CO₂ molekula hosszabb ideig tartózkodik az elektród közvetlen közelében, ami feltételezhetően megkönnyíti a többszörös elektron- és protontranszfert, hozzájárulva a többelektronos redukciós termékek (formaldehid, metanol, metán) képződéséhez.

Egy berlini kék filmből és polianilin rétegből álló módosított elektródot fejlesztettek ki a CO₂ elektrokémiai redukciójára, mely jelentősen lecsökkentette a fém elektródokon bizonyos termékek keletkezéséhez szükséges túlfeszültség értékét. A katalitikus hatást tovább erősítették egy vas-komplexnek a polianilin rétegbe történő immobilizálásával. A keletkező redukciós termékek között váratlan módon jelentős mennyiségű több szénatomos vegyületet figyeltek meg. Míg önmagán a platinán és a szerves félvezetővel módosított elektródon a hidrogén- és a hangyasav fejlődés dominált, a polianilin jelenlétében összetettebb termékek, mint a metanol, etanol, aceton és a tejsav keletkezése volt a jellemző³⁶.

Polipirrolt és egy kobalt-kompleksszel képzett kompozitját nemvizes közegben is vizsgálták a CO₂ elektrokatalitikus redukciójában. A vizsgálatok során mindkét esetben fő termékként hangyasavat kaptak. Rámutattak arra, hogy a kompozit jelentősebb katalitikus hatással rendelkezik a folyamatban, amit a redukciós potenciál kb. 160 mV-os pozitív irányú eltolódása és a nagyobb katalitikus áramerősség megjelenése mutatott. A polipirrol szerepét első sorban a szubsztrát molekula adszorpciójában való részvételének tulajdonították, megkönnyítve ezzel a H-atomok CO₂-ra történő transzportját³⁴.

A szakirodalomban nagyon kevés olyan elektrokémiai CO₂ redukciós folyamatot írtak le, melyben a redukció közvetlenül, mediátor molekula nélkül történik meg. Ezek közül egy kísérlet szerves, nitrogén tartalmú, benzimidazol és bipiridin egységekből álló polimerek vizsgálatára irányult. Termékek detektálása nem történt, de a folyamat hasonlóságot mutatott a homogén fázisú piridin-katalizált rendszerekkel. A bipiridínium nitrogének elektrokatalitikus helyként funkcionáltak a CO₂ megkötésében és redukciójában³⁷.

A vezető polimerek elektrokatalitikus hatása a CO₂ redukciójában és az egyéb redukciós (oxigén, proton) folyamatokban mutatott fotokatalitikus aktivitás felveti a lehetőségét fotoelektrokémiai CO₂ redukcióban való felhasználásukra. Erre a célra legígéretesebbnek a feltehetően jó CO₂ adszorpciós képességgel rendelkező N-tartalmú polimerek (polianilin, polipirrol) tűnnek. Ezeknek a vezető polimereknek a szerepe kettős lehet a fotoelektrokémiai CO₂ redukcióban, hiszen betöltik egyrészt a fotokatód szerepét, másrészt molekuláris katalizátorként is működhetnek. Ismert, hogy a tetraalkil-ammónium sók, melyeket a vezető polimerek előállításánál gyakran alkalmaznak vezetősóként, szintén alkalmasak a CO₂ redukció katalizálására.

Amellett, hogy önállóan alkalmazzuk a vezető polimereket a CO₂ közvetlen fotoelektrokémiai redukciójában, további ígéretes lehetőséget nyújthat vezető polimer/szervetlen félvezető hibrid struktúrák kifejlesztése is, melyek szinergikus hatás következtében fokozott hatékonyságot mutathatnak a folyamatban. Ezen hibrid struktúrák potenciális előnyeit feltételezhetjük több, az irodalomban fellelhető kísérleti eredmény által is.

A vezető polimereket felhasználják szervetlen félvezető anyagok érzékenyítésére is fotoelektrokémiai folyamatokban³⁸: egyes vezető polimerek nagy abszorpciós koeficienssel rendelkeznek a látható tartományban és képesek elektronokat juttatni a szervetlen félvezetők (pl. TiO₂) vezetési sávjába. A szervetlen félvezető struktúrákban a töltéshordozók nagy mobilitása és a vezető polimerek azon tulajdonsága, hogy extra stabilitással ruházhatják fel ezeket az anyagokat szintén ilyen jellegű hibrid rendszerek kifejlesztésének előnyét veti fel³⁹. A könnyű töltéstranszfer és a megnövekedett fényabszorpció nagyobb fotoáram-sűrűséget biztosíthat, a CO₂ adszorpciója a fotokatódon az alkoholok irányába megnövekedett szelektivitást okozhat és a félvezető stabilabbá válhat. Ezeket a feltételezéseket és az irodalomban fellelhető korábbi eredményeket figyelembe véve a vezető polimerek fotoelektrokémiai CO₂ redukcióban való alkalmazása egy újszerű, széleskörű lehetőségeket magában rejtő és nagy potenciális eredményekkel járó kutatási terület lehet.

2.5. Témaválasztás indoklása, célkitűzés

A Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékének Elektrokémiai Csoportja az 1980-as évek óta foglalkozik szerves vezető polimerekkel kapcsolatos kutatásokkal. Kezdetben a vezető polimerek előállításával, vezetési mechanizmusuk, redoxi átalakításuk, megismerésével, majd különböző tulajdonságú (pl. mágneses, termoelektromos) vezető polimer kompozitok előállításával foglalkoztak. A közelmúltban új kutatási irányként megjelent különböző szerves és szervetlen félvezető anyagok energiatermelésben való alkalmazása.

Tudományos diákköri munkám során célul tűztük ki vezető polimer fotokatódok előállítását és vizsgálatát CO_2 fotoelektrokémiai redukciójában. Ilyen jellegű kutatásra az irodalomban nem találhatunk példát, ezért szeretnénk megvizsgálni, hogy a vezető polimerek mutatnak-e a már vizsgált szervetlen félvezetőkhez hasonló fotoelektrokatalitikus aktivitást a CO_2 redukciójában.

Terveink között szerepel különböző összetételű és szerkezetű vezető polimerek CO_2 redukcióban mutatott aktivitásának vizsgálatával fényt deríteni a folyamat mechanizmusára. További célunk optimalizálni a fotoelektrokémiai mérésekhez a reakciókörülményeket (fotoelektrokémiai cella kialakítása, fényforrás alkalmas megválasztása). A különböző vezető polimer elektródok elsődleges vizsgálatát fotovoltammetriás módszerrel kívánjuk elvégezni, majd a redukciós folyamat során keletkező termékek detektálását GC-MS technikával tervezzük.

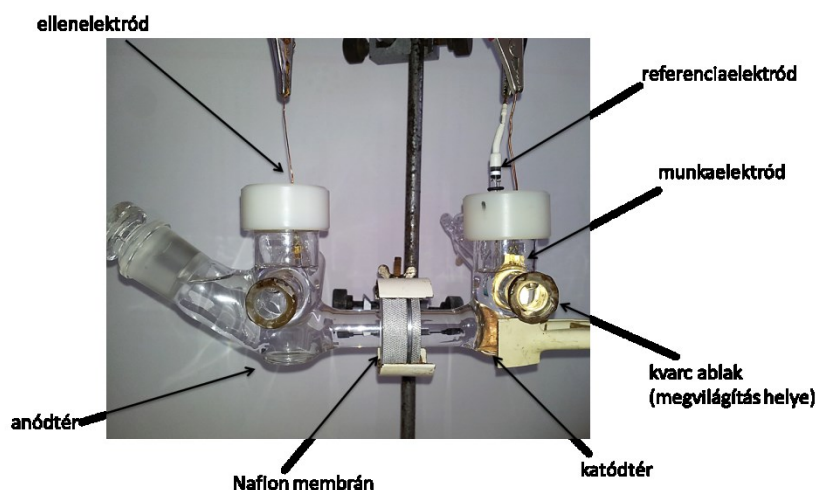
Az így kapott fotokatódok megalapozhatják egy hibrid szervetlen félvezető/vezető polimer fotokatódon alapú CO_2 redukciós fotoelektrokémiai cella kialakítását.

3. Kísérleti módszerek

3.1. Elektrokémiai módszerek

Az elektrokémiai és fotoelektrokémiai vizsgálatokat háromelektrodos elektrokémiai cellában hajtottuk végre. Munkaelektrodként arany lemezt használtunk, melynek felületére elektrokémiai úton választottuk le a polimer rétegeket. A munkaelektrod potenciálját vizes közegben a közvetlenül mellette elhelyezett másodfajú Ag/AgCl/ 3M NaCl referenciaelektroddhoz képest mértük, melynek potenciálja +200 mV a standard hidrogén elektroddhoz képest. Nemvizes közegben referencia elektrodként Ag/AgCl szálát használtunk (pszeudoreferencia elektrodd). A dolgozatban szereplő mérési eredményeknél minden potenciál értéket ehhez viszonyítva adok meg. Az ellenelektrod minden esetben platina lemez volt.

A fotoelektrokémiai méréseket egy egyedi kialakítású, zárt, a katód és anódtér elválasztására alkalmas cellában végeztük.



8. ábra: Az egyedi kialakítású fotoelektrokémiai cella.

A két cellatér szeparálására egy Nafion N-117 ioncserélő membránt használtunk, melyen keresztül csak protontranszfer mehet végbe, így a két cellatérben lejátszódó folyamatok egymást nem befolyásolják.. A munkaelektrod megvilágítása egy kvarc ablakon keresztül történt.

Az elektrokémiai méréseket egy Autolab PGSTAT10 készülékkel végeztük. A fotoelektrokémiai mérésekhez egy Hamamatsu L8251 300 W maximális teljesítményű Xe-Hg lámpát használtunk.

3.1.1 Elektrokémiai polimerizáció

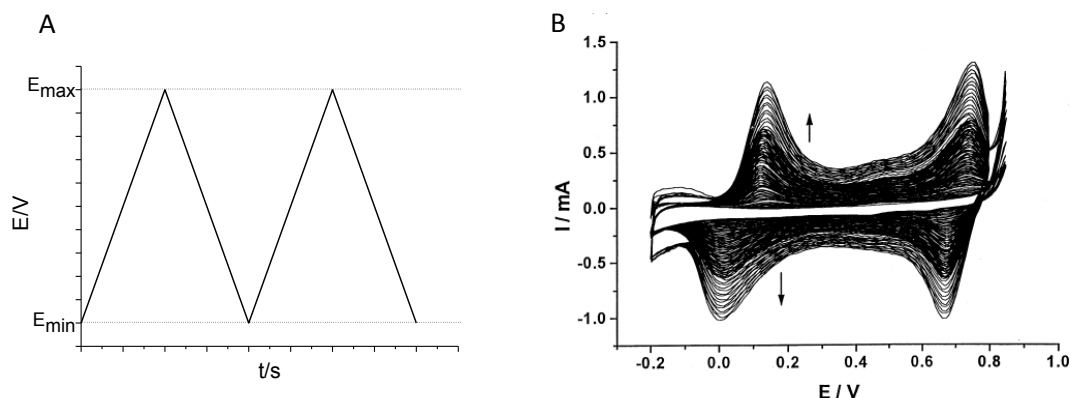
Munkám során a polimer rétegek szintézisét elektrokémiai úton valósítottuk meg. Az elektrokémiai polimerizáció sztatikus és dinamikus módszerekkel egyaránt lehetséges, különböző monomereknél eltérő módszerek bizonyultak eredményesnek. Alapvetően három módszer ismert.

Galvanosztatisztikus polimerizáció alkalmazásakor az áramerősséget (illetve az áramsűrűséget) tartjuk állandó értéken és a munkaelektrod potenciáljának időbeli változását mérjük. Az elektrokémiai folyamatok sebessége és az áramsűrűség között egyértelmű kapcsolat van, minél nagyobb az áramsűrűség értéke, annál nagyobb a töltésátviteli folyamat sebessége. A konstans áramerősség miatt a polimer növekedése állandó sebességgel történik, azonban a monomer koncentrációjának csökkenésével előfordulhat, hogy olyan potenciálértéket érünk el, ahol zavaró elektrokémiai folyamatok indulnak el, a polimer irreverzibilis oxidációja (elektroaktivitásának elvesztése) is jelentkezhethet. Az áthaladt töltést az áramerősség és a polimerizációs idő ismeretében számíthatjuk ($Q = I \times t$), így a polimerizációt meghatározott töltéssűrűségig folytathatjuk. Galvanosztatisztikus úton a polipirrol rétegeket választottuk le.

Potenciosztatisztikus leválasztás során a munkaelektrodon állandó potenciált alkalmazunk, miközben időben követjük az áramerősség változását. A monomer oxidációs potenciáljának ismeretében célszerűen megválaszthatjuk az alkalmazott potenciál értékét, elkerülhetjük a nem kívánt mellékfolyamatok lejátszódását. Hátránya, hogy a réteg növekedése nem állandó sebességgel történik, ami kedvezőtlenül befolyásolhatja a polimer tulajdonságait. Az áthaladt töltés mennyiségét az áramerősség idő szerinti integrálásával kapjuk ($Q = \int_{t_0}^{t_v} I dt$). Potenciosztatisztikus elektrokémiai polimerizációt a poli(3,4-etilén-dioxi-tiofén) (PEDOT) rétegek előállítása során használtunk.

A polianilin filmek elektrokémiai leválasztását potenciodynamikus ciklizálással végeztük. Ciklikus voltammetria során a munkaelektrodot úgy polarizáljuk, hogy állandó sebességgel változó potenciálkülönbséget háromszög függvény szerint kapcsolunk az elektródra, miközben az áramerősséget mérjük. A potenciálkülönbséget egy kiindulási értékről ($E_{\min}$) egy maximumig ($E_{\max}$) növeljük, ekkor az elektród anódként viselkedik és megfelelő potenciálértéknél (a monomer oxidációs potenciáljánál) megindul a monomer oxidációja. Ezt követően megfordul a potenciál változtatásának iránya, a már kialakult polimert redukáljuk, és a potenciál visszatér az $E_{\min}$ értékre. A potenciál változtatását különböző sebességekkel (pásztázási sebességek) végezhetjük. A **9. ábrán** a ciklikus voltammetriánál a potenciál

változtatására használt háromszög függvényt és az anilinre jellemző potenciodinamikus polimerizációs görbét láthatjuk.

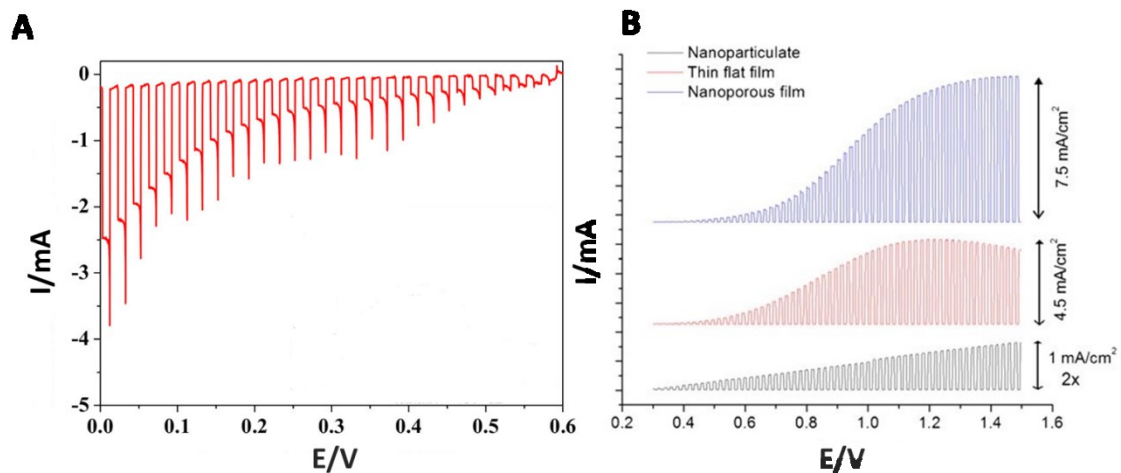


9. ábra: A háromszög függvény (A) és polimerizáció ciklikus voltammetriával (B)⁴⁰

A voltammogramokon a monomer oxidációjához tartozó oxidációs csúcs mellett megjelennek a polimer redoxi átalakításához tartozó áramcsúcsok is. A növekvő polimer elektroaktivitásának és a réteg vastagságának változását mutatja, hogy a ciklusok előrehaladásával egyre nagyobbak mind az anódos, mind a katódos áramok. A polianilin esetében a potenciálciklizálás hatékonyabb technika, mint a sztatikus módszerek, aminek valószínűleg az az oka, hogy a monomer oxidációja során keletkező gyökkation könnyebben kötődik a már részlegesen redukált filmhez³¹.

3.1.2 Fotovoltammetria

A fotovoltammetria a félvezető elektródok és a felületükön lejátszódó fotoelektrokémiai folyamatok vizsgálatának alapvető és sok hasznos információt szolgáltató vizsgálati módszere. Fotovoltammetriás vizsgálatok során lineáris voltammogramokat veszünk fel: a munkaelektrod potenciálját állandó sebességgel változtatjuk, miközben a félvezető felületet meghatározott időközönként (5-10 s) periodikusan megvilágítjuk. A voltammogramok felvétele rendszerint kis pásztázási sebességgel történik (2 mV/s), így ezek a vizsgálatok kvázistacionárius méréseknek tekinthetők. A 10. ábrán egy p- és egy n-típusú félvezetőre jellemző fotovoltammogramot láthatunk.



10. ábra: A p- (A) és n-típusú (B) félvezetőkre jellemző fotovoltammogramok.^{41,42}

A módszer elsődleges előnye, hogy gyakorlatilag egy mérés során rögzítjük a sötétben és a megvilágítás mellett mérhető voltammogramokat, így egyértelműen összehasonlíthatóvá válik a sötétben és a megvilágítás hatására mutatott elektrokémiai viselkedés. A fotoáram előjeléből következtethetünk a félvezető típusára: p-típusú félvezetők negatív, n-típusú félvezetők pozitív fotoáramot mutatnak. A mért sötét- és fotoáram nagysága, a fotoáram megindulásának potenciálja, a voltammogram és az egyes tranziensek alakja mind értékes információkat hordoznak⁴³.

Egy p-típusú félvezetőnél az a legkevésbé negatív (ill. n-típusúnál a legnegatívabb) potenciál, ahol a sötétáram és a fotoáram eltér egymástól a félvezető Fermi-szintjének energiájával van összhangban, amennyiben a fény hatására keletkező elektronoknak az elektroaktív részecskére való jutásának nincsen kinetikai gátja. Ha az elektroaktív anyag kinetikailag nehezen redukálható, a fotoáramnak az indulási potenciálja a negatívabb értékek felé tolódik el. Ha a fotoáram nagysága a potenciál növelésével folyamatos növekedést mutat, azt jelenti, hogy a töltéshordozók szeparációja és/vagy a redukációs folyamat nem elég hatékony. Ezzel szemben, ha a fotoáram egy adott potenciál elérése után egy állandó (telítési) értéket ér el, az a félvezetőn belüli hatékony töltéstranszportot jelzi. Hasonló módon, ha a fényforrás bekapcsolásakor az áram azonnali növekedését egy jelentős csökkenés követi az azt mutatja, hogy az elektronok nem jutnak kellő hatékonysággal a redukálandó részecskére, míg ha azonnal állandó értékre áll be a fotoáram az a félvezető hatékony elektron-lyuk szeparációját bizonyítja (kis mértékű a rekombináció).

A félvezető elektródok fotoelektrokémiai viselkedését stacionárius mérésekkel is vizsgálhatjuk. Ennek során adott potenciálon polarizáljuk a munkaelektrodot, miközben az áramot mérjük. A félvezető elektród felületét meghatározott időközönként (ami rendszerint

hosszabb, mint fotovoltammetriás méréseknél) megvilágítjuk, így szintén egyszerre vizsgálhatjuk az elektród sötétben és fény hatására mutatott viselkedését. Ezekből a mérésekből információkat nyerhetünk a fotokatód stabilitásáról mind sötétben, mind pedig megvilágítás mellett (sötét- és fotoáram állandósága), illetve a görbe alakjából a folyamat kinetikájára következtethetünk.

3.2. Gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC-MS)

A gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC-MS) csatolt technika alkalmas illékony, nem hőérzékeny minták minőségi és mennyiségi elemzésére. A módszer jelentőségét az érzékenysége, kis mintaigénye, kiterjedt alkalmazási lehetősége biztosítja. Kiválóan használható kis molekulájú szerves vegyületek analízisére. Megfelelően érzékeny detektor segítségével a szerves vegyületek akár nyomnyi mennyisége is kimutatható.

A kromatográfiás elválasztás a komponensek két fázis (álló- és mozgófázis) közötti ismételt megoszlásán alapul. A minta alkotói a szorpciós képességüktől függően különböző időt töltenek az állófázisban, aminek következtében a minta alkotói az állófázis mentén különböző sebességgel haladnak előre és az állófázist időben elkülönülve hagyják el. Gázkromatográfiában a mozgófázis (eluens) gáz, míg az állófázis lehet szilárd anyag vagy megosztófolyadék. Vívógázként a detektortól függő, kis fajlagos szorpciójú gázt alkalmaznak, mely nem kötődik az állófázishoz. Az állófázis az elválasztandó komponensek anyagi minőségétől függ: poláris anyagokhoz poláris, míg apoláris anyagokhoz apoláris állófázist használnak.

A hagyományos kromatográfiás technikák esetén minőségi információt csak az adott komponens retenciós viselkedése hordoz. Emiatt még tökéletes szeparáció esetén sem szolgáltatnak abszolút biztos minőségi azonosítást. Ezt az elválasztástechnikai (kromatográfiás) módszerek és a tömegspektrometria kombinálása adhatja.

A GC-MS technikában a kromatográfiás oszlopról távozó elválasztott komponensek közvetlenül a tömegspektrométerbe jutnak. A tömegspektrométerbe jutó komponensek ionizálódnak (esetleg fragmentálódnak), majd az analizátor az ionokat tömeg/töltés arányuk szerint elválasztja. Végül a detektor az analizátor által elválasztott adott idő alatt becsapódó ionok számát határozza meg.

3.3. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkópia olyan elektronoptikai képalkotó módszer, mely alkalmazásakor egy jól fókuszált elektronnyalábbal pásztázzuk végig a vákuum alatt tartott

minta felületét és a mintából kilépő elektronok segítségével képezzük le azt. Az elektronnyaláb pontról-pontra haladva folyamatosan képezi le a minta felületét.

A katódból kilépő elektronokat elektromos tér gyorsítja a megfelelő energiára. A legtöbb berendezésben az elektronok energiája szabályozható. A kilépő nyalábot elektromágneses elven működő lencserendszer fókuszálja. A minta 5-50 nm-es mélységéből a K-héjról származó másodlagos elektronok képnak ki, melyeket alkalmas detektorral érzékelve képalkotásra használhatunk fel. A SEM képek felbontása kb. 1-5 nm, mélyélességük akár több mm is lehet.

A mintával szemben fontos követelmény, hogy elektromosan vezető legyen az elektrosztatikus feltöltődés elkerülése végett. Ha a minta szigetelő, vagy kicsi az elektromos vezetése, akkor vékony vezető (pl. arany) réteggel szokás bevonni a felületet. Ezt alkalmazzuk vezető polimerek esetén is. A képalkotáson túl a mintán számos mérés is elvégezhető, amihez elektronnyaláb is szükséges (EDX, EELS).

3.4. Felhasznált vegyszerek

A polimer rétegek szintéziséhez:

- anilin ($C_6H_5NH_2$; $M_r=93,13$, Reanal)
- pirrol (C_4H_5N ; $M_r=67,09$; Sigma-Aldrich)
- 3,4-etiléndioxi-tiofén ($C_6H_6O_2S$; $M_r=142,1$; Bayer AG)
- kénsav (95% H_2SO_4 ; $M_r=98,08$; VWR International)
- nátrium-dodecil-szulfát ($C_{12}H_{25}NaO_4S$; $M_r=288,38$; VWR International)
- acetonitril (C_2H_3N ; $M_r=41,05$; VWR Chemicals)
- lítium-perklorát trihidrát ($LiClO_4 \cdot 3H_2O$; $M_r=160,44$; Sigma Aldrich)

Fotoelektrokémiai vizsgálatokhoz:

- vízmentes nátrium-szulfát (Na_2SO_4 ; $M_r=142,04$; Finomvegyszer Szövetkezet Budapest)
- nátrium-hidrogén-karbonát ($NaHCO_3$; $M_r=84,01$; Reanal)
- szén-dioxid gáz (CO_2 ; $M_r=44,01$; Messer)
- nitrogén gáz (N_2 ; $M_r=28,00$; Messer)

GC-MS vizsgálatokhoz

- ioncserélő gyanta (Amberlite® IRN150, Sigma Aldrich)

Az elektródok tisztításához:

- hidrogén-peroxid (30% H_2O_2 ; $M_r=34,01$, VWR Chemicals)
- kénsav (95% H_2SO_4 ; $M_r=98,08$; VWR International)
- aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; $M_r=58,08$; VWR Chemicals)

A monomereket a polimerek előállítása előtt minden esetben frissen desztilláltuk.

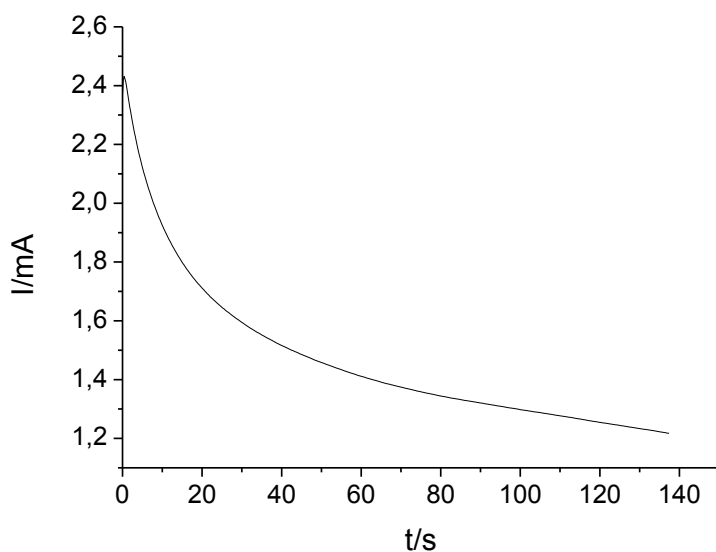
A vizes oldatok készítéséhez Millipore Direct UV készülékkel készített ioncserélt vizet használtunk, melynek fajlagos ellenállása $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$.

4. Kísérleti rész

4.1 A polimer rétegek szintézise

4.1.1. A poli(3,4-etiléndioxi-tiofén) előállítása

A PEDOT rétegek szintézisét potenciosztatikus elektrokémiai polimerizációval végeztük vizes közegben. A monomer vízben való csekély oldhatósága miatt a polimerizációt micellás közegben, nátrium-dodecil-szulfát anionos tenzid jelenlétében végeztük. A tenzid, amellet, hogy elősegíti a monomer oldódását, negatív töltése miatt vezetésóként is funkcionál a szintézis során. A polimerizációs oldat 0,01 M EDOT monomert és 0,05 M nátrium-dodecil-szulfátot tartalmazott. Az anódos polimerizációt 1,1 V potenciálon, 200 mC töltés áthaladásáig végeztük. A vezető polimer rétegek szintézise során minden esetben igyekeztünk megfelelően vastag rétegeket előállítani a további sikeres fotoelektrokémiai vizsgálatok érdekében. A PEDOT réteg leválasztása során kapott polimerizációs görbe a **11. ábrán** látható.

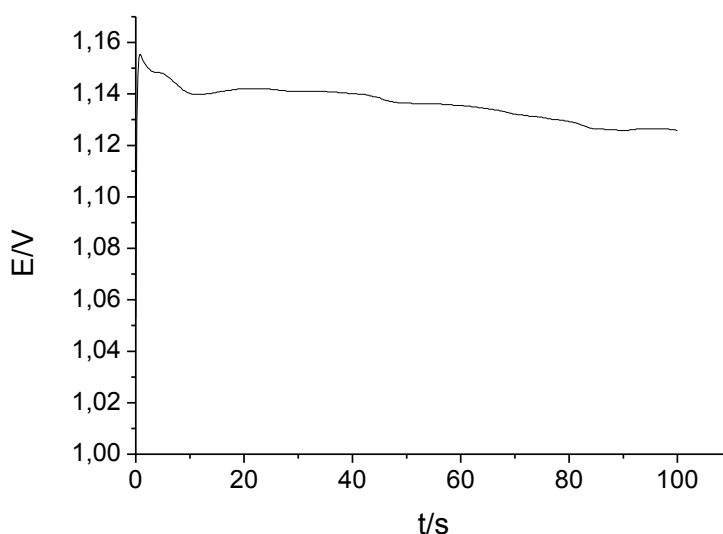


11.ábra: PEDOT leválasztása potenciosztatikus elektrokémiai polimerizációval.
(0,01 M EDOT; 0,05 M SDS; 1,1 V)

A görbén látható, hogy a réteg növekedése kezdetben igen nagy sebességgel történik, majd az áramerősség értéke közel állandó értéket vesz fel. A 200 mC töltés rövid idő alatt, kb. 140 másodperc alatt áthalad az elektród felületén. Az áram csökkenését a monomer mennyiségének az elektród felületén történő csökkenése okozhatja.

4.1.2. A polipirrol szintézise

A polipirrol rétegek szintézisét galvanosztaticus polimerizációval nemvizes közegben végeztük. A nemvizes közeg alkalmazásának célja a CO_2 oldhatóságának növelése volt, mely acetonitrilben hatszor akkora, mint vízben (lásd **1. táblázat**)¹³. A oldott CO_2 koncentrációjának növelésével a redukciós folyamat hajtóereje növekszik. A polimerizációt 0,1 M desztillált pirrol 0,1 M lítium-perklorát vezető acetonitriles oldatából végeztük 3 mA/cm^2 áramsűrűséggel 100 másodpercig. Referencia elektródként Ag/AgCl szálát használtunk. A polimerizációs görbe a **12. ábrán** látható.

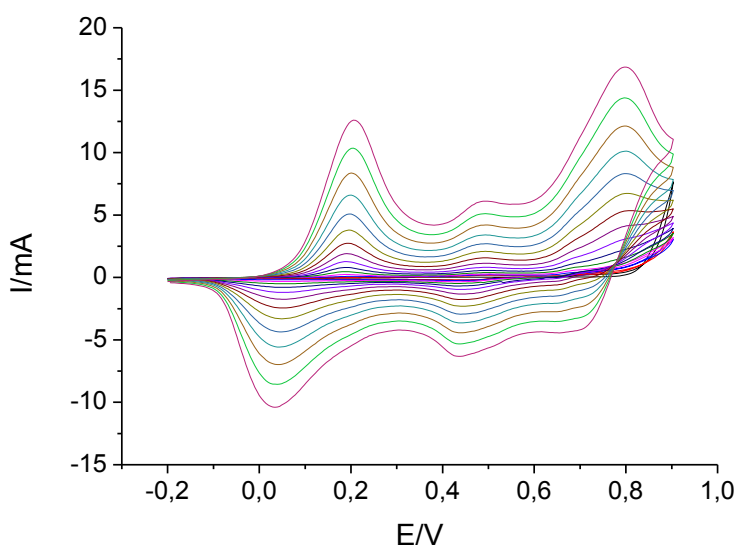


12. ábra: Polipirrol réteg előállítása galvanosztaticus polimerizációval .
(0,1 M pirrol, 0,1 M LiClO_4 acetonitrilben, $i=3 \text{ mA}/\text{cm}^2$)

A polimerizáció során a potenciál értéke közel állandó értéket vesz fel. Ez azt jelzi, hogy a polimer leválása kedvezményezett folyamat, a potenciál kis mértékű csökkenése azt mutatja, hogy a polimerizáció előrehaladtával a réteg növekedése nem igényel növekvő túlfeszültséget.

4.1.3. A polianilin rétegek előállítása

A polianilin rétegek szintézisét elektrokémiai úton, potenciodinamikus ciklizálás segítségével végeztük vizes közegben. A polimerizációs oldat 0,2 M anilin monomert és 0,5 M kénsavat tartalmazott. A 15 ciklusos, 100 mV/s ciklizálási sebességgel végzett polimerizáció során felvett polimerizációs görbék a **13. ábrán** láthatók.



13. ábra: Polianilin réteg előállítása potenciodynamikus polimerizációval.
(0,2 M anilin, 0,5 M H_2SO_4 , 100 mV/s)

Látható, hogy a monomer oxidációja 0,8 V potenciálnál kezdődik, majd a ciklusok számának növekedésével fokozatosan alakul ki a polimer réteg. A polimerizáció előrehaladtával a voltammogramokon megjelennek a polianilinre jellemző redoxi csúcsok. A 0,49 és 0,44 V-on, illetve a 0,21 és 0,03 V-on megjelenő oxidációs és redukciós csúcsok jó egyezést mutatnak az irodalomban megtalálható adatokkal⁴⁴. A polimer fokozatos kialakulása mellett a réteg elektroaktivitásának növekedését is nyomon követhetjük.

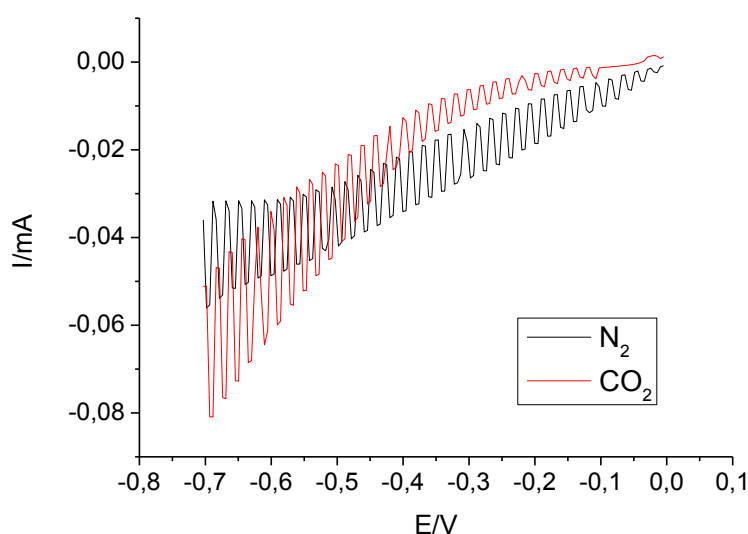
4.2. A polimer rétegek fotovoltammetriás vizsgálata

Az előállított vezető polimer elektródok CO_2 redukcióban mutatott fotoelektrokatalitikus aktivitásának vizsgálatát először fotovoltammetriás módszerrel tanulmányoztuk. Redukciós folyamat lévén a munkaelektrodot katódosan polarizáltuk és adott időközönként (5 illetve 10 s) egy fényforrás segítségével világítottuk meg az elektród felületét. Ennek megfelelően egy mérés során rögzítjük a sötétben és a megvilágítás során kapott voltammogramokat, illetve megfigyelhetjük a félvezető elektród választ a fényforrás be- és kikapcsolására. A vizes közegű fotovoltammetriás vizsgálatokat 0,1 M Na_2SO_4 oldatban végeztük.

A vezető polimereken, mint p-típusú félvezetőkön, redukciós fotoáram jelentkezik. Fény hatására a vegyértéksávból a vezetési sávba kerülő elektronok a félvezető/elektrolit határfelületen az oldatban lévő redukálható komponensre kerülnek, míg a vegyértéksávban visszamaradó lyukak a katódos polarizáció miatt a külső áramkörön keresztül az ellenelektrodra jutnak. Ez a folyamat okozza a fotoáram megjelenését.

Mindhárom vizsgált polimer esetén CO_2 jelenlétében és annak hiányában is (N_2 atmoszféra) felvettük a voltammogramokat a CO_2 redukcióban mutatott aktivitás feltérképezése érdekében. A három vizsgált vezető polimer esetén az eltérő kémiai összetétel, szerkezet, sávpozíciók miatt a fotovoltammogramok is jelentős eltérést mutatnak. A következőkben a N_2 és CO_2 atmoszférában felvett fotovoltammogramokat mutatom be összehasonlítva az egyes elektródokon.

A PEDOT réteg esetén a fotovoltammetriás vizsgálatokat a 0,0 – (-0,7) V tartományon végeztük 2 mV/s pásztázási sebességgel, az elektród felületét 5 másodpercenként megvilágítva (14. ábra).



14. ábra: A PEDOT elektród fotovoltammogramjai N_2 és CO_2 atmoszférában 0,1 M Na_2SO_4 oldatban, 5 másodpercenkénti megvilágítással

A PEDOT réteg esetén kis mértékű eltérést tapasztalhatunk a CO_2 jelenlétében és hiányában felvett fotovoltammogramok között. N_2 atmoszférában a redukciós potenciál növekedésével a sötétben mért áram fokozatosan növekszik, ami egyrészt a PEDOT saját elektrokémiai viselkedésével magyarázható, másrészt lehetséges, hogy az oldatban lévő valamely komponens (esetlegesen oxigén nyomok) elektrokémiai redukciójához rendelhető az áram. A mért fotoáram a potenciál növelésével kis mértékben növekszik, de abszolút értéke a katódos végpontban (-0,7 V) sem haladja meg a 22 μA -t. A fotoáram eredete N_2 atmoszférában valamely az oldatban lévő komponens redukciójához köthető. Ezt azért is jelenthetjük ki, mert a polimer ezen a potenciálértéken már redukált állapotban van, annak fotoredukciója nem lehetséges. Ebben az esetben (0,1 M Na_2SO_4 , N_2) csupán a protonok redukciója képzelhető el, így a fotoáram megjelenése N_2 atmoszférában egyértelműen a

protonredukció következménye. Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban is a proton-redukció kifejezést használom, de valójában az oldatban jelen lévő oxóniumionok, illetve a hidrogénkötésekkel egymáshoz kapcsolódó vízmolekula-asszociátumok protonált formájának redukcióját értem ezen a kifejezésen.

CO₂ atmoszférában megváltozik a sötétben és megvilágítás hatására mutatott elektrokémiai viselkedés is. Sötétben a potenciál növelésével az áramerősség értéke nagyobb mértékben növekszik a N₂ atmoszférában mérthez képest, a görbe alakja is eltérő. Ez arra utal, hogy CO₂ jelenlétében valamilyen további, a N₂ atmoszférában nem megfigyelhető, redukációs folyamat is jelentkezik. A fotoáram ebben az esetben nagyobb mértékű növekedést mutat a N₂ atmoszférában mérthez képest (3 µA-ról 30 µA-re növekszik).

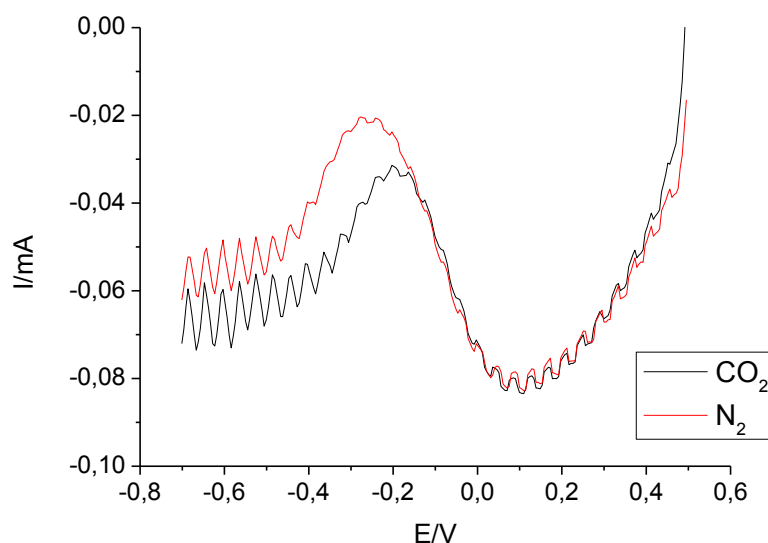
A megnövekedett fotoáram a megváltozott oldatösszetétel miatt jelentkezhet. Egyrészt az oldat pH-ja csökken a CO₂ kémiai oldódása miatt (a CO₂-dal telített 0,1 M Na₂SO₄-oldat pH-ja kb. 4,0±0,1, amivel a protonredukció mértéke növekedhet. A kémiai reakciók hajtóereje a reakció szabadentalpia csökkenése. Az elektrokémiai reakciók reakció szabadentalpiája ($\Delta_r G$) a cellareakcióhoz tartozó elektromos potenciálkülönbséggel (a cellareakció potenciállal, E_{cell}) egyezik meg: $\Delta_r G = -zFE_{\text{cell}}$, ahol z a redoxi reakcióban részt vevő elektronok száma, F a Faraday állandó. A cellareakció potenciálja kifejezhető a Nernst-egyenlettel, ami a protonredukció ($2H^+ + 2e^- = H_2$) során a következő:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(H_2)}{a(H^+)^2}.$$

(R : moláris gázállandó, F : Faraday-állandó, T : abszolút hőmérséklet, a : adott komponens aktivitása)

Azaz a hidrogénion-koncentráció növelésével (pH csökkenése) a cellareakció potenciálja nő, a reakció szabadentalpia pedig csökken, vagyis a reakció hajtóereje növekszik. CO₂ atmoszférában tapasztalt fotoáram-növekedésének ezen túl az oldatban és az elektród felületén jelenlévő CO₂ fotoelektrokémiai redukciója lehet az oka.

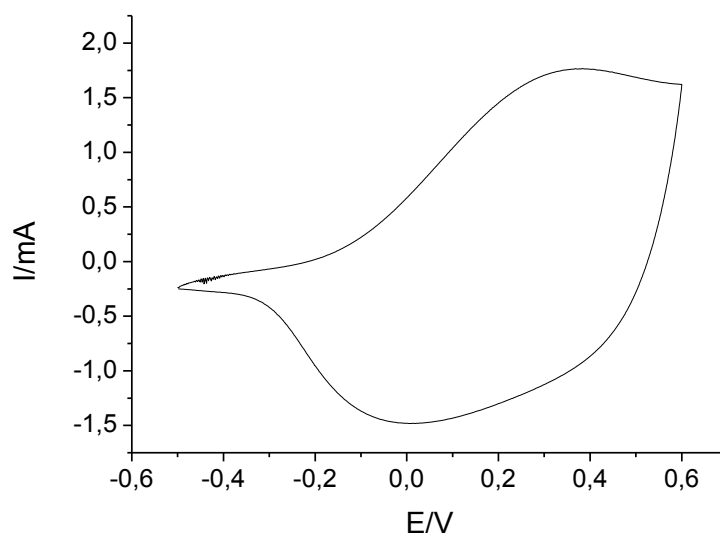
A nemvizes közegben előállított polipirrol elektródok fotoelektrokémiai vizsgálatát 0,1 M LiClO₄ acetonitriles oldatában végeztük. A CO₂ több elektronos redukciója minden esetben együtt jár protontranszferrel is (pl. metanol képződése 6 p⁺ és 6 e⁻ egyidejű átmenetét igényli), ezért aprotikus oldószer alkalmazásakor elengedhetetlen protonforrást is biztosítani a reakcióhoz. Protonforrásként 1 V/V% vizet alkalmaztunk. A polipirrol rétegek fotovoltammetriás vizsgálatát a +0,5 – -0,8 V tartományon végeztük.



15. ábra: A polipirrol elektród fotovoltammogramjai N_2 és CO_2 atmoszférában

A N_2 és CO_2 atmoszférában felvett fotovoltammogramok között nem figyelhető meg lényeges különbség. Már a $+0,5 - 0,0$ V tartományban mindkét esetben kis abszolút értékű fotoáram jelentkezik az elektród megvilágításakor, majd a fotoáram a $0,0 - (-0,3)$ V tartományban megszűnik, illetve a jelentős sötét elektroaktivitás nagyrészt elfedi. A $-0,3 - (-0,8)$ V tartományon ismételtelen jelentkezik fotoáram, aminek nagysága meghaladja a vizsgált tartomány elején mértet. A fotoáram tranziensek alakjából arra következtethetünk, hogy a polipirrol a PEDOT-hoz képest eltérő félvezető tulajdonságokkal rendelkezik, a fotokatód válasza a fény be- és kikapcsolására jelentősen lassabban következik be.

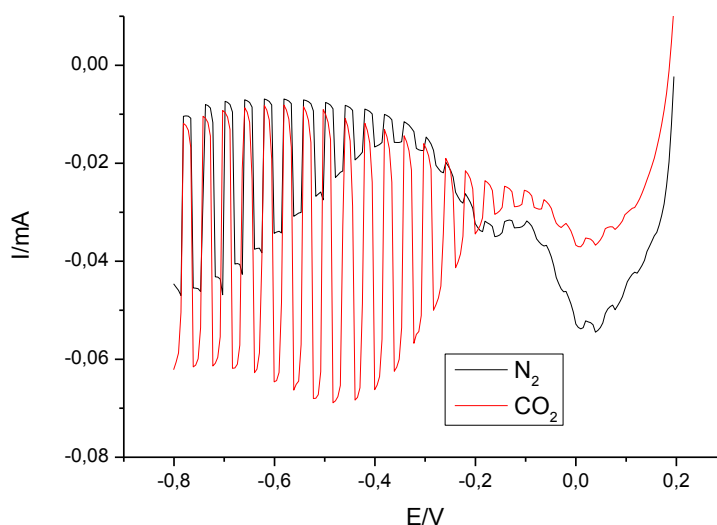
A polipirrol $+0,4 - (-0,4)$ V tartományban mutatott érdekes viselkedésének (a fotoáram megszűnése, majd újbóli megjelenése, illetve az ebben a tartományban jelentkező redukciós áram) tanulmányozása érdekében felvettük a polipirrol ciklikus voltammogramját is azonos oldatban, 50 mV/s pásztázási sebességgel (16. ábra).



16. ábra: A polipirrol réteg ciklikus voltammogramja.
(0,1 M LiClO₄ acetonitrilben, 50 mV/s)

A ciklikus voltammogramon ugyanazon a potenciáltartományon (-0,2–0,5 V) látható a redukciós áram, mint a fotovoltammogramon. Ennek tükrében azt mondhatjuk, hogy a polipirrol elektród esetében a réteg saját (sötétben mutatott) elektrokémiai viselkedése dominál a fotovoltammogramokon a fotoelektrokémiai viselkedéshez képest.

A három vizsgált vezető polimer elektród közül a PANI esetén tapasztaltuk a legnagyobb eltérést a N₂ és CO₂ atmoszférában felvett fotovoltammogramok között (17. ábra). A fotovoltammogramok felvételét a 0,2 – (-0,8 V) tartományon végeztük 2 mV/s pásztázási sebességgel, a munkaelektrod 10 másodpercenkénti periodikus megvilágításával.



17. ábra: A PANI elektród fotovoltammogramjai N_2 és CO_2 atmoszférában 0,1 M Na_2SO_4 oldatban, 10 másodpercenkénti megvilágítással

A +0,2 – (-0,2) V tartományban a PANI réteg saját elektrokémiai viselkedését láthatjuk. Ebben a tartományban a réteg még részlegesen oxidált állapotban van, a redukció -0,2 V-on válik teljessé. A PANI fotoelektrokémiai viselkedése N_2 és CO_2 atmoszférában több szempontból is igen nagy eltérést mutat, amiből a CO_2 redukcióban mutatott kifejezett fotoelektrokatalitikus aktivitásra következtethetünk.

Megfigyelhető, hogy mind N_2 , mind pedig CO_2 atmoszférában a sötétáram értéke a potenciál növelésével állandó, közel zérus. Ez azt mutatja, hogy sötétben nem játszódik le jelentős elektrokémiai folyamat, azaz ezen a potenciálon a polimer már teljesen redukált állapotban van. Az a legnagyobb potenciálérték, ahol a sötét- és fotoáram elválik egymástól (a fotoáram indulási potenciálja) CO_2 jelenlétében, mintegy 200 mV-tal pozitívabb, mint N_2 atmoszférában. N_2 atmoszférában a redukciós potenciál növelésével a fotoáram folyamatos növekedést mutat (-0,35 V-on 4 μA , -0,7 V-on 38 μA). Ez azt mutatja, hogy a fény hatására keletkező töltéshordozók szeparációja pozitívabb potenciálokon még nem elég hatékony, viszont az egyre negatívabb redukciós potenciál kedvez ennek a folyamatnak.

Ezzel szemben a CO_2 -atmoszférában felvett fotovoltammogram lényegesen eltérő jellegű. A fotoáram CO_2 atmoszférában már -0,4 V körül telítési értéket ér el, melynek nagysága (57 μA) mintegy hatszorosa az ugyanezen a potenciálon N_2 atmoszférában mértnek (10 μA). A fotoáram ezt követően kis mértékben csökken, de a katódos végpontban is jelentősen meghaladja a CO_2 hiányában mértet. A CO_2 jelenlétében a megnövekedett fotoáramnak és a fotovoltammogram eltérő alakjának (jellegének) a polianilin rétegek esetén két oka lehet: a nagyobb hidrogénion koncentráció következtében előtérbe kerülő protonredukció, illetve

magának a CO₂-nak a redukciója. Ezen fotovoltammogramok értékelése alapján ezt a két folyamatot nem tudjuk elkülöníteni, nagy valószínűséggel együttesen jelentkeznek.

A fotoáram maximális értéke a -0,3 – (-0,6 V) tartományban figyelhető meg, ami több CO₂ redukciós folyamat termodinamikai potenciáljához képest jelentősen pozitívabb potenciált jelent. Ez azt jelenti, hogyha a CO₂ jelenlétében az elektród felületén adszorbeálódott CO₂ redukciója történik, az kizárólag a fény energiájának hatására következik be és nem igényel a folyamat többlet elektromos energiát. Erre lehetőséget a polianilin vezetési sávjának megfelelő elhelyezkedése teremt. Mint a **3. ábrán** is látható, a PANI vezetési sávjának potenciálja a CO₂ redukciós folyamatok potenciálja felett (negatívabb potenciálnál) található.

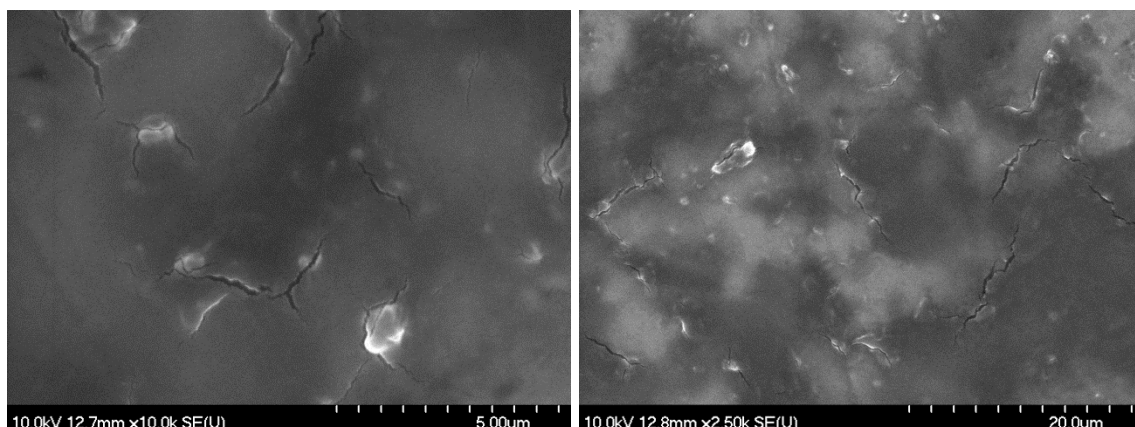
A fényforrás bekapcsolásakor jelentkező tranziens áramcsúcs jellege és alakja szintén különbözik a N₂-nel, illetve CO₂-dal telített elektrolit esetén. N₂ atmoszférában a fényforrás bekapcsolásakor a jelentkező fotoáram egy közel konstans értéket ér el (nem növekszik tovább), vagy azonnal csökkenni kezd. CO₂ jelenlétében a fotoáram a fényforrás bekapcsolásakor további növekedést mutat. Ez a különbség szintén azt jelzi, hogy N₂ és CO₂ atmoszférában eltérő redukciós folyamat megy végbe, a CO₂ jelenlétében mutatkozó fotoáram-növekedés nem csupán a nagyobb proton koncentráció miatt jelentkezik.

Fontos megjegyezni, hogy a fotoelektrokémiai vizsgálatok során a megvilágított elektród felülete minden esetben kb. 1 cm² volt, vagyis a mért áramok számértékben megegyeznek az áramsűrűség értékekkel (mA/cm² egységben). A polianilin esetén CO₂ jelenlétében mért fotoáram-sűrűségek összemérhetők az irodalomban megtalálható szervesetlen félvezetők esetén (pl. Cu₂O) mért értékekkel²¹, és meghaladják a homogén rendszerek esetében mértéket.⁴

A polianilin esetén mutatott kifejezettebb, a CO₂ redukciójában mutatott, fotoelektrokatalitikus aktivitás feltételezhetően jó CO₂-adszorpciók képességének tulajdonítható. Emiatt a további, részletesebb vizsgálatokat a polianilin réteggel végeztük el.

4.3 A polianilin pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata

A polianilin réteg jelentős mértékű CO₂ redukciós fotoelektrokatalitikus hatása miatt a réteg morfológiájának pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatát is elvégeztük.

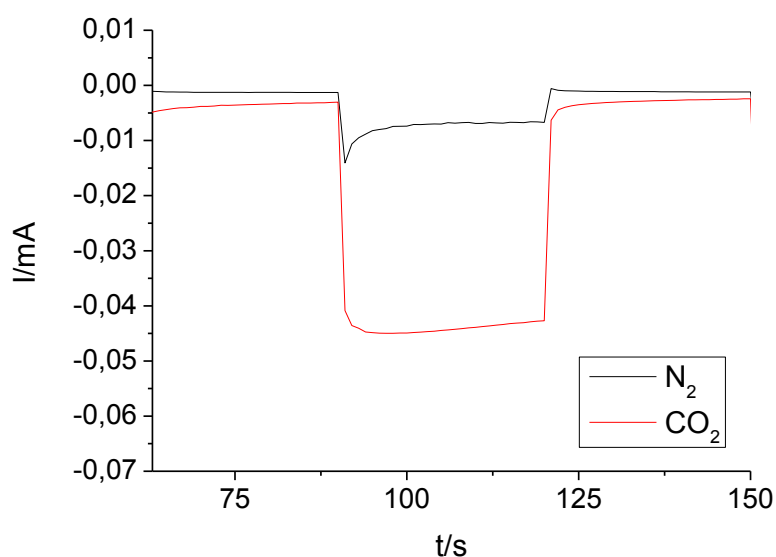


18. ábra: A polianilin réteg SEM felvételei.

A SEM felvételen látható, hogy az előállított polianilin réteg sima, kompakt szerkezetű, nem figyelhető meg nanostrukturált szerkezet. Ismert, hogy nanostrukturák kialakítása növeli a töltéshordozók mobilitását a félvezetőkön belül, illetve elősegíti a fotoelektrokémiai folyamatok során az elektron-lyuk szeparációt. Látva, hogy esetünkben adott polimerizációs körülmények között nem alakult ki nanostrukturált szerkezet, azonban még így is igen jelentős fotoáram-értékeket tapasztaltunk CO_2 atmoszférában, a továbbiakban a polimer szerkezetének megfelelő kialakításával (pl. nanoszálak szerkezet) még további növekményt érhetünk el.

4.4. A polianilin réteg CO_2 redukcióban mutatott katalitikus aktivitásának vizsgálata

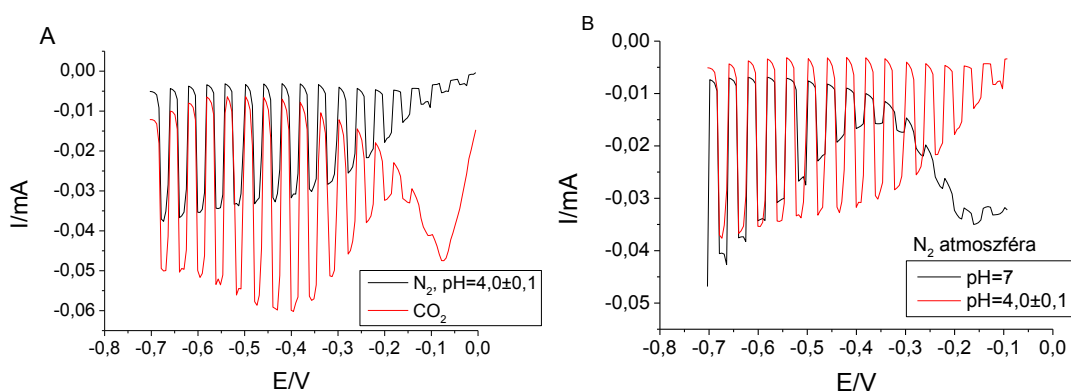
A N_2 és CO_2 atmoszférában mért fotoáram nagyságának és stabilitásának összehasonlítása érdekében stacionárius méréseket is végeztünk. Ennek során a munkaelektrodót 0,1 M Na_2SO_4 oldatban -0,3 V-on polarizáltuk, miközben 30 másodpercenként kapcsoltuk be, illetve ki a fényforrást. A -0,3 V (vs. Ag/AgCl) potenciál a $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ redoxi pár termodinamikai potenciáljához képest 280 mV-tal pozitívabb potenciált jelent.



19. ábra: PANI elektród potenciosztatikus vizsgálata N_2 és CO_2 atmoszférában -0,3 V-on

A potenciosztatikus mérésekből is kitűnik, hogy a CO_2 atmoszférában mért fotoáramok lényegesen meghaladják a N_2 atmoszférában mértet: CO_2 jelenlétében a fotoáram kb. ötszöröse a CO_2 hiányában mértnek. A fotovoltammogramokon megfigyelt tranziensek alakja a kronoamperometriás görbéken is jelentkezik. N_2 atmoszférában a fényforrást bekapcsolva az áram hirtelen növekedés után csökkenni kezd és ezt követően áll be egy konstans értékre. CO_2 atmoszférában, azonban egy állandó értéket ér el az áram.

A CO_2 redukció és a protonredukció elkülönítése érdekében a fotovoltammetriás vizsgálatokat elvégeztük egy olyan N_2 -nel telített 0,1 M koncentrációjú Na_2SO_4 oldatban, melynek pH-ját a CO_2 -dal telített 0,1 M Na_2SO_4 pH-jával megegyező értékre ($4,0 \pm 0,1$) állítottuk be. Az így felvett fotovoltammogramot összehasonlítva a CO_2 atmoszférában mérttel a 20. ábra mutatja.



20. ábra: A: PANI elektród fotovoltammetriás vizsgálata CO_2 atmoszférában 0,1 M Na_2SO_4 oldatban és N_2 atmoszférában 0,1 M Na_2SO_4 oldatban, melynek pH-ját kénsavval $4,00 \pm 0,1$ értékre állítottuk.

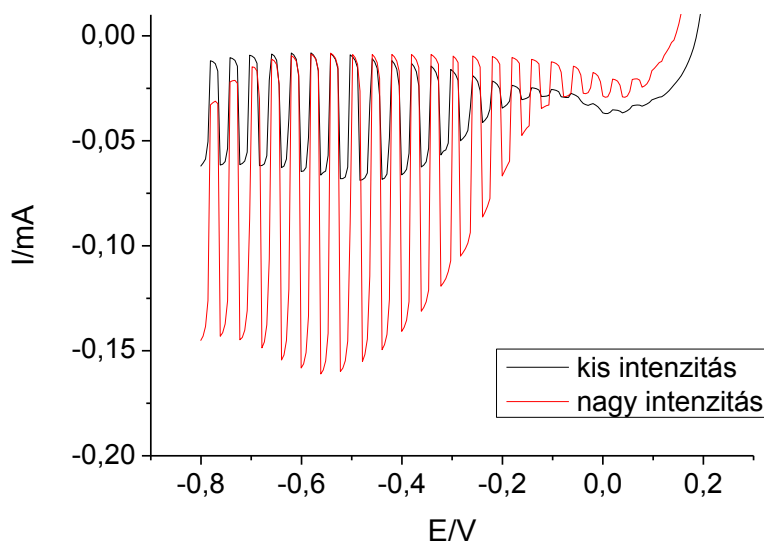
B: A N_2 atmoszférában semleges és $4,00 \pm 0,1$ -es pH-n felvett fotovoltammogramok.

A voltammogramok összehasonlítása jól mutatja, hogy a N_2 atmoszférában, $4,00 \pm 0,1$ értékre beállított pH-n a fotoáramok értéke jelentősen kisebb, mint CO_2 atmoszférában. (-0,4 V-on CO_2 atmoszférában kétszer akkora a jelentkező fotoáram.) Továbbá a voltammogram lefutása is eltér a két esetben. CO_2 jelenlétében a fotoáram hamar telítési értéket ér el, míg N_2 atmoszférában, $4,00 \pm 0,1$ -es pH-n is a korábban is megfigyelt fokozatos növekedés látható.

Összehasonlítva a két N_2 atmoszférában felvett fotovoltammogramot (semleges, illetve a savanyított pH-n) azt láthatjuk, hogy a savasabb pH-n csupán a fotoáramok abszolút értéke növekszik (már pozitívabb potenciálokon is) a megnövekedett proton koncentráció miatt, a voltammogramok alakja viszont lényegesen nem változik.

Ezek a mérések bizonyítják, hogy a polianilin elektród felületén CO_2 atmoszférában jelentkező megnövekedett fotoelektrokatalitikus aktivitást nem kizárólag a CO_2 kémiai oldódását kísérő protonkoncentráció-növekedés okozza, hanem egyértelműen az elektród felületén lévő CO_2 redukciójához rendelhető.

Azt is megvizsgáltuk, hogyan hat a CO_2 fotoelektrokémiai redukciójára a megvilágítás intenzitásának növelése. Ehhez a fotovoltammogramokat CO_2 atmoszférában ugyanolyan körülmények között, csak a fény intenzitásának megnövelése mellett is felvettük.

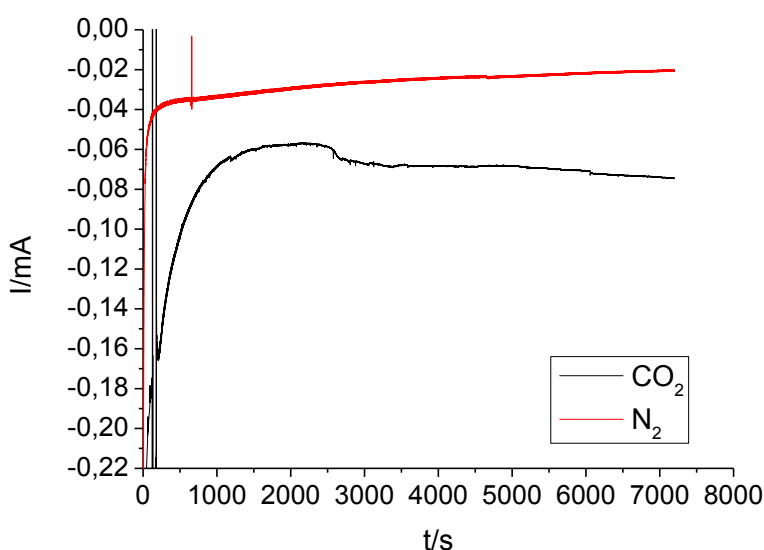


21. ábra: A fényintenzitás hatása a polianilin CO_2 atmoszférában felvett fotovoltammogramjaira.

Látható, hogy a fényintenzitás növelése igen nagy mértékben növeli a fotoáramot, a fotoelektrokémiai folyamat sebességét. A -0,3– (-0,6) V tartományban a fotoáram-növekedés meghaladja a $100 \mu A$ -t. Ez a megnövekedett fotoáram nagy jelentőséggel bírhat amennyiben a félvezető fotodegradációja nem jelentkezik. Ebben az esetben az elektródfelület és a fényintenzitás együttes növelése a fotoelektrokémiai redukció hatékonyságának és

sebességének drasztikus növekedéséhez vezethet. Így szemben a drága szervesetlen félvezetőkkel, vezető polimerek segítségével könnyen hozzáférhető és nagy hatékonysággal működő CO₂ redukciós fotoelektrokémiai cellák válhatnak megvalósíthatóvá.

A polianilin fotokatód stabilitásának tanulmányozása, valamint a redukció során keletkező termékek analízise érdekében hosszú távú kronoamperometriás méréseket végeztünk N₂ és CO₂ atmoszférában (**22. ábra**). A munkaelektrodót folyamatos megvilágítás mellett -0,4 V-on polarizáltuk és két órán keresztül mértük az átfolyó áramot. N₂ atmoszférában elektrolit oldatként 0,1 M Na₂SO₄-oldatot, míg CO₂ atmoszférában 0,1 M NaHCO₃-oldatot használtunk (extra szén-dioxid forrás biztosítása céljából).



22. ábra: A hosszú idejű elektrolízis során nitrogén és szén-dioxid atmoszférában rögzített kronoamperometriás görbék

A felvett kronoamperometriás görbéken látható, hogy a fotoáram stabilnak mutatkozik a két órás elektrolízist követően is. A fotoáram értéke N₂ atmoszférában 22 µA, míg CO₂ atmoszférában 68 µA körül stabilizálódik. A CO₂ atmoszférában mért kb. háromszoros fotoáram a korábban bemutatott eredményekkel összhangban bizonyítja a polianilin katód fotoelektrokatalitikus aktivitását a CO₂ redukciós reakcióban. Az elektrolízis során keletkező termékek analízisét GC-MS vizsgálatokkal végeztük.

4.5. GC-MS vizsgálatok

A CO₂ redukciós termékek vizsgálatához a GC-MS méréseket az előző fejezetben bemutatott két órás elektrolízis során a folyadékfázisból vett mintákon végeztük el. A kromatográfiás analízist megelőzően szükséges volt a folyadék minta tisztítása a zavaró ionok eltávolítása

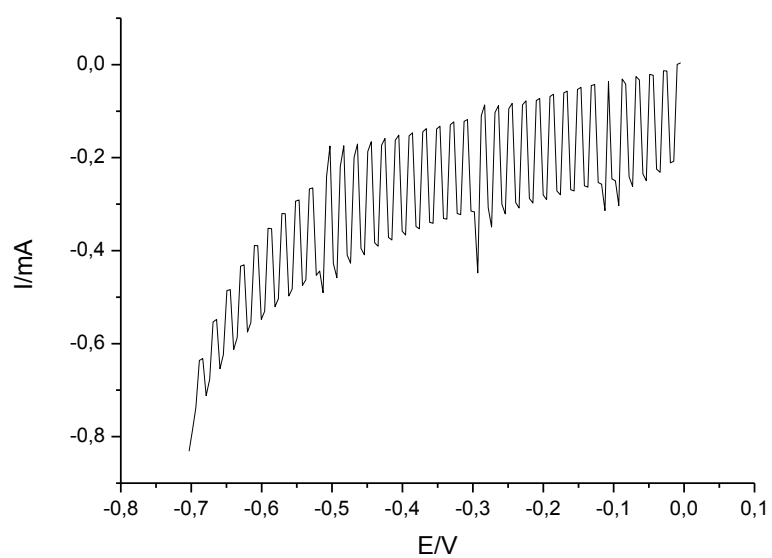
céljából. Az oldatban jelen lévő ionok elszennyezik, illetve telítik a kromatográfiás oszlopot, ami zavarja a megbízható analízist. A minták tisztítását ioncserével végeztük, a kationok és anionok cseréjére egyaránt alkalmas ioncserélő gyantával egy éjszakán keresztül kevertettük a vizsgálandó mintát. Az analízis során további nehézséget jelentett, hogy a keletkező termékek koncentrációja meglehetősen kicsi, így a nagy mennyiségű víz mellett jelen lévő kevés szerves termék (alkoholok) detektálása nehezen kivitelezhető, a mérési körülmények optimalizálását igényli.

Előzetes eredményeink azt mutatják, hogy CO₂ redukciós termékként alkoholok (metanol, etanol, izopropanol) keletkezését lehet megfigyelni, azonban a termékek kvantitatív detektálása és a kromatográfiás csúcsok egyértelmű elválasztása további optimalizációt és vizsgálatokat igényel.

4.5. Folyamatban lévő vizsgálatok, jövőbeli tervek

A PANI elektródokon a hosszú idejű elektrolízis során képződő CO₂ redukciós termékek kvalitatív detektálását követően a termékek kvantitatív meghatározását kívánjuk elvégezni. Terveink között szerepel a termékek minőségi és mennyiségi változását nyomon követni a reakció előrehaladtával. Ehhez az elektrolízis során meghatározott időközönként fogunk a gőztérből, illetve a folyadékfázisból mintát venni GC-MS analízishez. A kapott eredményekből információkat nyerhetünk az fotoelektrokémiai redukció mechanizmusáról, illetve hosszabb távon optimalizálhatjuk a reakciókörülményeket a metanol képződésének irányába.

A töltéshordozó-mobilitás növelésének és az elektron-lyuk pár szeparáció elősegítésének érdekében további célunk CO₂ redukcióra alkalmas félvezető nanoszerkezeteket előállítani. Ezt egyrészt nanostrukturált szerkezetű polianilin (vezető polimer) réteg előállításával, másrészt pedig vezető polimer/szervetlen félvezető hibrid rendszerek kialakításával szeretnénk elérni. A nanostrukturált (pl. szálas szerkezetű) PANI szintézisét a polimerizációs módszer alkalmas megválasztásával, vagy megfelelő templát molekula (vezetőső) alkalmazásával lehet elérni⁴⁵. A félvezető/vezető polimer kompozitok közül ígéretes lehetőségeket rejt magában a Cu₂O/PANI hibrid struktúra. A nanoszerkezetű Cu₂O az irodalmi adatok és saját, előzetes mérési eredményeink (**23. ábra**) alapján egyaránt jelentős fotoelektrokatalitikus aktivitással rendelkezik a CO₂ redukcióban. A polianilin feltehetően növelni fogja a Cu₂O stabilitását, és szinergikus hatás következtében a CO₂ nagyobb hatékonyságú redukcióját idézhetjük elő.



23. ábra: Elektrokémiai úton Au elektródra leválasztott Cu_2O réteg fotovoltammogramja CO_2 atmoszférában 0,1 M Na_2SO_4 oldatban

5. Összefoglalás

Tudományos diákköri munkám során CO_2 fotoelektrokémiai redukcióját vizsgáltuk vezető polimer elektródokon. Három eltérő összetételű és szerkezetű vezető polimer (PEDOT, polipirrol és polianilin) fotoelektrokatalitikus tulajdonságait vizsgáltuk fotovoltammetriás módszerrel CO_2 és N_2 atmoszférában. A kapott eredmények alapján megállapítottuk, hogy a PEDOT esetén kis mértékű fotoáram-növekedés jelentkezik CO_2 atmoszférában, ami a pH csökkenése következtében előtérbe kerülő proton-redukcióhoz, vagy az oldatban található CO_2 redukciójához köthető. A polipirrol esetén nem tapasztaltunk lényeges különbséget a N_2 és CO_2 atmoszférában felvett fotovoltammogramok között, ami alapján kijelenthettük, hogy az alkalmazott körülmények között a polipirrol nem funkcionál fotokatódként a CO_2 redukciójában.

A vizsgált polimerek közül a polianilin esetén tapasztaltuk a legjelentősebb fotoelektrokatalitikus CO_2 redukciós aktivitást. A N_2 és CO_2 atmoszférában felvett fotovoltammogramok összehasonlításával egyértelműen bizonyítottuk a PANI elektród CO_2 redukciós fotoelektrokatalitikus aktivitását. CO_2 jelenlétében a fotoáram nagysága mintegy ötszörösen meghaladta a N_2 atmoszférában mértet, illetve a CO_2 atmoszférában felvett voltammogramok alakja is eltérő mechanizmusú folyamat lejátszódására utalt a N_2 atmoszférához képest. Részletesebb vizsgálatokkal megmutattuk, hogy a polianilin elektródon a CO_2 atmoszférában megnövekedett fotoáram egyértelműen az oldott, illetve az elektród felületén adszorbeálódott CO_2 redukciójához köthető és nem csupán a megnövekedett hidrogénion-koncentráció következtében jelentkező kifejezettebb proton redukció következménye. Azt is vizsgáltuk, hogy hogyan hat a fény intenzitása a CO_2 redukció sebességére. A megnövelt intenzitású megvilágításkor a mért fotoáram nagysága drasztikusan növekedett, mely tapasztalat a jövőben hozzájárulhat egy szerves alapú, olcsón előállítható CO_2 redukciós fotoelektrokémiai cella kialakításához.

GC-MS vizsgálatokkal a hosszú idejű elektrolízis során a folyadékfázisban megjelenő termékek detektálását végeztük, ahol előzetes eredményeink különböző alkoholok képződését mutatják.

SEM felvételeket készítettünk a polianilin réteg morfológiai vizsgálata érdekében, melyek alapján azt állapítottuk meg, hogy a réteg kompakt, nem pórusos szerkezetű, nem figyelhető meg nanostrukturált szerkezet. Ezek ismeretében a továbbiakban terveink között szerepel vezető polimer nanostrukturák előállítása, illetve szervesetlen félvezető/vezető polimer hibrid rendszerek kialakítása a még hatékonyabb fotoelektrokémiai CO_2 redukció érdekében.

6. Irodalomjegyzék

- (1) NOAA/ESRL (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/) Megtekintve: 2014.03.10.
- (2) National Climatic Data Center. No Title <http://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-global-temperature>. Megtekintve: 2014.04.21.
- (3) Olajire, A. a. *J. CO2 Util.* **2013**, 3-4, 74–92.
- (4) Kumar, B.; Llorente, M.; Froehlich, J.; Dang, T.; Sathrum, A.; Kubiak, C. P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, 63, 541–569.
- (5) Junfu, L.; Baozhu, C. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 324, 191–200.
- (6) Rajeshwar, K.; de Tacconi, N. R.; Ghadimkhani, G.; Chanmanee, W.; Janáky, C. *Chemphyschem* **2013**, 14, 2251–2259.
- (7) Barton, E. E.; Rampulla, D. M.; Bocarsly, A. B. **2008**, 6342–6344.
- (8) Belabed, C.; Abdi, a.; Benabdelghani, Z.; Rekhila, G.; Etxeberria, a.; Trari, M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 6593–6599.
- (9) Janáky, C.; Endrődi, B.; Berkesi, O.; Visy, C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 19338–19344.
- (10) Ogura, K.; Endo, N.; Nakayama, M. **1998**, 145.
- (11) Zhang, A.; Zhang, W.; Lu, J.; Wallace, G. G.; Jun, C. *Electrochem. Solid- State Lett.* **2009**, 12, E17–E19.
- (12) Wang, W.-N. *Aerosol Air Qual. Res.* **2014**, 1–17.
- (13) Jitaru, M. **2007**, 333–344.
- (14) Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2423–2436.
- (15) Sánchez-Sánchez, C. M.; Montiel, V.; Tryk, D. a.; Aldaz, a.; Fujishima, a. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1917–1927.
- (16) Keith, J. A.; Carter, E. A. **2012**, 2–5.
- (17) Aresta, M. *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*; Aresta, M., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2010.
- (18) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; Swain, E.; Robey, C. *Fundamentals and Applications*.
- (19) Le, M.; Ren, M.; Zhang, Z.; Sprunger, P. T.; Kurtz, R. L.; Flake, J. C. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, E45.
- (20) Aurian-Blajeni, B.; Halmann, M.; Manassen, J. *Sol. Energy Mater.* **1983**, 8, 425–440.
- (21) Ghadimkhani, G.; de Tacconi, N. R.; Chanmanee, W.; Janaky, C.; Rajeshwar, K. *Chem. Commun. (Camb)*. **2013**, 49, 1297–1299.

- (22) Rajeshwar, K.; de Tacconi, N. R.; Ghadimkhani, G.; Chanmanee, W.; Janáky, C. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 2251–2259.
- (23) Ikeda, S.; Saito, Y.; Yoshida, M.; Noda, H.; Maeda, M.; Ito, K. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, *260*, 335–345.
- (24) Oh, Y.; Hu, X. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2253–2261.
- (25) Chartier, P.; Pasteur, U. L.; Pascal, R. B.; France, F.-S.; Beley, M.; Organo-minerale, L. D. C.; Ura, C. N. R. S. **1989**, *269*, 267–281.
- (26) Cole, E. B.; Lakkaraju, P. S.; Rampulla, D. M.; Morris, A. J.; Abelev, E.; Bocarsly, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11539–11551.
- (27) Snook, G. a.; Kao, P.; Best, A. S. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1–12.
- (28) Tan, C. .; Blackwood, D. . *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 545–557.
- (29) Mortimer, R. J.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. *Displays* **2006**, *27*, 2–18.
- (30) Mayer, A. C.; Scully, S. R.; Hardin, B. E.; Rowell, M. W.; Mcgehee, M. D. **2007**, *10*, 28–33.
- (31) Inzelt, G. *J. Solid State Electrochem.* **2010**, *14*, 917.
- (32) Malinauskas, A. *Synth. Met.* **1999**, *107*, 75–83.
- (33) Tan, M. X.; Laibinis, P. E.; Nguyen, S. T.; Kesselman, J. M.; Stanton, C. E.; Lewis, N. S. In *Progress in Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc., 1994; pp. 21–144.
- (34) Zhang, A.; Weimin, Z.; Lu, J.; Wallace, G. G.; Jun, C. *Electrochem. Solid- State Lett.* **2009**, *12*, E17–E19.
- (35) Goeppert, A.; Czaun, M.; Surya Prakash, G. K.; Olah, G. A. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7833–7853.
- (36) Ogura, K.; Endo, N.; Nakayama, M.; Ootsuka, H. **1995**, *142*, 4026–4032.
- (37) Smith, R. D. L.; Pickup, P. G. *Electrochem. commun.* **2010**, *12*, 1749–1751.
- (38) Dimitrijevic, N. M.; Tepavcevic, S.; Liu, Y.; Rajh, T.; Silver, S. C.; Tiede, D. M. **2013**.
- (39) Aurian-Blajeni, B.; Taniguchi, I.; Bockris, J. O. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, *149*, 291–293.
- (40) Kerte, V.; Inzelt, G.; Pruneanu, S.; Csaho, E.; Lora, È. **1998**, *43*.
- (41) Janáky, C.; Chanmanee, W.; Rajeshwar, K. *Electrocatalysis* **2013**, *4*, 382–389.
- (42) Zhang, Z.; Dua, R.; Zhang, L.; Zhu, H.; Zhang, H.; Wang, P. *ACS Nano* **2013**, *7*, 1709–1717.
- (43) McHardy, J.; Haber, F. *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics Processes and Devices*; Noyes Publications, 1992; pp. 217–222.

- (44) Bhadra, S.; Khastgir, D.; Singha, N. K.; Lee, J. H. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 783–810.
- (45) Jeevananda, T.; Lee, J. H. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 3995–3998.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek; Dr. Visy Csaba professor emeritusnak és Dr. Janáky Csaba egyetemi tanársegédnek, hogy bekapcsolódhattam a csoportban folyó tudományos kutató munkába, valamint, hogy Tudományos Diákköri Dolgozatom elkészítése során mindvégig segítettek szakmai tudásukkal, tapasztalataikkal.

Továbbá szeretnék köszönetet mondani:

Kormányos Attila, Endrődi Balázs és Samu Gergely PhD hallgatóknak, hogy kérdéseimmel mindig bátran fordulhattam hozzájuk.

Tóth Mariannak a gázkromatográfiás vizsgálatokban nyújtott segítségért.