



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

OTDK dolgozat

Hangolható szén-monoxid redukciós szelektivitás polianilin/réz nanokompozit
elektrokatalizátorokon

Drágity Deján

III. évfolyam, Kémia BSc

Témavezetők: Dr. Endrődi Balázs¹ és Dr. Kormányos Attila²

¹ Egyetemi adjunktus, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

² Tudományos munkatárs, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged

Lezárva: 2024.06.19.

Tartalmi összefoglaló

A szén-dioxid (CO_2) elektrokémiai redukciója az egyik legígéretesebb módja lehet a Párizsi Egyezményben kijelölt szénmegkötési eljárásoknak, hisz ezzel nem csak az ipari pontforrások által kibocsátott CO_2 mennyisége csökkenthető, de mindeközben kibocsátásmentesen állíthatók elő hasznos vegyipari alapanyagok. Az egyik ilyen termék a szén-monoxid (CO), mely napjainkban már szelektíven előállítható CO_2 -ból iparilag releváns körülmények között is. Ugyan ezen vegyület felhasználása sokrétű, a terület egyik fontos kihívása mégis más, még értékesebb és könnyebben felhasználható vegyületek (pl.: etilén, etanol, acetát, stb...) szelektív előállítása. A kihívás leküzdésére egy lehetséges alternatíva CO_2 helyett a CO redukciója, ugyanis így amellet, hogy a reaktánsveszteség minimalizálódik (a CO vizes elektrolitoldatban való oldhatatlansága miatt), nagyobb szelektivitással képződnek többszénatomos termékek.

Szakirodalmi előzmények alapján CO_2 és CO többszénatomos terméké alakítására majdnem kizárólag csak réz alapú katalizátorok alkalmasak, azonban ezek tipikusan nem, vagy csak rövid ideig szelektívek egy termékre. Kutatásom során célom olyan polianilin/réz (PANI/Cu) nanokompozitok előállítása volt, melyek nagy áramsűrűsége is alkalmasak a CO szelektív redukciójára. Az egyszerűen, PANI különböző koncentrációjú CuSO_4 oldatban való impregnálásával előállított katalizátorok a réz koncentrációjától, valamint az alkalmazott elektrolittól függően különböző termékekre szelektívvé tehetők folyamatos áramlásos cellákban akár több órán át tartó folyamatos működés során is. Elektronmikroszkópos és röntgen-elemanalitikai technikák segítségével megmutattuk, hogy a különleges viselkedés a réz beépülése során bekövetkező változásokra vezethető vissza, ahogy a réz annak koncentrációjától függően más méretű és eloszlású aktív centrumokat alkot. A jelenséget megfigyeltük más nitrogéntartalmú polimerek (polipirrol, poli(o-feniléndiamin)) alkalmazása esetén is, beigazolvva ezzel a beépülési mechanizmus univerzalitását.

Tartalomjegyzék

Tartalmi összefoglaló	1
Bevezetés	4
Irodalmi áttekintés	7
1. Szén-monoxid (CO) redukció	7
1.1 Előnyök CO ₂ RR-val szemben	7
1.2 Kihívások	9
2. Katalizátorok szén-monoxid elektrokémiai redukciójához	10
3. Működési Paraméterek	11
3.1 Gáz-diffúziós elektródok	11
3.2 Folyamatos áramlásos elektrokémiai cellák	13
3.3 Katalizátor mikrokörnyezete	17
3.3.1 Elektrolitoldat összetétele	17
3.3.2. Polimer adalékok.....	18
3.4 Egyatomos Katalizátorok	21
Célkitűzés	24
Kísérleti munka	25
1. Felhasznált Anyagok	25
2. Alkalmazott technikák	26
2.1 Oxidatív polimerizáció.....	26
2.2 GDE-k készítése.....	26
2.3 Induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS).....	27
2.4 Pásztázó Elektronmikroszkópia – Energiadiszerzív Röntgenspektroszkópia (SEM-EDX).....	27
2.5 Transzmissziós Elektronmikroszkópia (TEM).....	28
2.6 Kronopotenciometria (CP).....	28
2.7 Gázkromatográfia (GC) és mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR).....	29
2.8 Mérési körülmények	30
Eredmények.....	31
1. Katalizátorok szintézise és a katalizátor réteg kialakítása	31
2. PANI/Cu nanokompozit minták összetétele és szerkezete	33

3. PANI/Cu elektrokatalizátorok CORR aktivitása és szelektivitása	36
3.1 Réztartalom hatása	36
3.2 Kationhatás.....	38
3.3 Hosszútávú stabilitás.....	41
Összefoglalás.....	44
Irodalomjegyzék.....	45
Köszönetnyilvánítás	50

Bevezetés

A szén-dioxid (CO_2) légköri koncentrációjának emelkedése egyre nagyobb kihívást jelent a globális fenntarthatóság szempontjából, ezzel korunk egyik legnagyobb, egyre sürgetőbb politikai, szociális és tudományos feladatává vált ennek megfékezése. A sürgős probléma kezelésének szükségessége nem csak a méretéből fakad, hanem hatásainak potenciális irreverzibilitásából is [1].

A növekvő szén-dioxid koncentrációra válaszul több, a probléma egy-egy részét érintő törekvés indult, kezdve egyre hatékonyabb szén-dioxid megkötési és tárolási technológiák alkalmazásával, zöld, megújuló energiaforrások széles körben való beiktatásával, valamint egyre ígéretesebb kibocsátást-csökkentő politikai elköteleződésekkel. Bár ezen erőfeszítések létfontosságú lépések a CO_2 kibocsátások csökkentésében, a már meglévő, valamint jövőben kibocsátott és eltárolt CO_2 kezelésére gyakran nem kínálnak megoldást [2].

Egy ígéretes válasz erre a problémára a szén-dioxid nem mint melléktermék, hanem alapanyagként való kezelése. Az ilyen módon való felhasználása értéknövelt vegyületek szintézisére egyszerre kínálna lehetőséget egyes ipari folyamatok karbon-semlegesítésére és az ipari pontforrásokból származó CO_2 felhasználására is [3]. Amennyiben a technológia elektromos áram segítségével működne (mint egy elektrolizáló cellában), lehetőség nyílna a megújuló energiaforrások által termelt energia raktározására kémiai kötések formájában.

A CO_2 redukálásának 4 fő módszere kutatott: Fotokémiai, biokémiai, termokémiai és elektrokémiai, valamint ezek hibrid formái. Mindegyik irányvonal rendelkezik a maga előnyeivel és hátrányaival.

A fotokémiai eljárás az egyik legjobb megoldás az elszigetelt ipari telepeken való gyors kiépítéshez [4], de gazdaságos alkalmazhatóságához a napenergia hasznosítási tényezőjét a szilícium-alapú napelemekkel összehasonlíthatóvá kell fejleszteni (kb.: $\eta=20\%$), ami a tudomány jelen állása szerint egy nagy kihívásnak bizonyul [5,6].

A termikus módszerben H_2 hatásosan redukálja a szén-dioxidot, így ez az eljárás ígéretesnek bizonyul, amennyiben megújuló energiából származó hidrogén is biztosított a reakcióban. Itt előny, hogy a termikus katalízis egy igen jól ismert és többnyire egyszerűen kivitelezhető folyamat.

Ugyan a technológia némi energiaveszteséggel járhat a H_2 nehéz kezelhetősége, termékek nehézkes elválasztása, valamint a nagy hőmérséklet és nyomásigény miatt, de ez a módszer már egyes ipari méretű telepeken is alkalmazott gazdaságos körülmények között [7].

Biokémiai módszerek során általában algák vagy egyes baktériumkultúrák alkalmazásával történik a CO_2 redukció. A módszer nagy előnye a kicsi befektetési költség, valamint a nagyon magas (akár 100%-os) szelektivitás például alkoholok felé [8]. Az ilyen módszerek azonban majdnem kizárólag elektrolízis utólépéseként tárgyaltak, valamint egyelőre a konverzió sebessége nagyon limitált és a szelektív átalakulás folyamata igen bonyolult, többlépéses [9].

Az utóbbi időkben azonban az egyik legnagyobb figyelmet gazdasági és technológiai megfontolások miatt a CO_2 elektrokémiai redukciója kapta. A technológia nagyban a klasszikus vízelektrolizáló cellák működésén alapul, itt azonban nem az elektrolitoldat, hanem a folyamatosan betáplált CO_2 átalakítása történik, így nem igényli hidrogén betáplálását, valamint jól skálázható is. Az elektrokémiai átalakítás lehet a leggazdaságosabb mind közül, amennyiben a felhasznált megújuló energiaforrásból származó áram olcsó [5].

A CO_2 elektrokémiai átalakítása során azonban több nehezítő tényezővel is számolni kell, például a reaktáns gáz halmazállapota miatt a hatékony anyagtranszport és megfelelő érintkezési idő biztosítása nehézkes, valamint elektrolízis során elkerülhetetlen a vizes közegű elektrolitoldat jelenléte, ami így egy folyamatos vízbontási versenyreakciót okoz. Az eljárást tovább nehezíti a CO_2 kiemelkedő stabilitása és viszonylag rossz oldhatósága semleges és savas közegben. A nagy kinetikai gát végett így a katalizátorok alkalmazása nélkülözhetetlen. A kémiai megfontolásokon kívül a cella geometriája, felépítése és egyéb mérnöki szakértelmet igénylő paraméterének optimalizálásának is meghatározó szerepe van.

Az elmúlt évtizedekben a tudományos közösség eltökélt munkájának köszönhetően a terület óriási fejlődésen esett át, így mára iparilag releváns áramsűrűségek is elérhetők folyamatos áramlásos üzemű cellákban több ezer óra stabil működési élettartam mellett [5]. A széndioxid redukció (továbbiakban CO_2RR) során keletkező termékelegy összetétele nagyban függ az alkalmazott katalizátortól, így például képesek vagyunk nagy szelektivitással (>90% Faraday hatásfok (FE)) előállítani szén-monoxidot [5,10], vagy akár formiátot is [5,11].

A legnagyobb értékkel rendelkező termékek (mint például az acetát, etanol, de legfőképp etilén) egyelőre majdnem kizárólag csak réz alapú katalizátorok segítségével állíthatók elő.

Ugyan az irodalomban van olyan példa ahol nagy C_2+ szelektivitást értek el (70% Faraday hatásfok), de ezen rendszerek jelenleg csak közepes áramsűrűségeken ($\sim 100 \text{ mA cm}^{-2}$) viszonylag rövid ideig (~ 150 óra) működnek megfelelően [12]. Az áramsűrűség növelésével a szelektivitás és így az effektív működési idő is rohamosan csökken [13]. Az alacsony szelektivitás egyik fő oka a reakció köztitermékekben keresendő, ugyanis több termék sok lépésen keresztül azonos mechanizmussal képződik, így gyakran egymás kialakulását kísérik. Ezen kívül a használt lúgos közeg végett a reaktáns beoldódásakor keletkező alkálifém-karbonátok reaktáns veszteséget okoznak, valamint hajlamosak a precipitációra, ezzel jelentősen lecsökkentve egy katalizátor réteg élettartamát.

A fenti problémákra megoldást kínálhat CO_2 helyett a CO redukálása: A CO oldhatósága kicsi vizes közegben, valamint mivel maga is egy köztitermék a CO_2RR mechanizmus során, közvetlen ezt betáplálva elősegíthetjük a szén-szén dimerizációs reakcióutakat, ezzel is befolyásolva a szelektivitást.

Mivel a CO az egyik legkönnyebben előállítható szén-dioxid redukciós termék, a CO_2 két lépésben való továbbalakítása indokolt és jövedelmező lehet, amennyiben ezzel a módszerrel nagyobb szelektivitás és áramsűrűség érhető el.

A szén-monoxid redukció (továbbiakban CORR) egy sokkal kevésbé részletesen tárgyalt ága a területnek, ám a szén-dioxid redukcióban szerzett tapasztalatok és ismeretek (pl.: alkalmazott cellaelrendezés és elektrolitoldatok) érvényesek és többnyire felhasználhatóak ebben a reakcióban is.

Irodalmi áttekintés

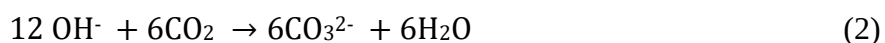
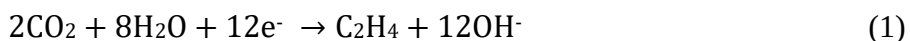
1. Szén-monoxid (CO) redukció

1.1 Előnyök CO₂RR-val szemben

A közvetlen elektrokémiai redukciója egy kézenfekvő megközelítése a CO₂ átalakításnak: Nem igényelne további részlépéseket, az adott ipari pontforrás kibocsátása egy másik üzemben szűrés és tisztítás után egyből továbbalakítható lenne, ezzel alkotva egy gazdaságos, praktikus eljárást. Az ilyen fajta redukciónak azonban számos kihívással kell szembenéznie, különösen hosszútávú működtetés során.

Többszénatomos (továbbiakban C₂₊) termékek előállítása során meghatározó szerepe van az elektrolitoldat pH-jának. A savas közegben jelenlévő nagy H⁺ koncentráció előnyben részesíti a hidrogénfejlődési reakciót (továbbiakban: HER) a CO₂RR-val szemben, így folyamatos áramlásos cellákban elsősorban lúgos (pH = 13-14) körülmények között érhetők el nagy áramsűrűségek és működési időtartamok. A szén-dioxid azonban reagálhat az elektrolitoldat OH⁻ tartalmával, valamint a redukció során képződő hidroxidionokkal ((1) és (2) egyenlet), ami így reaktánsvesztést okoz [14].

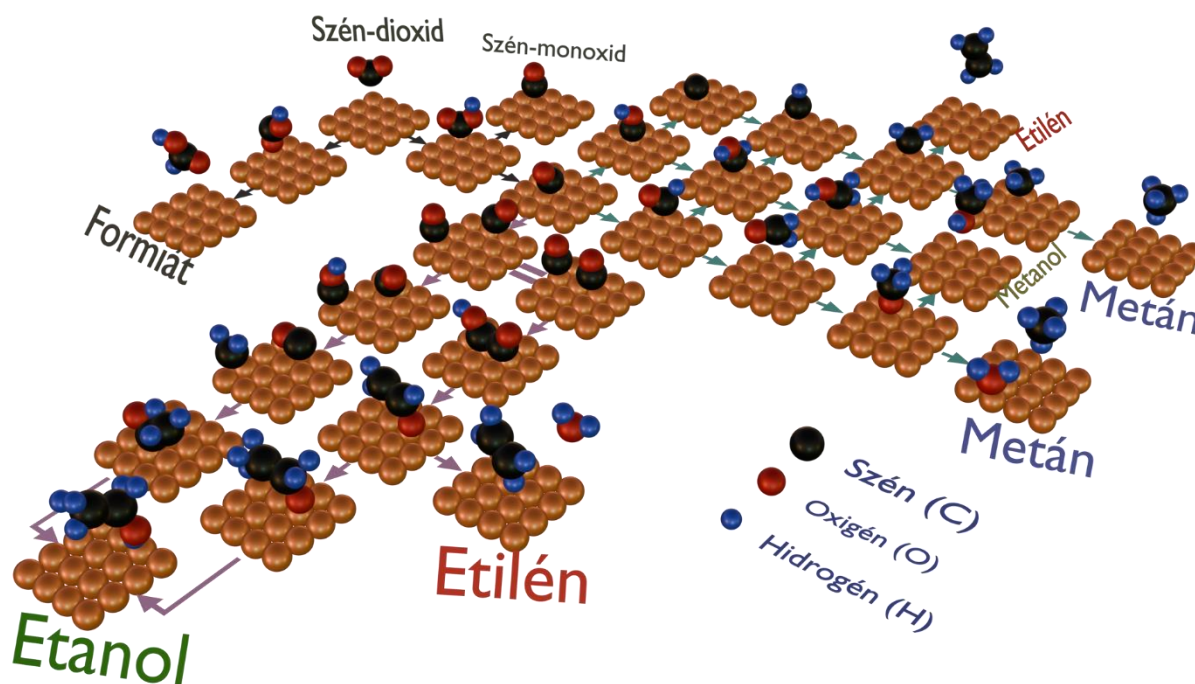
Például etilén (C₂H₄) képződés esetén:



A karbonátképződés a reaktánsvesztés miatt is probléma, de ezen kívül csapadékképződést okozhat a katalizátor felületén, ezzel csökkentve az aktív reakciófelületet, ezzel akadályozva a megfelelő iontranszportot. Ezek a tényezők mind a cellafeszültség folyamatos növekedését, mind a hasznos termékre való szelektivitás folyamatos csökkenését okozzák [15].

Ezek a korlátok nem lépnek fel szén-monoxid redukció folyamán, egyszerűen azért, mert az nem oldódik az elektrolízis során alkalmazott körülmények között még erősen lúgos oldatokban sem. Tekintettel arra, hogy a CO majdnem minden reakcióútban egy köztitermék a CO₂ C₂₊ terméké alakítása közben (1. ábra) [16], így közvetetten szén-monoxidot használva sem a reaktánsvesztés, sem a karbonát-precipitáció nem okozna problémát.

A hosszútávú stabilitáson felül a szén-monoxid reaktánsként való felhasználása a C_2+ termékek szelektivitását jelentősen növelheti, nagyobb áramsűrűségek mellett is [17]. Ennek az oka több tényezőre vezethető vissza. Közre játszik az alacsonyabb oxidációs állapota, a CO dimerizációs reakcióutak kedvezményezettsége és a nagy katalizátor felületén adszorbeált CO koncentráció is [18].



1. **ábra:** Egy egyszerűsített lehetséges CO₂RR mechanizmus áttekintő ábra 7 termékre nézve. A CO dimerizációja az etanol és etilén képződésének, míg a monomer úton történő átalakulás a metán képződésének kedvez. Etilén mindkét mechanizmus során képződhet, ám monomer úton a metán képződés kedvezményezettebb. Metanol képződése energetikailag gátolt, így az csak magas hőmérsékleten és nyomáson állítható elő [19].

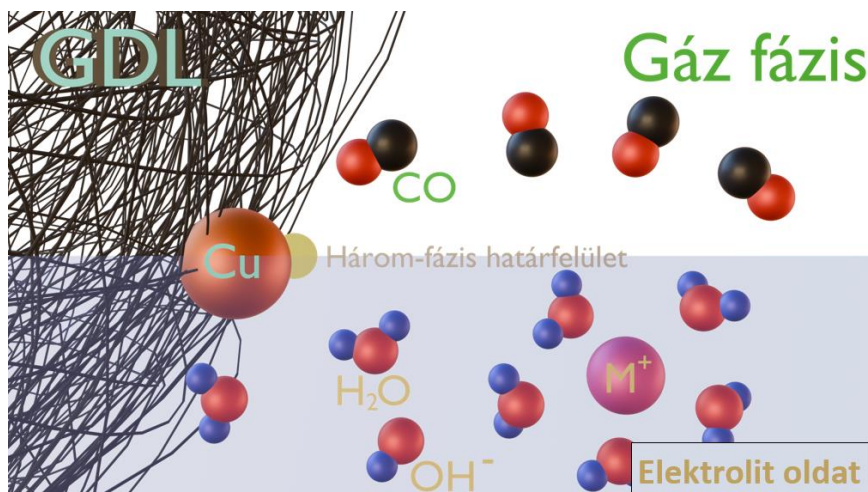
A lehetséges előnyök mellett fellép több lehetőség is. CO₂RR során a katalizátornak képesnek kell lennie mind a CO₂, mind a CO reverzibilis adszorbeálására is, ezzel jelentősen lecsökkentve a potenciálisan alkalmazható katalizátorok számát, ugyanis több túl alacsony (pl.: Ni(111), Pd(111)) vagy éppen túl magas (pl.: Fe(100), Ni(110)) affinitással rendelkezik a szén-dioxid felé [20]. Ha ez az affinitás túl alacsony, nem alakul ki kellő katalizátor-gáz kölcsönhatás, a gáz nem adszorbeálódik elég nagy mértékben ahhoz, hogy átalakuljon, ám ha az affinitás túl nagy, az adszorbeált gáz túl alacsony energiaszintre kerül, az átalakulás energiaigényesebbé és gátoltá válik, így a reaktánsból katalizátorméreg lesz. Összességében a legideálisabb affinitási energia az, amely minél közelebb van a nullához.

Mivel a C_{2+} termékek képződésének köztterméke a CO is, így az előzőeknek szintúgy érvényesnek kell maradnia a CO molekula felé mutatott affinitására is. A mindkét gáz felé mutatott viselkedés az egyik oka, hogy egyelőre majdnem kizárólag csak a réz katalizátoron lehet több-szénatomos termékeket releváns áramsűrűségeken előállítani, hisz semmilyen más fém nem mutatja ezt a specifikus viselkedést.

Szén-monoxid redukciója során azonban csupán egy gáz felé mutatott közel nulla affinitási energiának kell teljesülnie, így ebben a reakcióban elképzelhető, hogy olyan fémek is aktívak, amik eredetileg CO_2RR során nem mutattak aktivitást. A terület újdonsága végett azonban ez a témakör még kevésbé kutatott.

1.2 Kihívások

Az elektrolízis szempontjából legnagyobb kihívást a szén-monoxid nagyon kis oldhatósága vízben és gáz halmazállapota okozza: Ahhoz, hogy a CO átalakulhasson hasznos terméké, érintkeznie kell az elektronokat biztosító katalizátor felületével és a protondonorral (általában víz) is, ezen felül a katalizátornak érintkeznie kell az elektrolitoldattal, hisz másképp nem folyik áram az elektrokémiai cellában. Ezek az alapfeltételek ahhoz vezetnek, hogy a katalízis feltételezetten ún. három-fázis határfelületeken (2. ábra) zajlik a legkönnyebben, tehát a szilárd-gáz-folyadék fázis érintkezési felületnél [21].



2. ábra: A három-fázis határfelület sematikus ábrázolása.

Mivel a CO vízben rendkívül limitáltan oldódik, valamint a víz redukciója itt egy nemkívánt mellékreakció, kifejezetten fontossá válik nagy három-fázis határfelület, vagy ahhoz közeli helyzet (vékony diffúziós réteg a katalizátor felületén) kialakítása, azonban ez korántsem egy egyszerű feladat. Csupán a katalizátor felületének megnövelése önmagában nem megoldás, ahogy az elektrolitoldat kapilláris hatásokon keresztül akár teljesen el is zárhatja a gáz útját, ezzel akadályozva az aktív helyek kialakulását. A probléma kiküszöbölésére speciális elektródokat kell alkalmaznunk. Az ilyen, ún. gázdiffúziós elektródokat egy későbbi fejezetben tárgyalom.

2. Katalizátorok szén-monoxid elektrokémiai redukciójához

A CO₂ és CO elektrokémiai redukciójában nélkülözhetetlen a katalizátor alkalmazása. Mivel a felületen lévő víz, mint protondonor is nélkülözhetetlen a reakcióhoz, de a gáz redukciója is a felületen történik, így elkerülhetetlen, hogy a vízbontás és a CO₂/CO redukció versenybe lépjenek. Ugyan a termodinamika több lehetséges termék képződése esetén is az utóbbinak kedvez [22], a kinetikai tényezők a hidrogénfejlődést részesítik előnyben.

A szén-dioxid redukcióban különféle katalizátorok eltérő termékek előállítását teszik lehetővé. Ugyan 16 lehetséges vegyület került azonosításra redukciós terméként [23] hosszútávon és szelektíven egyelőre 2 állítható elő: a formiát [24] és a szén-monoxid [25]. A C₂₊ vegyületek előállítása azonban továbbra is egy kihívás, pedig mind hozzáadott értékben, mind lehetséges felhasználásban ezek lehetnének a legkedvezőbb termékek [26].

Ezek a vegyületek, mint az etilén, etanol és acetát egyelőre mind réz katalizátor, valamint egyes összetett katalizátorok (ezek csak kis szelektivitás mellett) [27] segítségével állíthatók elő. Rengeteg tudományos törekvés eredményeképp egyre nagyobb stabil működési időtartamok, áramsűrűségek és szelektivitások érhetőek el C₂₊ termékek előállítása során, azonban ezek messze elmaradnak például a szén-monoxid szintézis során már rutinszerűen elérhető értékektől.

Katalizátor tervezése ebben a reakcióban nagy kihívás: A rézen kívül minden katalizátor jellemzően egy-kettő szén-dioxid redukciós termék képződését (CO vagy formiát), míg a réz egyszerre sokkal több termék képződését is lehetővé teszi, továbbá mivel sok termék osztozik a reakciómechanizmus bizonyos lépéseiben, szelektívvé tenni a folyamatot egy termék felé

óriási kihívás [28]. Mivel pár összetett rendszeren kívül majdnem kizárólag csak a réz képes katalizálni ezt a folyamatot, az anyagi minőségbeli limitáltság is egy további megkötés.

A C_{2+} termékek előállításában azonban egyre növekvő érdeklődés mutatkozik a CORR folyamattal kapcsolatban. Mivel a C_{2+} termékek előállítása szén-monoxid intermedieren keresztül történik, eleve a CO elektrokémiai redukciójából kiindulva várhatóan jelentősen nagyobb szelektivitást lehet elérni ezen értékes vegyületek felé.

Például egyes réztartalmú ötvözetek alkalmazásával az egyik legértékesebb CO_2/CO redukciós termék (propan-1-ol) ~36% Faraday hatásfokkal előállítható 300 mA cm^{-2} áramsűrűségeen 100 óra stabil működés mellett [29]. Más kutatásokban még ennél is nagyobb szelektivitás érhető el például acetát termék felé (50% FE 500 mA cm^{-2} áramsűrűségeen 500 órán keresztül) Pd-Cu aktív centrumokon [30]. Ezek és ehhez hasonló eredmények igen reményt keltőek, így a folyamat további intenzív kutatómunkát igényel.

A szelektivitást azonban korántsem csak a katalizátor anyagi minősége befolyásolja. A termékeloszlásban nélkülözhetetlen szerepet kap többek között az alkalmazott elektrolit minősége, a cellaelrendezés, egyes adalékanyagok, morfológia és gáz diffúziós elektródok szerkezete is.

3. Működési Paraméterek

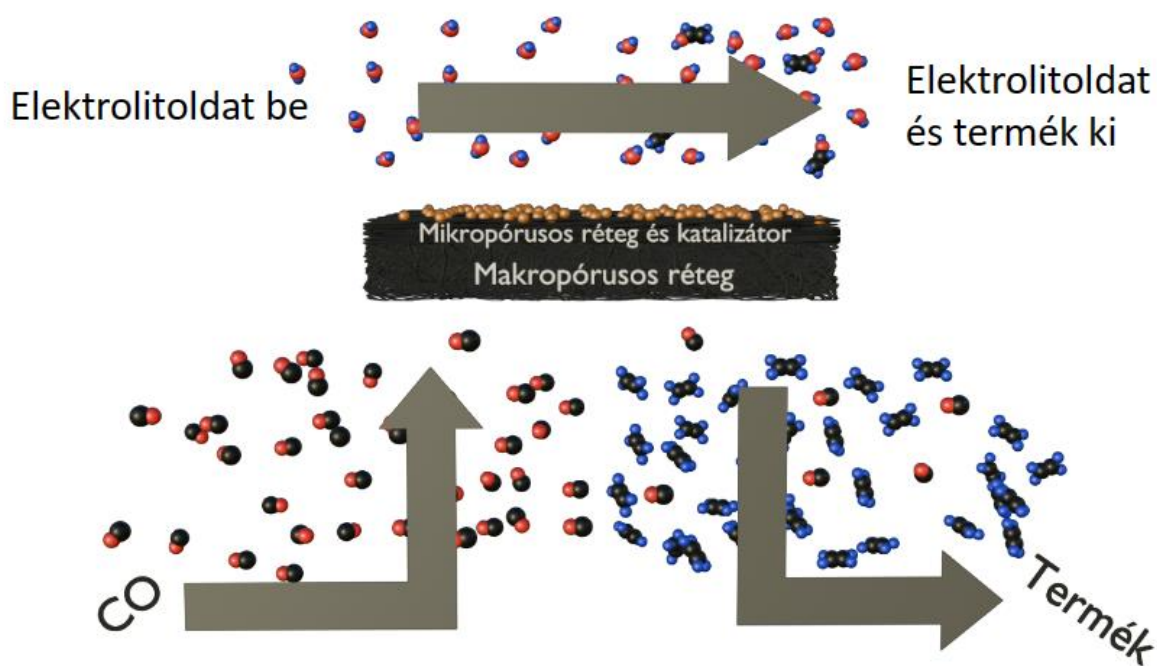
3.1 Gáz-diffúziós elektródok

Kellően nagy reakciósebességek eléréséhez elengedhetetlen a megfelelően nagy három-fázis határfelület, vagy ahhoz minél közelebbi állapot biztosítása ebben a reakcióban. Erre a korábbiakban is röviden bemutatott gáz-diffúziós rétegek (GDL) nyújthatnak kézenfekvő megoldást. Egy GDL állhat csupán egy makropórusos rétegből, ekkor egyrétegű GDL-ről beszélünk, vagy állhat egy makro- és egy vékonyabb mikropórusos részből is, ezt nevezzük kétrétegű GDL-nek. A $CO_2RR/CORR$ témakörében elsősorban csak kétrétegűek alkalmazottak, mert ebben az elrendezésben a mikropórusos réteg (finom szénporból és polimer adalékból kialakított réteg) kevesebb vizet enged át a makropórusos rétegbe.

Ez a korábbiakban tárgyalt vízbontás nagy kinetikai kedvezményezettsége miatt fontos, hisz ha túl sok víz jut be a rétegbe, miközben a víz nagy része nem érintkezik a katalizátorral, a HER teljesen elnyomja a CO_2/CO redukcióját [31]. Ezt a jelenséget átázásként (flooding) tárgyaljuk, ekkor túlnyomó mértékben a termék H_2 .

Az elrendezésben a katalizátort mechanikai (például porlasztva fűjva) vagy elektrokémiai úton ezekre a mikropórusos rétegekre juttatjuk, így készül el a gáz-diffúziós elektród (GDE).

A redukció folyamán a CO_2/CO gázt a makropórusos rétegen keresztül juttatjuk át a mikropórusos rétegre, ami egyszerre a felületén hordozza a katalizátort (3. ábra). Az ilyen betáplálás lehetővé teszi a gáz egyenletes eloszlását, a jelentősen nagyobb (sík elektródokhoz képest) érintkezési felületet (katalizátor és gáz reaktáns között) azt eredményezi, hogy a CORR folyamat kevésbé lesz diffúzió limitált. Ennek eredményeképp nagyobb áramsűrűségek érhetőek el, mint a síkelektrodok esetén [32].



3. ábra: Egyszerűsített ábra a GDE működéséről. A betáplált CO eloszlik a makropórusos rétegben, onnan a katalizátor felületére jut. A keletkező gáztermékek a GDE-n keresztül, míg a folyadéktermékek az elektrolitoldattal együtt távoznak.

A GDL típusa meghatározó a redukció folyamán. Ugyan alapját tekintve csupán egy makropórusos és mikropórusos részt kell tartalmaznia, a részek vastagsága, pórusok mérete, alakja, térbeli elrendezése, vagy éppen azok polimer adalék tartalma jelentheti a különbséget akár 0% és közel 100% szelektivitás között [33], emiatt a megfelelő GDL megválasztása elengedhetetlen.

3.2 Folyamatos áramlásos elektrokémiai cellák

A CO₂/CO redukciója korántsem olyan egyszerű, mint a víz elektrolízise, ennek elsődleges oka a reaktáns helyi koncentrációja: Míg víz elektrolízise során kb. 55,5 M reaktáns áll rendelkezésre, a CO₂ gátolt oldhatósága végett ebben a reakcióban ez tipikus vizes oldatok és szobahőmérséklet alkalmazásával maximum 30 mM, míg CO esetén ez az érték még ennél is egy nagyságrenddel kisebb.

A kis oldhatóság miatt az elméleti diffúziós határáramsűrűség csupán pár 10 mA cm⁻², ami túl kevés az ipari alkalmazhatóságához [34]. Emiatt a folyamat léptéknövelésének érdekében elengedhetetlen a gáz folyamatos betáplálása a reakció folyamán.

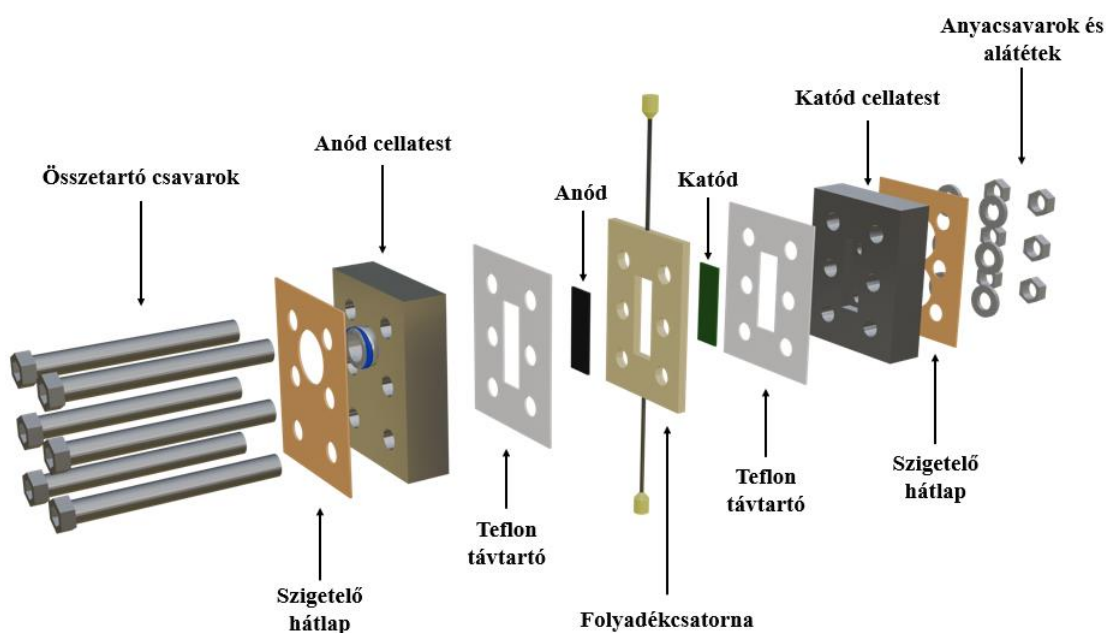
Ezen felül továbbá fontos az elektrolitoldat folyamatos áramoltatása is. Ennek a legnagyobb szerepe a termékek eltávolításában van, hisz így folyamatosan megújul az elektród felülete, ezzel a termék vagy az esetleges katalizátormérgek felhalmozódása kiküszöbölhető. Ezen kívül biztosítja, hogy a rendszer egyes jellemzői (mint a pH, vagy egy komponens koncentrációja) térben viszonylag homogén maradjon. A CORR során az előző indokok miatt egyre nagyobb figyelmet nyernek azok a cellatípusok, ahol mind a gáz, mind a folyadék folyamatosan áramlik a cellában működés közben.

Az elektrokémiában meglehetősen sok cellatípus elkülöníthető, azonban a különböző cellákban vizsgált rendszerek, különösen a CO₂/CORR esetében, nem feltétlen mutatják ugyanazt a viselkedést, vagyis egy adott katalizátor működhet teljesen másképp függően az alkalmazott cellatípustól [35]. Ez okból kifolyólag nagyon fontos leszögezni, mit értünk pontosan az alatt, amikor egy folyamatos áramlású celláról beszélünk. A kutatásom során folyamatos áramlású cella minden olyan cella, amiben az elektrolízis során mind a betáplált gáz (CO), mind a betáplált elektrolitoldat folyamatosan áramlik keresztül a cellán.

A gáz csupán egyszer lép be és ki a cellába, míg az elektrolitoldatot néhány esetben, főleg hosszútávú mérések során recirkuláltatjuk működés közben.

A folyamatos áramlásos celláknak is több típusa ismert. Ezeket a típusokat elsősorban egy membrán jelenléte vagy hiánya, a membrán típusa és a cella belső szerkezete különíti el egymástól. Az egyszerűség érdekében csak az általam használt két cellatípust mutatom be.

Egy mikrofluidikai cella az egyik legegyszerűbb elrendezése egy folyamatos áramlású cellának. Ebben az elrendezésben nincs külön gázcsatorna, az elektródok körülbelül pár milliméterre helyezkednek el egymástól és ezen a kis résen keresztül áramlik keresztül az elektrolitoldat (4. ábra). Ebben a cellában nem alkalmazunk membránt, az iontranszport egyszerűen az átfolyó elektrolitoldatban megy végbe. A katód és anód csatlakozás egyszerűen a fém cellatesteken történik, amik érintkeznek a GDE-vel, míg a referenciaelektród a cella előtt befolyó elektrolitoldatba merítve tehető az elrendezés részévé. Ebben az elrendezésben nem alkalmazunk recirkulációt, így a katalizátorral mindig friss elektrolitoldat érintkezik, emiatt ezekben a cellákban a pH, hőmérséklet és elektrolitkoncentráció állandó [36].

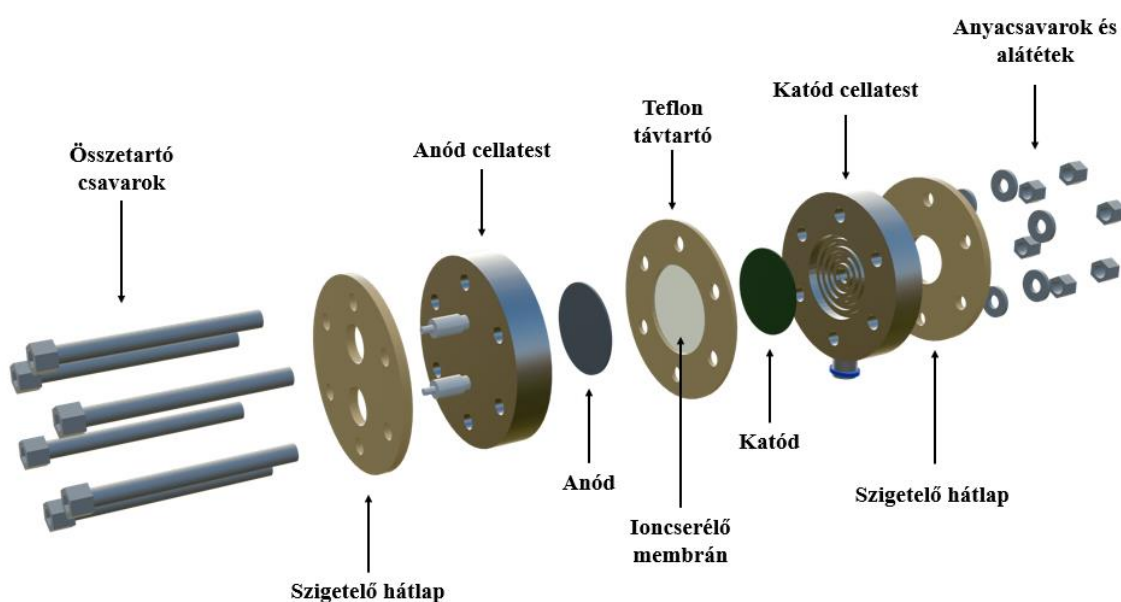


4. ábra: Egy mikrofluidikai cella sematikus rajza. A CO betáplálása a katód kontakt hátsó gázcsatlakozóján keresztül, a folyadék betáplálás pedig a folyadékcsatornán keresztül történik.

Egy mikrofluidikai cella egyik nagy előnye az elrendezés egyszerűsége: Mivel nincs membrán, nem kell időt tölteni annak aktiválásával, és mivel recirkuláció sem alkalmazott, bonyolult csőrendszerek és folyadékleválasztók helyett a folyadéknak egy be- és kimenete van. Az ebben a cellában mért eredmények könnyen reprodukálhatók, mivel az állandó pH, hőmérséklet és elektrolitkoncentráció a folyamatosan áramló elektrolitoldattal biztosított.

Ugyan kisebb eltérések megfigyelhetők, különösképp nagyobb áramsűrűsége, de a mikrofluidikai mérések eredményei és tendenciái nagyjából egyeznek a robosztusabb, membránnal rendelkező cellákban megfigyelttel [37]. A mikrofluidikai cella kifejezetten alkalmas feltérképezés-jellegű mérésekre, így új katalizátorokat és a reakciókörülmények hatását előszeretettel ebben az elrendezésben mérik. Ennek a cellatípusnak azonban igen egyértelmű limitációi is vannak, ami elsősorban a technológia felskálázhatóságában nyilvánul meg, ugyanis az ilyen rendszereket igen nehéz nagy nyomáson működtetni, valamint az átfolyó elektrolitréteg hidrosztatikai nyomása miatt fellépő átnedvesedés a méretnövelésre irányuló próbálkozásokat gazdaságtalanná teszi [38].

Erre megoldásul szolgálhatnak a rés-nélküli elektrolizáló cellák (5. ábra).



5. ábra: Egy rés-nélküli elektrolizáló cella sematikus rajza. A CO a katód kontakton kialakított gázcsatlakozón, míg az elektrolitoldat az anód kontakton keresztül kerül betáplálásra. A két cellateret egy anioncserélő membrán választja el.

Ez az elrendezés nagyban a víz elektrolízis témaköréből fejlődött ki, így bő tudással és tapasztalattal rendelkezünk a cellatípus működéséről [39]. A munkánk során rés-nélküli elektrolizáló cella minden olyan folyamatos áramlású cella, melyben a két elektródot csak egy ioncserélő membrán választ el egymástól. Az alkalmazott membrán lehet kation (PEM) vagy anion (AEM) cserélő is. A cella robosztusabb, ipari alkalmazhatóságot tükröző kialakítása végett az elektrolitoldatot ebben az elrendezésben folyamatosan recirkuláltatjuk.

A rés-nélküli elrendezés egyértelmű előnye a felskálázhatóságában rejlik: Egy ilyen cella nagyon jól tűri a nagyobb nyomásokat, valamint az elektródok közelsége és a membrán alkalmazása végett ezek a cellák nagy áramsűrűségeken is kisebb cellafeszültségen működtethetők [40]. A rés-nélküli elektrolizáló cellákban ritkábbak a gyors, feltérképezés jellegű mérések, alkalmazása sokkal jellemzőbb hosszú üzemidejű mérések során. Mivel ez a legelterjedtebb elrendezés ami közel áll az ipari alkalmazáshoz, egy katalizátor ebben a cellában mutatott viselkedése egy jó indikátora a potenciális alkalmazhatóságának (1. táblázat).

- 1. táblázat:** A két tárgyalt, valamint a klasszikus laboratóriumi kísérletek során alkalmazott elrendezés összehasonlítása. A klasszikus-cellák alapvető jelenségek tanulmányozására, a mikrofluidikai cellák feltérképező jellegű, optimum kereső mérésekre, a rés-nélküli cella pedig az iparihoz közeli működési paraméterek tanulmányozására a legalkalmasabb.

	Rés-nélküli cella	Mikrofluidikai cella	Klasszikus háromelektrodós cella
Méret	Nagy	Kicsi	Kicsi
Elérhető áramsűrűség	Nagy	Limitált (oldatellenállás)	Kicsi
Üzemeltetési költség	Nagy	Közepes	Kicsi
Mérés gyorsasága	Lassú	Gyors	Gyors
Felskálázható	Igen	Limitáltan	Nem
Eredmények	Iparba átvihetők	Ipari működésre jó indikátorok	Limitált információ az ipari működésről
Folyamatos áramlás	Igen	Igen	Nem

3.3 Katalizátor mikrokörnyezete

A CO₂RR-ban a C₂₊ termékek előállítására csupán a réz és pár összetett rendszer képes, így felmerül a kérdés, hogyha ezek a katalizátorok önmagukban nem elég szelektívek egy-két termékre, milyen paraméterekkel segíthető elő specifikus termékek képződése. Ugyan a katalizátor fémnek csupán pár tulajdonsága befolyásolható (részecskeméret, kristályszerkezet, mennyiség), a katalizátor környezetében rengeteg egyéb paraméter is meghatározó szerepet játszik.

3.3.1 Elektrolitoldat összetétele

Az egyik ilyen paraméter az elektrolizáló cella működése során alkalmazott elektrolit anyagi minősége. A nagy lokális pH (tehát a katalizátor közvetlen környezetében fellépő pH) kedvezőtlen a HER-nak, így magasabb Faraday hatásfokok érhetők el C₂₊ termékek irányába [41].

A lokális pH hatása rendkívül komplex lehet főleg CO₂RR során, hisz a reaktáns egyszerre el is reagál a redukció közben keletkező, vagy az elektrolitoldattal betáplált hidroxidionokkal. CORR során azonban ezzel az effektussal nem kell számolni, hisz a CO nem reagál el a hidroxidionokkal.

Kutatások többszörösen beigazolták az erősen bázikus közeg pozitív hatását a C₂₊ termékek képződése felé [38, 39, 42], így főleg CORR során, ahol nem ütközünk karbonát képződés okozta problémákba, a lúgos közegek alkalmazása mutatkozik az egyik legígéretesebbnek [18]. Bázikus elektrolitból természetesen rengeteg ismert, azonban ebben a reakcióban kiemelten fontos a nagy oldhatóság (akár 7M koncentráció [42]), elektrokémiai stabilitás, valamint az ipari alkalmazhatóság végett a kedvező ár is. Ezek a megfontolások miatt elsősorban egyes alkálifém-hidroxidok és karbonátok a legkutatottabbak, ezek közül is tipikusan a KOH használt.

Az erősen bázikus pH-k alkalmazása során természetesen megnöveljük a hidroxidionok koncentrációját, azonban ez nem magyarázza meg a C₂₊ termékek fokozott képződését: kísérleti és elméleti kutatások alapján az egyik legfontosabb sebességmeghatározó lépés többszénatomos termékek képződése esetén két felületi CO_{ads} dimerizációja (kivéve etilén esetén, ami keletkezhet CO dimerizáció nélkül is [43]) a Langmuir-Hinshelwood folyamat során, azonban ez a lépés nem igényel protonátmenetet [44],

vagyis a megnövekedett OH^- koncentráció önmagában nem képes megmagyarázni a jelenséget. A bázikus vegyület koncentrációja mégis tagadhatatlanul befolyásolja a kialakuló termékeloszlást, ami arra enged következtetni, hogy nem csak az OH^- , hanem annak ellenionjának koncentrációja is egy meghatározó paraméter.

A kationhatás egyik elfogadott oka, hogy a Gouy-Chapman-Stern modell szerint a kationok a külső Helmholtz (és a diffúz) rétegben (OHP) dúsulnak, ezért nagyobb koncentrációkon a kationok koncentrációja itt megnőhet, ezzel megnövelve a potenciált az OHP rétegben. A nagy potenciál feltételezhetően elősegíti a legfontosabb intermedier stabilizációját, mindeközben lecsökkenti az energiát, ami szükséges a C_{2+} termékek képződéséhez [45].

A hatás nem csupán a kation koncentrációjával, hanem anyagi minőségével is összefüggésben van. CO_2RR -ban alkálifém-hidroxidok összehasonlításánál kirajzolódik, hogy az egyes termékek képződésére fordult áramsűrűség a kation rendszámával nő (formiát, etilén, etanol), másnál megfigyelhető optimum (metán) és egyes termékeknél a kation nem tesz számottevő különbséget (hidrogén, szén-monoxid) [46].

Sűrűség funkcionál elméletre (DFT) épülő számolások alapján ennek az elsődleges oka, hogy nagyobb hidratált kationok külső Helmholtz rétegben tartózkodása energetikailag kedvezőbb, mint a kisebbeké, így nagyobb koncentrációban tudnak ott jelen lenni, jobban stabilizálva így a kulcsfontosságú intermediereket. Ebből következik, hogy általánosságban C_{2+} termékeknek a nagyobb hidratált kationok (K^+ , Cs^+) kedveznek, azonban egyszénatomos termékeknél kisebb hidratált kationok (Li^+ , Na^+) előnyösebbek tudnak lenni szelektivitás szempontjából.

3.3.2. Polimer adalékok

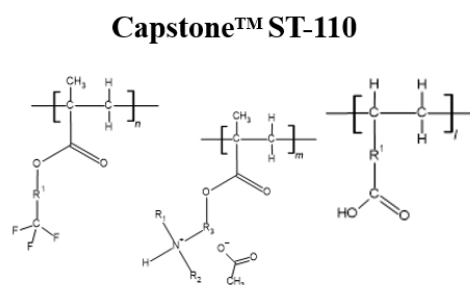
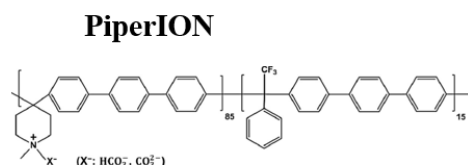
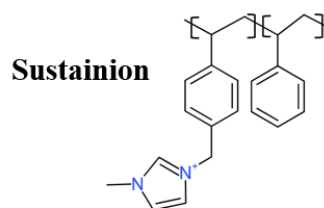
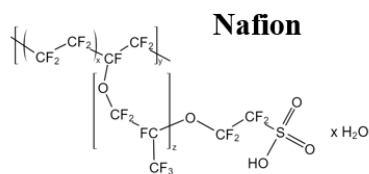
A víz óriási fölényben tartózkodik a katalizátor felületén a CO_2/CO -hoz képest, ami ezek a gázok rossz oldhatóságának a következménye. Erre részben megoldást kínálnak a GDL-ek, amik hidrofób és finom pórusos természetüknél fogva szabályozott mennyiségű vizet engednek a katalizátor környezetébe, valamint nagyban megnövelik a három-fázis határfelületet. Azonban ezek az elektródok sem tudják teljes mértékben kivédeni a víz túlsúlyát a katalizátor felületén, tekintve, hogy a felületre deponált katalizátor felületének csak egy bizonyos része érintkezik a GDL-el, ezáltal a HER továbbra is egy nagy akadály marad.

A cél tehát kialakítani egy olyan katalizátor környezetet, ami kellőképpen tudja limitálni a víz jelenlétét ahhoz, hogy a HER visszaszoruljon. Erre egy kézenfekvő megoldás egy olyan adalékanyag beépítése, amely csak annyi vizet enged a katalizátor felületére, hogy az mint reakciópartner elősegítse a hidrogénezett termékek képződését, más szóval a cél a lokális kémiai környezet finomhangolása.

Egyik módja ennek a hidrofób nanorészecskék hozzáadása. Az alkalmazott részecskék jellemzően igen stabil polimerből készülnek, ilyen például a politetrafluoretilén (PTFE). Egyszerűen a nanorészecskék katalizátorral egyidejű feljuttatása jelentősen megnövelheti az elérhető áramsűrűségeket és kellő mértékben visszaszorítja a kedvezőtlen HER-t [47].

Egyszerű hidrofób nanorészecskéken túl azonban alkalmazhatóak ionomerek is. Az ionomerek gyakorlatilag polielektrolitok, melyek elektromosan semleges (tehát nem ionos), valamint ionos szakaszokat/csoportokat egyszerre tartalmaznak. Az ionomerek régóta használtak CO₂RR során, azonban a szerepük csak manapság kezd teljesen megértetté válni.

Az ionomerek eredeti szerepe GDE-k elkészítése során volt fontos, ahol a katalizátorrétegen belül kialakították az ionvezetést amellet, hogy az ionos csoportjaikon "rögzítették" a katalizátort, ezért a szakirodalamban továbbra is megmaradt a "binder", azaz kötőanyag, mint elnevezés. Az ionomerek hatása azonban ennél sokkal összetettebb: például az anioncserélő ionomerek (pl.: Sustainion) növelik a CO₂ oldhatóságát, míg a kationcserélők (pl.: Nafion) növelhetik a lokális OH⁻ koncentrációt [48]. Más kutatócsoportok azt is bebizonyították, hogy gyűrűs, nitrogéntartalmú csoportokat tartalmazó ionomerek stabilizálják a C₂₊ termékek képződéséhez kulcsfontosságú közttermékeket, ezáltal megnövelve ezen termékek szelektivitását [49]. Ugyan több ionomer is ismert és széleskörűen alkalmazott (6. ábra), a bennük rejlő lehetőség, hogy egyes folyamatokat szelektívvé tegyenek jó okot ad ezek további kutatására.



6. ábra: Néhány gyakran használt ionomer közelítőleges szerkezete. A pontos szerkezet gyakran védjegyjogtalmat élvez (pl.: Nafion), vagy több polimer keverékeként tárgyalt (pl.: Capstone™ ST-110).

Az eddig tárgyalt adalékok beépítése tipikusan hidrofób katalizátorrétegek kialakulásához vezet, ez okozza nagy részben kedvező hatásuk, azonban a különleges kölcsönhatásaik például egyes intermedierek stabilitásának kérdésében felvetik az izgalmas lehetőséget a szelektivitás drasztikusabb befolyásolására. Ennek céljából az utóbbi időben némi figyelmet nyernek a vezető polimerek, mint adalékanyagok.

Vezető polimerek azok a polimerek, amik az alapvető szerkezetüknél fogva vezetnek az áramot Π -elektronjaik delokalizációja révén [50]. Vezetőképesség szempontjából rendelkezhetnek fémes vagy félvezető tulajdonságokkal is, ami az oxidációs állapotukkal változtatható.

A polimerek lehetnek teljesen apolárosak, ezáltal hidrofóbak (pl.: poliacetilén), de sav-bázis tulajdonságú csoportokat tartalmazó polimerek ionizációra való hajlamuk miatt viselkedhetnek valamelyest hidrofilen is (pl.: polipirrol (PPy)).

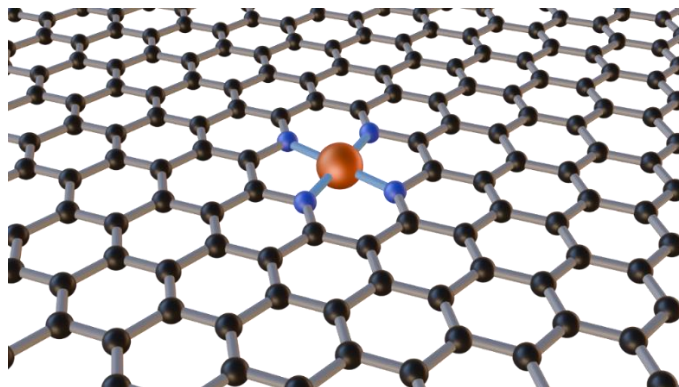
Egy vezető polimer az utóbbi időben több figyelmet kapott a CO_2RR kapcsán, ez a polimer pedig a polianilin (PANI). Ez az első olyan szerves vegyület, mely önmagában is bizonyítottan aktív szén-dioxid redukciója során, amely tulajdonságát először fotoelektrokémiai cellában bizonyították, ahol kis áramsűrűség mellett metanol és etanol képződését tette lehetővé [51].

A PANI azonban adalékanyagként is alkalmazható réz katalizátor mellett, így vékonyréteggént deponálva egy már rézzel elkészített GDE felületére pozitív hatással bír C_{2+} termékek képződésének szelektivitására, visszaszorítja a versengő HER-t, miközben hosszú ideig stabil marad [52]. A hatást a szerzők a réz-PANI határfelületeknek tudják be, ugyanis a PANI felületén megkötődik a CO_2 , így megnöveli annak lokális koncentrációját, ezen felül stabilizálja a felületi CO_{ads} intermediereket. Ez a kettő hatás együttesen lehetővé teszi, hogy a folyamat sokkal szelektívebb legyen C_{2+} termékek felé.

Ellentétben a konvencionális adalékanyagokkal, a nitrogéntartalmú vezető polimerek (pl.: PANI, PPy) nem csak ezek a termékek szelektivitását képesek megnövelni: polianilinhez palládium nanorészecskéket adva, amik alapvetően egyértelmű előnyben részesítik a HER-t, 94% FE szelektivitással formiát képződését teszi lehetővé. Ez önmagában is meglepő, azonban ugyanezen kutatás során Cu-Pd/PANI katalizátoron a rendkívül nehezen előállítható metanol (Lásd: 1. ábra) is akár 8% Faraday hatásfokkal is képződik [53]. Ezek a jelenségek arra engednek következtetni, hogy a vezető polimer szerepe sokkal komplexebb, mint egyszerűen a CO_2 adszorbeálása. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiai (FTIR) és röntgen-fotoelektron spektroszkópiai (XPS) mérések eredményei rávilágítanak, hogy fém nanorészecskék beépülése során a fém redukálja a polimerláncot és ezzel egyidejűleg koordinációs kötés alakul ki közöttük.

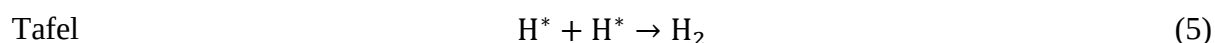
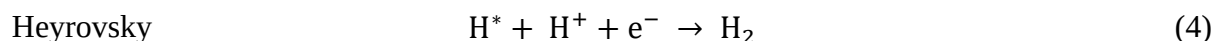
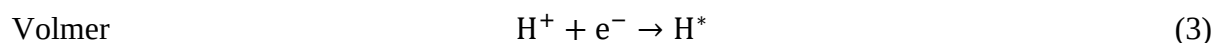
3.4 Egyatomos Katalizátorok

Az egyatomos katalizátorok (single atom catalyst, SAC) fejlesztése egy rohamosan fejlődő terület az anyagtudományban, így a $CO_2/CORR$ témakörében is. Egy SAC alapegysége a nemfém atomok (általában nitrogén) által koordinált központi fématom, amit általában egy prekursor (legtöbbször nitrogéntartalmú polimer) és egy fém együttes pirolizálásával állítanak elő, így a katalizátorok egy folyamatos, általában szén alapú térháló egyes pontjaiba beépülve vannak jelen (7. ábra).



7. **ábra:** Egy piridin tartalmú N₄-SAC. A központi fématomot (narancs) közrefogja több heteroatom (kék) egy végtelennek tekinthető szén (fekete) térháló egy részében. A bemutatott koordináció csak egy példa, más prekursorokkal készített SAC-okban akár 2 vagy 6 atom is egyszerre közrefoghat egy fématomot [54].

A SAC-ok több előnnyel is rendelkeznek a nanorészecske vagy tömbi fém katalizátorokkal szemben. Az egyik ilyen előny a HER visszaszorítása a fém anyagától függetlenül, azaz pusztán atomi természetüknél fogva. A HER alapvetően mindig az ún. Volmer-reakcióval kezdődik ((3) egyenlet), aminek során egy proton reagál a katalizátorra jutó elektronnal, így egy felületen adszorbeált hidrogénatom (H*) keletkezik, azonban innen a hidrogénfejlődés két vonalon történhet: A Heyrovsky-reakcióban ((4) egyenlet) a második hidrogénatom az oldatból származik, ahogy annak egy protonja reagál egy elektronnal, majd reagál H*-mal. Ezzel szemben a Tafel-reakcióban ((5) egyenlet) a másik hidrogénatom egyszerűen egy másik H*, tehát az a szilárd fázison adszorbeálva tartózkodik. Mivel a legtöbb SAC-ban csak a katalizátoron zajlik a reakció, és mivel az atomok egymástól térben messze vannak, a Tafel-reakció megtörténési valószínűsége nagyon kicsi, hisz a szomszédos atomok előfordulási valószínűsége is szintúgy kicsi, tehát a HER túlnyomórészt a Heyrovsky-reakción keresztül történik.



Ez azért nagy jelentőségű, mert a Tafel-reakció aktiválási energiája körülbelül fele annyi, mint a Heyrovsky-reakcióban, tehát míg a klasszikus CO₂/CORR katalizátorokban a Tafel-reakció felelős a keletkező H₂ nagy hányadáért, ugyanaz a hidrogén SAC-on nem tud fejlődni, így természeténél fogva gátolt rajta a H₂ fejlődés [55].

Természetesen a HER visszaszorítása mellett a CO₂/CORR intermedierek stabilizálása is nélkülözhetetlen a nagy szelektivitású katalitikus reakcióhoz, így az intermedierek szabadentalpiájának vizsgálata egy fontos feladat. Az erre irányuló kutatások megállapították, hogy gyakran használt CO₂RR katalizátorokból készített SAC-ok felületén a szén alapú intermedierek lényegesen alacsonyabb szabadenergiával rendelkeznek mint a H*. Ezen felül a legtöbb, alapvetően CO₂RR-ban kifejezetten rossz aktivitású fém (pl.: Pt, Rh, Fe) SAC-ként aktívvá válik, ezzel erősítve a feltevést, hogy a SAC-ok kialakításuk révén jobb katalizátorok ebben a reakcióban, mint tömbi fázisú megfelelőjük [56].

Az elmúlt években számottevő fejlődés történt a SAC-ok területén, így például nikkel/réz-SAC 97% FE szelektivitással képes CO termelésére CO₂RR során [57], de pár réz-SAC a nagyon nehezen képezhető metanolt is akár 44% FE szelektivitás mellett képesek előállítani [58]. A fejlődés ezen a területen reménykeltő, hisz a jó szelektivitás mellett a SAC-okban az ár nagy részéért felelős, értékes fémtartalom csupán pár tömegszázalék.

A SAC-ok azonban egyelőre korántsem annyira fejlettek, mint a nanorészecskéket alkalmazó megfelelőik. A fentebb említett kutatásokban 100 mA cm⁻² alatt történtek a mérések, valamint viszonylag rövid ideig, ami megmagyarázható a SAC-ok szerkezeti instabilitásával: Ugyan normál körülmények között ezek a katalizátorok stabilak, működésük közben azonban a fémcentrumok hajlamosak az aggregációra, ezzel góccokat kialakítva, mely hajlamossá teszi őket az elektródtól való leválásra és teljesen megváltoztatja a termékeloszlást, gyakran a HER irányába [59]. Ezen felül elkészítésük legtöbbször nagy hőmérsékletet igényel, amitől szerkezetük nehezen finomhangolható.

A SAC-ok karakterisztikus tulajdonsága mindezek mellett, hogy míg a Tafel-reakciót visszaszorítják, hisz nincs két szomszédos atom, a CO* dimerizációt ugyan ezen okból kifolyólag szintúgy előnytelenné teszik, ezért mind a HER, mind C₂+ termékek képződése kinetikailag gátolt. Ez okból kifolyólag a tárgyalt termékek SAC-ok területén tipikusan a formiát, CO, CH₄ és a CH₃OH.

Célkitűzés

Kutatásom során olyan gazdaságos polimer/réz nanokompozit kifejlesztését tűztük ki célul, melyek használatával szén-monoxid szelektív elektrokémiai redukciója valósítható meg nagy áramsűrűségek alkalmazása mellett is. Első lépésben ki akarunk dolgozni egy olyan szintézismódszert, amellyel egy lépésben előállítható maga a polimer/réz nanokompozit, illetve a szintézisparaméterek változtatásával hangolható a kompozit fém tartalma. Erre a célra, a korábbi eredményekre alapozva a polianilint (PANI) választottuk vezető polimerként. Részletesen szeretnénk megvizsgálni, hogy a katalizátor rétegbe milyen formában épül be a réz (oxidációs állapot, morfológia, stb.). A kialakított, változó réz tartalmú katalizátorok CO redukciós aktivitását és szelektivitását négy különböző elektrolitoldatban (LiOH, NaOH, KOH, CsOH) kívántuk vizsgálni. Az egyes minták hosszú távú stabilitását mind mikrofluidikai, mind pedig rés-nélküli elektrolizáló cellákban is vizsgálni fogjuk.

Kísérleti munka

1. Felhasznált Anyagok

Név	Gyártó	Minőség	CAS	Alkalmazás előtti eljárások
Anilin ($C_6H_5NH_2$)	Sigma Aldrich	99%	62-53-3	Desztilláció majd polimerizáció
Ammónium-peroxo-diszulfát ($(NH_4)_2S_2O_8$)	Reanal	Analitikai	7727-54-0	Vízben feloldás
Ultratiszta víz (milliQ)	Millipore Direct Q3 UV készülék	18.2 MΩ cm	-	-
Etanol (CH_3CH_2OH)	VWR Chemicals	96%	64-17-5	-
Izopropanol ($CH_3CHOHCH_3$)	Molar Chemicals	99,95%	67-63-0	-
Szén-monoxid (CO)			630-08-0	-
Gáz-diffúziós réteg (Freudenberg H23C6)	Quintech			katalizátor felvitel porlasztva fűjva
Réz-szulfát-pentahidrát ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	Sigma Aldrich	$\geq 98\%$	7758-99-8	vízben oldás
Lítium-hidroxid-monohidrát ($LiOH \cdot H_2O$)	Sigma Aldrich	$\geq 99\%$	1310-66-3	vízben oldás
Nátrium-hidroxid (NaOH)	VWR Chemicals	Analitikai	1310-73-2	vízben oldás
Kálium-hidroxid (KOH)	VWR Chemicals	Reagens	1310-58-3	vízben oldás
Cézium-hidroxid-monohidrát ($CsOH \cdot H_2O$)	Sigma Aldrich	$\geq 99,5\%$	35103-79-8	vízben oldás
Iridium-oxid (IrO_x)	Fuel-Cell Store			szuszpenzióba vitel majd porlasztva fűjás

2. Alkalmazott technikák

2.1 Oxidatív polimerizáció

A polimerizáció egyik alkalmazott módszere az oxidatív polimerizáció. A technika alapja, hogy a láncindító lépésben polimerizálni kívánt monomer reagál az oxidálószerrel (a mi esetünkben ammónium-peroxo-diszulfáttal), így kialakul egy monomer gyök-kation. Az így képződött monomergyök reagálva további monomerekkel (vagy oligomerekkel) láncnövekedést idéz elő. Az ilyen módszerrel véghezvitt polimerizáció jellemző a vezető polimerek szintézisére. A módszer legnagyobb hátránya a molekulatömeg és végcsoportok nehéz kontrollálhatósága. Kutatásunk során ezek hatását nem vizsgáltuk, de elképzelhető, hogy ezek a paraméterek is befolyásolják a polimer hatékonyságát, így a későbbiekben más módszerek kidolgozását is célul tűztük ki.

A kutatásom során használt PANI-t ezzel a módszerrel állítottam elő. Egy Erlenmeyer-lombikba 5,1 mL desztillált anilint és 70 mL 1 M koncentrációjú HCl oldatot adtam, lefedtem, majd jégfürdőbe állítottam és keverőtálcán kevertettem. 15 perc után ehhez cseppenként hozzáadtam 24 mL 1 M koncentrációjú sósavban oldott 15 g ammónium-peroxo-diszulfátot, majd ismét lefedtem, és 24 óráig kevertetni hagytam. Az elkészült PANI-t Whatman 201 7-14 μm pórusméretű szűrőpapírra felvittem, majd 5-6-szor ultratiszta vízzel átmostam, ameddig a szűrlet színtelen nem lett. A kapott iszapot kb. 2 óráig 60 °C-on levegőn szárítottam, majd a már száraz terméket dörzsmozsárban porítottam.

2.2 GDE-k készítése

A kutatásom során GDL-re a katalizátort porlasztva fűjásos technikával vittem fel. Ehhez 100 mg polimerhez a megfelelő mennyiségű CuSO_4 oldatot adtam, majd ultratiszta vízzel kiegészítettem 3 mL-re (eltekintve az elegyedés során lehetségesen bekövetkező térfogatváltozástól), majd hozzáadtam 3mL izopropanolt (IPA).

Az így kapott szuszpenziót ultrahangos kádba tettem 37 kHz frekvencia mellett 20 percre, ügyelve arra, hogy a hőmérséklet ne haladja meg a 35 °C-t. A szuszpenziót tartalmazó üveg fiolát csatlakoztattam a porlasztva fűjő eszközhöz (továbbiakban: fűjő). Az eszköz az áthaladó sűrített levegő okozta nyomásesés kihasználásával vékony kapillárison keresztül a szuszpenziót bejuttatja a levegőáramba, ami így azzal együtt porlasztva távozik.

Az így előállított aeroszolt a 100 °C-on tartott Freudenberg H23C6 GDL-re juttattam, ügyelve annak homogén eloszlására. A végső felületi borítottságnak 0,5 mg cm⁻²-t találtuk optimálisnak, így ezzel a borítottsággal dolgoztunk az egész dolgozat alatt.

2.3 Induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS)

Az induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS) működésének alapja, hogy a berendezés az ICP forrást használja ionforrásként, a detektálás pedig tömegspektrometriás (MS) módszerrel történik. Ennek előnye, hogy a bevitt minta ionizációfoka a plazma 6000-8000 K hőmérsékletén akár a 90%-ot is meghaladja, így ezt a rendkívül hatékony ionforrást kombinálva az MS nagy szelektivitású és érzékenységgű detektorával egy kiváló teljesítőképességű technikát kapunk. A technika érzékenységénél fogva a kutatás során a módszert a pontos fémkoncentráció meghatározására használtuk.

Az ICP-MS minta előkészítéséhez az ismert tömegű PANI/Cu kompozitot hordozó GDE-t 5 cm³ tömény H₂SO₄ és 5 cm³ 30 w% H₂O₂ oldat elegyébe helyeztem 48 órára. Az idő letelte után a GDE-t milliQ vízzel leöblítettem ugyan abba a főzőpohárba, majd a főzőpohár tartalmát egy 100 cm³-es mérőlombikba kvantitatíven átmostam, majd azt jelre töltöttem és ezen mérőlombik tartalma került analízálásra az ICP-MS mérés során. A mérés során ³⁹Y volt a belső standard és detektálás során a ⁶⁵Cu jele került analízálásra 15 cm³ min⁻¹ hélium vivőgázáram mellett. A méréshez Agilent 7900 ICP-MS készüléket alkalmaztunk.

2.4 Pásztázó Elektronmikroszkópia – Energiadisziperzív Röntgenspektroszkópia (SEM-EDX)

A pásztázó elektronmikroszkóp működése során fókuszált elektronnyalábot bocsátunk a minta felszínére egy meghatározott protokoll alapján. A jel detektálás során a minta gerjesztett atomjai által kibocsátott szekunder elektronok jeléből nanométeres felbontású képet kapunk a felszínről. Együttesen alkalmazva ezt a technikát egy energiadisziperzív röntgenspektrométer (EDX) detektorjával, az atomok belső héjon tartózkodó elektronok kilökődésével, majd ennek az energiaszintnek külső héjakról való betöltődésével járó karakterisztikus röntgensugárzás szintűgy detektálhatóvá válik, így egyszerre kapunk képet a felszínről és kapunk arról egy elem térképet, megállapítva az egyes elemek térbeli eloszlását. A munkánk során a technikával a PANI/Cu nanokompozitok réz eloszlását vizsgáltuk.

2.5 Transzmissziós Elektronmikroszkópia (TEM)

A transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) az elektronforrást és annak fókuszálását tekintve hasonló elven alapszik, mint a SEM, ám itt a minta tipikusan vékonyabb, mint 100 nanométer és nem csak felületi, hanem mélységi információt is kapunk arról. A technika a mintán áthaladó (transzmittált) elektronok detektálásán alapul, amik jellemzően kisebb hullámhosszúak, mint a SEM során detektált elektronok, így a TEM nagyobb felbontási képességgel rendelkezik a SEM-nél. A technikát kutatásunk során a PANI mátrixba beágyazódott réz nanorészecskék tanulmányozására használtuk. A munka során FEI TECNAI G2 20 X-Twin TEM-ot használtunk.

2.6 Kronopotenciometria (CP)

Az elektrokémiai mérések során kronopotenciometriát alkalmaztunk. A technika lényege, hogy a méréseket állandó áramerősség mellett végezzük, és követjük a cellafeszültség (illetve 3 elektródos esetben a munkaelektrod potenciáljának) változását az idő függvényében.

A módszer egyszerre lehetővé teszi a pontos Faraday hatásfok egyszerű kiszámolását ((6) egyenlet), valamint a cellafeszültség pontos értéke és annak időbeli változása információt szolgáltat az az elektród degradációjáról/a szelektivitás hirtelen megváltozásáról is.

$$FE_X\% = \left(\frac{\frac{\tilde{V}_X}{V_m \cdot z_X \cdot F}}{I} \right) \cdot 100\% \quad (6)$$

(FE_X : Faraday hatásfok (%), $\tilde{V}_X$: x termék gázárama (kalibrációból és bejövő gázáramból számolt)($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$), V_m : moláris térfogat ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), z_X : 1 termék molekula képződéséhez szükséges elektronok száma, F : Faraday-állandó (C mol^{-1}), I : áramerősség (A).

A kronopotenciometriás méréseket folyamatos áramlásos cellákban végeztük. Mindkét használt cellatípus (4. és 5. ábra) esetén a gáz a katód GDE makropórusos részére érkezik, ennek az elosztatását rés-nélküli cellában segíti egy gázcsatorna is. Mikrofluidikai cellában a két elektród között áramlik, míg rés-nélküli cellában az anódra érkezik az elektrolitoldat. A cella összeszerelését követően egy alkalmas tesztkeretbe (ez tartalmaz minden kiszolgáló egységet, pl. pumpa, tömegáram szabályzó, elektrolitoldat tartály, stb., mely a mérés elvégzéséhez szükséges) fogatjuk a cellákat.

A folyadék és gáz áramlásának megkezdődése után a potenciosztát csatlakozóit rögzítjük a cellatesthez, majd elindítjuk a kronopotenciometriás mérést. Az elektrolitoldat, illetve a betáplált gáz áramlási sebessége az adott méréstől, illetve az alkalmazott cellatípustól is nagyban függ, így az olvasó a pontos értékeket mindig az adott mérési eredményeket összefoglaló ábrák ábraalírásaiban találja.

2.7 Gázkromatográfia (GC) és mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR)

A használt katalizátor segítségével termékek gáz és folyadék fázisban is képződtek, így mennyiségük és minőségük pontos meghatározására két technikát is alkalmaznunk kellett.

Egy gázkromatográf (GC) működése során a mintát (esetünkben gáz) inert vivőgáz segítségével egy kolonnára visszük fel. A minta komponensei különböző erősséggel kölcsönhatva a kolonna töltetével különböző retenciós idők alatt jutnak azon teljesen át, így a gázkomponensek a megfelelő felfűtési protokoll és kolonna alkalmazása mellett egyesével jutnak a detektorra, így az összetett minta alkotói egyesével meghatározhatók. Az anyagi minőségről a retenciós idő, a mennyiségről pedig a válaszjel területe szolgáltat információt ismert gázeleggyel való kalibráció után.

A mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR) alkalmazása során nem-nulla magspinű atommagok (így például ^1H és ^{13}C) kémiai környezetének eltéréséből egy összetett minta komponensei meghatározhatók. A technika alapja, hogy az erős mágneses térbe helyezett atommagot (az adott NMR készülékre és vizsgált atommagra jellemző) megfelelő rádiófrekvenciás hullámmal besugározva spinállapotok közötti átmenet hozható létre. Az alkalmazott frekvenciát, ami ezt az átmenetet lehetővé teszi, Larmor-frekvenciának nevezzük. A vizsgált atommagok körüli elektronok azonban maguk is létrehoznak egy, a külső mágneses tér irányával ellentétes irányú mágneses teret, így a mag Larmor-frekvenciája kis mértékben megváltozik. Ekkor a detektált jel az adott mag kémiai környezetétől függően bizonyos mértékben eltolódik, ebből számolhatjuk a kémiai eltolódást (δ). Az így kapott jelek helye, alakja (felhasadása) és területe információt szolgáltat a vegyület minőségéről és mennyiségéről is, így a komponensek meghatározhatók. A munka során Bruker AV-III-500-HD NMR készüléket használtunk.

2.8 Mérési körülmények

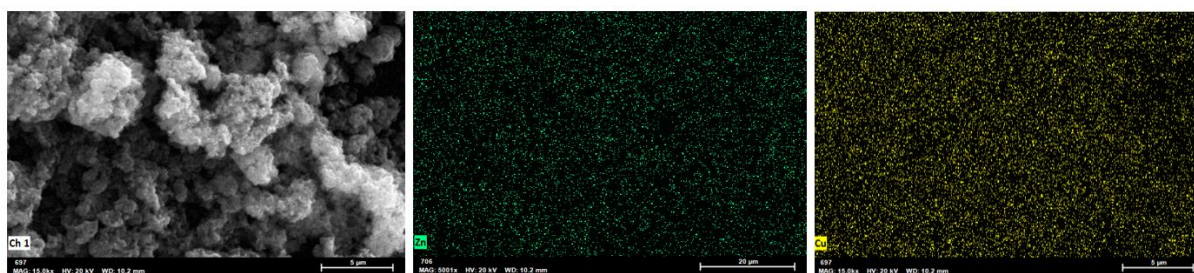
Az elektrokémiai méréseket Biologic VMP-300 potenciosztát segítségével végeztük. A gáz áramlását Bronkhorst MASS-STREAM berendezés segítségével, míg az elektrolitoldat áramlását NE-SYR-016 fecskendőpumpával kontrolláltuk. A mikrofluidikai cella elektrokémiaailag aktív felülete 1 cm^2 , míg a rés-nélküli elektrolizáló celláé 8 cm^2 . Anódként mikrofluidikai cellában 15% Nafion adalékot tartalmazó irídium-oxid GDE-t, míg rés-nélküli elektrolizáló cella esetén nikkelhab elektródot használtunk. A termék analízálást Shimadzu Nexis GC-2030 gázkromatográf-fal és Bruker AV-III-500-HD NMR berendezéssel végeztük. A szerkezet meghatározására Thermo Scientific Apreo 2 SEM és TECNAI G2 20 X-Twin TEM berendezést alkalmaztunk.

Eredmények

1. Katalizátorok szintézise és a katalizátor réteg kialakítása

A kutatásunk során a legnagyobb körütekintést a katalizátor reprodukálható elkészítése igényelte, ami nem csupán a mintaelőkészítési protokoll pontos betartásában, hanem annak egyedi megtervezésének szükségességében is megnyilvánult.

A katalizátorréteg elkészítéséhez eleinte a kutatócsoportban rutinszerűen használt fémből készült fűjő eszközzel dolgoztam; a polimer szuszpenziót porlasztva fűjásos technikával juttattam a hordozó felületre. Az így kapott, általunk *fémet nem tartalmazónak* vélt PANI katalizátorréteg azonban nagyon meglepő eredményekkel szolgált, hisz 100 mA cm^{-2} áramsűrűség mellett is képes volt metán és etilén előállítására, amely két olyan termék, amit ezelőtt nem figyeltünk meg ezen a polimeren (a korábbi tapasztalatok alapján a HER a domináns folyamat), főleg nem ilyen nagy áramsűrűségek alkalmazása mellett. A használt fűjőeszköz szétszerelése során degradációt figyeltünk meg azokon a területeken, amivel a szuszpenzió érintkezett, így felmerült, hogy a PANI valamilyen módon reakcióba lép az eszköz anyagával, amit SEM-EDX mérések beigazoltak: A fém hozzáadása nélkül elkészített PANI rétegek az EDX elemtérkép alapján nem csupán rezet, de cinket is tartalmaztak, méghozzá igen homogén eloszlásban (8. ábra), így ezek után 3D nyomtatott, fémtől teljesen mentes, poli(éter-éter-keton) (PEEK) polimerből készült fűjő eszközökkel dolgoztunk. Az így készített minták vizsgálatakor nem találtunk fém szennyeződést.



8. ábra: SEM-EDX felvétel egy fémből készült fűjővel készített PANI rétegről. Bal: felület morfológiája (SEM), közép: cink elemtérképe (EDX), Jobb: réz elemtérképe (EDX).

A fűjő eszköz anyaga és a polimer között tehát mindenképpen történt valamilyen kölcsönhatás, azonban a kölcsönhatás eredete ekkor még kérdéses volt, hisz nem tudtuk, hogy a folyamatért esetleges polimerizációból származó savmaradványok, vagy esetleg redoxi-folyamatok-e a felelősek.

A hatás mindenesetre felvetette a kérdést, hogy vajon a polimer mátrixba beépülő réz mennyisége kontrollálható-e a réz valamilyen fém-sójának hozzáadásával. Amennyiben ez lehetséges, a réz mennyiségének hatása egy széles tartományban tanulmányozható lenne ismert réztartalom és homogén eloszlás mellett.

Azért, hogy erről megbizonyodhassunk, a PANI-t réz-szulfát (CuSO_4) oldatával kevertettük, majd a már fémmentes fújó eszközzel felvittük a GDL felszínére. Az így készült nanokompozit továbbra is aktív maradt, valamint az ilyen módon elkészített rétegek aktivitása sokkal kisebb szórás mellett reprodukálhatóvá vált, így a továbbiakban is ezt a módszert alkalmazzuk.

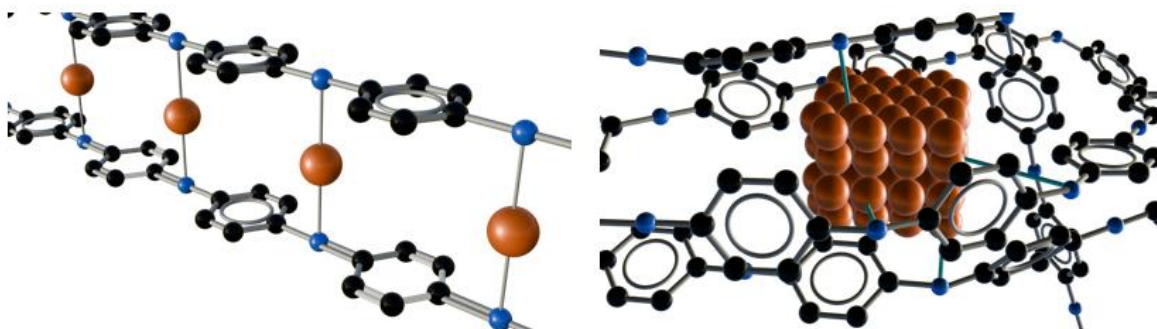
Ahhoz, hogy a nanokompozitok pontos réztartalmáról meggyőződhessünk, ICP-MS technikát alkalmazzunk. A nominális (bemért) réztartalom viszonylag jól egyezik az ICP-MS által meghatározott valós réztartalommal (2. táblázat), tehát kijelenthető, hogy a bemért réz nagy része beépül a polimer mátrixba. Nagyobb eltérés tapasztalható azonban nagy réztartalmak mellett, ami arra utalhat, hogy a beépülés egyre gátoltabbá válik a polimeren lévő egyre kevesebb szabad koordinációs hely miatt. Nagyobb eltérés figyelhető meg 0,114 $w_{\text{Cu}}\%$ réztartalom mellett. Az eltérés magyarázható a használt mérleg pontatlanságával (nagyon kis felfújó tömegek) vagy a GDL oldhatatlan maradványainak ismeretlen hatásaival is (felületén adszorbeálhat valamennyi rézet, de akár minimális fém szennyezést is juttathat az oldatba), valamint fontos megjegyezni, hogy ezek az eredmények egy mérésből származnak, így ezek reprodukciója folyamatban van. A viszonylag jó nominális és ICP-MS technikával meghatározott réztartalom egyezés miatt az egyszerűség érdekében a továbbiakban a nominális réztartalom kerül feltüntetésre.

2. táblázat: Néhány PANI/Cu nanokompozit bemért és ICP-MS technikával meghatározott réztartalma.

Nominális réztartalom ($w_{\text{Cu}}\%$)	ICP-MS technikával meghatározott réztartalom ($w_{\text{Cu}}\%$)
12,1	9,11
2,36	2,05
1,36	1,09
0,114	0,158

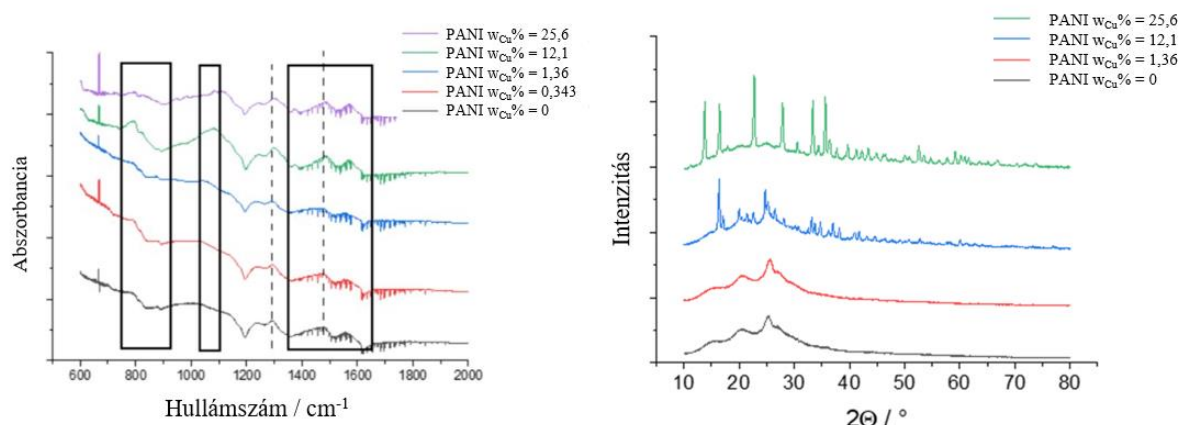
2. PANI/Cu nanokompozit minták összetétele és szerkezete

A réz eloszlása a katalizátor rétegben az egyik kulcskérdése a jelen dolgozatnak, hiszen a polimerben található nitrogéntartalmú funkciós csoportok koordinációs képessége felveti a lehetőségét annak, hogy a réz atomos eloszlásban van jelen a polimer mátrixban [54], azonban ugyanezek a pozitív kölcsönhatások egy nanorészecske kialakulását is segíthetik, ha a kezdetben koordináló rézatomok gócpontként szolgálnak annak kialakulására (9. ábra).



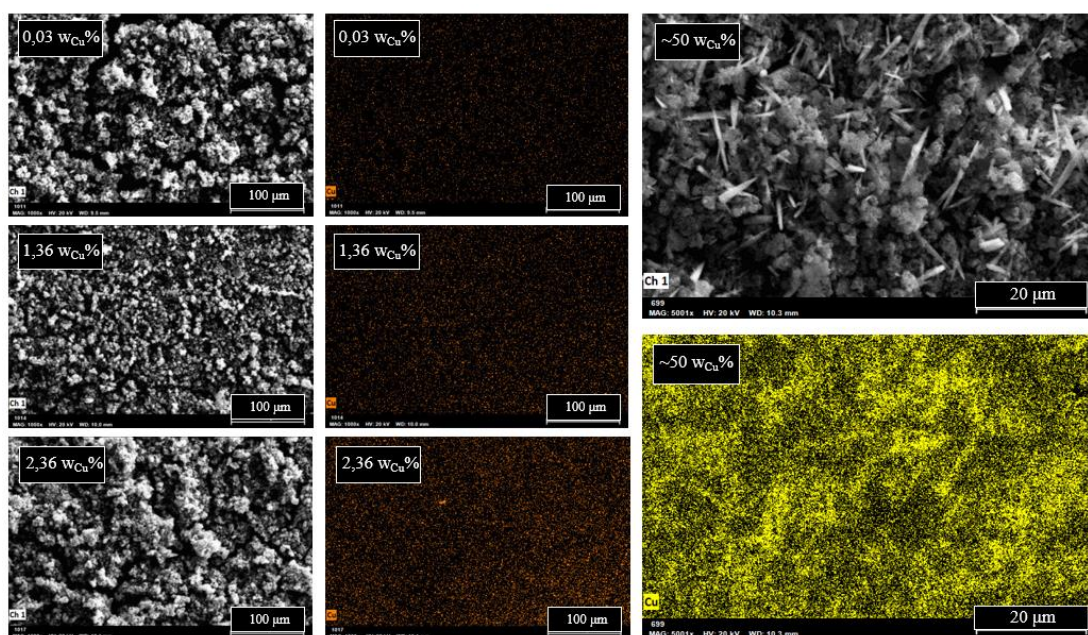
9. ábra: Bal: A polianilinnel kialakuló lehetséges atomos koordináció szerkezeti sémája. Jobb: Egy lehetséges réz nanorészecske kialakulása (a képek csak szemléltetésként szolgálnak).

Ezen okok miatt kiemelten fontos meghatározni, hogy különböző bemért réztartalom mellett a fém pontosan hogyan oszlik el a polimer mátrixban – ez azonban nem egyszerű feladat, különösen kis réztartalom (kb. 2-3 w_{Cu}%) mellett: A kis réztartalom és a PANI egyenetlen felszíne miatt a nanokompozit vizsgálata legtöbb esetben nem szolgáltat egyértelmű eredményeket az eloszlást illetően, például FTIR mérések során a N-Cu koordinációs kötésre karakterisztikus csúcs kis réztartalom mellett elkülöníthetetlen a PANI okozta háttértől, vagy röntgen-diffraktometriás (XRD) mérések eredményei kis réztartalomnál gyakorlatilag nem mutatnak változást a tiszta polimerhez képest (10. ábra). Az itt bemutatott mérési eredmények alapot szolgáltatnak a későbbiekben felvázolt hipotézisnek, azonban ezt nem támasztják alá teljes mértékben. Annak érdekében, hogy a lehető legpontosabban meg tudjuk mondani, hogy a katalizátorrétegben hogyan van jelen a réz (kémiai környezet, morfológia) egy nemzetközi együttműködésbe kezdtünk Prof. Plamen Atanassov kutatócsoportjával (UC Irvine, Egyesült Államok), ahol az ilyen, nagyon kevés fémeket tartalmazó katalizátorrétegek teljeskörű szerkezetvizsgálatára alkalmas műszerpark rendelkezésre áll. Ezek a mérések folyamatban vannak, a dolgozat benyújtásáig nem fejeződtek be.



10. ábra: Előzetes kísérletek FTIR (bal) és XRD (jobb) módszerekkel. Mindkettő technikánál megfigyelhető, hogy 1,36 w% réztartalom alatt a spektrumok/diffraktogramok átfednek a tiszta polimerrel. Az ábrázolt spektrumok/diffraktogramok egymástól eltolva ábrázoltak az átláthatóság érdekében.

Az előző technikáknál nagyobb felbontóképességgel rendelkező SEM-EDX és TEM vizsgálatok kis réztartalom mellett is képesek információt nyújtani a réz eloszlásáról, így a továbbiakban ezekkel a módszerekkel a katalizátorok morfológiáját és mikroszerkezetét vizsgáltam. A SEM-EDX mérések segítségével a katalizátor felületének morfológiáját együttesen tudtuk követni a réz eloszlásával, így a kialakuló szerkezetváltozás okai feltárhatóvá váltak. Kis réztartalomnál a morfológiában nem figyelhető meg változás a rézmentes PANI-hez képest, emellett a réz eloszlása az EDX mérés alapján igen homogén marad. A PANI impregnálására használt réz-szulfát oldat koncentrációjának növelésével azonban megjelennek lemezes vagy tűszerű nanorészecskék a felületen, amiknek a fő alkotója az EDX elemterképek alapján a réz. A tiszta réz kristályszerkezete köbös, a réz-szulfáté pedig triklin szerkezetű, azonban a kirajzolódó lemezes szerkezet monoklin kristályszerkezetre utal, ami elsősorban Cu(I)- és Cu(II)-oxidnál megfigyelhető [60]. Ez alapján azt feltételezzük, hogy a réz egy része valószínűleg valamilyen oxid formájában épül be/van jelen a polimer rétegben. Összegezve: míg kis koncentrációknál a réz igen homogénen oszlik el, nagy koncentrációk esetén a réz többsége nanorészecskékben halmozódik fel (11. ábra). Ebből arra következtettünk, hogy a réz beépülésének mindkét alapesete (9. ábra) megtörténhet és a beépülés módját a réz koncentrációja határozza meg.



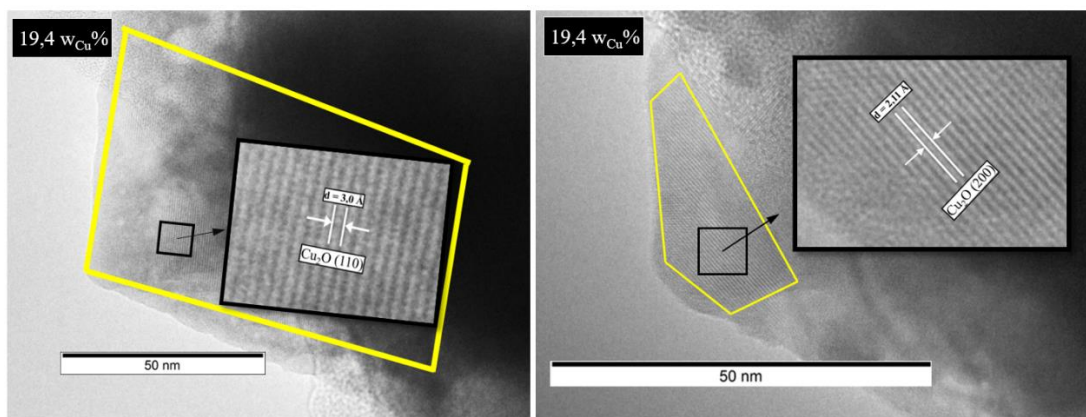
11. ábra: SEM-EDX felvételek különböző réztartalmú PANI/Cu nanokompozitok felületéről (akromatikus felvételek) és ábrázoló elem térképek (színes felvételek). Bal felső (2): Felvétel a legalacsonyabb használt koncentrációjú (0,0344% w_{Cu}) nanokompozitról. Bal középső (2): Felvétel egy 1,36% w_{Cu} réztartalmú katalizátorról. Bal alsó (2): Felvétel egy 2,36% w_{Cu} réztartalmú katalizátorról. Jobb (2): Felvétel egy szemléltetés céljából készített, 50% w_{Cu} réztartalmú katalizátorról.

Kis réztartalom mellett a réz beépült formáját nehéz pontosan meghatározni: Ugyan az elem térképen nem rajzolódnak ki nagyobb szemcsék, ez nem garantálja azt, hogy ezzel a technikával nem jól elkülöníthető (legfeljebb néhány nanométeres) nanorészecskék nincsenek jelen a nanokompozitban. Ezek a kis részecskék a felület egyenetlensége valamint a polimer instabilitása (elektronnyaláb miatti égése) végett a részletgazdag háttértől rendkívül nehezen elkülöníthetők. Ennek feloldására alkalmaztunk TEM technikát, aminek segítségével valamennyi mélységi információt is képesek vagyunk nyerni egy mintából, így annak egyenetlen felülete és mátrixának zavaró hatása kevésbé akadály.

A TEM mérések során 1,36 w_{Cu} % réztartalom alatt többszörös vizsgálat során sem találtunk réz nanorészecskéket a polimer mátrixban. Ez alátámasztotta eddigi méréseink eredményét, miszerint egy bizonyos koncentráció alatt a képződő nanorészecskék vagy rendkívül kicsik (pár nanométeresek) és ritkán fordulnak elő, vagy a réz valójában nem mint nanorészecske, hanem pár atomból álló (akár egyatomos) formában van jelen [58].

1,36 w_{Cu} %-nál ugyan igen kevés, de megfigyelhetők voltak átlagosan körülbelül 10 nm élhosszúságú kristályok, míg majdnem kétszer ekkora réztartalom mellett az átlagos mérete alig, a kristályok mennyisége viszont számottevően nőtt.

Nagy réztartalom mellett viszont már nem csupán a kristályok mennyisége, hanem mérete is sokszorosára növekedett. A kirajzolódó nanorészecskék kristályszerkezetének rácssík távolságait vizsgálva elsősorban a Cu_2O és elemi réz különböző Miller-indexű kristálylapjait fedeztük fel [61] (12. ábra).



12. ábra: TEM felvételek különböző 19,4 $w_{\text{Cu}}\%$ réztartalmú nanokompozitokról. Bal: Cu_2O (110) nanorészecske. Jobb: Cu_2O (200) nanorészecske.

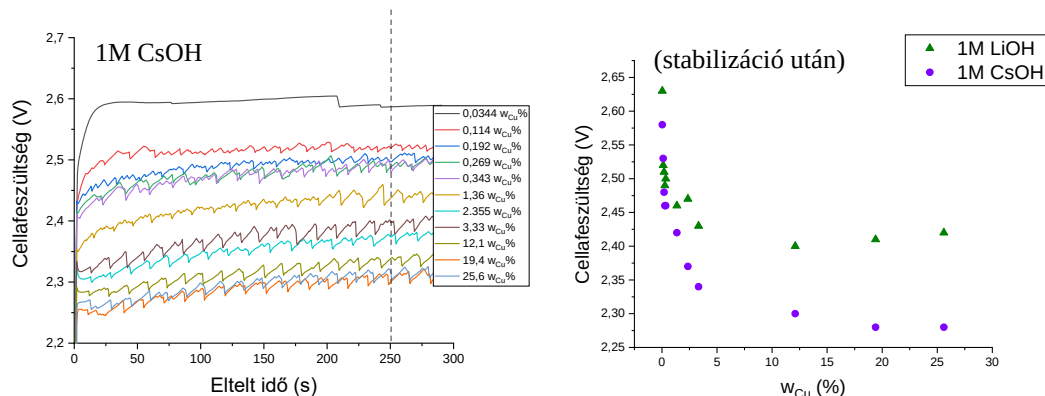
3. PANI/Cu elektrokatalizátorok CORR aktivitása és szelektivitása

3.1 Réztartalom hatása

Mint azt az előző alfejezetekben részletesebben is bemutattuk, a nanokompozit réz tartalma jelentősen befolyásolja a kialakuló kompozit morfológiáját. Ennek kapcsán felmerül a kérdés, hogy vajon ez milyen módon mutatkozik meg a katalizátor CORR szelektivitásában és aktivitásában.

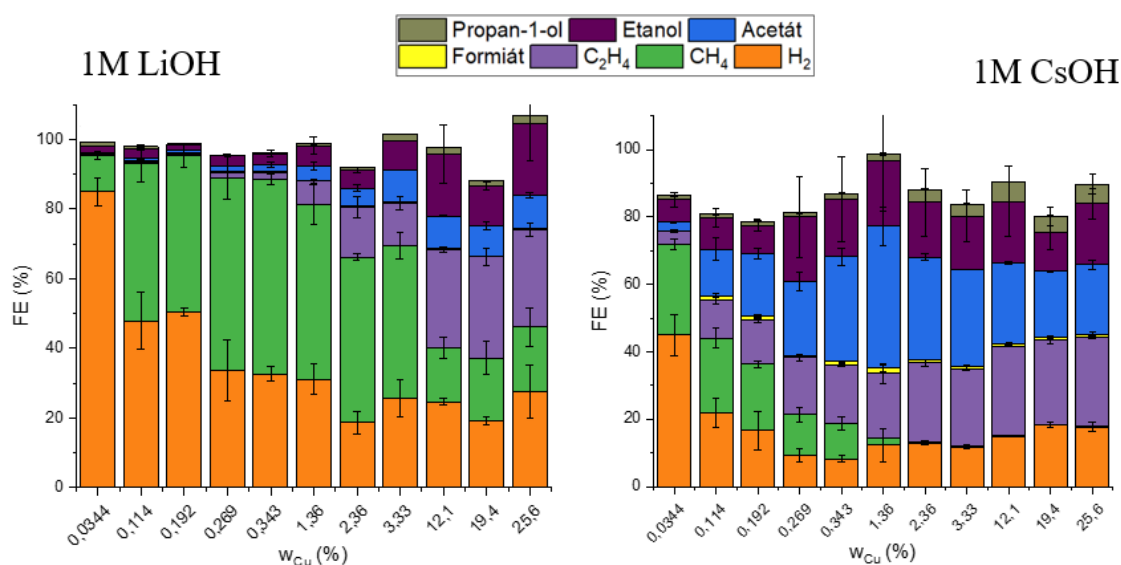
A hatás megismerésének érdekében egy széles réztartalom tartományon belül (nominális réztartalom 0,0344-25,6 $w_{\text{Cu}}\%$) koncentrációsorozatot készítettünk. Az egyes PANI/Cu minták aktivitását és szelektivitását első lépésben kronopotenciometriás mérésekkel tanulmányoztam, 100 mA cm^{-2} állandó áramsűrűséget alkalmazva. A méréseket mind 1 M LiOH, mind pedig 1 M CsOH elektrolitoldatban is elvégeztem. A keletkezett CORR termékeket gázkromatográfiával és NMR spektroszkópiával azonosítottam és kvantifikáltam.

A kialakuló cellafeszültségek a réztartalom növekedésével a kijelölt tartományon belül akár 0,3 V-ot is csökkennek (13. ábra). A csökkenés könnyen magyarázható a PANI réznél kisebb elektromos vezetésével, így a réz adagolásával járó növekvő vezetés fokozatosan csökkenti a cellafeszültséget, azonban ez a hatás kb 12,1% w_{Cu} tartalom felett már elhanyagolható.



13. ábra: A kialakuló cellafeszültségek az eltelt idő függvényében PANI/Cu elektrokatalizátorokon. Bal: Kronopotenciometrás mérés 1M CsOH alkalmazása mellett, a szaggatott vonallal jelölve a stabil cellafeszültséget, mely értékeket a jobb oldali ábrához használtunk fel. Jobb: A cellafeszültség változása réztartalommal 1M LiOH és 1M CsOH elektrolitoldat mellett, stabilizáció után. Az alkalmazott áramsűrűség 100 mA cm⁻², Elektrolitoldat áramlási sebessége 0,5 cm³ min⁻¹ gázáramlási sebesség 23 cm³ min⁻¹, mikrofluidikai cellában mérve.

A kis mennyiségű rézet tartalmazó katalizátorokon mért termékeloszlás teljesen más, mint ahogy az egy réz nanorészecskékből álló katalizátortól várható, aminek az egyik egyértelmű jele a nagy mennyiségű metán képződés (pl. több, mint 45% FE 1,36 wt% rézet tartalmazó PANI/Cu mintánál) (14. ábra). A metán mellett a másik fő termék a hidrogén, melynek mennyisége a réztartalom növekedésével előbb csökken, majd 20-30% FE között stabilizálódik LiOH elektrolitoldat esetén.



14. ábra: PANI/Cu nanokompozitok aktivitása 1M LiOH (bal) és 1M CsOH (jobb) elektrolitoldat alkalmazása mellett, mikrofluidikai cellában, 23cm³ min⁻¹ gázáramlási és 0,5cm³ min⁻¹ elektrolitoldat áramlási sebesség mellett, 100 mA/cm² áramsűrűségen. A koncentráció balról (0,0344 w_{Cu}%) jobbra (25,6 w_{Cu}%) növekszik.

A metán képződéséből látszódik, hogy a katalizátor aktív a reakció során, azonban az előzetesen vártaktól nagyban eltérő termékeloszlás, főleg a C_{2+} termékeket illetően több lehetséges magyarázatot is felvet: Egyrésztől kisméretű nanorészecskék nagy fajlagos felülete, valamint a lehetséges N-Cu koordinációk nagyobb szerepe felületi energiaváltozásokat okozva megváltoztathatja egyes reakcióutak kedvezményezettségét [55]. Az ilyen típusú, tömbi katalizátoroktól teljesen eltérő termékeloszlás jellemző a SAC-okra [58]; ez közvetetten arra enged következtetni, hogy kis réztartalmak mellett az általunk készített PANI/Cu mintákban a réznek legalább egy része egyatomos formában lehet jelen.

Másrésztől felmerül, hogy az esetlegesen kialakuló néhány atomos klaszterekben és pár nanométeres részecskékben kedvezőtlenülé válik minden dimerizációs reakciót a kevesebb egymáshoz szomszédos rézatom jelenléte miatt [55]. A tényleges okban valószínűleg ezek a faktorok mind együttesen szerepet játszanak, ám ezek kísérleti bizonyítása túlmutat a jelen dolgozat keretein.

Nagyobb réztartalom esetén a katalizátor mutatta termékeloszlás igen hasonlít a nanorészecskékből álló rézkatalizátor aktivitására, leszámítva a metán képződését, amit a továbbra is jelen lévő kisebb részecskéknek tudhatunk be.

A legnagyobb CORR aktivitás egy kitüntetett régió belül mutatkozik meg, méghozzá abban a tartományban, ahol az első, TEM technikával jól látható (kb. 5nm-nél nagyobb élhosszú) részecskék megjelennek, nagyjából 0,343 és 2,36 $w_{Cu}\%$ között. A kitüntetett régióban 1 M CsOH elektrolitoldat alkalmazása mellett a HER-re fordítódó töltés egyes esetekben akár 10% FE alá csökkenhet, ami a jelenlegi legfrissebb szakirodalommal összevetve is egy egyedülálló eredmény.

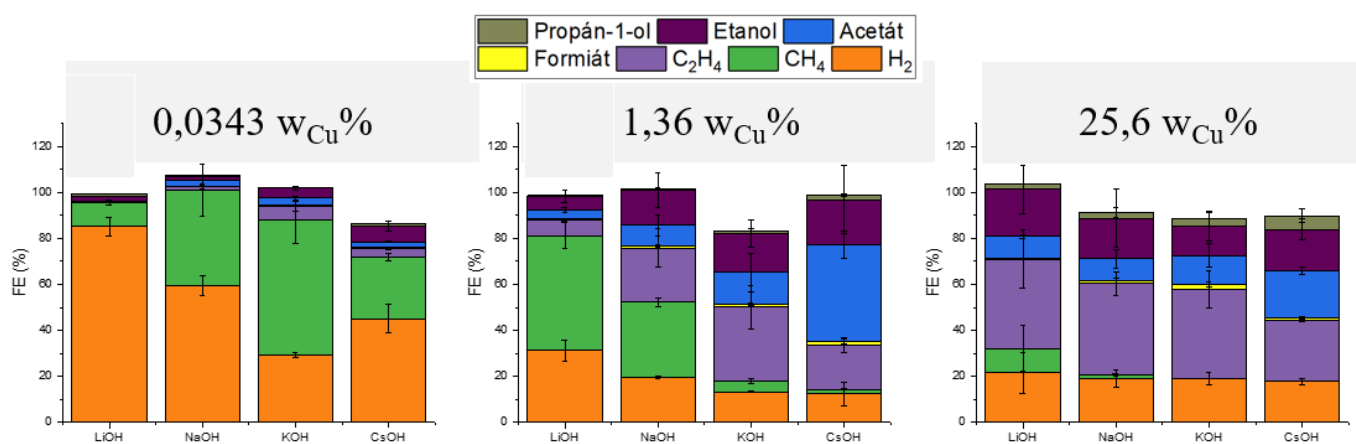
A réztartalom tehát egyértelmű hatással van a szelektivitásra. Kis réztartalmon a metán képződése, míg nagy réztartalmon a C_{2+} termékek képződése kedvezményezett, a legnagyobb CORR aktivitás pedig a 0,343-2,36 $w_{Cu}\%$ tartományban figyelhető meg.

3.2 Kationhatás

Az elektrolit oldatban jelenlévő kationok hatása a termékeloszlásra mára már CO_2RR során egy igen jól ismert jelenség, így tudjuk, hogy réz katalizátorok esetén milyen elektrolit hogyan hat a reakció szelektivitására [46].

CORR esetén az effektus ritkán tárgyalt, így ilyen tanulmányok egyelőre csak réz nanorészecskékre irányultak [62], amiknél a kation anyagi minőségének hatása a CORR szelektivitásban kevésbé mutatkozott meg.

Méréseink során korán feltűnt az elektrolit kémiai minőségének meghatározó jelentősége, ahogy azonos réztartalom mellett más elektrolitoldatban teljesen más termékeloszlást tapasztalunk, sőt, egyes termékek képződése akár teljesen meg is szűnt. A jelenség további megismerésének céljából 4 alkálifém-hidroxid (LiOH, NaOH, KOH, CsOH) hatásának vizsgálatát tűztük ki célul. A hatást a legkisebb (0,0344 w_{Cu}%), a kitüntetett régióra jellemző (1,36 w_{Cu}%) és a legmagasabb (25,6 w_{Cu}%) réztartalomnál is megvizsgáltuk (15. ábra).



15. ábra: Az alkalmazott kation hatása a szelektivitásra 0,0344 w_{Cu}% (bal), 1,36 w_{Cu}% (közép) és 25,6 w_{Cu}% (jobb) réztartalmak mellett 100 mA cm⁻² áramsűrűség és 23 cm³ min⁻¹ gáz és 0,5 cm³ min⁻¹ elektrolitoldat áramlási sebesség mellett egy mikrofluidikai elektrolizáló cellában.

Nagy réztartalom esetén a legkisebb az elektrolit változtatásának hatása, ami könnyen magyarázható a viszonylag nagy nanorészecskék kialakulásával, ahogy irodalmi adatok is ezt a viselkedést jósolják [46]. Megfigyelendő azonban, hogy metán még így is képződik LiOH alkalmazása esetén, mely arra utalhat, hogy nem kizárólag fizikailag stabilizált, nagyméretű nanorészecskék találhatók a rendszerben, hanem más felületi energiával rendelkező részecskék is jelen lehetnek. Ezen kívül megjegyzendő, hogy a FE ezen a réztartalmon is igen nagy a szén alapú termékek képződése felé, mely valószínűleg a részecskék homogén térbeli eloszlásának tudható be.

A köztes rézkoncentrációkon (1,36 w_{Cu}%) a legszámtotévőbb a kationhatás, ahogy a LiOH-ban a katalizátor metánra igen szelektív (~50% FE) míg C₂₊ termékek mennyisége csekély (összesen 15% FE), de CsOH-ban a C₂₊ termékekre szelektivitás rendkívül nagy (~85% FE), míg a metán képződése majdnem teljesen megszűnik (~3% FE). A kation rendszám növekedésével a metán képződésének mértéke fokozatosan csökken, míg a többszénatomos termékek képződése fokozatosan nő az egész sorozaton keresztül.

Ahogy azt CO₂RR során már korábban is megmagyarázták, a nagyobb hidratált kationok külső Helmholtz rétegben tartózkodása energetikailag kedvezőbb, mint a kisebbeké, így nagyobb koncentrációban tudnak ott jelen lenni, jobban stabilizálva így a C₂₊ termékek képződéséhez kulcsfontosságú intermediereket, amik közül a sebességhatározó a CO dimerizációja [46]. Mivel a CO dimerizáció a CORR során is ugyanúgy lejátszódik, onnantól pedig a reakciómechanizmusok megegyezők, a hatás valószínűleg ebben a reakcióban is hasonló (de ennek elméleti és kísérleti igazolása még várat magára). Amennyiben nagy hidratált kationok vannak jelen, azok elősegíthetik ezen termékek képződését, azonban mikor kis méretű hidratált kationokat alkalmazunk, úgy tűnik, hogy ez a dimerizáció kedvezőtlené válik, többnyire metán keletkezik CORR terméként.

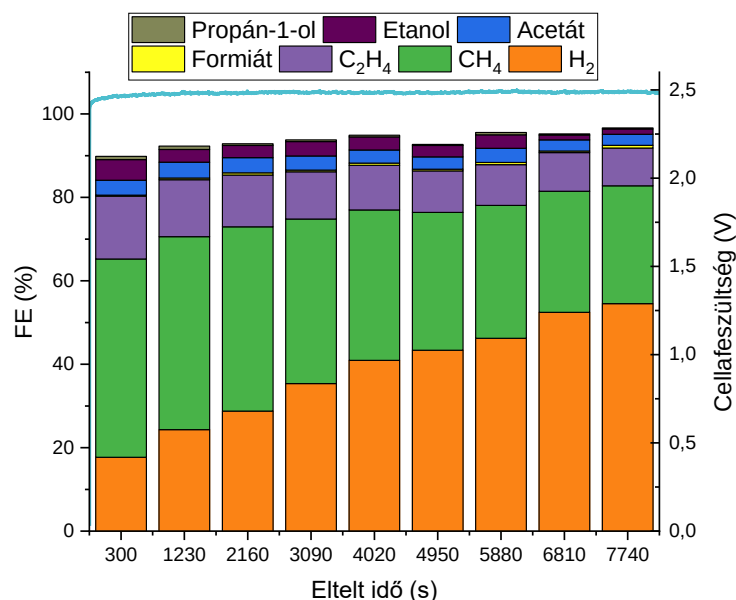
Kis réztartalmak esetén a CORR termékekre eső FE lényegesen alacsonyabb, mint az előző példák esetén. Ennek az oka, hogy a kevés réz még ha nagy fajlagos felülettel is rendelkezik, az összes felülete viszonylag kicsi, így az állandó áramsűrűsége végrehajtott redukció egy jelentős hányada nem a katalizátor felületén zajlik, hanem magán a polimeren, vagy a porózus szén hordozón, így HER megy végbe. Ezeknél a kis rézmennyiségeknél megfigyelhető, hogy a katalizátor legnagyobb aktivitást inkább a köztes méretű hidratált kationt tartalmazó KOH elektrolitoldatban mutatja, mintsem a CsOH-ban. A jelenség rávilágít arra, hogy a lokális kémiai környezetre nem csupán a katalizátorréteg, hanem az elektrolit is domináns hatással bír, így ez a kettő együttesen befolyásolja a megmutatkozó aktivitást. Kiemelendő, hogy amellett, hogy a PANI/Cu nanokompozitok aktivitása igen eltérő a tradicionálisan használt nanorészecskés katalizátorokétól, a 0,0344% w_{Cu} réztartalmú nanokompozit a többi réztartalmon tapasztalt tendenciáktól (pl.: LiOH-ban a legnagyobb a FE metán felé, CsOH-ban a legnagyobb a CORR aktivitás, stb.) is eltér. Ennek okának mélyebb vizsgálata jelenleg is folyamatban van.

Kutatásunk során a továbbiakban a LiOH-ot és CsOH-ot alkalmaztunk, ahogy a kitüntetett régió réztartalmain ez a két elektrolit teljesen más termékeloszlást szolgáltat, így az egy- és többszénatomos termékek szelektivitás változása egyaránt tanulmányozható.

3.3 Hosszútávú stabilitás

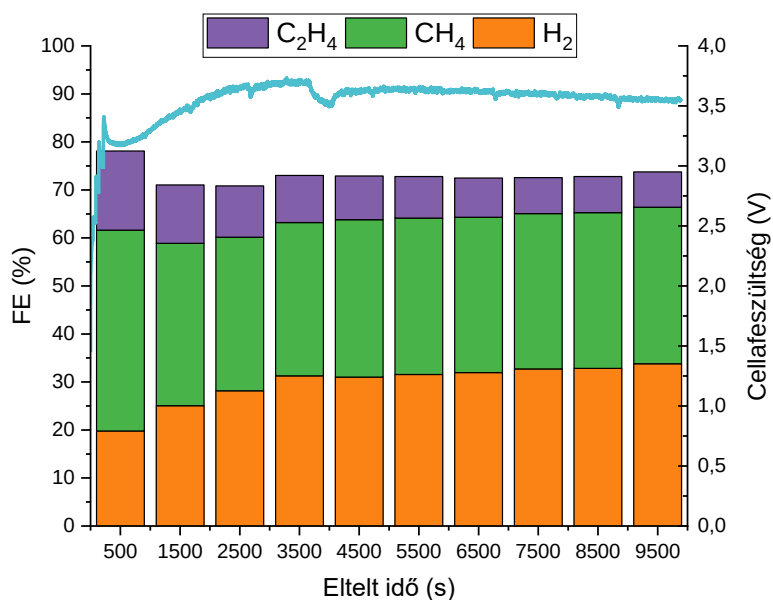
Ugyan laboratóriumi körülmények között valós ipari rendszerek csak nagyon korlátozottan tanulmányozhatók, egyes cellaelrendezések, mint az általunk használt rés-nélküli elektrolizáló cella (5. ábra) könnyen méretnövelhető, így egy kisebb, modell cella is kellő biztonsággal képes megjósolni egy katalizátor alkalmazhatóságát. Az elkészített nanokompozitok csupán az alapkutatás fázisában vannak, következő célunk volt CORR aktivitásuk és stabilitásuk megismerése ilyen modell cellákban hosszútávú mérések során.

A katalizátor hosszú távú stabilitását a 1,36 w_{Cu}% réztartalom mellett először mikrofluidikai cellában vizsgáltuk. A mérés során ugyan hirtelen szelektivitás csökkenés nem történt, a hasznos termékekre forduló áramsűrűség idővel fokozatosan csökkent (16. ábra). A szelektivitás változás egyik oka az lehet, hogy a mikrofluidikai cellában átfolyó oldat a porózus réteget mechanikai hatásokon keresztül lemossa, így az eredeti szerkezet, rétegvastagság és réztartalom is megváltozhat. Ezen a problémán segíthet például valamennyi ionomer katalizátor rétegbe keverése, azonban a kutatás jelen fázisában szerettük volna elkerülni az ilyen új változók behozását, azonban a későbbiekben ezt is vizsgálni fogjuk. Kicsit több, mint két óra elteltével a cellán átfolyó töltés kb. 50 %-a már H₂ fejlődésre fordítódik, így ezen a ponton leállítottuk a mérést.

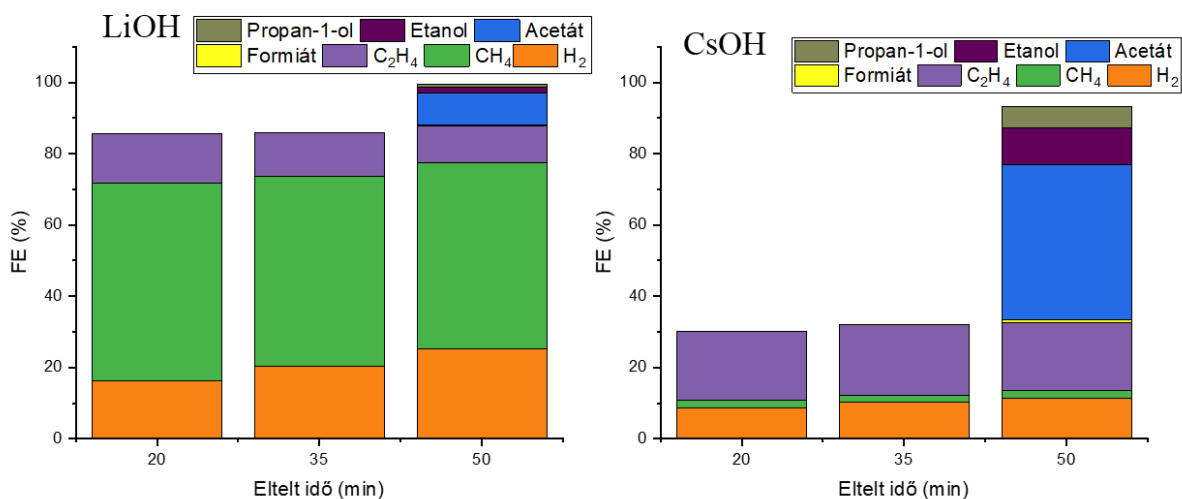


16. ábra: Egy 1,36 w_{Cu}% réztartalmú PANI/Cu nanokompozit aktivitása és kialakuló cellafeszültség 100 mA cm⁻² áramsűrűség, 23 cm³ min⁻¹ CO gáz és 0,5cm³ min⁻¹ elektrolitoldat áramlási sebesség mellett, 1M LiOH elektrolitoldatot alkalmazva, mikrofluidikai elektrolizáló cellában.

Az elektrolitoldat katalizátor réteggel való érintkezéséből származó problémák azonban nincsenek jelen rés-nélküli elektrolizáló cellákban, hisz ott az elektrolitoldat csak az anóddal érintkezik, és a protonforrás a katód felületére csak az ioncserélő membránon keresztül jut. A továbbiakban keletkező folyadék termékeket csak az utolsó mérési pontban mutatjuk be, amiért ebben az elrendezésben alkalmazott elektrolitoldat recirkuláció miatt egyes termékek akkumulációja mérési hibát okozhat (több, mint 100 Σ FE%) a működés közbeni mintavételek során. A probléma kiküszöbölésén aktíván dolgozunk, azonban egyelőre nincsenek teljesen megbízható technikáink, így az ezen termékekre vonatkozó szelektivitásokat a mérés során állandónak tekintjük. Ilyen elrendezésben a PANI/Cu katalizátor sokkal nagyobb stabilitást mutatott 3,33 w_{Cu}% (17. ábra) és 1,36 w_{Cu}% (18. ábra) réztartalom mellett is. A szelektivitás a majdnem 3 órás mérés során a csupán pár százalékot változott a kezdeti (kb. 40 perc) stabilizálódás után (3,33 w_{Cu}% esetén), valamint hosszútávú stabilitás LiOH-ban és CsOH-ban is megfigyelhető volt a mikrofluidikai cellában tapasztalt termékeloszlás mellett (1,36 w_{Cu}% réztartalmon mérve).. A működési időtartam növekedése beigazolja, hogy a mikrofluidikai cellában tapasztalt aktivitás csökkenés nagyban a katalizátorréteg mechanikai degradációjának tudható be.



17. ábra: Hosszútávú mérés egy 3,33 w_{Cu}% réztartalmú PANI/Cu nanokompozitból készített katód használatával egy rés-nélküli elektrolizáló cellában. Az áramsűrűség 100 mA cm⁻², a gáz áramlási sebessége 100 cm³min⁻¹, az alkalmazott elektrolitoldat 1M LiOH. Folyadéktermékek feltüntetése nélkül ábrázolva.



18. ábra: 1,36% w_{Cu} réztartalmú PANI/Cu nanokatalizátor aktivitása 100 mA cm⁻² áramsűrűség és 100 cm³min⁻¹ gázáramlási sebesség mellett, rés-nélküli elektrolizáló cellában. Bal: 1M LiOH, Jobb: 1M CsOH elektrolitoldat. A folyadéktermékek csak 50 percnél feltüntetve annak gyűjtésével kapcsolatos kihívások miatt.

Összességében kijelenthető, hogy a vizsgált PANI/Cu nanokompozitok viszonylag hosszútávú stabilitást mutatnak rés-nélküli elektrolizáló cellában, egy iparilag releváns áramsűrűség mellett is. Ennél hosszabb távú működés vizsgálatát a jövőben kitűztük célul, azonban ez túlmutat a jelenlegi kutatás keretein.

Összefoglalás

Kutatásom során sikeresen előállítottunk olyan polimer/réz nanokompozitokat, melyek használatával széles tartományban hangolható szelektivitással előállíthatunk elő fő termékként metánt vagy C_{2+} termékeket szén-monoxid elektrokémiai redukciója során. A réz beépülése körülbelül 1,36 $w_{Cu}\%$ réztartalomig homogénnek tekinthető, ez felett azonban göcképződés is megfigyelhető.

A szelektivitásban meghatározó szerepe van a mérésekben alkalmazott elektrolit anyagi minőségének és a katalizátor réztartalmának. Míg a kis hidratált kationokat tartalmazó oldatok (LiOH, NaOH) erősen a metán képződésének, nagyobb hidratált kationok (KOH, CsOH) jellemzően a többszénatomos termékeknek kedveznek, amely hatás egyre kevésbé számottevő a réztartalom növekedésével. A változó réztartalommal a réz beépülése, így többek között a kialakuló részecskék átlagos mérete akár nagyságrendeket is változhat. A réz kb. 1,36 $w_{Cu}\%$ réztartalom felett növekvő méretű és mennyiségű polikristályos részecskéket alkot, azonban ez alatt a réz beépülésének módja még vizsgálat tárgyát képezi.

Az elkészített katalizátorok megfelelő réztartalom mellett stabilak 100 $mA\ cm^{-2}$ áramsűrűségeen történő méréseken hosszútávú (~3 óra) működés során is rés-nélküli elektrolizáló cellában. A katalizátor gyenge mechanikus stabilitása és a működés közbeni viszonylag nagy kialakuló cellafeszültségek végett nagyobb áramsűrűségeken való stabil működtetés egyelőre kihívást jelent. Az általános, nanorészecskéken tapasztalt tendenciáktól nagyban eltérő termékeloszlás pontos oka még vitatott, de a SEM-EDX mérések mutatta homogenitás, valamint a nitrogén/réz anyagmennyiség arányai kis réztartalmak esetén sejteti a réz egy nagyobb réztartalmak esetén megfigyelttől eltérő mechanizmusú beépülését, atomos eloszlását, ennek bizonyítása azonban további kísérletek tárgyát képezi.

Irodalomjegyzék

- [1] S. Solomon, G.-K. Plattner, R. Knutti, P. Friedlingstein, PNAS 6 (2009), 1704-1709. <https://doi.org/10.1073/pnas.0812721106>.
- [2] Hans Joachim Schellnhuber, Proc Natl Acad Sci U S A 38 (2008) 14239-14240. <https://doi.org/10.1029/2008GL033639>.
- [3] C. Costentin, M. Robert, J.M. Savéant, Chem Soc Rev 42 (2013) 2423–2436. <https://doi.org/10.1039/c2cs35360a>.
- [4] S. Ardo, D. Fernandez Rivas, M.A. Modestino, V. Schulze Greiving, F.F. Abdi, E. Alarcon Llado, V. Artero, K. Ayers, C. Battaglia, J.P. Becker, D. Bederak, A. Berger, F. Buda, E. Chinello, B. Dam, V. Di Palma, T. Edvinsson, K. Fujii, H. Gardeniers, ... P. Westerik, Energy Environ Sci 11 (2018) 2768–2783. <https://doi.org/10.1039/c7ee03639f>.
- [5] C. Chen, J.F. Khosrowabadi Kotyk, S.W. Sheehan, Chem 4 (2018) 2571–2586. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.08.019>.
- [6] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.Y. Ho-Baillie, Prog Photovolt: Research and Applications 26 (2018) 3–12. <https://doi.org/10.1002/pip.2978>.
- [7] E. Alper, O. Yuksel Orhan, Petroleum 3 (2017) 109–126. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.003>.
- [8] T. Haas, R. Krause, R. Weber, M. Demler, G. Schmid, Nat Catal 1 (2018) 32–39. <https://doi.org/10.1038/s41929-017-0005-1>.
- [9] P. Dürre, FEMS Microbiol Lett 363 (2016). <https://doi.org/10.1093/femsle/fnw040>.
- [10] H. Yang, Q. Lin, C. Zhang, X. Yu, Z. Cheng, G. Li, Q. Hu, X. Ren, Q. Zhang, J. Liu, C. He, Nat Commun 11, 539 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14402-0>.
- [11] Y. Chen, A. Vise, W.E. Klein, F.C. Cetinbas, D.J. Myers, W.A. Smith, W.A. Smith, T.G. Deutsch, K.C. Neyerlin, ACS Energy Lett 5 (2020) 1825–1833. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c00860>.
- [12] C.-T. Dinh, T. Burdyny, M.G. Kibria, A. Seifitokaldani, C.M. Gabardo, F. Pelayo García De Arquer, A. Kiani, J.P. Edwards, P. De Luna, O.S. Bushuyev, C. Zou, R. Quintero-Bermudez, Y. Pang, D. Sinton, Science, 360 (2018), 783-787. <http://doi.org/10.1126/science.aas9100>
- [13] X. Yan, C. Chen, Y. Wu, S. Liu, Y. Chen, R. Feng, J. Zhang, B. Han, Chem Sci 12 (2021) 6638–6645. <https://doi.org/10.1039/d1sc01117k>.
- [14] M. Jouny, G.S. Hutchings, F. Jiao, Nat Catal 2 (2019) 1062–1070. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0388-2>.

- [15] S. Verma, Y. Hamasaki, C. Kim, W. Huang, S. Lu, H.R.M. Jhong, A.A. Gewirth, T. Fujigaya, N. Nakashima, P.J.A. Kenis, *ACS Energy Lett* 3 (2018) 193–198. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b01096>.
- [16] X. Zhang, S.X. Guo, K.A. Gandionco, A.M. Bond, J. Zhang, *Mater Today Adv* 7 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100074>.
- [17] H.P. Duong, N.H. Tran, G. Rousse, S. Zanna, M.W. Schreiber, M. Fontecave, *ACS Catal* 12 (2022) 10285–10293. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03143>.
- [18] M. Jouny, W. Luc, F. Jiao, *Nat Catal* 1 (2018) 748–755. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0133-2>.
- [19] S. Navarro-Jaén, M. Virginie, J. Bonin, M. Robert, R. Wojcieszak, A.Y. Khodakov, *Nat Rev Chem* 5 (2021) 564–579. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00289-y>.
- [20] X. Liu, L. Sun, W.Q. Deng, *J Phys Chem C* 122 (2018) 8306–8314. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12660>.
- [21] R. O’Hayre, D.M. Barnett, F.B. Prinz, *J Electrochem Soc* 152 (2005) A439. <https://doi.org/10.1149/1.1851054>.
- [22] M.R. Singh, E.L. Clark, A.T. Bell, *Proc Natl Acad Sci U S A* 112 (2015) 6111–6118. <https://doi.org/10.1073/pnas.1519212112>.
- [23] K.P. Kuhl, E.R. Cave, D.N. Abram, T.F. Jaramillo, *Energy Environ Sci* 5 (2012) 7050–7059. <https://doi.org/10.1039/c2ee21234j>.
- [24] H. Yang, J.J. Kaczur, S.D. Sajjad, R.I. Masel *J CO₂ Util* 20 (2017) 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.04.011>.
- [25] R. Krause, D. Reinisch, C. Reller, H. Eckert, D. Hartmann, D. Taroata, K. Wiesner-Fleischer, A. Bulan, A. Lueken, G. Schmid, *Chem Ing Tech* 92 (2020) 53–61. <https://doi.org/10.1002/cite.201900092>.
- [26] J. Durst, A. Rudnev, A. Dutta, Y. Fu, J. Herranz, V. Kaliginedi, A. Kuzume, A.A. Permyakova, Y. Paratcha, P. Broekmann, T.J. Schmidt, *Chimia (Aarau)* 69 (2015) 769–776. <https://doi.org/10.2533/chimia.2015.769>.
- [27] M. Esmaeilirad, A. Baskin, A. Kondori, A. Sanz-Matias, J. Qian, B. Song, M. Tamadoni Saray, K. Kucuk, A.R. Belmonte, P.N.M. Delgado, J. Park, R. Azari, C.U. Segre, R. Shahbazian-Yassar, D. Prendergast, M. Asadi, *Nat Commun* 12, 5067 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25295-y>.
- [28] J. Yu, J. Wang, Y. Ma, J. Zhou, Y. Wang, P. Lu, J. Yin, R. Ye, Z. Zhu, Z. Fan, *Adv Funct Mater* 31 (2021). <https://doi.org/10.1002/adfm.202102151>.
- [29] X. Wang, P. Ou, A. Ozden, S.F. Hung, J. Tam, C.M. Gabardo, J.Y. Howe, J. Sisler, K. Bertens, F.P. García de Arquer, R.K. Miao, C.P. O’Brien, Z. Wang, J. Abed, A.S. Rasouli, M. Sun, A.H. Ip, D. Sinton, E.H. Sargent, *Nat Energy* 7 (2022) 170–176. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00967-7>.

- [30] Y. Ji, Z. Chen, R. Wei, C. Yang, Y. Wang, J. Xu, H. Zhang, A. Guan, J. Chen, T.K. Sham, J. Luo, Y. Yang, X. Xu, G. Zheng, *Nat Catal* 5 (2022) 251–258. <https://doi.org/10.1038/s41929-022-00757-8>.
- [31] S. Hernandez-Aldave, E. Andreoli, *Catalysts* 10 (2020) 1–34. <https://doi.org/10.3390/CATAL10060713>.
- [32] J. Durst, A. Rudnev, A. Dutta, Y. Fu, J. Herranz, V. Kaliginedi, A. Kuzume, A.A. Permyakova, Y. Paratcha, P. Broekmann, T.J. Schmidt, *Chimia (Aarau)* 69 (2015) 769–776. <https://doi.org/10.2533/chimia.2015.769>.
- [33] A.A. Samu, I. Szenti, Á. Kukovecz, B. Endrődi, C. Janáky, *Commun Chem* 6, 41 (2023). <https://doi.org/10.1038/s42004-023-00836-2>.
- [34] A.J. Martín, G.O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez, *Green Chemistry* 17 (2015) 5114–5130. <https://doi.org/10.1039/c5gc01893e>.
- [35] R. Kas, K.K. Hummadi, R. Kortlever, P. De Wit, A. Milbrat, M.W.J. Luiten-Olieman, N.E. Benes, M.T.M. Koper, G. Mul, *Nat Commun* 7 (2016). <https://doi.org/10.1038/ncomms10748>.
- [36] X. Lu, D.Y.C. Leung, H. Wang, J. Xuan, *Appl Energy* 194 (2017) 549–559. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.05.091>.
- [37] M. Monis Ayyub, A. Kormányos, B. Endrődi, C. Janáky, *Chemical Engineering Journal* (2024) 151698. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151698>.
- [38] B. Endrődi, G. Bencsik, F. Darvas, R. Jones, K. Rajeshwar, C. Janáky, *Prog Energy Combust Sci* 62 (2017) 133–154. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.005>.
- [39] M. Sassenburg, M. Kelly, S. Subramanian, W.A. Smith, T. Burdyny, *Zero-Gap ACS Energy Lett* 8 (2023) 321–331. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.2c01885>.
- [40] R. Phillips, C.W. Dunnill, *RSC Adv* 6 (2016) 100643–100651. <https://doi.org/10.1039/c6ra22242k>.
- [41] J.T. Billy, A.C. Co, *ACS Catal* 7 (2017) 8467–8479. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02373>.
- [42] F. Pelayo García de Arquer, C.-T. Dinh, A. Ozden, J. Wicks, C. McCallum, A.R. Kirmani, D.-H. Nam, C. Gabardo, A. Seifitokaldani, X. Wang, Y.C. Li, F. Li, J. Edwards, L.J. Richter, S.J. Thorpe, D. Sinton, E.H. Sargent, *Science* 7, (2020) 661–666, <https://doi.org/10.1126/science.aay4217>.
- [43] B. Chang, H. Pang, F. Raziq, S. Wang, K.W. Huang, J. Ye, H. Zhang, *Energy Environ Sci* 16 (2023) 4714–4758. <https://doi.org/10.1039/d3ee00964e>.
- [44] J.H. Montoya, C. Shi, K. Chan, J.K. Nørskov, *J Phys Chem Let* 6 (2015) 2032–2037. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00722>.

- [45] J. Li, D. Wu, A.S. Malkani, X. Chang, M.J. Cheng, B. Xu, Q. Lu, *Angew Chem - International Edition* 59 (2020) 4464–4469.
<https://doi.org/10.1002/anie.201912412>.
- [46] J. Resasco, L.D. Chen, E. Clark, C. Tsai, C. Hahn, T.F. Jaramillo, K. Chan, A.T. Bell, *J Am Chem Soc* 139 (2017) 11277–11287.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b06765>.
- [47] Z. Xing, L. Hu, D.S. Ripatti, X. Hu, X. Feng, *Nat Commun* 12 (2021).
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-20397-5>.
- [48] C. Kim, J.C. Bui, X. Luo, J.K. Cooper, A. Kusoglu, A.Z. Weber, A.T. Bell, *Nat Energy* 6 (2021) 1026–1034. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00920-8>.
- [49] J. Wang, T. Cheng, A.Q. Fenwick, T.N. Baroud, A. Rosas-Hernández, J.H. Ko, Q. Gan, W.A. Goddard, R.H. Grubbs, *J Am Chem Soc* 143 (2021) 2857–2865.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c12478>.
- [50] C.I. Awuzie, *Mater Today: Proc* 4 (2017) 5721–5726.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.036>.
- [51] Dorottya Hursán, Attila Kormányos, Krishnan Rajeshwar, Csaba Janáky, *AIChE* 57 (2016) 8858–8861. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C6CC04050K>.
- [52] X. Wei, Z. Yin, K. Lyu, Z. Li, J. Gong, G. Wang, L. Xiao, J. Lu, L. Zhuang, *ACS Catal* 10 (2020) 4103–4111. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00049>.
- [53] W. Zheng, S. Nayak, W. Yuan, Z. Zeng, X. Hong, K.A. Vincent, S.C.E. Tsang, *ChemComm.* 52 (2016) 13901–13904. <https://doi.org/10.1039/C6CC07212G>.
- [54] S. Ponnuram, I. V. Chernyshova, P. Somasundaran, *Adv Colloid Interface Sci* 244 (2017) 184–198. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.09.002>.
- [55] J. Zhang, W. Cai, F.X. Hu, H. Yang, B. Liu, Recent advances in single atom catalysts for the electrochemical carbon dioxide reduction reaction, *Chem Sci* 12 (2021) 6800–6819. <https://doi.org/10.1039/d1sc01375k>.
- [56] S. Back, J. Lim, N.Y. Kim, Y.H. Kim, Y. Jung, *Chem Sci* 8 (2017) 1090–1096.
<https://doi.org/10.1039/c6sc03911a>.
- [57] T. Zhang, X. Han, H. Yang, A. Han, E. Hu, Y. Li, X. qing Yang, L. Wang, J. Liu, B. Liu, *Angew Chem - International Edition* 59 (2020) 12055–12061.
<https://doi.org/10.1002/anie.202002984>.
- [58] H. Yang, Y. Wu, G. Li, Q. Lin, Q. Hu, Q. Zhang, J. Liu, C. He, *J Am Chem Soc* 141 (2019) 12717–12723. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b04907>.
- [59] F. Hui, C. Li, Y. Chen, C. Wang, J. Huang, A. Li, W. Li, J. Zou, X. Han, *Nano Res* 13 (2020) 3019–3024. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2966-7>.
- [60] W.M. Rangel, R.A.A. Boca Santa, H.G. Riella, *JMR&T* 9 (2020) 994–1004.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.039>.

- [61] A. Singhal, M.R. Pai, R. Rao, K.T. Pillai, I. Lieberwirth, A.K. Tyagi, *Eur J Inorg Chem* (2013) 2640–2651. <https://doi.org/10.1002/ejic.201201382>.
- [62] A. Kormányos, B. Endrődi, Z. Zhang, A. Samu, L. Mérari, G.F. Samu, L. Janovák, C. Janáky, *EES Catalysis* 1 (2023) 263–273. <https://doi.org/10.1039/d3ey00006k>.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Dr. Endrődi Balázsnak és Dr. Kormányos Attilának a belém fektetett kitüntető bizalmukért, valamint a fáradhatatlan munkájukért mely nélkül ez a kutatás nem valósulhatott volna meg. Köszönettel tartozom Dr. Janáky Csaba kutatócsoport vezetőnek, aki biztosította a tanulmány során használt műszereket és vegyületeket. További köszönet illeti Samu Angelika és Hajdu Cintia csoporttársaimat, akik odaadó és nélkülözhetetlen segítséget nyújtottak a SEM-EDX és TEM felvételek elkészítésével. Végezetül szeretném megköszönni a családomnak, barátaimnak és néhai édesapámnak, akik mellettem álltak minden apró kudarc során és együtt örültek velem minden apró sikeremnek.