



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
Természettudományi és Informatikai Kar
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Polimer adalékanyagok szerepe elektrokémiai CO redukcióban

OTDK Dolgozat

Szerző: Galbicsek Noémi Vanda¹

¹ III. évfolyam, Kémia BSc

Témavezető(k): Dr. Endródi Balázs¹ és Dr. Kormányos Attila²

¹ Egyetemi adjunktus, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

² Tudományos munkatárs, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Lezárva: 2024.06.19.

Tartalomjegyzék

1.	Tartalmi összefoglaló	3
2.	Bevezetés	4
3.	Irodalmi áttekintés	6
3.1.	CO ₂ megkötési és átalakítási módszerei	6
3.2.	Elektrokatalízis	9
3.3.	Gázfázisú reakciók során alkalmazott elektrokémiai cellatípusok	11
3.4.	Elektrokémiai CO-redukció, és gázdifúziós elektródok	13
3.5.	CO-redukciós katalizátorok és adalékok	15
4.	Célkitűzés	18
5.	Kísérleti munka	19
5.1.	Felhasznált anyagok	19
5.2.	Alkalmazott mérési módszerek elméleti alapjai	21
5.2.1.	Kronopotenciometria – CP	21
5.2.2.	Gázkromatográfia - GC	21
5.2.3.	Tömegspektrometria	22
5.2.4.	NMR spektroszkópia	23
5.2.5.	Nedvesítési peremszög mérése	23
5.2.6.	Szerkezetvizsgálat elektronmikroszkópiai módszerekkel	24
5.2.7.	Infravörös spektroszkópia	24
5.3.	Gázdifúziós elektródok előállítása	25
5.4.	Kísérleti elrendezés	26
5.5.	A méréseink során használt elektrolizáló cellák	27
5.5.1.	Elektrokémiai mérések áramlásos elektrolizáló cellákban	28
6.	Eredmények és értékelésük	29
7.	Összefoglalás és kitekintés	41
8.	Irodalomjegyzék	43
9.	Köszönetnyilvánítás	46

1. Tartalmi összefoglaló

Az üvegházhatású CO₂ kibocsátás mértékének korlátozása egy jogosan felkapott és aktuális téma. Ezt a célt gazdaságosan szeretnénk megvalósítani, mely egyik megfelelő megoldása lehet az elektrokémiai CO₂-redukció, majd az így termékként keletkező CO tovább alakítása. Ennek megvalósulásához gázdifúziós elektródokra van szükség, melyek egy porózus hordozóból, és az azon elhelyezkedő katalizátorrétegből állnak. A katalizátort tekintve esetünkben szakirodalmi források alapján is gyakran és CO-redukcióra szinte kizárólagosan alkalmazott CO-redukciós katalizátort, nano mérettartományban lévő rezet alkalmaztunk. A pórusos hordozó szerepét pedig szénpapír gázdifúziós réteg töltötte be a kutatás során.

A gázdifúziós elektród feltehetőleg egyik fő kihívása, hogy hidrofób legyen annyira, hogy a víz bejutását - ezáltal pedig a CO redukcióval versengő, hasonló termodinamikai potenciálú vízbontást - visszaszorítsa, azonban a CO redukciós reakció végbemenetelét még hidrofób jellegével ne gátolja. Ennek megvalósítására bizonyos polimerek-adalékok már a szakirodalomban is alkalmazottak. A dolgozatomban utóbbi kihívásra koncentrálna, a szén-monoxid redukciós reakció során alkalmazott polimerek szerepét vizsgáltuk. Ehhez a kutatócsoportban korábban már eredményesen használt Capstone-ST-110 polimerrel végzett mérésekből indultunk ki. Ennek bonyolult szerkezete miatt azonban nem határozható meg egyértelműen, mely tulajdonságok, esetleg funkciós csoportok szükségesek és elégségesek a reakció olyan paramétereinek optimalizálásához, mint a szelektivitás, maximális reakciósebesség vagy stabilitás. Így a továbbiakban egy egyszerű lineáris, Capstonehoz hasonló alapvázú polimer (polimetil-metakrilát) vizsgálatából indultunk ki, majd különböző, funkciós csoportokkal szisztematikusan ellátott polimereket is tanulmányoztunk. Ezek a poliakrilamid, poli(2-akrilamido-2-metilpropán-trimetilamónium-klorid, poli(2-akrilamido-2-metil-1-propánszulfonsav voltak. Ezeken kívül egy a szakirodalomban is alkalmazott polimeradalékot (Nafion) és egyszerű, lineáris szerkezetű és hidrofób tulajdonságú polimeradalékok (polivinilidén-fluorid, poli(vinilidén fluorid-ko-hexafluoropropilén) elektrokémiai szén-monoxid redukcióra gyakorolt hatását is vizsgáltuk.

2. Bevezetés

Napjaink aktuális kihívása az emberi tevékenység okozta CO₂ kibocsátás csökkentése, és ezáltal a légkör CO₂ tartalma növekedésének megállítása. Ennek megvalósítása a kibocsátás drasztikus csökkentésével, valamint a légkörbe már kibocsájtott CO₂ részlegesen megkötésével érhető el. Várhatóan a két megoldás kombinációjára lesz szükség, ha el szeretnénk érni a 2050-re kitűzött globális karbonsemlegességet. Ebben nehezítő tényező, hogy a fejletlen országok számára nem csak a negatív emisszió elérése elrugaszkodott gondolat, de a karbonsemleges energiafelhasználásra való áttérés is kihívást jelent¹. Különösen aggasztó ez annak tudatában, hogy a jelenleg leggyorsabb népességnövekedést mutató országok döntő hányada tartozik a fejletlen országok kategóriájába.

A levegő CO₂ tartalma (kb. 430 ppm) bár magasnak mondható ahhoz, hogy befolyásolja az éghajlatot, ahhoz azonban alacsony, hogy a légkörből könnyen (és gazdaságosan) kivonható legyen, hiába lenne erre szükség a negatív emisszió érdekében. Erre a célra alkalmazott technika napjainkban a CO₂ fizikai vagy kémiai megkötése, majd a föld alá való levezetése. Ez a folyamat azonban csupán átmeneti megoldást szolgáltat (habár Magyarország azon országok egyike, ahol a CO₂-t föld alá vezetve segítik elő az olaj kitermelését, így az ebben a formában történő tárolás akár többlet haszonnal is járhat)².

A légkörbe jutó szén-dioxid mennyiség mérséklésének másik lehetséges megoldását annak kémiai átalakítása jelenti, közvetlenül a kibocsátási pontokon. A CO₂ CO-á történő redukciójára számos mód nyílik, melyek között szerepel a termikus katalízis, mely már egy ipari mértékben megvalósított folyamat. Egy másik lehetséges módja a CO₂ átalakításnak az elektrokémiai redukció, mely szintén ígéretes átalakítási forma, mely jelenleg még nem folyik ipari mértékben, azonban egyre inkább efelé halad. Az elektrokémiai redukció előnye előbbivel szemben a nagyobb kontrollálhatóság és flexibilitás. Azáltal, hogy elektromos áramot közvetlenül fenntartható forrásokból - mint a nap-, szél- vagy vízenergia - is nyerhetünk, így akár töltéstárolási módszerként is tekinthetünk rá. Az elektrokémiai úton előállított szén-monoxidot nagyobb szénatomszámú, értékes termékekké alakíthatjuk, így bezárva a mesterséges karbonciklust (szénhidrogének elégetése majd a CO₂ visszaalakítása). Erre egy lehetőséget kínál a szén-monoxid elektrokémiai tovább alakítása.

A szén-dioxid elektrokémiai redukciója nagy reakciósebességgel megvalósítható gázfázisban, gázdiffúziós elektródok (GDE) és megfelelő elektrolizáló cellák használatával.

Kihívást jelent azonban a folyamat során a megfelelő katalizátor megtalálása, amelyen a számunkra kedvezményezett termék fejlődése nagy szelektivitással, nagy áramokon is kis túlfeszültséggel, és időben stabilan valósul meg. Számos katalizátort vizsgáltak ezen feltételek teljesülésének ígéretével, azonban legtöbbjük nem teljesítette a fenti elvárásokat. Azon katalizátorok többsége esetén, amelyek pedig működnek, olyan egy szénatomos termékeket képesek létrehozni, mint a szén-monoxid, vagy hangyasav. A korábbi kutatások alapján az egyetlen alkalmazott fém, ami képes több szénatomos termékek jelentős mennyiségű előállítására nagy reakciósebességgel hosszú időn keresztül, az a réz. Azonban a réz esetén is számos kihívás létezik: a túlfeszültség ezen katalizátor esetén magas, illetve változatos termékek elegyét képes csak előállítani.³ A szén-dioxid több szénatomos termékekké való redukciója több lépésben is megvalósítható, az első lépésben szén-monoxidot termelve, majd azt tovább alakítva. Ez lehetővé teszi, hogy a két reakcióra különböző katalizátort alkalmazzunk, ami a szelektivitás növekedéséhez vezethet.

A szén-monoxid elektrokémiai redukciója egy még kevésbé ismert folyamat, melyben a reaktáns kis oldhatósága miatt az elérhető reakciósebességet döntően befolyásolja a gázdifúziós elektród szerkezete. Ezek egy porózus hordozóból, valamint az azon rögzített katalizátorrétegből állnak. A gázdifúziós elektródokkal kapcsolatos kutatások fő kihívása, hogy a végrehajtani kívánt reakció és a víz elektrokémiai redukciója közötti versenyt előbbi javára döntse el. Működésükhöz pedig továbbá különböző – általában polimer alapú – adalékanyagokat használnak a katalizátor rétegben. Ezek szerepe a rendszer stabilitásának (mechanikai rögzítés) és az elektrolízis szelektivitásának növelése, olyan módon, hogy a CO redukcióval versengő vízbontást a réteghez jutó víz mennyiségének kontrollálásával visszaszorítja. A reakció lejátszódását a katalizátor és a polimer együttesen határozza meg, azonban ennek pontos mikéntjéről még viszonylag kevés információval rendelkezünk.

3. Irodalmi áttekintés

3.1. CO₂ megkötési és átalakítási módszerei

A Föld természetes karbon-körforgásából kifolyólag is termel CO₂-t, mind az élőlények légzési folyamatai, a szerves anyagok bomlása, a természetes égés, vagy vulkánok által. Az emberi tevékenység azonban ezt az egyensúlyt felborítja. A CO₂ légköri koncentrációja – a 100 évvel ezelőtti koncentrációhoz képest, mintegy 120 ppm-et növekedve⁴ – jelenleg 430 ppm környékén van, mely az emberi élet szempontjából problémákat okoz az üvegházhatás fokozódása és az ezáltal kiváltott globális klímaváltozás miatt. Ez a koncentráció ahhoz viszont alacsony, hogy a szén-dioxid a jelenleg elérhető technológiák használatával gazdaságosan és egyszerűen kivonható legyen a légkörből. Az olyan pontforrásoknál, ahol magas koncentrációban van jelen a CO₂, azonban könnyebben megvalósítható ennek megkötése, vagy akár közvetlen átalakítása értékes termékekké. Ilyen szempontból a szén-dioxidra ipari alapanyagként is tekinthetünk. A különböző ipari ágazatokat tekintve, ezek eltérő folyamatai eltérő koncentrációjú és szennyezettségű CO₂-t bocsátanak ki. Legnagyobb koncentrációjú kibocsátók közé a földgázkitermelés, az ammónia-előállítás, illetve a hidrogén, etilén és etilén-oxid előállítás tartozik (**1.táblázat**). Az első példa esetében a földgázzal kerül a felszínre, míg a többi esetén az adott termék előállítása közben keletkezik CO₂, melyet a folyamatok során nem használnak fel.⁵

1. táblázat: CO₂ kibocsátó pontforrások

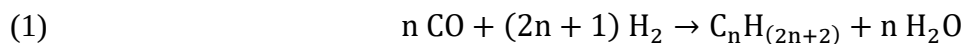
Kibocsátó ipar	Kibocsátott CO ₂ koncentráció (V/V %)
Földgáz-kezelés: a folyamat során a földfelszín alól kitermelt földgáz mellett, nagy mennyiségű CO ₂ is felszínre jut, melytől a felhasználandó földgázt helyben megtisztítják.	96-100
Ammónia-előállítás: a $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$ reakció, mely a $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ reakcióhoz szükséges hidrogént szolgáltatja, nagy mennyiségű CO ₂ -t termel, illetve a nagy hőigényű folyamat végbemeneteléhez fosszilis energiahordozók égetése által is keletkezik	90-100
Hidrogéntermelés: a szürke-hidrogén előállítása során, azaz azon folyamatban, ahol fosszilis kiindulási anyagból, például földgázból víz hozzáadásával termikusan állítunk elő hidrogént, melléktermékként pedig CO ₂ keletkezik.	70-90
Etilén/etilén-oxid előállítása: gőzkrakkolási folyamat során, azaz az etán etilénné alakítása során.	30-100

Az adott ipari folyamatban fel nem használt/kibocsátott CO_2 -t a további lehetőségeink között szerepel megkötni, illetve elkülöníteni a közegétől. Ehhez egy gyakran alkalmazott módszer az abszorpció, melyben a CO_2 tartalmú gázt egy azt megkötni képes abszorbensen vezetik át, mint például valamilyen aminon (pl. etanol-amin).⁶ A folyamat reverzibilis, így hővel történő regenerálással újra használható az oldószer, a felfogott, így a többi komponenstől elválasztott gáz pedig kihajtható abból. A módszer azonban számos hátránnyal rendelkezik, mint például a regenerálás nagy energiaigénye, illetve a gáz szennyeződéseire érzékeny oldószeres fokozatos hatásfokcsökkenése. Egy másik felfogási és elválasztási művelet a membránszeparáció, mely során polimer-, vagy kerámiamembrán segítségével választjuk el a CO_2 -t. Ennek alapja, hogy az adott membránon egy gázelegy különböző komponensei különböző sebességgel haladhatnak át. A technika nehézsége a megfelelő membrán kiválasztása és a megfelelő szelektivitás elérése. Szintén a nagy energiaigényű, de hatékony elválasztási módszerek közé tartozik még a kriogenikus szeparáció, mely során a CO_2 -t lehűtve kondenzáltatják. Mivel a kondenzálási hőmérséklet a gázok anyagi minőségétől függő tulajdonság, így különböző anyagi minőségű gázok szeparálhatóak vele. Egy utóbbihoz hasonló módon a fázisátalakulást használják ki egyes kondenzált centrifuga-szeparációs módszerek is, mely hátránya az előbbihez hasonlóan a nagy energiaigény, valamint a szennyezésekre érzékeny rendszer. Ezeken túl adszorpciós úton is megköthető egy gázelegy szén-dioxid tartalma. Ezen folyamat nehézsége lehet, hogy ha csupán a molekulaméreteket tekintenénk, a CO_2 molekula 3,3 Angströmös méretéhez nagyon hasonló a N_2 és CH_4 molekulák mérete. A megkötődést befolyásolja továbbá a molekula polaritása is, mely alapján már képesek vagyunk elválasztásra a méretben hasonló molekulák között is. Abból kifolyólag, hogy a folyamat során az adszorbens irreverzibilis kémiai átalakulást nem szenved, a hőmérséklet növelésével a felfogott gázok deszorbeálódnak, tehát a folyamat reverzibilis. Az adott szilárd adszorbensek lehetnek fizikai vagy kémiai adszorberek. A fizikai adszorberekre példa az aktivált szén, szén nanocsövek, vagy a zeolitok.⁷ A másodikként említett (kémiai) típusba pedig amin alapú adszorberek, fém-oxidok, illetve fém-sók tartozhatnak. Az adszorpciós folyamat egyéb paraméterei is változtathatóak: akár a nyomás vagy hőmérséklet változtatásával is találkozunk a szakirodalomban. Ezek közül jelenleg a leghatékonyabbnak jelenleg a nyomáslengetéstechnika látszik, a többi lehetséges adszorpciós technikához viszonyított alacsonyabb energia és beruházási igénye miatt.⁸ Ennek során a légköri nyomásnál magasabb nyomáson vezetik az adszorbeálendő gázt az adszorberre, így az a szilárd felületbe jutva képes kötődni. Deszorpció során pedig csökkentik a nyomást, mely hatására a megkötött gáz felszabadul.

A koncentrált forrásból származó, vagy megkötött és elválasztott CO_2 -t a továbbiakban képesek vagyunk átalakítani, mellyel egyéb hasznos termékeket hozhatunk létre. Külön figyelmet igényel a szén-monoxid (CO), mely CO_2 -ből való nyerése egy jelenleg is széles körben kutatott terület. A létrehozott CO pedig a későbbiek során tovább alakítható más több szénatomos (C_{2+}) termékekké. Ezen – a CO_2 -ből C_{2+} termékek létrehozása – folyamat egy lépésben is lejátszódhat, azonban várhatóan nagyobb szelektivitás érhető el két lépésben, az egyes lépésekben külön optimalizált körülményeket alkalmazva.

Az átalakítás azonban nem csak CO-á, vagy néhány szénatomos termékekké történhet, de fotoszintézis-alapú módszerek segítségével annak során a növényi vázba beépíthető, később pedig az biomasszaként hasznosítható. Ezen módszer megvalósítása érdekében a mikroalgák alkalmazása a legajánlottabb, ugyanis ezek fajlagosan több CO_2 megkötésére képesek, mint egyéb növények. Bár a telepek tenyésztése költséges, hosszútávú CO_2 tárolást tesz lehetővé azáltal, hogy fotoszintézis által az alga molekuláris vázába építi be. Ezen növények prefererálják a 7-8,4 pH-t, tehát azt az állapotot, amikor a CO_2 nagy része HCO_3^- -ként van jelen.

A legnagyobb múltra visszatekintő CO_2 átalakítást célzó folyamat a termikus heterogén katalízis. Ennek lényege, hogy megfelelő katalizátor használata mellett hőenergiával fedezik a reakció aktiválásienergia-szükségletét. Ezen átalakítások során mind a CO_2 , mind a belőle képződő CO átalakítása megvalósítható, iparilag is releváns folyamat. Néhány a témához szorosan kapcsolódó termikus heterogén katalitikus folyamatot említve érdemes kitérni a szén-dioxid közvetlen átalakítása mellett a szintézisgáz ($\text{CO}:\text{H}_2$ elegy) sokszínű felhasználására. Utóbbi során Fischer-Tropsch szintézissel (1) szintetikus üzemanyagot, metanol-szintézisen (2) keresztül metanolt, vagy vízgáz reakció (3) segítségével hidrogént állítanak elő. A katalizátoraikat tekintve a Fischer-Tropsch szintézis során eredményesen alkalmazott katalizátor a nemesfémekkel módosított kobalt, illetve a vastartalmú katalizátorok, nátriummal, káliummal és kénnel adalékolva, melyek a több szénatomos termékek szelektivitását növelik, a metánképződés háttérbe szorítása révén.⁹ A metanol szintézis esetén cirkónium és cink alapú katalizátorokat használnak leginkább, réz-adalékolásával.¹⁰ A vízgáz reakcióban alkalmazott katalizátorok között réz-oxid és egyéb fém-oxid alapú katalizátorok szerepelnek, mint a Cr_2O_3 és a $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$.¹¹ A szén-dioxid direkt hidrogénezésével (4) kapcsolatban említést érdemel az izlandi metanolszintetizáló üzem, mely Oláh György nevét viseli, miután kutatásaival lehetővé tette a technika létrejöttét. A működése során az utóbb bemutatott egyenlet alapján képződik metanol szén-dioxid és hidrogén reakciójából.



Egy további kiemelkedő figyelemmel övezett, jelen dolgozat témáját is képező CO₂ átalakítást célzó módszer az elektrokatalízis. Ennek során a reakciót elektromos energia befektetésével megfelelő elektrolizáló cellákban hajtjuk végre. Az elektrokémiai folyamatok skálázhatósága nagy előnnyel bír egyéb típusú reakciókkal szemben, valamint ezen folyamatok kontrollálhatósága is kiemelendő. Ezen módszer előnye még, hogy a reakciókhoz közvetlenül alkalmazhatunk áramot, ami eredhet zöld forrásokból, mint a napenergia, vagy szélenergia. Ezáltal, amennyiben tudatosan kezeljük ezen zöld energiahordozókat, az elektrokémiai katalitikus folyamatok azokat konverzió nélkül képesek használni, így az energia nagyobb százalékát tudjuk felhasználni az általunk kívánt célra.

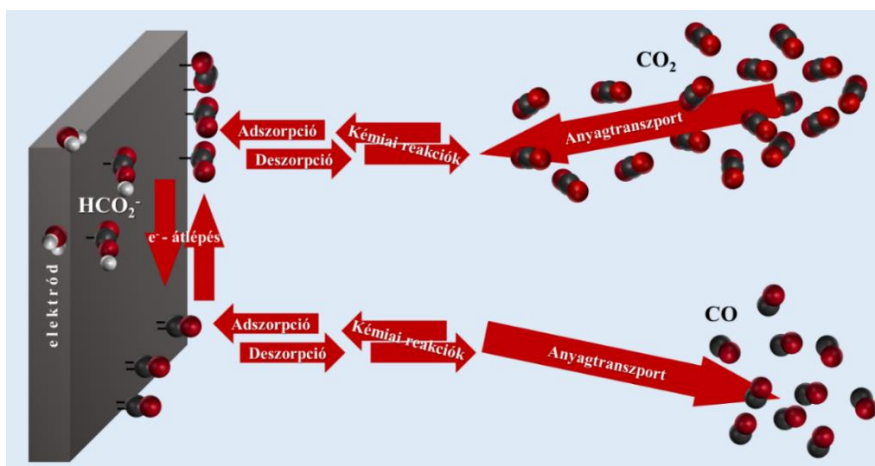
Az átalakítást célzó módszerek előnye, hogy a termékek által a CO₂ tárolással járó nehézségekkel nem kell számolnunk. A termékek hozzáadott értéke nem csak nagyobb a CO₂-jénél, de egyes termékek előállításához szintén CO₂-t kellett volna létrehoznunk, amely környezetterhelését ezáltal megelőzhetjük.

3.2. Elektrokatalízis

Manapság egyre nagyobb figyelem, egyre több kutatás irányul az elektrokémiai katalízis témakörére. Ez a felkapottság a technika előnyös tulajdonságaiból adódik. A kísérleti paraméterek nagy száma miatt a reakciók kontrolláltan hajthatók végre. Ezáltal a folyamatok szelektivitása könnyebben finomhangolható, mint például a termikus katalízis esetén. Ezen túl, amennyiben a reakciókhoz szükséges elektromos energiát zöld forrásból nyerjük – gondolva a nap-, vagy szélenergiára – a módszer fenntarthatóság szempontjából is előnyösnek tekinthető. Megjegyzendő, hogy a termikus katalitikus folyamatok hőigénye is biztosítható megújuló forrásokból, ehhez azonban általában valamilyen energiakonverzióra van szükség, ami a hatékonyság csökkenésével jár.

Az elektrokémiai reakciók mindig többlépéses folyamatok, melyben az elektronátlépés mellett az anyagtranszport folyamatok, illetve a felületi kémiai folyamatok (mint például protonálódás, komplexképzés, csapadékképződés, stb.) együttesen határozzák meg a bruttó reakciósebességet. Az anyagtranszport folyamatok a diffúzió, a konvekció és a migráció. A migráció során a töltéssel rendelkező részecskék áramolnak az elektromos térnek megfelelően

velük elektromos vonzási kölcsönhatásban lévő elektród felé. A konvekció esetén a közeg (és a benne oldott vagy elosztatott reaktáns) külső hatás által bekövetkező mozgása valósul meg. A diffúzió során a részecskék kémiai potenciáljuk különbsége miatt a kisebb koncentrációjú helyek felé áramlanak a nagyobb koncentrációjúak felől. Ez a 3 különféle anyagtranszport jelenség gyakran egyszerre valósul meg az elektrokémiai rendszerekben (1. ábra).

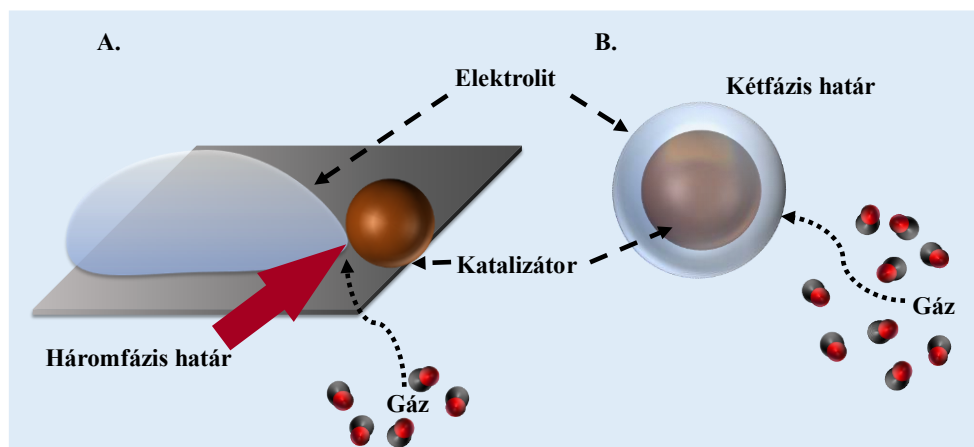


1. ábra Elektrokémiai folyamatok során számos lépés végbe mehet, az ábrázolt lépések egy szén-dioxid redukációs rendszerben lehetséges lépéseket ábrázolja sematikusán.

Amennyiben adott körülmények között az anyagtranszport sebessége kisebb, mint az elektrokémiai reakcióé, akkor egy olyan helyzet áll elő, ahol a reaktáns felületi koncentrációja zérusra csökken. Így a reaktáns amilyen gyorsan az elektród felületére ér, melyen a redoxi-reakció végbemegy, egyből elreagál. Ebben az esetben az elektrokémiai hajtóerő, a túlfeszültség növelésével a reakció nem gyorsítható, a sebességet tisztán az anyagtranszport folyamatok sebessége fogja meghatározni. Ennek okán az alkalmazott elektrokémiai kutatások jelentős hányada irányul ezen folyamatok megértésére, kontrollálására és lehetőség szerinti felgyorsítására.

Gázfázisú elektrokémiai reakciók lejátszódása szakirodalmi előzmények (és feltételezések) alapján kétféle módon valósulhat meg (2. ábra). Az első esetében a szilárd katalizátort, a folyékony elektrolitot és az átalakítandó gázt adott időpillanatban egy pontban érintkezőnek tekintjük (háromfázishatár elmélet¹²). A másik feltételezés szerint, kétfázis határ esetében ezzel szemben azt feltételezzük, hogy a szilárd katalizátorréteget egy állandó, vékony oldatréteg veszi körbe, így a gáz egyszerre egy további fázissal érintkezik: elsőként az elektrolittal, melyen áthaladva eljut a szilárd fázisra. Tehát a fázishatárok megadásával azt a térrészt adjuk meg, melyben a redoxi-reakció megtörténik. A háromfázis határ feltételezése azt jelenti, hogy a szilárd katalizátor, a folyékony elektrolit és a reaktáns-gáz egyszerre, egy pontban van jelen.

Ennél statisztikailag valószínűbb helyzet lehet, hogy a katalizátoron egy vékony hidrátburok található, amin keresztül a gáz diffúzió révén halad át (kétfázis határ). Ennek a rétegnek a vastagságának minimalizálása, amely által a diffúziós úthossz lecsökken, révén növelhető a reakciósebesség. E folyamatok termodinamikai potenciáljait figyelembe véve a CO redukációs folyamat pozitívabb potenciálon játszódhat, így ez a kedvezményezett folyamat lehet a víz redukációjával szemben, a reaktánsok hozzáférhetősége, valamint a kinetikai paraméterek döntően befolyásolhatják ezt a helyzetet.¹³



2. ábra A két- (A.), illetve háromfázis (B.) -határ elmélet feltételezéseinek sematikus ábrázolása.

3.3. Gázfázisú reakciók során alkalmazott elektrokémiai cellatípusok

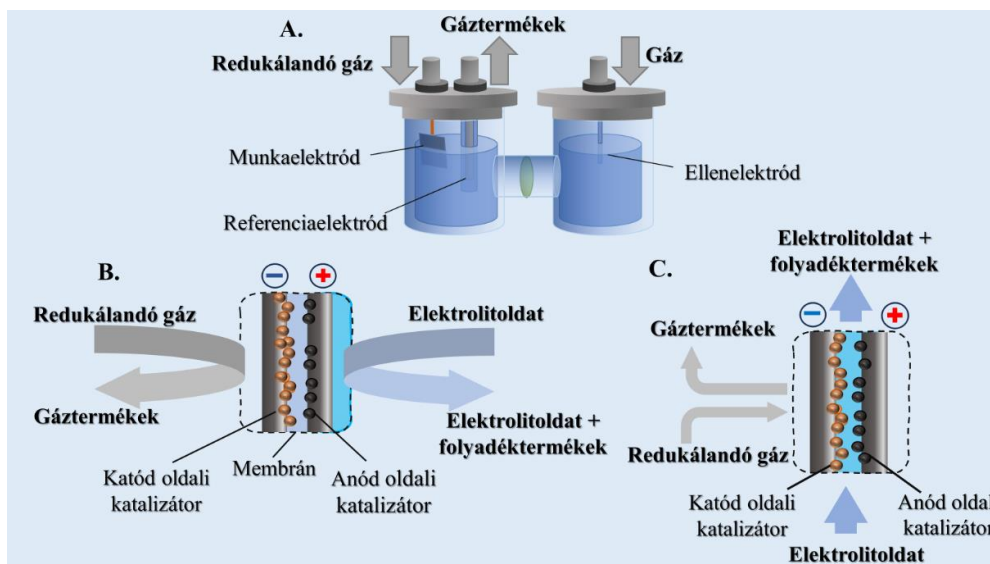
Az elektrokémiai reakciónál használt elektrokémiai cella elrendezésében rendkívül változatos lehet, hiszen számos paraméter variációjával létrehozható működőképes cella. Általában a kitűzött cél határozza meg, hogy melyik a legalkalmasabb. Lényeges befolyással van a mérésekre, hogy két-, vagy a háromelektrodos cellaösszeállításról van-e szó. Előbbiek esetén az ellenelektrod egyben „referenciaelektrodként” is szolgál, így a munka és ellenelektrod közötti feszültségkülönbséget tudjuk mérni, azonban ezek egyedi elektródpotenciáljának pontos értékét nem tudjuk. A háromelektrodos elrendezés esetén külön ellen- és referenciaelektrodokat alkalmaznak, így a munkaelektrod potenciálja közvetlenül mérhető a referenciaelektroddal szemben. Ekkor nem kapunk az ellenelektrod működéséről (illetve az ott kialakuló potenciálról) információt, csak annyit tudunk, hogy az áram nagysága megegyezik a munkaelektrodon átfolyó áram nagyságával. Tehát figyelembe kell vennünk, hogy a méréseinket továbbra is limitálhatja egy nem megfelelő ellenelektrod is.

Az egyéb elrendezésükben különböző cellák között kiemelkedő jelentőségű a H-cella (3. ábra A). Ez a cellatípus főleg alapkutatások során alkalmazott. Mivel a munka-, és ellenelektrod külön, membránnal elválasztott térben van, így kevesebb figyelmet kell a

stabilitási problémákra fordítanunk, egyszerűbben elválaszthatjuk a képződött termékeket és kontrollált körülmények között tanulmányozhatjuk a számunkra fontos elektródfolyamatot. Használhatjuk az elektrolitoldat folyamatos keringtetésével, vagy anélkül is.¹⁴

A rés-nélküli elektrolizáló cellákban (3. ábra B) az előzőekkel ellentétben az elektródok közvetlenül egy membránhoz nyomva helyezkednek el, egymással szemben álló katalizátorréteggel. Az elektrolitoldat betáplálása az anód oldalon történik, miközben a redukálandó gáz (CO_2 vagy CO) állandó sebességgel, folyamatosan áramlik a katód oldalon. Mivel itt az anód oldali elektrolit oldatot folyamatosan keringtetjük, jellemző, hogy a termékek, amelyek a kation-, vagy anioncserélő membrán ellenére átjuthatnak a keletkezésükhöz képest ellentétes elektródhoz, visszaalakulhatnak. Ezt a jelenséget megfelelő kísérleti körülmények alkalmazásával mérsékelhetjük. A rés-nélküli cella mérete viszonylag könnyen növelhető, valamint a rés nélküli kialakításból fakadóan kicsi az elektródok közötti ellenállás, mely tulajdonságok elősegíthetik ezen cellatípus ipari alkalmazását.

A mikrofluidikai cellák (3. ábra C) esetében az anód és katód érintkezik az elektrolitoldattal, mely állandó sebességgel, folyamatosan áramlik közöttük. Az ezáltal létrejövő lamináris áramlás felelős a termékek folyamatos eltávolításáért a katalizátorrétegek felületéről, megelőzve a termékek egymással történő reakcióit, vagy a másik elektródon való visszaalakulását. Ennél a cellatípusnál nem jellemző az elektrolitoldat recirkulációja, amiből kifolyólag a kifolyó elektrolitban a termékek koncentrációja alacsony.



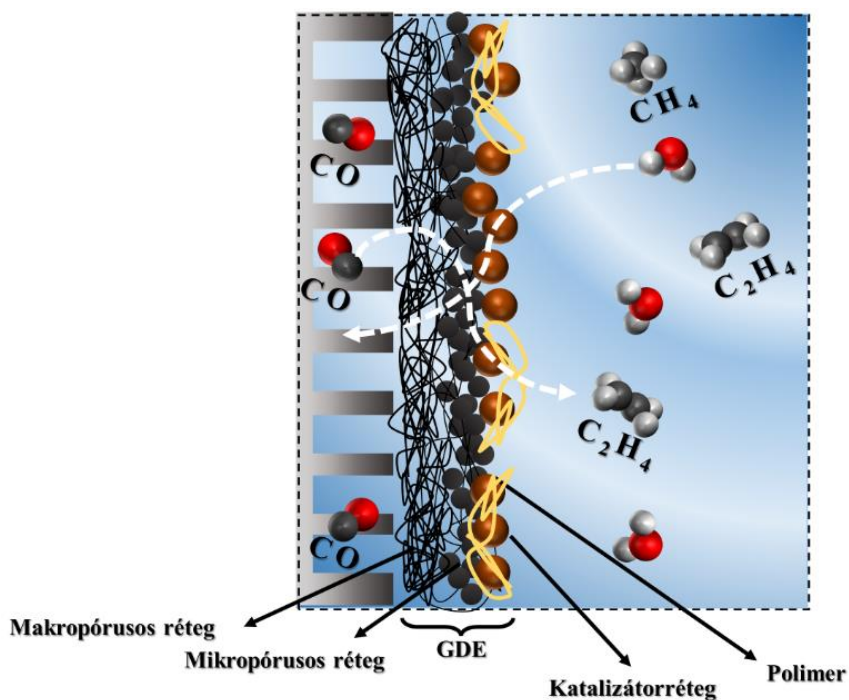
3. ábra A H-cella (A.), rés-nélküli- (B.), illetve mikrofluidikai elektrolizáló cella (C.) sematikus ábrája

Az előzőekben leírtaktól eltérő cellaelrendezés is lehetséges, melyben a mikrofluidikai és rés-nélküli cellák egyfajta kombinációja valósul meg. Ebben az anód vagy a katód oldali

katalizátorréteg nem közvetlenül érintkezik a membránnal, hanem egy mikrofluidikához hasonló folyamatos elektrolitáramlás is szeparáló szerepet lát el. Ebben az esetben két elektrolitoldat áramlik át a cellán.

3.4. Elektrokémiai CO-redukció, és gázdiffúziós elektródok

A CO redukciója során – csakúgy, mint a CO₂ esetén, vagy más gáz halmazállapotú kiindulási anyagnál – a kísérleti elrendezés alapját a gázdiffúziós elektródok (4.ábra) képezik. Ezek segítségével gázfázisban, nagyobb reakciósebességgel megvalósíthatóvá válnak olyan reakciók, melyek folyadékfázisban kisebb reakciósebességgel mennének végbe a gázok kis oldhatósága miatt. Ez amiatt valósítható meg, mert a gáz nagysebességű áramoltatása által a reaktánst a lehető legközelebb juttatjuk az adott katalizátor réteghez, így a folyadékfázisú diffúziós úthosszt csökkentjük, ezáltal a diffúzió sebességét növeljük.



4. ábra Gázdiffúziós elektród sematikus rajza, a polimer adalék szerkezetét szálszerűnek feltételezve

A gázdiffúziós elektródok általában egy porózus hordozóból, egy katalizátorrétegből, és valamilyen kötőanyagból állnak. A porózus hordozó tipikusan szénpapír, mely az esetek döntő többségében egy szálak makropórusos és egy nanorészecskékből felépülő, porózus mikropórusos részből áll. Hasonló szerkezet elképzelhető (és sok tanulmányban használt) különböző műanyagokból (például teflon) vagy üvegszövetből kialakítva is.¹⁵ A szén előnye a további alternatívákkal szemben a vezetőképessége; így a szénpapír egész felületén képes töltés

áramlani, így nagyobb méret esetén sem okoznak gondot az inhomogenitások. Nem vezető porózus hordozót alkalmazva, az arra juttatott katalizátorréteget egy vezető anyagból készült vezetékkel kapcsolják az áramkörbe, ami által ezen az arányaiban vékony keresztmetszetű vezetéken folyik át az áram. Ennek következményeképp a működés során keletkező hő sokkal jobban koncentrálódik. Ez pedig főként méretnövelés során okozhat problémát. A szénpapíron túl számos más vezető – főként szintén széntartalmú – hordozó ismert, mint a szénszövet, szén nanocső réteg vagy szén aerogél.¹⁶

Elektrokémiai folyamatokban a szelektivitást kifejezhetjük Faraday-hatásfokkal, amely leírja, hogy a felhasznált töltésmennyiség mekkora hányada fordítódott az adott termék képződésére. Ezt az értéket százzal szorozva, százalékos formában szokás kifejezni. A CO redukciója több szénatomos (C_{2+}) termékekké egy a szakirodalomban egyre nagyobb figyelmet kapó és rendkívül ígéretes terület. Ennek oka, hogy nagyobb szelektivitással állíthatunk elő több szénatomos termékeket, mint közvetlenül CO_2 redukció útján. A cél ezen folyamat jövőjére tekintve, egyfelől mechanizmusának mélyebb megértése, másfelől az áramsűrűség és szelektivitás növelése, a felhasznált energia csökkentése, valamint a nagyobb stabilitás elérése. Az áramsűrűség a reakciósebességgel arányos, amelyet ezáltal növelni szeretnénk, az energiahatékonyság pedig a reakció során kialakuló cellafeszültséggel hozható összefüggésbe, ugyanis a termodinamikailag szükséges feszültségérték felett a plusz befektetett energia hőképződésre fordítódik.

Fontos kihangsúlyozni, hogy ezen paraméterek együttes optimalizálása a cél, nem pedig egy-egy kiragadott paraméter értékének maximalizálása. Ez azonban megnehezíti az aktuálisan használt, vagy kutatott rendszerek összehasonlítását. Néhány szakirodalmi példát kiemelve a teljesség igénye nélkül: elérhető 93,9 Faraday-százalékos szelektivitás több szénatomos termékekre, azonban emellett a nagy szelektivitás mellett a rendszer csupán 22 órán át képes működni, $150\text{--}210\text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűsége.¹⁷ A stabilitást illetően 500 órán keresztül stabil működésről is beszámoltak már, 500 mA cm^{-2} áramsűrűsége viszont a fő termék ez esetben acetát-ion volt, amely csupán 50%-os Faraday-hatásfokkal képződött.¹⁸ A reakciósebességet tekintve akár 900 mA cm^{-2} áramsűrűség is elérhető, ám csupán 35%-os Faraday-hatásfok mellett.¹⁹ Ezen kiragadott példákból is látszik, hogy a paraméterek nagy száma megnehezíti az összehasonlíthatóságot, illetve, hogy 1-1 paraméter kiemelése mennyire félrevezető lehet.

Az elektrokémiai CO redukciós reakció lejátszódását a katalizátor anyagi minőségén kívül is több paraméter befolyásolja, például a katalizátor morfológiája, a közeg pH-ja, vagy az

alkalmazott elektródpotenciál. Az etilén és metán termékek közös köztiterméken keresztül keletkeznek. Termodinamikai megfontolások alapján Cu (111) kristálysíkú rézen, illetve nagyon negatív potenciálok alkalmazásakor akár Cu (100) kristálysíkú rézen is keletkezhet mindkét termék. Azonban a kinetikai gát a Cu (111) esetében olyan magas, hogy a dimerizáció nem megy végbe normál körülmények esetén, így az etilén képződése nem kedvezményezett.²⁰

A célunk a több szénatomos termékek létrehozása, azonban fontos, hogy a szelektivitáson túl mind a stabilitást, mind pedig azt az áramsűrűséget szeretnénk együttesen maximálni, melyen a cella hosszútávon működni képes.

3.5. CO-redukciós katalizátorok és adalékok

A katalizátorok szerepe nem tér el elektrokémiai reakciók esetén sem a kémia más területein lévő alkalmazásuktól: azt segítik elő, hogy a reakciók kisebb aktiválási energiával menjenek végbe, majd az erre a célra alkalmazott katalizátor változatlanul kerüljön ki a reakcióból.

Az elektrokémiai CO-redukciós reakció esetén kevés katalizátor alkalmazására találunk szakirodalmi példát; ezek közül a nagyobb képződési sebességet bármilyen termékekre csak a réz, illetve egyes ötvözetei, származékai esetén tapasztaltak eddig. Ilyenek például az ezüsttel adalékolt réz, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, vagy a CuPd ötvözet.²¹ A szén-monoxid réz katalizátor használatával történő átalakítását az teszi lehetővé, hogy a rézen a CO megfelelő energiával képes megkötődni: tehát (nagyon leegyszerűsítve a mechanizmust) a gáz annyi ideig a katalizátor felületén marad, hogy megtörténhessen a megfelelő számú elektron átadása, valamint a C-C kötés kialakulása. Sem az egyes reakcióintermedierek, sem a termékek nem kötnek túl erősen, így el tudnak távozni a katalizátor felületéről.²² Ez az úgynevezett Sabatier-elv, ami leegyszerűsítve annyit mond ki, hogy annak a katalizátornak lesz maximális a katalitikus aktivitása, ahol a katalizátor és az adszorbatum közötti kölcsönhatás optimális erősségű, azaz a katalízishez elég erős, de nem túl erős, így a termék nem foglalja el a katalitikusan aktív helyeket (kialakulása után képes deszorbeálódni).

Az elektrokémiai katalizátorválasztás nagyban eltér a Fischer-Tropsch szintézisnél (a CO heterogén katalitikus átalakításával) alkalmazottaktól. A réz nem aktív katalizátora a Fischer-Tropsch folyamatnak, helyette viszont a Ni és Fe, mely az elektrokémiai redukció során rendelkeznek kis aktivitással, nagyszerűen alkalmazhatóak.^{23,24} A réz és réz-alapú elektrokatalizátoroknak nagy hátránya, hogy viszonylag nagy túlfeszültség mellett működnek,²⁴ illetve nem szelektívek egyfajta termékre.³ Az egy termékre történő szelektivitás

hiánya szintén a réz és az egyes keletkező termékek közötti közepes mértékű kötési energia következménye, mely által a keletkező intermedierek nagyon hasonló mértékben kötődnek a felülethez.²²

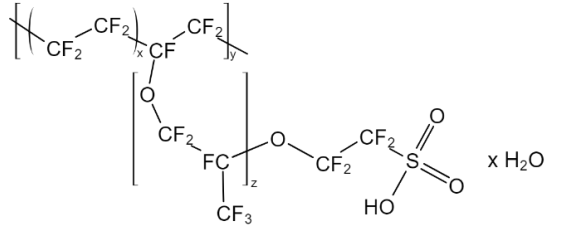
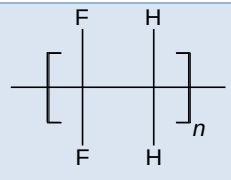
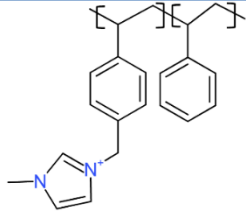
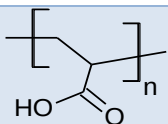
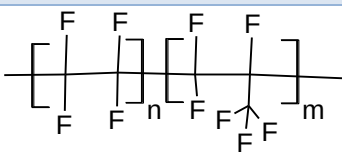
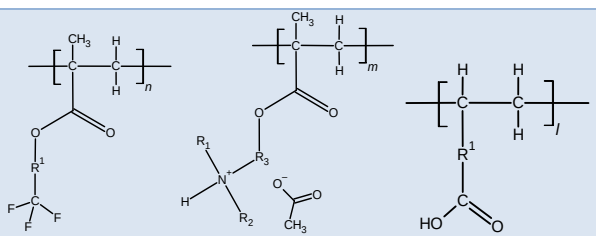
Az azonos köztiterméken keresztül történő átalakulásuk ellenére a reakció szelektívvé tehető a metán és az etilén ági reakció között a katalizátor morfológiájának szabályozásával. Azon morfológiák, melyek arányaikban nagy Cu(100) kristálysíkú felülettel rendelkeznek etilénre nagyobb szelektivitást mutatnak, míg azon morfológiájú katalizátor, melyet arányaiban főleg Cu(111) kristálysíkú katalizátor alkot, a metánra nézve növeli a szelektivitást. Hosszú távon ez sem lesz számottevő, hiszen az elektrokémiai reakció hatására, a szelektivitást elősegítő morfológia rövid idő alatt degradálódik.²⁶ Ez, a hosszútávon mérten csekély stabilitás szintén a réz-alapú katalizátorok egyik fő korlátja.

2. táblázat: A CO-redukciós reakció során lehetségesen végbemenő folyamatok és elektródpotenciál-értékük.

Lehetséges reakciók	Elektródreakciók standard-elektrodpotenciálja / V
$\text{CO (g)} + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 \text{(g)} + \text{H}_2\text{O (l)}$	0,26
$2 \text{CO (g)} + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \text{(g)} + 2 \text{H}_2\text{O (l)}$	0,17
$2 \text{CO (g)} + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH (l)} + \text{H}_2\text{O (l)}$	0,19
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	0

A CO-redukciós folyamat versengő folyamata a víz elektrokémiai redukciója, mely folyamatok hasonló potenciálokon mennek végbe. Klasszikus elektrokémiai cellákat alkalmazva azonban a víz nagy lokális mennyisége kedvezményezetté teszi a hidrogénfejlődést, a CO-redukciós reakciókkal szemben. Ebből kifolyólag, ha a gázdiffúziós elektród, és ezáltal a katalizátor nagy mennyiségű vizet tartalmaz, akkor döntően ez a reakció megy végbe. Emiatt lényeges, hogy a GDE hidrofób legyen annyira, hogy ne jusson túl sok víz a felületre, de ne legyen annyira hidrofób, hogy ne tudjon a katalizátorhoz áramlani a termékek képződéséhez szükséges vízmennyiség, ami a reakcióban a H-donor szerepét tölti be. A hidrofób jelleg esetleges fontosságára, illetve ezen keresztül a terület kutatásának érdekességére néhány szakirodalmi forrás is utal.^{27,28} Számos szakirodalmi forrásban említenek mind anód-, mind pedig katódoldalon (3. táblázat) alkalmazott polimer adalékanyagokat, melyek célja többek között a megfelelő mértékben hidrofób környezet kialakítása.

3. táblázat: Szakirodalomban alkalmazott katód oldali kötőanyagok

Nafion	
Polivinilidén-difluorid (PVDF) (CO₂-ból CO-előállítás)^{29,30}	
Sustainion	
Poliakrilsav (PAA) (CO₂-ból CO-előállítás)^{29,30}	
Fluorozott etilén-propilén (FEP)²⁹	
Capstone ST-110	

A Capstone ST-110 kötőanyaggal a kutatócsoportunk számos ígéretes korábbi mérési eredménnyel rendelkezik²⁵, azonban a sokféle funkciós csoport jelenléte és a gyártói titok által védett részletek (pl. egyes láncok hossza, a három blokk aránya stb.) miatt nem állapítható meg, hogy a polimer melyik tulajdonsága szükséges és elégséges az ideális működéshez.

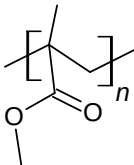
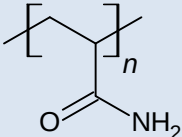
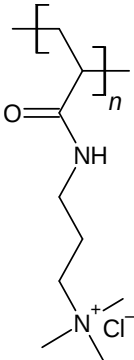
4. Célkitűzés

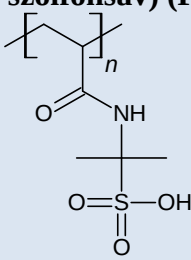
Munkám során célul tűztem ki annak felderítését, hogy a CO redukcióban alkalmazott katalizátorrétegbe juttatott kötőanyag mely paraméterei döntőek a folyamat szelektivitása szempontjából. A kutatócsoport korábbi eredményei alapján a Capstone ST-110 pórustömítő polimer használata nagy szelektivitást eredményez. A polimer összetett szerkezete miatt azonban nehéz megmondani, hogy pontosan mely funkció segíti ezt elő. Ezért lényegesen egyszerűbb szerkezetű polimerek katalizátorrétegbe való juttatását, valamint az így készített katalizátorrétegek elektrokémiai CO redukcióban mutatott szelektivitásának vizsgálatát tűztük ki célul. Vizsgáltuk polivinilidén-fluorid (PVDF), illetve szisztematikusan változtatott funkció csoportokkal rendelkező, metakrilát alapú polimer adalékok hatását elektrokémiai CO redukcióban. Ezek között szerepel a polimetil-metakrilát (PMMA), poli(2-akrilamido-2-metil-1-propánszulfonsav (PAMPS), poliakrilamid (PAAM) és poli(2-akrilamido-2-metilpropán-trimetilamónium-klorid (PAMPTMA). Az összehasonlítás érdekében a méréseket Capstone ST-110 adalékkal, valamint egy másik – a szakirodalomban gyakran alkalmazott, ettől eltérő szerkezetű polimerrel (Nafion) is elvégeztük. További célul tűztük ki a kialakított katalizátorrétegek szerkezetének és nedvesedési tulajdonságainak vizsgálatát. A munka távlati célja a kötőanyagok működésének megértésével egy egyszerű szerkezetű, nagy szelektivitást és stabilitást eredményező polimer tervezése és létrehozására.

5. Kísérleti munka

5.1. Felhasznált anyagok

4. táblázat: A mérések során alkalmazott anyagok, gyártóik, minőségük és CAS-számuk

Anyag neve	Gyártó	Minőség	CAS szám
Dimetil-szulfoxid (DMSO)	Thermo scientific		67-68-5
Polivinilidén-fluorid (PVDF)	Apollo Scientific		24937-79-9
Poly(vinilidén fluorid-ko-hexafluoropropilén)	Sigma-Aldrich		9011-17-0
Polimetil-metakrilát (PMMA) 	Sigma-Aldrich		9011-14-7
Poliakrilamid (PAAM) 	Faculty of Chemistry and Chemical Engineering University of Maribor (FKKT UM)		-
Poli(akrilamid-propil-trimetilammóniumklorid) (PAMPTMA) 	Faculty of Chemistry and Chemical Engineering University of Maribor (FKKT UM)		-

Poli(2-akrilamid-2-metil-1-propan-szulfonsav) (PAMPS) 	Faculty of Chemistry and Chemical Engineering University of Maribor (FKKT UM)		-
25 nm nominális szemcseméretű réz	Sigma-Aldrich		7440-50-8
80 nm nominális szemcseméretű réz	Nanografi Nano Technology	99,95%	7440-50-8
IrO_x nanorészecske	Fuel-Cell Store		
KOH	VWR Chemicals	85,8%	1310-58-3
10 w% Nafion diszperzió	Fuel-Cell Store		
25 w% Capstone-ST-110 diszperzió	Chemours		
Etanol (EtOH)	VWR Chemicals	96%	64-17-5
Izopropanol (IPA)	Molar Chemicals	99,95%	67-63-0
Ultratiszta víz	Millipore Direct Q3 UV készülék	(18.2 MΩ cm)	
CO	Air liquide	99,997%	
Freudenberg H23C6 szénpapír	Quintech		7440-44-0 (szén) 9002-84-0 (teflon)
Sigracet 28BC szénpapír	Ion Power		7440-44-0 (szén) 9002-84-0 (teflon)
PiperION anioncsere membrán	Versogen		

5.2. Alkalmazott mérési módszerek elméleti alapjai

5.2.1. Kronopotenciometria – CP

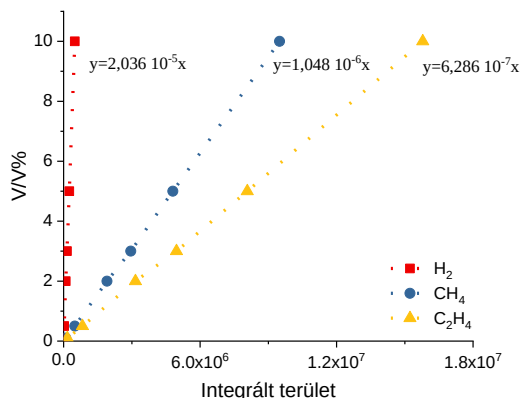
BioLogic VMP-300 potenciosztát/galvanosztát eszközzel CP mérések során állandó áramsűrűség alkalmazása mellett mérjük a munkaelektrod potenciálját (3 elektródos elrendezés), vagy a cellafeszültséget (2 elektródos elrendezés) az eltelt idő függvényében. Az áthaladt töltést az eltelt idő és az alkalmazott áram szorzataként kapjuk meg, amit később a termékanalízis során használtunk fel a Faraday-hatásfokok számolásához.

5.2.2. Gázkromatográfia - GC

Az egyik leggyakrabban alkalmazott, gáz vagy folyadék halmazállapotú minták koncentrációjának meghatározására alkalmazott analitikai módszer. A méréseim során a CO-redukcióban keletkezett, gáz halmazállapotú termékek kimutatására és mennyiségük meghatározására alkalmaztam, mint az etilén, metán és hidrogén. Az általunk alkalmazott gázkromatográf Shimadzu GC-2010 Plus, illetve Shimadzu Nexis GC-2030 típusú volt. A műszerbe juttatott minta az injektor hőmérsékletén bomlás nélkül gázhalmazállapotba kerül, majd áthalad a kolonnán, ahol az egyes komponensek elválnak egymástól a kolonnához való affinitásuk alapján és ezt követően a detektorba jutnak. A mintavételt közvetlenül az elektrolizáló cella gázkimenetéről, egy hatutas szelep segítségével valósítottuk meg. Ez működését tekintve első állásában a vivőgáz (esetünkben 6.0 tisztaságú He) közvetlenül a kolonnán áramlik, azonban belövéskor a szelep tárcsája úgy fordul el, hogy a mintavevő hurokban lévő mintát a vivőgáz a kolonnán keresztül a detektorba vezeti. A méréseink során két különböző készüléket használtunk, melyek különböző detektorokkal működtek. Az egyik ezek közül a BID (Barrier Discharge Ionization Detector) detektor volt. A BID-detektor használata során nagy impulzus hatására a He gáz gerjesztett állapotba kerül. A He gerjesztett állapotból alapállapotba kerülése során ultraibolya-fényt bocsát ki, mely fény ionizálni képes a mintát. Az ionizáció vezetést hoz létre az elektródpár tagjai között, így áramot generál. Az áram mértéke pedig arányos lesz a mért molekula koncentrációjával.

A másik készülékben TCD (Thermal conductivity detector) detektort alkalmaztunk. Ez a mintát tartalmazó gázelegy vivőgázhoz képesti eltérő hővezetésének detektálásán alapul. Így ez egy kevésbé érzékeny módszer, de a méréseinknél ez nem okozott problémát a termékek nagy koncentrációja miatt.³¹

A kalibráció során ismert koncentrációjú kalibrálógázokat alkalmaztunk, azaz ismert koncentrációjú, a méréseink során termékként, vagy kiindulási anyagként előforduló gázokat tartalmazó gázpalackokból mintát vettünk a gázkromatográffal (5 ábra).



5. ábra: A gázkromatográfiás mérések kiértékeléséhez felvett kalibrálóegyeneselek. Az integrált területek függvényében ábrázoltuk az adott gáz térfogatszázalékban kifejezett koncentrációját.

A csúcsokat kiintegrálva, majd a kiintegrált területek függvényében az adott gázkomponens koncentrációját ábrázolva illesztettünk kalibráló egyeneseket. A CO-redukciós mérések során keletkezett ismeretlen összetételű gáztermék-elegyet analizáljuk, majd az arra kapott kromatogram csúcsai alatti területet kiintegráljuk. A területeket a kalibrálóegyenesebe illesztve megkapjuk, mekkora térfogatszázalékú termékhez tartozik az adott integrált terület.

5.2.3. Tömegspektrometria

Kis kimutatási határú analitikai módszer, amellyel tömeg alapján különíthetők el ionizált molekulák és az azokból képződő fragmensek. Benne a szétválasztás mágneses térben m/z értékek alapján történik. Ez amiatt válik lehetségessé, mivel az eltérő m/z értékű fragmensek mágneses térben eltérő pályán mozognak, így a mágneses tér szabályozásával egymástól elkülöníthetők. Esetünkben kvadrupól detektorból adódóan fajlagos tömegüktől függő pályán (trajektórián), oszcillációs mozgást végezve haladnak, így térbeli szeparáció jön létre közöttük, így csak adott m/z értékek jutnak egyszerre a detektorra. A méréseim esetén a GC-vel kombinálva az SRS UGA200 típusú MS-nek csak kvalitatív szerepe volt, mely arra korlátozódott, hogy a keletkező termékeket a GC-belövések közben is követni tudjuk, illetve abban segítsen, hogy a GC mintavételezés biztosan akkor történjen, amikor a termékelegy összetétele állandósult (ne pedig a mérés elején természetesen jelen lévő, tranziens szakaszban).

5.2.4. NMR spektroszkópia

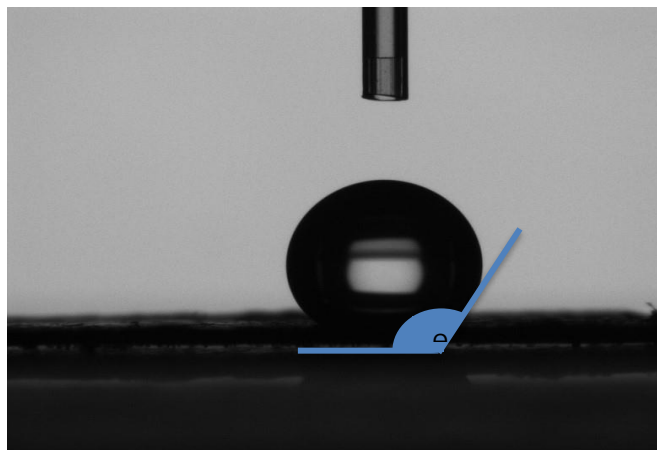
A mágneses magrezonancia spektroszkópia során a páratlan neutron- és/vagy protonszámú – azaz nem nulla impulzusmomentumú - atomok vizsgálhatóak (^1H , ^{13}C). Ezen típusú atomok közül a méréseink során a ^1H atomot vizsgáltuk. A mérés során egy erős mágneses teret hozunk létre a minta körül, mely hatására a mag mágneses momentumok részben rendeződnek, eredő mágnesezettség alakul ki. Ezt követően rádióhullámokkal gerjesztjük a mintát, mely frekvencia képes NMR rezonanciát kiváltani, amennyiben az megegyezik az átmenethez szükséges frekvenciával. Egy adott atommag környezetében lévő többi atommag az arra ható mágneses teret árnyékolhatja, amely következtében az ezen magokban fellépő gerjesztéshez eltérő frekvencia lesz szükséges. Így egy adott vegyület atomjai is különböző frekvencián lehetnek gerjeszthetők, ezáltal megkülönböztethetők.³²

Továbbá, előnye a technikának, hogy mivel fizikai hatásokból következtetünk szerkezetre, így egy roncsolásmentes módszerről beszélünk. A módszer kitűnően alkalmas folyadékfázisú minták analízisére. A minták előkészítése során az ismeretlen mintához fenolt, dimetil-szulfoxidot és nehézvizet tartalmazó standard oldatot, illetve vizet adtunk. Az előbbi hozzáadásával a standard addíciónak megfelelően, az ismert mennyiségben hozzáadott komponens és a kettő közötti arány ismeretében megkapható az ismeretlen mennyisége. A víz hozzáadásával pedig az ismeretlen koncentrációját hígítjuk ahhoz mérten, hogy a mérési tartományba essen.

A kromatogramok kiértékelésekor a megfelelő standard csúcs alatti területére normálva, kiintegráljuk az ismert kémiai eltolódásoknál megjelenő termékek csúcsterületét. Esetünkben a használt NMR eszköz típusa Bruker AV-III-500-HD volt.

5.2.5. Nedvesítési peremszög mérése

Statikus nedvesítési peremszög mérése során a vizsgálni kívánt minta felületére az elektrokémiai mérések során alkalmazottal megegyező összetételű elektrolitoldatból egy cseppet viszünk fel fecskendő segítségével. Ezt követően a kamera és a peremszögmérésre alkalmas szoftver segítségével vizsgáljuk a szilárd felület és a folyadék között kialakult szöget (Θ), amelyből a szilárd felszín hidrofóbicitására tudunk következtetni. Az általunk használt peremszögmérő típusa EasyDrop (Krüss) volt.



6. ábra: Az általunk alkalmazott szoftver automatikusan jelöli a peremszöget és megadja annak értékét, így a képen egy szemléltetési célokból felrajzolt peremszög látható.

5.2.6. Szerkezetvizsgálat elektronmikroszkópai módszerekkel

Méréseink során Thermo Scientific Apreo 2 pásztázó elektronmikroszkópot (SEM-et) alkalmaztunk, mely számos kiegészítő képalkotó eljárással kombinálható, melyek közül a pásztázó elektronmikroszkóp – fókuszált ionnyaláb (SEM-FIB) és pásztázó elektronmikroszkóp – energiadiszperzív röntgenspektroszkópia (SEM-EDX) módszereket használtuk méréseink során. Az EDX detektor esetünkben Röntec típusú, még az általunk alkalmazott SEM-FIB eszköz típusa Thermo Scientific Scios 2 volt. A SEM során egy elektronágyú segítségével elektronnyalábot bocsátunk a mintára, amely az elektronok rugalmas ütközéséből adódó visszaszóródását, illetve az atomokból rugalmatlan ütközés által kiváltott másodlagos elektronok keletkezését okozza. A másodlagos elektronok ezen kívül a minta atomszámbeli különbségére érzékenyek. Ezzel szemben, mivel a visszavert elektronok a minta felszínéről verődnek vissza, az általuk kapott információ sokkal inkább a vizsgált felszínre vonatkozik. A SEM-FIB esetén a különbség az előbbiekhöz képest az, hogy nem elektronokat, hanem ionokat, általában hélium-, vagy galliumionokat alkalmazunk a nyaláb létrehozásához. A fókuszált ionnyalábbal minták preparálását is el lehet végezni, akár annak irányított roncsolásával, ami által a minta mélyebb rétegei is feltárhatóvá válnak. A SEM-EDX által pedig elemanalízist vagyunk képesek végezni, illetve a meghatározott elemeket kvantifikálni is tudjuk.

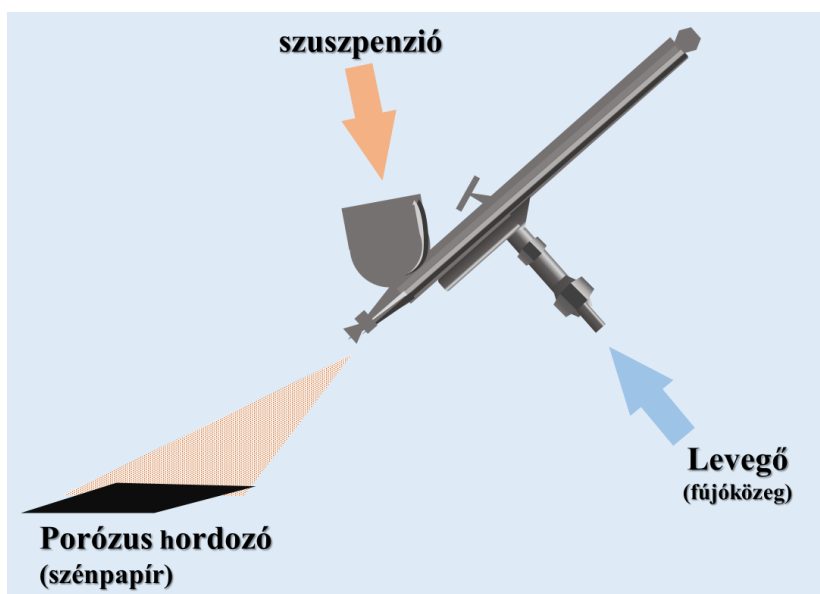
5.2.7. Infravörös spektroszkópia

Olyan roncsolásmentes analitikai módszer, mely a fényabszorpció elvén alapul, és általa meghatározhatóak egy molekulában található funkciós csoportok, illetve azok helyzete. Azon molekulák meghatározására alkalmas, melyek dipólus momentuma a gerjesztő fény hatására

változik. Az infravörös tartományba eső elektromágneses hullámok a funkciós csoportok forgási és rezgési energiáját képesek megváltoztatni, ezáltal magasabb szintre gerjesztve azokat. Abszorpciós módszerként alkalmazzuk, így a kapott információt az szolgáltatja, hogy közvetlenül mérve vizsgáljuk az energiát, amelyet a magasabb energiájú pályára való gerjesztés igénybe vett. A méréseink során Thermo Scientific Nicolet Summit Infravörös spektroszkópot alkalmazzunk.

5.3. Gázdiffúziós elektródok előállítása

A szuszpenziók készítése (7. ábra) során a (25 nm, illetve 80 nm mérettartományú) rézhez hozzáadtunk a katalizátor tömegére nézve 6,8, illetve 10 tömegszázalékos koncentrációhoz szükséges mennyiségű kötőanyagot, majd a megfelelő oldószert (5.táblázat), mellyel a szuszpenziót 8 cm³ végtérfogatra egészítettünk ki. Ezután Elma Elmasonic P típusú ultrahangos kádban 15 percig 37 kHz frekvencia mellett szonikáltattunk. Arra figyelemmel voltunk, hogy a kád hőmérséklete 35°C alatt maradjon, ugyanis a réz nanorészecskék könnyen aggregálódhatnak melegedés hatására. Ezután 3,5 cm×3,5 cm méretű Freudenberg H23C6 szénpapírt használva porózus hordozóként, erre vittük fel egy 100 °C-ra előmelegített fűtőlapon a szuszpenziót 1 mg cm⁻² felületi borítottság eléréséig. A borítottság meghatározása a szénpapír szuszpenzió felvitele közbeni folyamatos tömegmérésével történt, mely célra analitikai mérleget használtunk. A szuszpenzió egyenletes felvitelét a szakirodalomban és a csoportban is használt porlasztva fűjásos technikával valósítottuk meg, melyhez Alder AD320 fűjőeszközt használtunk.



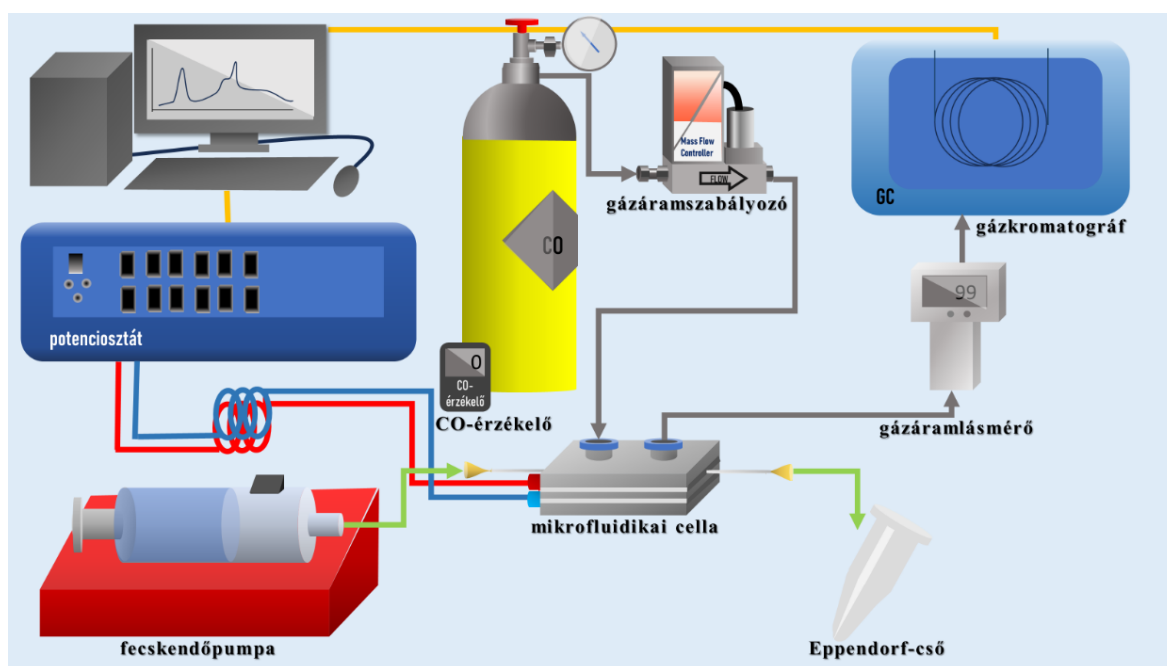
7. ábra A katalizátor réteg kialakításánál alkalmazott porlasztva fűjás sematikus rajza látható az ábrán, mely során a szénpapírra felvisszük a polimerrel adalékolt katalizátorrészecskéket.

5. táblázat: alkalmazott polimerek az ezek feloldására használt oldószerekkel. IPA: izopropanol, EtOH: etanol, DMSO: dimetil-szulfoxid.

	25 nm	80 nm
PVDF	DMSO	DMSO
PVDF-kopolimer	DMSO	DMSO
PAMPS	EtOH	EtOH
PAMPTMA	IPA+víz	EtOH
PMMA	EtOH	DMSO
PAAM	IPA+víz	víz
Capstone ST-110	IPA+víz	IPA+víz
Nafion	IPA+víz	IPA+víz

5.4. Kísérleti elrendezés

A mérések során (8.ábra) a szén-monoxid gáz áramlási sebességét Bronkhorst EL-FLOW Select F-201CV típusú gázáramszabályozó segítségével állandó értékre állítjuk., a képződő gáztermékek áramlási sebességét pedig Agilent ADM Flow Meter készülékkel mértük. A gáztermékek analízisét gázkromatográfiás mérésekkel végezzük, a korábban leírtak szerint.



8. ábra: Használt cellaelrendezés és kísérleti környezet. A mérések során potenciosztát segítségével vezetjük a kívánt áramerősséget a cellára, majd a megfelelő programmal számítógépe követjük, hogy ez milyen feszültség mellett történik meg. Az elektrolit áramlási sebességének állandó értéken tartásáért fecskendőpumpa felel. A gázáramlást pedig a gázáramszabályozó tartja állandó értéken. A termékanalízis gázfázisú termékek esetén gázkromatográffal, még folyadékfázisúak esetén NMR - el történik.

Az elektrolitoldat állandó sebességű áramlását KF Technology NE-300 fecskendőpumpa használatával érjük el. A folyadékfázisú termékeket Eppendorf mintatartóban ($V=2\text{ cm}^3$) gyűjtjük a későbbi NMR vizsgálatok céljából. Az elektrokémiai mérések szabályozását egy potenciosztát/galvanosztáttal érjük el, melyet számítógéppel irányítunk, a gázkromatográffal egyetemben.

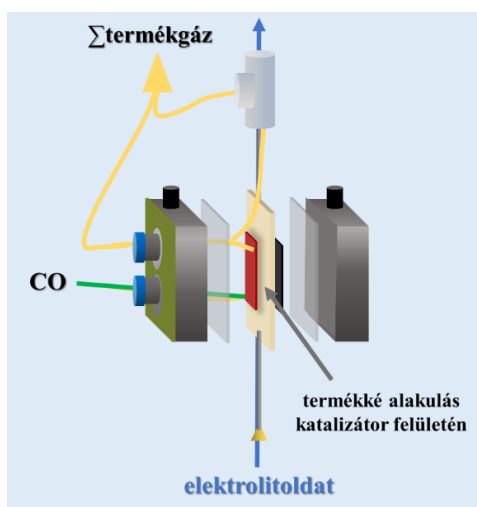
5.5. A méréseink során használt elektrolizáló cellák

Méréseink során két cellatípust alkalmaztunk, a mikrofluidikai és a rés nélküli elektrolizáló cellát. A mikrofluidikai cella esetén a katód és az anód oldali rozsdamentes acél cellatesteket teflonlapok, anód és katód oldali gázdiffúziós elektród és egy polietilén, szeparációs célt betöltő folyadékcsatorna határolja. A folyadékcsatornán keresztül, az elektródok közötti térrészben áramoltatjuk az elektrolitoldatot, mely így a cellán keresztül folyva elősegíti a képződő termékek távozását a katalizátorfelületről. A gázdiffúziós elektródok porózus hordozója egy-egy 1 cm^2 használt (elektrolitoldattal érintkező) területű Freudenberg szénpapír, melyre előzetesen felvittük a megfelelő katalizátort és kötőanyagot. Az anód esetén ezt nem változtattuk, így minden esetben 5 w% Nafion kötőanyagot tartalmazó irídium katalizátort alkalmaztunk. A katód esetén méréseink során 25, illetve 80 nm-es réz katalizátort alkalmaztunk, szisztematikusan változtatott minőségű és mennyiségű polimer adalékanyagokkal. Ezek között szerepelt a polivinilidén-fluorid (PVDF) polimetil-metakrilát (PMMA), poli(2-akrilamido-2-metil-1-propánszulfonsav (PAMPS), poliakrilamid (PAAM) és poli(2-akrilamido-2-metilpropán-trimetilamónium-klorid (PAMPTMA). A folyadékcsatornát a gázdiffúziós elektródok között egy polipropilén cellaelem alakítja ki, valamint két tű, amelyeken áramlani tud az elektrolitoldat. A cella csavarjait egyenletesen és szakaszosan (három lépésben) húztuk meg, 1,5 Nm forgatónyomaték eléréséig. A CO gáz a katód oldalon kerül bevezetésre, illetve a katód oldalon távozik a termék gázelegy is, melyet a gázkromatográfba vezetve analizálunk.

A rés nélküli elrendezésben a gázdiffúziós elektródokban is jelentkezik különbség, ugyanis itt az anód oldalon aktivált nikkellal használtunk. A két elektród között pedig egy membrán felelős a töltésáramlásért, így az elektródok rés jelenléte nélkül, a membránnal közvetlenül érintkezve kapcsolódnak. A rés nélküli elektrolizáló cella esetében a csavarokat 3 Nm forgatónyomatékkal húztam meg. A gázdiffúziós elektród mérete ebben az esetben 8 cm^2 volt.

5.5.1. Elektrokémiai mérések áramlásos elektrolizáló cellákban

Az elektrolizáló cellák típusa a kísérleti elrendezést (9. ábra) is meghatározza. Mindkét cellatípus esetén kihasználva a cellatest vezetőképességét, a katód-, illetve az anód oldali cellatestet egy-egy vezetékkel kapcsoljuk a potenciosztáthoz. Kételektrodos elrendezésünkben a referenciaelektródként is alkalmazott ellenelektród a katód, a munkaelektród pedig az anód. Közös pont még, hogy az elektrolitoldat cellán történő megfelelő sebességű áramlását egy pumpa használatával érjük el. Rés nélküli cella esetén ez egy perisztaltikus pumpa, mikrofluidikai cella esetén pedig egy fecskendőpumpa volt.



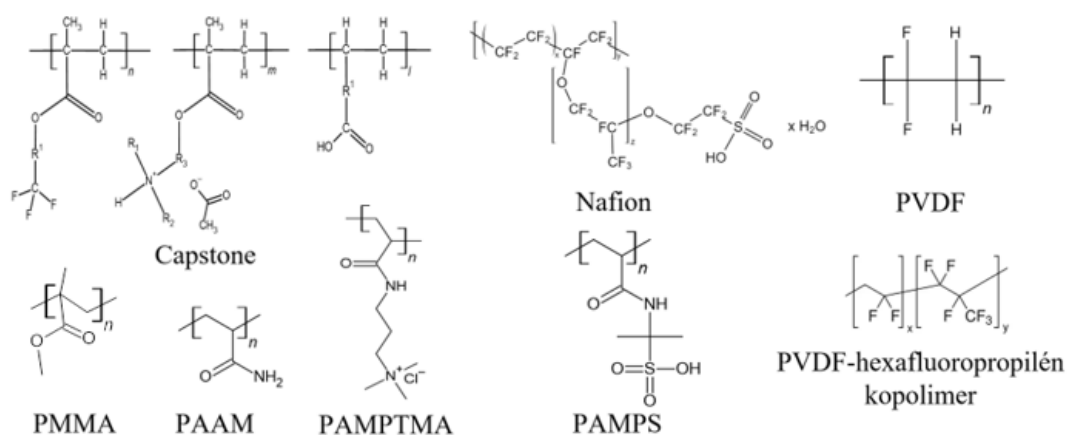
9. ábra: Folyadék, illetve gáz betáplálását, valamint a folyadék- és gáztermékek kivezetési pontjainak sematikus ábrázolása mikrofluidikai elektrolizáló cellában.

További eltérést jelent, hogy a mikrofluidikai cella esetén kísérleti tapasztalat, hogy a gáztermékek egy része az elektrolitoldattal távozik, így ezeket nem detektáljuk és a továbbiakban hiányként jelennek meg. Így a mikrofluidikai cellaelrendezésében egy gázegyesítő csőelemet is alkalmazunk, mely lényege, hogy az esetlegesen folyadékba jutógáztermékek is analizálni tudjuk. Eltérést jelent, hogy az általunk alkalmazott rés-nélküli elektrolizáló cellaelrendezés során követni tudjuk az anód, valamint a katód oldali cellatest hőmérsékletét, két, cellatestekbe vezetett hőmérővel.

A cellák használatakor jelentkező különbség még a használt szénpapír típusa. A mikrofluidikai mérések során, még a rés nélküli celláknál Sigracet 28BC, szénpapírt alkalmaztunk. Az Freudenberg H23C6 teljes szerkezetet tekintve porózusabb, nagyobb vastagságú, azonban mikropórusos rétegében vékonyabb szénpapír a Sigracet 28BC-hez hasonlítva. Ennek oka, hogy az előzetes méréseink alapján ezen típusokkal stabilabb és szelektívebben működő rendszert kaptunk.³³

6. Eredmények és értékelésük

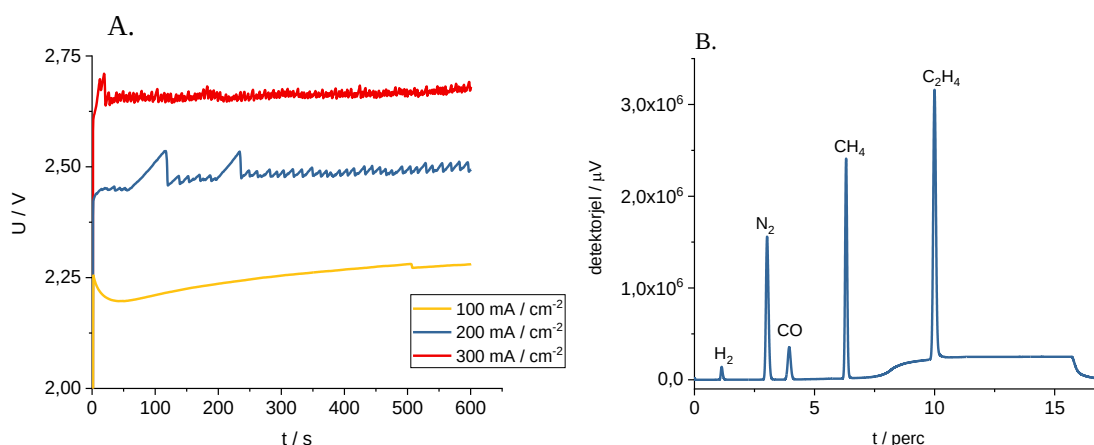
A kutatócsoport korábbi mérései során az elektrokémiai szén-monoxid redukciós (CORR) mérésekhez többféle, különböző típusú polimer adalékanyagot is alkalmazott a katód oldali katalizátorrétegben. Ezek változatos tulajdonságokkal rendelkeztek, mind a polimer váz, mind pedig az azon oldalláncként rögzített funkciós csoportok tekintetében. A különböző polimerek használatával többek között eltérő szelektivitás, illetve stabilitás volt megfigyelhető az elektrolízis során. A katalizátorrétegbe feltehetőleg különböző módokon épülnek be a különböző polimerek, de nagyon nehéz pontosan jellemezni ezek lokális szerkezetét (a 3-dimenziós porózus réteget alkotó részecskék felületét és az azok közötti nanométeres nagyságú térrészeket). Ez azonban felvetette a kérdést, hogy melyek azok az elégséges, de szükséges paraméterek, amivel az adott adaléknak rendelkeznie kell a megfelelő stabilitással, és szelektivitással működő katalizátorréteg létrehozása érdekében. A feltételezett szerepük alapján az adalékanyagoknak bizonyos mértékű hidrofobicitással rendelkezniük kell, ami elősegíti a katalizátorrétegbe jutó víz mennyiségének szabályozását, korlátozását, ezáltal a túlzott vízmennyiség által a katalizátorrészecskék távolságának növekedését, és ezzel a vezetési tulajdonságok romlását megakadályozza. Azonban nem szabad túl hidrofóbnak lennie, ugyanis a víz szolgáltatja a reakció termékeihez szükséges protonokat, így fontos szerepet játszva abban.²⁷ Nagy része a kutatócsoport által kipróbált és használt polimereknek a szakirodalmi forrásokban is fellelhető és gyakran alkalmazott anyagok, azonban olyan példa is található, amely polimer ilyen célú alkalmazásában a csoport úttörőnek számít. Ilyen a Capstone ST-110, mely egy vízbázisú kationos szuszpenzióként forgalmazott anyag. Alkalmazását tekintve egy ipari közegben használt pórustömítő, melyet elsősorban fugázóhabarcsokban és mázatlan csempéknél alkalmaznak.³⁴



10. ábra: Az általunk vizsgált polimerek szerkezeti képletei. A hasonló alapláncú/ funkciós csoportokkal rendelkező polimerek egymás alatt bemutatva láthatóak.

A célunk a polimerek kiválasztásakor az volt, hogy ezek a szakirodalomban már alkalmazott, azonban bonyolult szerkezetű Capstone, és Nafion polimerekhez hasonló, de egyszerűbb szerkezetűek legyenek. Mind alapláncukban (PMMA, PAAM), mind pedig funkciós csoportjukban (PAMPS, PAMPTMA) hasonlóságot mutató polimerek vizsgálatát szerettük volna elvégezni. A PVDF és kopolimerje vizsgálatát pedig azok egyszerű szerkezete és hidrofób jellege motiválta.

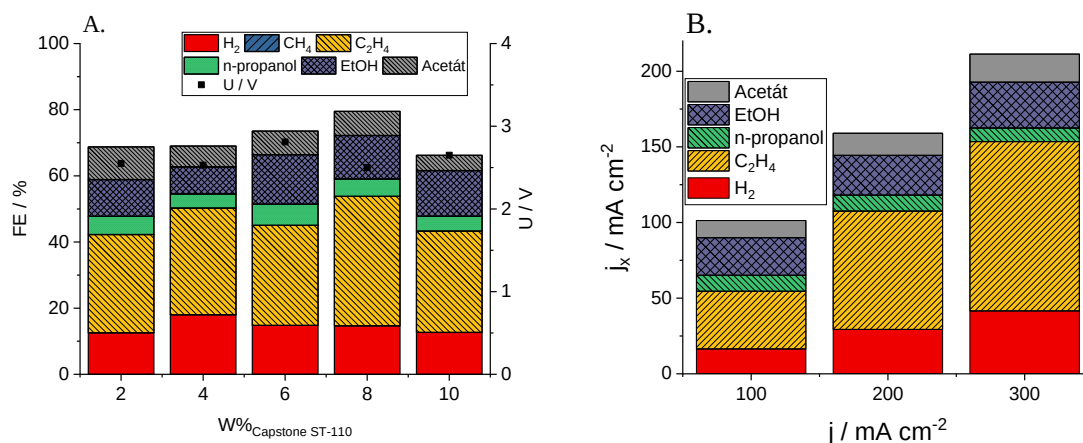
Munkám kezdetén – a későbbi összehasonlítás érdekében – a Capstone ST-110 polimer használatával végeztünk az első méréseket, a későbbiekben is használt mérési protokollt alkalmazva. Kronopotenciometriás méréseket végeztünk több áramsűrűsége, melyek során végig követtük időben a cellafeszültséget. Ebből többek között a rendszer stabilitására, későbbiek során pedig akár az ipari alkalmazhatóságára tudunk következtetni (kis feszültség ~ kis üzemeltetési költség). A termékeloszlást a gáztermékek esetén az elektrolízis során, periodikus mintavételezéssel megvalósított gázkromatográfiás analízissel, folyadék termékek esetén pedig szintén periodikus mintavételezéssel megvalósított NMR-mérésekkel követtük. A kromatogramok csúcsainak (11. ábra) területét kiintegráltuk, majd a különböző koncentrációjú gázkeverékkel előzetesen elvégzett kalibráció alapján meghatároztuk az egyes gázkomponensek koncentrációját (V/V %) Ebből a gázáramlási sebesség ismeretében az egységnyi idő alatt képződő anyagmennyiség, azon keresztül pedig az adott termék képződésére fordított parciális áram számolható. Ennek a teljes árammal képzett hányadosa adja meg az adott termék képződésének Faraday-hatásfokát (FE).



11. ábra: Az A. ábrán 8 w% Capstone-t tartalmazó katalizátorréteggel kronopotenciometriás mérések során felvett idő - feszültség grafikonjai láthatók. A B. ábrán egy kalibráló gázkeverékkel mért kromatogram szerepel a különböző gázkomponensek retenciós idejének szemléltetésére. A mérések során 80 nm méretű rézzel dolgoztunk, mikrofluidikai cellában, 1 M KOH elektrolitoldatban. A CO gáz áramlási sebessége 24 cm³ / perc volt.

A termékeloszlás tanulmányozásával a folyamat szelektivitását, illetve annak esetleges időbeli, vagy áramsűrűséggel való változását követhetjük nyomon. A Capstone polimerrel végzett, szemléltetésként bemutatott kronopotenciometriás mérések eredményei alapján elmondható, hogy az áramsűrűség növelésével a cellafeszültség is fokozatosan nő (**11. ábra A**). Ennek oka döntően az elektródok közötti oldatrétegen való feszültségesezés, valamint az elektródreakciók megfelelő sebességgel (áramsűrűségen) való lejátszódásához szükséges túlfeszültség növekedése. Azonban a feszültségértékek az idő függvényében minimális változást mutatnak, a folyamat ilyen időintervallumon való stabilitását sugallva. A kromatogramon az egyes csúcsok azonosítása kalibráló gázelegyek révén történt, mely alapján az elektrolízis során detektált gáztermékek a következő retenciós idő sorrendben azonosíthatók: hidrogén, szén-monoxid, metán, etilén (**11. ábra B**).

Kronopotenciometriás méréseket végeztünk az összehasonlításként szolgáló Capstone ST-110 polimer használatával, melyet az optimális polimertartalom keresésével (**12A. ábra**) kezdtünk majd ezen polimertartalommal $100\text{--}300\text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűségen vizsgáltuk (**12B. ábra**) annak működését.

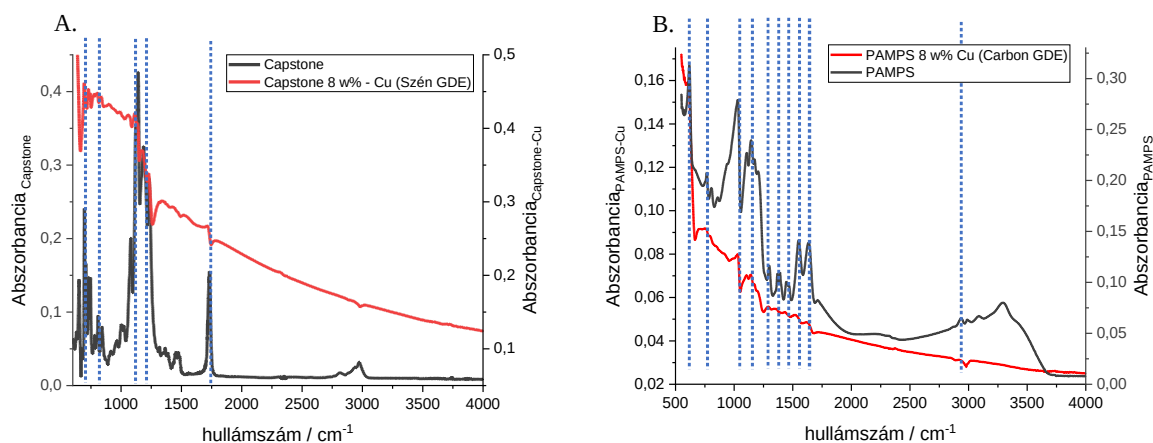


12. ábra: A: különböző mennyiségű Capstone polimert tartalmazó katalizátorrétegekkel 200 mA cm^{-2} áramsűrűségen végzett kronopotenciometriás mérések során meghatározott termékösszetétel (Faraday-százalékban kifejezve). B: 8 w% Capstone tartalmú katalizátorréteghasználatával különböző áramsűrűségeken végzett kronopotenciometriás mérések során meghatározott parciális áramsűrűségek. Mindkét esetben 80 nm-es rezes alkalmaztunk, mikrofluidikai elektrolizáló cellában, 1 M KOH elektrolit alkalmazásával, 24 cm^3 / perc CO áramlási sebességnél és $0,5\text{ cm}^3$ / perc elektrolitoldat áramlási sebességnél.

A polimertartalom fokozatos növelésével maximum görbe jellegű trendet mutat az etilén képződésére meghatározott Faraday-hatásfok; a kis polimertartalom feltehetőleg még nem elég ahhoz, hogy a katalizátorréteget kellően hidrofóbbá téve megfelelő mértékben korlátozza az abba bejutó vízmennyiséget, így kisebb mértékű a szelektivitás etilénre. Nagy

polimertartalomnál pedig szintén csökkenő szelektivitás figyelhető meg etilén tekintetében, azonban ezen a tartományon összességében kis hatása van a polimertartalomnak. Ez a katalitikusan aktív helyek csökkenésével magyarázható, melyet a polimer foglal el. A szigetelő tulajdonságú polimerréteg megnövekedett vastagsága miatt a nagy polimertartalmú katalizátorrétegeknél lecsökken a vezetés, így megnő az ellenállás, és ebből kifolyólag a cellafeszültség. Tehát kijelenthető, hogy közepes polimertartalom mellett látszik optimális viselkedés, így az ezen tartományba eső 8 w% polimertartalommal végeztem további méréseket. A méréseink során legnagyobb etilén szelektivitást eredményező 8 w% Capstone-tartalom mellett végzett mérések során a növekvő áramsűrűséggel láthatóan nőtt mind a hidrogén, mind az etilén képződésének sebessége (parciális áram), mely nem meglepő annak tekintetében, hogy növekszik a reakció hajtóereje, tehát a reakciósebesség is nőni fog. A szelektivitásban is változás tapasztalható: az etilénre nő, még hidrogénre csökken a szelektivitás. Feltételezhetően a Capstone felelős azért, hogy növekvő áramsűrűség mellett is korlátozott mennyiségű víz jut a katalizátorrétegbe, így az etilén képződése továbbra is kedvezményezett maradhat a hidrogénképződéssel szemben.

Annak bizonyítására, hogy valóban beépült a polimer a katalizátor rétegbe, infravörös spektroszkópiás mérést végeztünk (**13. ábra**).



13. ábra: A 8 w% Capstone-tartalmú katalizátorréteg, valamint a Capstone polimer FTIR spektruma (A.), illetve a 8 w% PAMPS-tartalmú katalizátorréteg, valamint a PAMPS polimer FTIR spektruma (B.).

Az IR spektroszkópiai mérések során összehasonlítottuk a készített gázdifúziós rétegekre mért spektrumokat a szilárd polimerre felvett spektrummal (**13. ábra**). A spektrumok együttes ábrázolásával és analizálásával azonosítani tudtuk a polimer karakterisztikus rezgéseit a katalizátorrétegben - melyek láthatósága érdekében függőleges vonalakkal jelöltük azokat az ábrán - így bizonyítottuk a Capstone ST-110 polimer beépülését. Megjegyzendő, hogy ez a

technika nem alkalmas sem a pontos polimer mennyiség, sem annak a katalizátor felületén való megkötődési módjának értékelésére.

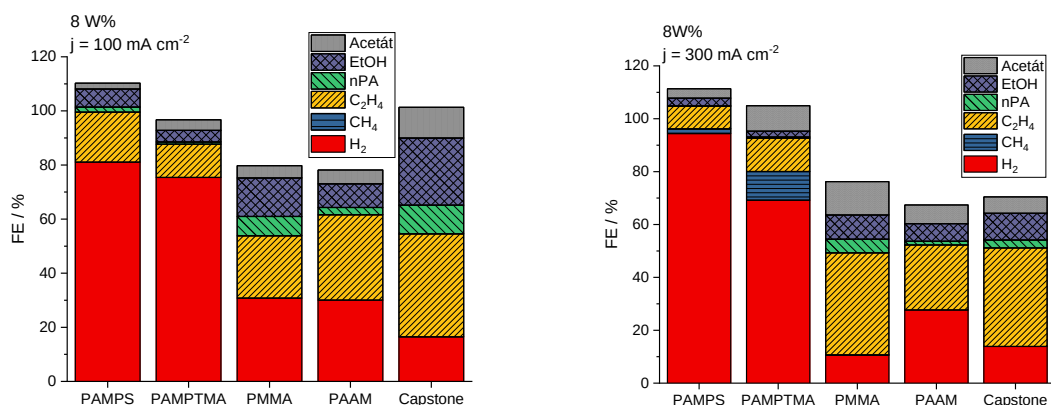
A továbbiakban a különböző funkciós csoportok, illetve molekulatulajdonságok hatásait szeretnénk volna vizsgálni, ezért egy egyszerűbb szerkezetű, funkcionálható polimer családot, metakrilát alapú polimereket választottunk, ami által az egyes csoportok hatását a CO redukciós paraméterekre külön vagyunk képesek vizsgálni. Amiatt esett a választásunk erre a polimerre, mert – a korábbiakban feltüntetett feltételezett szerkezeti képlet alapján is láthatóan – a Capstone-ST-110 polimer egyes blokkjai is ilyen jellegű monomerekből épülnek fel. A polimerek beépülésének infravörös spektroszkópiával végzett vizsgálatát minden alkalmazott polimer esetén ellenőriztük, azonban az ismételtes elkerülése végett ezen mérési eredményeket csak a PAMPS polimerre mutatom be (**13. ábra b**), ahol egyértelműen megfigyelhető a polimer beépülése.

A korábban bemutatottakkal azonos elektrokémiai méréseket végeztünk a különböző funkciós csoportokat tartalmazó metakrilát polimereket tartalmazó katalizátorrétegekkel. A méréseket 100 és 300 mA cm⁻² áramsűrűségeken is elvégezve az áramsűrűség szelektivitásra gyakorolt hatását, illetve a stabilitást is vizsgálni tudtuk. A kísérleti részben bemutatott szerkezetek fontosabb elemei: a PAMPS polimer esetén a metilcsoport mellett egy szulfonát-csoport található a polimeren, ami a szakirodalomban hatékonyan alkalmazott Nafionnal hozható párhuzamba. Az elektronvonzó PAMPTMA polimer trimetilammónium-csoportjával a leggyakrabban alkalmazott anioncserélő polimerek, így a Sustainion és a PiperION egyes egységeivel mutat hasonlóságot. A PAAM a Capstone ST-110-el mutat hasonlóságot, ez egy amid-csoportot tartalmaz a polimerláncon rögzítve. A PMMA pedig az előbbieket alapvázát adja, valamint rendelkezik egy metilcsoporttal.

Ezen polimerek esetén a Capstone példáján bemutatott módon méréseket végeztünk az optimális polimertartalom megtalálására, mely minden mért polimer esetén a 8w% körüli tartományra esett, ezért a további összehasonlíthatóság miatt a mérések eredményeit minden esetben 8w%-os polimertartalom mellett mutatom be. Az elvégzett mérések alapján azt láttuk, hogy a Capstone-polimerre mért eredményekhez hasonlítva, az általunk vizsgált rendszer szinte minden esetben kisebb szelektivitást mutat hidrogéntől eltérő termékek felé (**14. ábra**). Ez alól kivételt a PMMA polimer, melyet a katalizátor rétegbe építve a Capstone tartalmú rétegek szelektivitásával összemérhető, de a 300 mA cm⁻² áramsűrűségeken végzett mérés során meg is haladja azt (csaknem 40% FE etilénre nézve). A PAAM esetén az etilénre mért szelektivitás jelentősen kisebb, az a Capstone alkalmazása esetén mért eredményektől majdnem 20% FE-vel

elmarad. A PAMPS, illetve PAMPTMA használatával az etilénre mért szelektivitás, valamint a hasznos termékképződésre nézett összes Faraday hatékonyság alacsony.

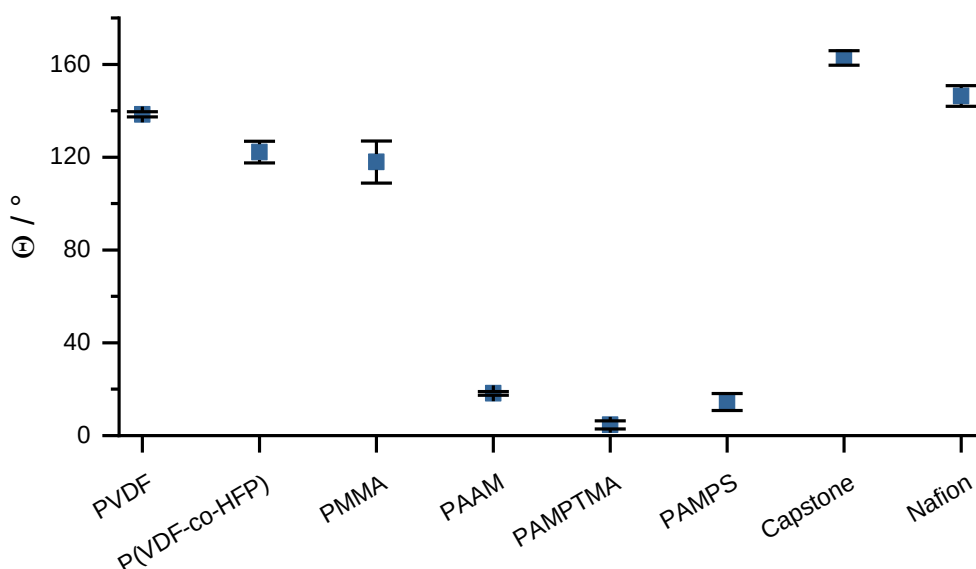
Megjegyzendő, hogy az ábrákon az összes termék képződésére számolt Faraday-hatásfokokat összeadva az számos esetben jelentősen elmarad a 100%-tól. Ennek oka döntően a rétegek szemmel is látható teljes átnedvesedése, ami jelentős bizonytalanságot okoz a képződő hidrogén mennyiségének meghatározásában.



14. ábra: Különböző polimer adalékokkal készített katalizátorrétegek végzett kronopotenciometriás mérése során meghatározott termékösszetétel 100 (A.) és 300 (B.) mA cm^{-2} áramsűrűsége. A mérések során 80 nm méretű rezet alkalmaztunk katalizátorként, a mérések mikrofluidikai cellában történtek, illetve minden esetben 8 w% polimeraránnyal dolgoztunk. Az elektrolit 1 M KOH, az alkalmazott CO gázáram $24 \text{ cm}^3 / \text{perc}$, az elektrolitoldat áramlási sebessége pedig $0,5 \text{ cm}^3 / \text{perc}$ volt.

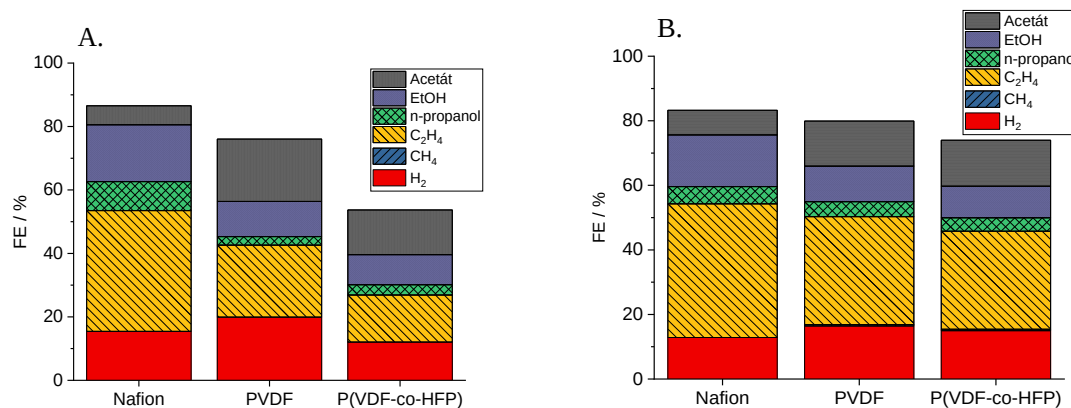
A méréseink során a gázdiffúziós rétegek gyors és nagy fokú átnedvesedését tapasztaltuk a PAMPS, PAMPTMA és kisebb mértékben, de egyértelműen megfigyelhetően a PAAM polimerek esetén. Erre a gyakorlati megfigyelésre alapozva tanulmányozni szeretnénk volna, hogy a különböző polimert tartalmazó rétegek hidrofób/hidrofil jellege között különbségeket. Ennek érdekében nedvesítési peremszögmérést végeztünk. Ennek folyamata során a kronopotenciometriás mérések során alkalmazott 1 M KOH elektrolitoldatból cseppentettünk a megfelelő polimert tartalmazó gázdiffúziós elektródra, majd vizsgáltuk, hogy a folyadékcsepp mennyire nedvesíti a gázdiffúziós elektród felületét (mekkora szög zár be azzal). A nagyobb mértékben hidrofób gázdiffúziós elektród esetén nagyobb a bezárt szög, az inkább hidrofil tulajdonságúaknál pedig kisebb. A Capstone polimer használatával 160° feletti nedvesítési peremszöget állapítottunk meg, ami erősen hidrofób felületre utal. A jelen munkában vizsgált polimerek alkalmazásával mért eredmények alapján elmondható, hogy a legnagyobb szelektivitást az a két polimertartalmú gázdiffúziós réteg – PMMA, PAAM – mutatta, amelyek a mérést követően a legkevésbé látszottak nedvesnek, valamint amelyeken a

legnagyobb szelektivitással képződött etilén. Ezen polimerek funkciós csoportjait tekintve a másik két polimerhez képest - PAMPS, PAMPTMA –erősebben apoláris jellegűek, mely növeli a hidrofób jellegüket **(15.ábra)**. Ebből az eredményből arra következtettünk, hogy a rétegek hidrofobicitása döntő fontosságú lehet a nagy CO redukciós szelektivitás eléréséhez. Így a továbbiak során az eddigiekben bemutatottakon túl néhány, a szakirodalomban említett (Nafion, PVDF), illetve azokhoz hasonló szerkezetű (PVDF kopolimerje) polimer használatával is hasonló méréseket végeztünk. Külön motivációt jelentett ezen hidrofób jellegű polimerek kiválasztásakor, hogy a szakirodalomban alkalmazott polimerek nagy arányban hidrofób jellegűek.



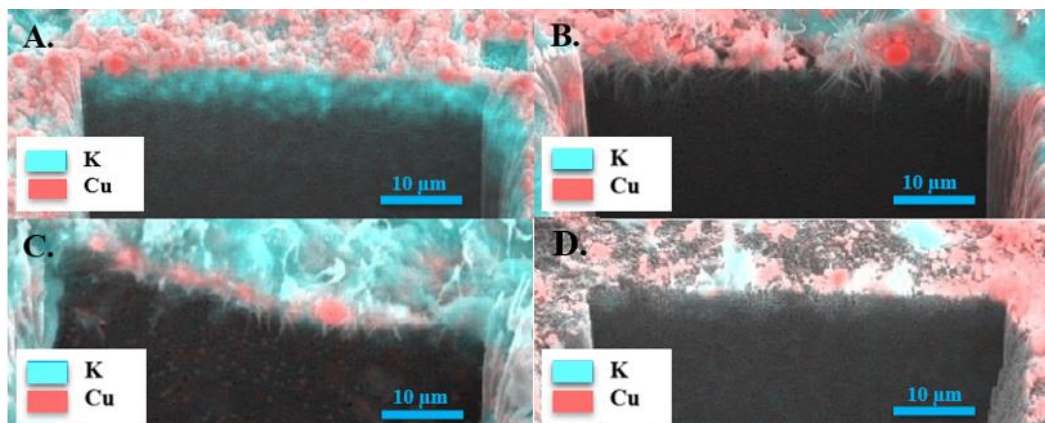
15. ábra: A különböző polimereket egyaránt 8 w%-os mennyiségben tartalmazó katalizátorrétegre meghatározott nedvesítési peremszögek. Az elektrokémiai mérések során alkalmazott 1 M KOH oldattal végeztük a méréseket.

A peremszög mérést ezen polimereket tartalmazó rétegekre is elvégezve erősen hidrofób jelleget tapasztaltunk mind a Nafiont, mind a PVDF-et, majd ezen polimer kopolimerjét tartalmazó rétegek esetén. A következőkben így ezeket vizsgáltuk meg adalékanyagként az elektrokémiai szén-monoxid redukciós reakcióban. **(16.ábra)** A 3 kiválasztott, hidrofób rétegeket eredményező polimer beépítésével készített rétegeken végzett mérések során a Capstone ST-110 esetében bemutatott eredményekhez nagyon hasonló következtetésekre jutottunk: az elektrolízis során még nagyobb áramsűrűségeken is 30% feletti FE értéket mértünk etilén képződésére. Ez egybeesett azzal a gyakorlati megállapításunkkal, hogy ezek a gázdiffúziós rétegek sem nedvesedtek nagy mértékben át a mérések során.



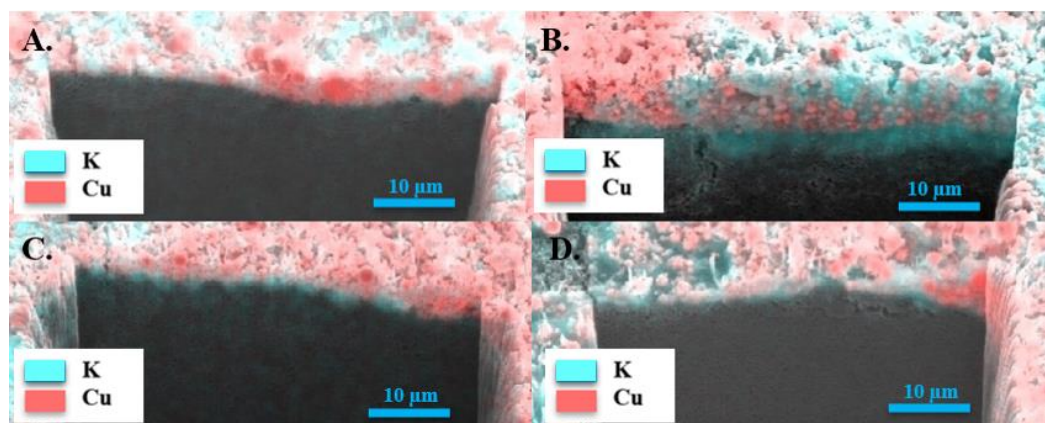
16. ábra: Kronopotenciometriás mérések során meghatározott termékösszetétel 100 (A) és 300 mA cm⁻² áramsűrűségen (B), különböző polimereket egyaránt 8 w%-os mennyiségben tartalmazó katalizátorrétegek használatával. A mérések mikrofluidikai cellában történtek, 1 M KOH elektrolitban, 0,5 cm³/perc elektrolitoldat áramlási sebességnél, 24 cm³/perc CO gázáramnál.

Egy további hidrofób jelleg vizsgálatát célzó, a csoportban már korábban alkalmazott módszert használtunk, mely a viszonylag vastag (mikrométeres nagyságrend) porózus réteg egészének hidrofobicitásáról adhat információt. A mérés másik motivációja volt, hogy a csoport korábbi tapasztalata alapján²⁵ a peremszögmérés nem minden esetben ad kielégítő információt a nedvesedési tulajdonságokról. Ennek során az elektrokémiai mérésekkel azonos minőségű és koncentrációjú, azaz 1 M KOH oldatot cseppentettünk a gázdiffúziós elektród katalizátorréteggel (benne az adott polimeradalékkal) bevont részére. Ezt a cseppet 15 percet követően óvatosan leittattuk. A keresztmetszeti képek készítéséhez szükséges vágás során a katalizátorréteg mechanikai sérülésének kockázatának minimalizálása érdekében, SEM-FIB (kétsugaras pásztázó elektronmikroszkóp) segítségével vágást végeztünk a katalizátorrétegen. Az így kialakított árkot harántirányban SEM-EDX (Pásztázó elektronmikroszkóp-energiadisziperzív röntgen mikroanalízis) elemtérképezéssel a réz- és kálium atomok térbeli eloszlását együttesen vizsgálva, azonosítottuk, az egyes rétegek esetén mekkora mélységben szívargott be az oldat. A SEM-EDX ábrákat (17.,18.ábra) tekintve annak felső, néhány mikron vastagságú része csak az általunk vizsgált katalizátorréteg, az alatta lévő fekete rész a szénpapír, melyre a katalizátorréteget felvittük.



17. ábra: Nedvesedési tulajdonság vizsgálata SEM-FIB technikával végzett irányított roncsolás és SEM-EDX mérések során felvett elem térkép használatával, 8 w% Nafion (A.), Capstone (B.), PVDF (C.), illetve PVDF-kopolimer (D.) tartalmú katalizátorrétegek esetén.

A nagy szelektivitással működő, stabil gázdiffúziós rétegek többsége esetén a felcseppentett kálium-hidroxid oldatból származó kálium nem szivárgott a katalizátorréteg mélyebb rétegeibe, csak felszíni káliumfeldúsulást látunk. Ez alól kivételt képez a Nafionot tartalmazó réteg, ahol látszólag a kálium mélyen behatolt a katalizátorrétegbe. Azonban – feltételezéseink szerint – ebben az esetben nem a réteg nagy mértékű átnedvesedéséről van szó, hanem arról, hogy a Nafion egy kationcserélő polimer, ami miatt a polimeren megtörténhet a protonok káliumionokra való cseréje, még az oldat jelentős beszivárgása nélkül is. Ez magyarázatot nyújt arra a látszólag ellentmondásra, hogy a peremszögmérés esetén a Nafionot tartalmazó katalizátorréteg jelentős hidrofób jelleget mutat, a SEM-EDX képen mégis dominánsan megfigyelhető a kálium katalizátorrétegbe való penetrációja.

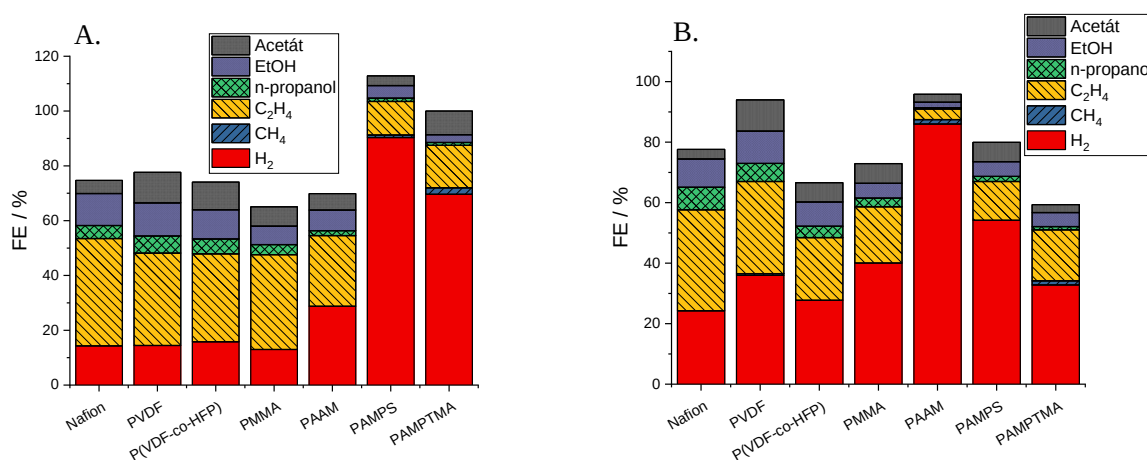


18. ábra: Nedvesedési tulajdonság vizsgálata SEM-FIB technikával végzett irányított roncsolás és SEM-EDX mérések során felvett elem térkép használatával, 8 w% PMMA (A.), PAMPS (B.), PAMPTMA (C.) és PAAM (D.) tartalmú katalizátorrétegek esetén.

Az elektrokémiai mérések során a CO redukciós folyamatban kevésbé szelektív gázdiffúziós rétegeknél megfigyelhető tendencia az előzőkkel ellentétben a kálium

katalizátorréteg mélyebb rétegeiben való megjelenése, mely alól a PMMA, illetve PAAM enyhén kivételt képez. Utóbbiaknál kevésbé mélyen figyelhető meg a kálium behatolása, ami összhangban van az elektrokémiai mérések eredményeivel, amik során ez a két polimer biztosította a legnagyobb szelektivitást etilén képződésére.

A szelektivitást a katalizátorréteg szerkezete és tulajdonságai határozzák meg, mely a polimer adalék és katalizátor-nanorészecske kölcsönhatása által alakul ki. A polimer méretét megtartva, a nanorészecskék méretét változtatva ugyanazon méréseket 80 nm-es szemcseméretű réz katalizátor mellett 25 nm-es de szintén réz katalizátor alkalmazásával is elvégeztük, mely által a méretváltoztatás hatását vizsgáltuk (19. ábra).

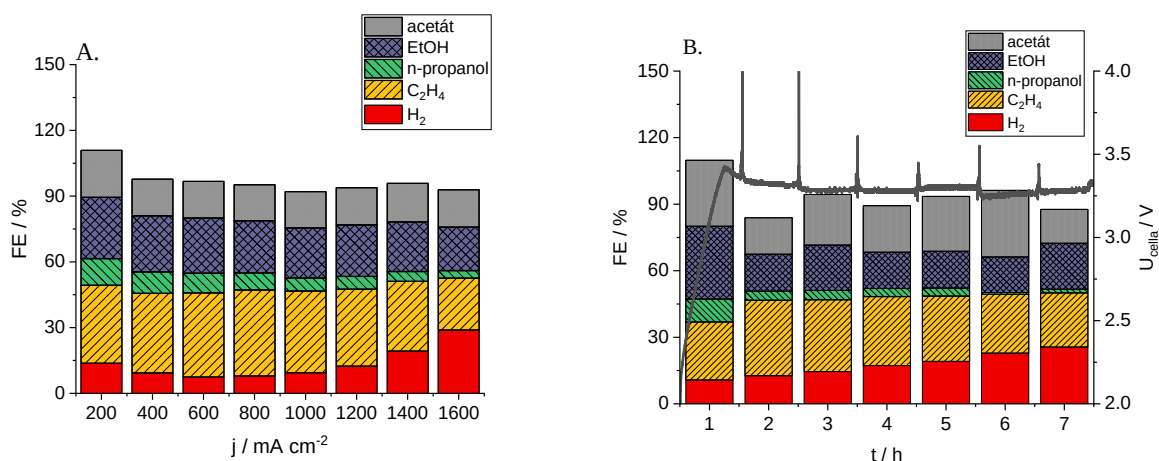


19. ábra: Kronopotenciometriás mérések során, 200 mA cm^{-2} áramsűrűségeen meghatározott termékösszetétel különböző polimeradalékok használatával, mikrofluidikai cellában mérve, 1 M KOH elektrolitoldatban, $24 \text{ cm}^3 / \text{perc}$ CO gázáram mellett és $0,5 \text{ cm}^3 / \text{perc}$ elektrolitoldat áramlási sebesség mellett. A mérések 80 nm (A.), illetve 25 nm (B.) szemcseméretű Cu katalizátor felhasználásával történtek, 8 w%-os polimertartalomnál. A 25 nm PVDF esetén 5w% polimertartalmat alkalmaztunk.

Általánosan elmondható, hogy a katalizátor szemcsék méretváltoztatásának hatására szinte minden esetben megnőtt a hidrogén fejlődés sebessége. Az eredetileg jó szelektivitással működő polimer tartalmú katalizátor rétegek (Nafion, PVDF, PVDF-kopolimer, PMMA) esetén továbbra is viszonylag nagy Faraday-hatásfokkal képződött etilén. Egyes polimerek esetén meglepően nagy mértékben változott a szelektivitás, így ezt a hatást a későbbiek során érdemes lesz külön is vizsgálni. Ilyen a PAAM, ami 25 nm réztartalmú katalizátorréteg esetén csupán pár Faraday-százalék etilént eredményezett, azonban 80 nm réztartalomnál majdnem 20% FE-t. A PMMA és PVDF-kopolimer esetében is csaknem feleződött a 80 nm-es szemcseméretű rézzel végzett méréseknél megállapított Faraday-hatásfok a 25 nm rézzel végzett mérések esetén. Ellenben a PAMPTMA polimerrel, ami a 25 nm-es réz alkalmazásával mutat kétszer akkora szelektivitást a 80 nm réztartalmú méréshez hasonlítva, bár

megjegyzendő, hogy ez a polimer egyik esetben sem mondható nagy szelektivitásúnak hidrogéntől eltérő termékek felé nézve. A jelenség jelenleg feltételezett oka, hogy a jelentősen eltérő méretű polimer adalékok eltérő mértékben tudnak a különböző méretű katalizátor szemcsékhez koordinálni, illetve a nanorészecskéket körbevenni, ami által a katalizátor réteg szerkezete döntően eltérő lehet. Így emiatt a hosszútávú 80 nm részecskeméretű rézzel végzett mérések esetén, az arra mérten ideálisnak bizonyuló 8 w%-os polimertartalommal dolgoztunk. A katalizátor szerkezetének katalizátormérettel történő változásának vizsgálatára további kísérleteket tervezünk a későbbiekben.

Az eddig bemutatott mikrofluidikai elektrolizáló cellában történt mérések biztató eredményei után rés-nélküli elektrolizáló cellában is vizsgáltuk a PVDF polimert tartalmazó gázdiffúziós elektród működését. Mikrofluidikai elektrolizáló cellában sokkal nagyobb mechanikai hatás éri a katalizátorréteget az elektródok közötti vékony folyadékréteg áramlása miatt, így ebben a formában nagyobb mértékben tudjuk a katalizátorréteg mechanikai stabilitását vizsgálni, a méréseinkhez optimális körülményeket megállapítani.



20. ábra: Különböző áramsűrűségeken végzett kronopotenciometriás mérések során meghatározott termékösszetétel rés-nélküli elektrolizáló cellában, 8 w% polimertartalom (PVDF) mellett, 80 nm Cu használatával. (A.) Ugyanilyen összetételű katalizátorrétegen, 1 A cm⁻² áramsűrűsége, szintén rés-nélküli elektrolizáló cellában végzett mérés során rögzített termékösszetétel. A katód, illetve anód hőmérsékletét végig követve, azok előbbi esetén 34 °C és 46,1 °C, utóbbi esetén 33,7 °C és 45,1 °C között változott a mérés időtartama alatt. (B.). A mérések során az anód oldalon 1 M KOH oldatot, valamint 100 cm³/perc CO gázáramlási sebességet és 70 cm³/perc elektrolitoldat áramlási sebességet alkalmaztunk.

A hosszútávú stabilitás feltérképezésére ezen tulajdonsága miatt a mikrofluidikai elektrolizáló cella kevésbé alkalmas, továbbá a méretnövelés, is nehezebben elképzelhető, mint a rés-nélküli elektrolizáló cella esetén. Így a rés-nélküli elektrolizáló cellában végzett méréseket

az az igény motiválta, hogy méretnövelhető rendszert hozzunk létre, melyben az enyhébb mechanikai hatásoknak kitéve tanulmányozni tudjuk a katalizátorréteg hosszútávú stabilitását.

Első lépésként különböző áramsűrűségeken vizsgáltuk a reakció szelektivitását (**20. ábra A**). Ez alapján elmondható, hogy a rés-nélküli elektrolizáló cellában a mikrofluidikai cellához képest még nagyobb szelektivitás tapasztalható etilénre, és még kisebb hidrogénre. Nagy áramsűrűségeken (1000 mA cm^{-2} áramsűrűségig) hidrogénképződésre nézve 10 w% alatti Faraday-hatásfokot mértünk rövidtávon.

A katalizátorréteg készítésének további optimalizálását követően, valamint a korábbi tapasztalatok alapján hosszútávú mérést végeztünk 1000 mA cm^{-2} áramsűrűségen (**20. ábra B**). Ennek során az időben vizsgáltuk az egyes termékekre való szelektivitást. A tapasztaltak alapján az etilén Faraday-hatásfoka a mérési időtartam alatt nem csökken jelentősen, valamint a hidrogén mennyisége is csupán kis mértékben növekszik. A folyadéktermékeket is ábrázolva látható, hogy csaknem 100% a Faraday-hatásfok (tehát közel az összes elhasznált töltéssel el tudunk számolni), melynek 85%-a több szénatomos termékekre fordítódott.

Az eredményeket tekintve irodalmi viszonylatban is kiemelendő, hogy 1000 mA cm^{-2} áramsűrűségen hosszútávon tudtunk mérést végezni egy egyszerű polimeradalék segítségével, valamint a töltések több, mint 80%-a hasznos termékek előállítására fordítódott. A mérés során 20 Faraday-százalék alatt maradó hidrogénre való szelektivitás is kedvezőnek tekinthető, ami felhívja a figyelmet az ilyen egyszerű szerkezetű, lineáris, funkciós csoportokat nem tartalmazó, de megfelelő hidrofóbicitást biztosító polimerek alkalmazhatóságára.

7. Összefoglalás és kitekintés

Méréseink során eredményesen állítottunk elő gázdiffúziós rétegeken különböző polimer adalékanyagokat (PAMPS, PAMPTMA, PAAM, PMMA, Capstone, Nafion, PVDF, valamint PVDF hexafluoropropilénnel képzett kopolimerje) tartalmazó Cu nanorészecskékből álló katalizátorrétegeket. Ezeket a CO elektrokémiai redukciós reakciójában vizsgálva azonosítottuk az elektrokémiai szempontból megfelelő polimertartalmat és felderítettük a fent említett polimerek szelektivitására-, és stabilitására gyakorolt hatását. Infravörös-spektroszkópia segítségével igazoltuk a polimerek beépülését a katalizátorrétegbe. Nedvesítési peremszögmérésekkel feltérképeztük a különböző polimereket tartalmazó katalizátorrétegek hidrofób/hidrofil jellegét. Kísérletet tettünk a katalizátorrétegek hidrofobicitásának térbeli megjelenítésére, amihez SEM-FIB és SEM-EDX technikákat alkalmaztunk. Ezen mérések eredményei jól korrelálnak a nedvesítési peremszögmérés eredményeivel, a Nafion polimer kivételével. Ez utóbbi látszólag mélyen átengedte a káliumionokat a katalizátorrétegbe, azonban hidrofób jelleget mutatott a peremszögmérésnél, amely mérések arra mutatnak, hogy ezen polimer tekintetében annak kationcserélő mivolta miatt dúsul fel a káliumion a katalizátorréteg egészében. Azonosítottunk egy egyszerű szerkezetű, nagy CO redukciós szelektivitást eredményező polimer adalékot, a PVDF-et. Ennek hatását nagy (1000 mA cm^{-2}) áramsűrűsége, 7 órás mérés során vizsgáltuk, ahol a szelektivitás a mérés időtartamán belül csak kis mértékben változott.

Az eredményeink jó alapot jelentenek CO redukciós folyamatok során alkalmazott polimer kötőanyagok szerepének megértésében. A hidrofób jelleget, mint hangsúlyos befolyásoló paraméter tudtuk azonosítani ezen folyamatok során. A vizsgált rendszeren túlmutatóan egy érdekes kérdés lehet az itt eredményesen alkalmazott polimerek más elektrokémiai folyamatokban való alkalmazhatóságának kérdése (pl. CO_2 -redukció, CH_4 -redukció, anód oldali folyamatok, stb.).

Ezen túl pedig a 25- illetve 80 nm méretű rézkatalizátorral végzett méréseinkben tapasztalt különbség felveti mind a katalizátorszemcsék mind a polimer méretfüggésének további vizsgálatnak igényét. Ennek során azonos monomerekből felépülő, de eltérő molekulatömegű polimerek vizsgálatát tervezzük, az eredmények során bemutatott kísérleti paraméterek mellett.

A továbbiakban tervezzük a CO-redukciós reakcióban alkalmazott polimer adalékanyagok szerepének további feltárását, a PVDF, mint nagy szelektivitást mutató,

egyszerű szerkezetű polimer funkcionálásával. Ezen keresztül a polimer adalékok hidrofobicitáson túl befolyásoló tulajdonságait célozzuk feltérképezni.

8. Irodalomjegyzék

- (1) Detz, R. J.; van der Zwaan, B. Transitioning towards Negative CO₂ Emissions. *Energy Policy* **2019**, *133*, 110938. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2019.110938>.
- (2) Steeneveldt, R.; Berger, B.; Torp, T. A. CO₂ Capture and Storage. *Chemical Engineering Research and Design* **2006**, *84* (9), 739–763. <https://doi.org/10.1205/cherd05049>.
- (3) Kuhl, K. P.; Cave, E. R.; Abram, D. N.; Jaramillo, T. F. New Insights into the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Metallic Copper Surfaces. *Energy Environ Sci* **2012**, *5* (5), 7050. <https://doi.org/10.1039/c2ee21234j>.
- (4) Siegenthaler, U.; Oeschger, H. Biospheric CO₂ Emissions during the Past 200 Years Reconstructed by Deconvolution of Ice Core Data. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* **1987**, *39* (1–2), 140. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v39i1-2.15331>.
- (5) Tudományegyetem, S.; Gyenes, F.-C. E. •; Janáky, P. •; Kádár, C.; Kószó, K. •; Lukovics, Z. •. *Szén-Dioxid-Tárolási És-Hasznosítási (CCS/CCU) Lehetőségek Magyarországon Fehér Könyv*.
- (6) Yu, C.-H.; Huang, C.-H.; Tan, C.-S. A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol Air Qual Res* **2012**, *12* (5), 745–769. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132>.
- (7) Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *ChemSusChem* **2009**, *2* (9), 796–854. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900036>.
- (8) Ben-Mansour, R.; Habib, M. A.; Bamidele, O. E.; Basha, M.; Qasem, N. A. A.; Peedikakkal, A.; Laoui, T.; Ali, M. Carbon Capture by Physical Adsorption: Materials, Experimental Investigations and Numerical Modeling and Simulations – A Review. *Appl Energy* **2016**, *161*, 225–255. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.011>.
- (9) Horáček, J. Fischer–Tropsch Synthesis, the Effect of Promoters, Catalyst Support, and Reaction Conditions Selection. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2020**, *151* (5), 649–675. <https://doi.org/10.1007/s00706-020-02590-w>.
- (10) Ali, K. A.; Abdullah, A. Z.; Mohamed, A. R. Recent Development in Catalytic Technologies for Methanol Synthesis from Renewable Sources: A Critical Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *44*, 508–518. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.010>.
- (11) Baraj, E.; Ciahotný, K.; Hlinčík, T. The Water Gas Shift Reaction: Catalysts and Reaction Mechanism. *Fuel* **2021**, *288*, 119817. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119817>.
- (12) Jiang, J.; Wang, J.; Lu, Y.; Hu, J. Effect of Length of Gas/Liquid/Solid Three-Phase Boundary Zone on Cathodic and Corrosion Behavior of Metals. *Electrochim Acta* **2009**, *54* (5), 1426–1435. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.017>.
- (13) Choi, S.; Do, H. W.; Jin, D.; Kim, S.; Lee, J.; Soon, A.; Moon, J.; Shim, W. Revisiting the Role of the Triple-Phase Boundary in Promoting the Oxygen Reduction Reaction in Aluminum–Air Batteries. *Adv Funct Mater* **2021**, *31* (41). <https://doi.org/10.1002/adfm.202101720>.

- (14) Shih, A. J.; Monteiro, M. C. O.; Dattila, F.; Pavesi, D.; Philips, M.; da Silva, A. H. M.; Vos, R. E.; Ojha, K.; Park, S.; van der Heijden, O.; Marcandalli, G.; Goyal, A.; Villalba, M.; Chen, X.; Gunasooriya, G. T. K. K.; McCrum, I.; Mom, R.; López, N.; Koper, M. T. M. Water Electrolysis. *Nature Reviews Methods Primers* **2022**, 2 (1), 84. <https://doi.org/10.1038/s43586-022-00164-0>.
- (15) Yang, K.; Kas, R.; Smith, W. A.; Burdyny, T. Role of the Carbon-Based Gas Diffusion Layer on Flooding in a Gas Diffusion Electrode Cell for Electrochemical CO₂ Reduction. *ACS Energy Lett* **2021**, 6 (1), 33–40. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c02184>.
- (16) Lee, F. C.; Ismail, M. S.; Ingham, D. B.; Hughes, K. J.; Ma, L.; Lyth, S. M.; Pourkashanian, M. Alternative Architectures and Materials for PEMFC Gas Diffusion Layers: A Review and Outlook. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2022**, 166, 112640. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112640>.
- (17) Rong, W.; Zou, H.; Zang, W.; Xi, S.; Wei, S.; Long, B.; Hu, J.; Ji, Y.; Duan, L. Size-Dependent Activity and Selectivity of Atomic-Level Copper Nanoclusters during CO/CO₂ Electroreduction. *Angewandte Chemie - International Edition* **2021**, 60 (1), 466–472. <https://doi.org/10.1002/anie.202011836>.
- (18) Sheppard, A.; Del Angel Hernandez, V.; Faul, C. F. J.; Fermin, D. J. Can We Decarbonise Methanol Production by Direct Electrochemical CO₂ Reduction? *ChemElectroChem* **2023**, 10 (16). <https://doi.org/10.1002/celec.202300068>.
- (19) Zhao, C.; Luo, G.; Liu, X.; Zhang, W.; Li, Z.; Xu, Q.; Zhang, Q.; Wang, H.; Li, D.; Zhou, F.; Qu, Y.; Han, X.; Zhu, Z.; Wu, G.; Wang, J.; Zhu, J.; Yao, T.; Li, Y.; Bouwmeester, H. J. M.; Wu, Y. In Situ Topotactic Transformation of an Interstitial Alloy for CO Electroreduction. *Advanced Materials* **2020**, 32 (39). <https://doi.org/10.1002/adma.202002382>.
- (20) Garza, A. J.; Bell, A. T.; Head-Gordon, M. Mechanism of CO₂ Reduction at Copper Surfaces: Pathways to C₂ Products. *ACS Catal* **2018**, 8 (2), 1490–1499. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03477>.
- (21) Du, H.; Fu, J.; Liu, L.-X.; Ding, S.; Lyu, Z.; Chang, Y.-C.; Jin, X.; Kengara, F. O.; Song, B.; Min, Q.; Zhu, J.-J.; Du, D.; Gu, C.; Lin, Y.; Hu, J.-S.; Zhu, W. Recent Progress in Electrochemical Reduction of Carbon Monoxide toward Multi-Carbon Products. *Materials Today* **2022**, 59, 182–199. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2022.08.012>.
- (22) Rhimi, B.; Zhou, M.; Yan, Z.; Cai, X.; Jiang, Z. Cu-Based Materials for Enhanced C₂+ Product Selectivity in Photo-/Electro-Catalytic CO₂ Reduction: Challenges and Prospects. *Nanomicro Lett* **2024**, 16 (1), 64. <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01276-2>.
- (23) Wang, Z.-L.; Li, C.; Yamauchi, Y. Nanostructured Nonprecious Metal Catalysts for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *Nano Today* **2016**, 11 (3), 373–391. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.05.007>.
- (24) Hori, Y.; Takahashi, R.; Yoshinami, Y.; Murata, A. Electrochemical Reduction of CO at a Copper Electrode. *J Phys Chem B* **1997**, 101 (36), 7075–7081. <https://doi.org/10.1021/jp970284i>.

- (25) Kormányos, A.; Endrődi, B.; Zhang, Z.; Samu, A.; Mérai, L.; Samu, G. F.; Janovák, L.; Janáky, C. Local Hydrophobicity Allows High-Performance Electrochemical Carbon Monoxide Reduction to C₂₊ Products. *EES Catalysis* **2023**, 1 (3), 263–273. <https://doi.org/10.1039/D3EY00006K>.
- (26) Rossi, K.; Buonsanti, R. Shaping Copper Nanocatalysts to Steer Selectivity in the Electrochemical CO₂ Reduction Reaction. *Acc Chem Res* **2022**, 55 (5), 629–637. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00673>.
- (27) Pham, T. H. M.; Zhang, J.; Li, M.; Shen, T.; Ko, Y.; Tileli, V.; Luo, W.; Züttel, A. Enhanced Electrocatalytic CO₂ Reduction to C₂₊ Products by Adjusting the Local Reaction Environment with Polymer Binders. *Adv Energy Mater* **2022**, 12 (9). <https://doi.org/10.1002/aenm.202103663>.
- (28) Xing, Z.; Hu, X.; Feng, X. Tuning the Microenvironment in Gas-Diffusion Electrodes Enables High-Rate CO₂ Electrolysis to Formate. *ACS Energy Lett* **2021**, 6 (5), 1694–1702. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.1c00612>.
- (29) Pham, T. H. M.; Zhang, J.; Li, M.; Shen, T.; Ko, Y.; Tileli, V.; Luo, W.; Züttel, A. Enhanced Electrocatalytic CO₂ Reduction to C₂₊ Products by Adjusting the Local Reaction Environment with Polymer Binders. *Adv Energy Mater* **2022**, 12 (9). <https://doi.org/10.1002/aenm.202103663>.
- (30) Chang, Q.; Lee, J. H.; Liu, Y.; Xie, Z.; Hwang, S.; Marinkovic, N. S.; Park, A.-H. A.; Kattel, S.; Chen, J. G. Electrochemical CO₂ Reduction Reaction over Cu Nanoparticles with Tunable Activity and Selectivity Mediated by Functional Groups in Polymeric Binder. *JACS Au* **2022**, 2 (1), 214–222. <https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00487>.
- (31) Jacob, P.; Byrd', G. D. *Use of Gas Chromatographic and Mass Spectrometric Techniques for the Determination of Nicotine and Its Metabolites*.
- (32) *Az NMR Spektroszkópia Alapjai*.
- (33) Samu, A. A.; Szent, I.; Kukovecz, Á.; Endrődi, B.; Janáky, C. Systematic Screening of Gas Diffusion Layers for High Performance CO₂ Electrolysis. *Commun Chem* **2023**, 6 (1), 41. <https://doi.org/10.1038/s42004-023-00836-2>.
- (34) *Capstone™ ST-110 Technical Information*; 2021. www.chemours.com/capstone.

9. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, **Dr. Endródi Baláznak** és **Dr. Kormányos Attilának** a belém fektetett kitüntetett bizalmukért, lelkiismeretes munkájukért, és átadott tudásukért, amely nélkül kutatásom nem valósulhatott volna meg. Köszönettel tartozom **Dr. Janáky Csaba** kutatócsoport vezetőnek, aki a kutatás során alkalmazott eszközöket, műszereket, és felhasznált anyagokat biztosította.

Külön köszönet illeti még **Samu Angelika** és **Mohd Monis** kutatócsoport-társaimat, illetve **Dr. Samu Gergely Ferenc** volt kutatócsoport-társamat, akik értékes és állhatatos, a SEM-EDX, peremszögmérés, hosszútávú rés-nélküli cellában végzett reprodukciós, illetve SEM-FIB mérésekben nyújtott segítségükkel, valamint jótanácsaikkal támogatták a dolgozat létrejöttét. Illetve köszönöm **Árkosy Bálintnak**, az NMR kapcsán nyújtott és egyéb technikai segítségét.

Végül pedig szeretném megköszönni **családomnak** és **barátaimnak**, hogy mellettem álltak, és biztattak kudarcaim során, és együtt örültek velem sikereimnek.