



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

NYERS GLICERIN ELEKTROKATALITIKUS OXIDÁCIÓJA NEMESFÉM ÉS NEM NEMESFÉM KATALIZÁTOROKON

KÉSZÍTETTE:

Szirmai Adrienn

Vegyész mesterszakos hallgató

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Endródi Balázs

Dr. Kormányos Attila

Szeged

2024

Tartalmi összefoglaló

Az elmúlt évtizedben egyre nagyobb a kutatási érdeklődés a glicerín elektrokémiai úton történő átalakítására, mely elsősorban a növekvő biodízel termelésnek köszönhető, ahol nagy mennyiségben keletkezik viszonylag tiszta glicerín melléktermék (45-80%). A glicerín részleges oxidációjával számos ipari alapanyag nyerhető. Egy lehetséges átalakítási módszer az elektrokémiai oxidáció (GOR), amelynek elsődleges előnye, hogy enyhe körülmények között hajtható végre (szobahőmérsékleten, légköri nyomáson).

Munkánk során szén hordozón rögzített platina nanorészecskék (Pt/C) és különböző egyatomos katalizátorok (fém nélküli szén hordozó (NC), valamint ennek különböző fémekkel adalékolt változatai: FeNC, NiNC, FeNiNC) viselkedését vizsgáltuk GOR során. Méréseinket folyamatos áramlásos mikrofluidikai elektrolizáló cellában végeztük, hordozóként Freudenberg H23C6 típusú szénpapírt alkalmazva, amire a katalizátorréteget porlasztva fűjasos technikával vittük fel. Glicerín oxidációs termékeként a folyadék fázisban NMR spektroszkópiával és nagyhatékonyságú ionkromatográfiával glicerátot, tartronátot, oxalátot, formiátot, laktátot és Pt/C esetén glikolátot is azonosítottunk. Megállapítottuk, hogy a nemesfém katalizátorokhoz képest az összes egyatomos katalizátor jelentősen szelektívebb volt; a töltés közel 90%-a formiát keletkezésére fordítódott.

Célunk volt továbbá a katód folyamat (víz redukció) lecserélése CO₂ redukcióra (CO₂RR), így a katódon és az anódon is hasznos termék keletkezik. Az így kialakított párosított CO₂RR/GOR elektrolizáló cella nagy reakciósebességen több órán keresztül üzemeltethető volt, az áramsűrűség kismértékű csökkenése mellett. Az összegyűjtött tapasztalatokat felhasználva a méréseinket megismételtük egy magyarországi biodízel üzemből származó, 80%-os tisztaságú nyers glicerinnel is. A Pt/C katalizátor aktivitása nagyon gyorsan lecsökkent, azonban az egyatomos NiNC és FeNiNC minták megőrizték mind az aktivitásukat, mind pedig a GOR szelektivitásukat. Munkánk során sikerült olyan körülményeket azonosítanunk, mellyel a CO₂RR/GOR párosított elektrolizáló cella nagy áramsűrűségeken, időben változatlan szelektivitással (anód-, és katód folyamat) üzemeltethető ipari glicerín forrással is.

Kulcsszavak: *elektrolízis, elektroszintézis, glicerín oxidáció, szén-dioxid megkötés és hasznosítás*

Tartalom

Tartalmi összefoglaló	1
1.Bevezetés.....	3
2.Irodalmi áttekintés.....	4
2.1. Általános bevezető.....	4
2.2. Alternatív anód folyamatok (alkohol oxidációs reakciók – AOR)	5
2.2.1. CO ₂ redukcióval párosított AOR folyamatok	5
2.3. Glicerín, mint alapanyag.....	6
2.3.1. Glicerín, ipari glicerín források.....	6
2.3.2. Elektrokémiai glicerín oxidáció	8
2.3.3. Glicerín oxidációs termékek hasznosítása	9
2.4. Glicerín oxidációs katalizátorok	11
2.4.1. Nemesfém katalizátorok	11
2.4.2. Nem nemesfém katalizátorok	12
2.4.2.1. Egyatomos katalizátorok.....	12
2.5.Elektrolízis folyamatos áramlásos cellában – mérési elrendezés	14
3.Célkitűzés	17
4.Kísérleti rész.....	18
4.1. Felhasznált anyagok	18
4.2. Katalizátor rétegek készítése	18
4.3. Elektrokémiai mérések	20
5.Eredmények és értékelésük	23
5.1. A katalizátor rétegek jellemzése	23
5.2. Elektrokatalizátorok glicerín oxidációs aktivitásának vizsgálata	26
5.3. Hosszútávú stabilitás vizsgálata	30
5.4. Mérések ipari forrásból származó "nyers" glicerinnel	32
6.Összefoglalás és kitekintés	39
Köszönetnyilvánítás	40
Irodalomjegyzék.....	41

1.Bevezetés

A CO₂ kibocsátás az ipari forradalom óta, különösképp az emberi tevékenységeknek köszönhetően jelentősen megnőtt. A Föld ökoszisztémája is végez CO₂ kibocsátást a növények, állatok révén, azonban annyit termel, amennyit képes is elnyelni – ez az egyensúly az antropogén hozzájárulás miatt felborult, elsősorban a fosszilis tüzelőanyagok elégetése által.

Napjaink egyik legjelentősebb problémája a klímaváltozás, melynek egyik fő oka a légkörbe kibocsátott CO₂ mennyiségének növekedése, ami az éghajlatunkat az üvegházhatáson keresztül befolyásolja. Az üvegházhatású gázok közül ugyan a CO₂ az egyik legkevésbé aktív vegyület, azonban a viszonylag nagy légköri koncentrációja miatt a legnagyobb mértékű hozzájárulásért felelős a felmelegedési folyamatokban. Az üvegházhatású gázok kibocsátásának szabályozására vonatkozóan már a '90-es évek végén megszületett a legjelentősebb nemzetközi megállapodás, a Kiotói Egyezmény (1997).¹ Napjainkig tartó aktualitását és fontosságát jól mutatja, hogy az Európai Unió is aktívan részt vesz a kibocsátás-csökkentési kampányban. 2030-ra célul tűzték ki, hogy a jelenlegi üvegházhatást okozó gázok kibocsátás-csökkentését a korábbi tervekben meghatározott 40%-ról legalább 55%-ra emelje.² Ennek egyik alternatív megoldása lehet például a CO₂ elektrokémiai úton történő redukciója (ipari pontforrások esetén), amellyel csökkenthető a kibocsátás mértéke, továbbá átalakítása során hozzáadott értékű terméket lehet előállítani (például CO, CH₄, C₂H₄).³ Az így kialakított kémiai kötésekben nagy mennyiségű, egyébként csak szakaszosan rendelkezésre álló megújuló energia tárolása is lehetséges.

Elektrokémiai eljárások során figyelembe kell venni, hogy a katódos folyamat (esetünkben CO₂ redukció) mellett az anódon milyen reakciók játszódhatnak le. Mára jól ismert a CO₂ redukció (katód folyamat) és vízoxidációs reakció (anód folyamat) együttes alkalmazhatósága, azonban ezen elektrolizáló cellák energiahatékonysága jelen pillanatban még relatíve alacsony, melyet meghatározó mértékben az anód folyamat nagy túlfeszültsége okoz.⁴ Ezért időszerűvé vált olyan alternatív anódos reakciók kutatása is, amelyek a vízoxidációhoz képest kevésbé pozitív potenciálokon játszódhatnak le, ezáltal csökkentve a CO₂ elektrolizálóban kialakuló cellafeszültséget (energiaigényt) és/vagy növelve a keletkező termékek kereskedelmi értékét. Megoldást jelenthet például különböző összetett alkoholok vagy aminok oxidációja. Erre egy jó példa a glicerín, mely többek között a biodízel gyártásakor nagy mennyiségben keletkezik melléktermékként.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Általános bevezető

A CO₂ kibocsátás csökkentésére egy lehetőség a CO₂ elektrokémiai úton történő átalakítása. Az elmúlt években egyre nagyobb érdeklődés mutatkozott ezen technika iránt, mely köszönhetően az intenzív tudományos érdeklődésnek, mára egy kiforrott módszernek tekinthető. A CO₂ elektrolízis technológiájának méretnövelése ipari léptékre a tudományterület egyik legnagyobb, aktuális kihívása. Bizakodásra ad okot, hogy (egyelőre laboratóriumi körülmények között) már sikerült olyan folyamatos áramlásos elektrolizáló cellákat létrehozni, melyek stabilan és hosszú időn keresztül (több ezer óra) üzemeltethetők iparilag releváns áramsűrűségeken (rövid mérésekben akár 1 A cm^{-2} avagy afölötti áramsűrűsége, míg hosszútávon jellemzően néhány száz mA cm^{-2} -en) miközben termékként CO, C₂H₄ vagy HCOO⁻ keletkezik.⁵⁻⁷ Ezen termékek mind értékes ipari alapanyagok, így az emisszió csökkentése mellett ezek előállítása sem elhanyagolható hozzáadott érték a CO₂ elektrokémiai redukciója során. A technológia felskálázására mérethatékony módon, többretegű cellákat is kifejlesztettek, és a világ több pontján folyamatban van ezen elektrolizálók méretnövelése.⁶

Hagyományosan a CO₂ redukció (CO₂RR) során alkalmazott anódfolyamat a vízoxidáció (OER). Ennek számos oka van:⁸

1. A reakció mechanizmusa körültekintően feltérképezett, sok kutatócsoport által intenzíven vizsgált.
2. A reaktáns (víz) diffúziójából származó problémák elhanyagolhatók annak az elektrolitoldatban jelenlévő nagy koncentrációja miatt.
3. A kezdeti CO₂ elektrolizáló cellák belső szerkezete a kationcserélő membrános víz elektrolizálóakra épül, melyekben található megoldások a vízoxidációs folyamatra optimaláltak.

Ezen párosított folyamat során azonban nagy (tipikusan 3 V körüli) cellafeszültség alakul ki. Ennek egyik oka a vízoxidációs folyamat meglehetősen pozitív standard redoxpotenciálja (+1,23 V), valamint a tipikusan kialakuló nagy túlfeszültség (0,2-0,3 V még kis áramsűrűségeken is). Emiatt a CO₂ elektrolizáló cella energiahatékonysága (ami alatt a feszültség-hatékonyságot értjük, ami a termodinamikai adatokból számolt feszültség és a mért cellafeszültség hányadosa, százalékos formában megadva) is viszonylag kicsi, jellemzően 40-50% közötti. Erre a problémára megoldást jelenthet az anódfolyamat lecserélése olyan

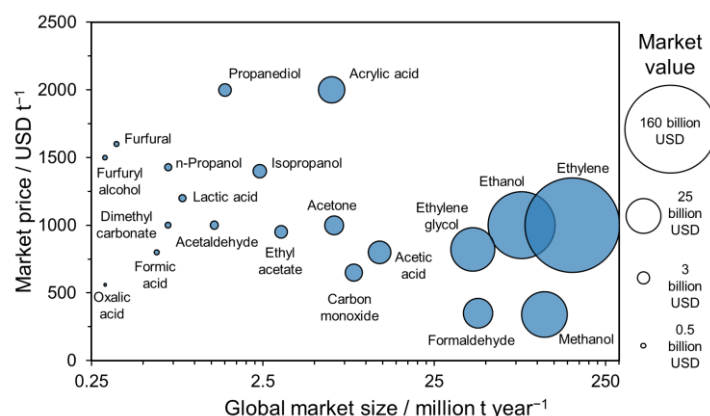
alternatív reakciókra, melyek a vízoxidációhoz képest kevésbé pozitív potenciálon mennek végbe.

2.2. Alternatív anódfolyamatok (alkohol oxidációs reakciók – AOR)

Alternatív anódfolyamat lehet a kis szerves molekulák (például alkoholok, aminok)^{9,10} „részleges” elektrokatalitikus oxidációja, ugyanis ezen folyamatok jelentősen kevésbé pozitív potenciálon mennek végbe az OER-hoz képest, ezáltal potenciálisan csökkentve a CO₂ elektrolizáló energiaigényét.^{11–13} Továbbá az ilyen reakciók lehetőséget teremtenek a reaktánshoz képest nagyobb piaci értékkel rendelkező termékek előállítására is. Az OER-től való eltérés azonban számos kihívással jár. Például a folyamatok során különböző reakcióutak játszódhatnak le párhuzamosan, melyek következményeként különböző termékek elegye képződik, amik elválasztása gondot jelenthet. Emellett a keletkező intermedierek és termékek a katalizátor felületén irreverzibilisen megkötődve annak mérgeződését okozhatják, ami az elérhető áramsűrűség fokozatos csökkenéséhez vezet. Általánosságban elmondható, hogy az alkohol oxidációs reakciók (AOR-k) mechanizmusa összetettebb, és jóval kevésbé felderített az OER-hoz képest.

2.2.1. CO₂ redukcióval párosított AOR folyamatok

A párosított CO₂RR/AOR folyamatok iparilag csak abban az esetben hasznosíthatók megfelelően, amennyiben a keletkező termékeknek összemérhető, megfelelően nagy piaca van (1.ábra), elegendő mennyiségű reaktáns áll rendelkezésre és a termékek összértéke meghaladja a kiindulási alkoholét. Fontos továbbá, hogy ezen folyamatok megválasztásakor a párosított elektrolizáló cella működése karbonnegatív vagy legalább karbonsemleges (a kiindulási anyagoktól a végtermékekig) legyen. A CO₂ mérleghez hozzájárul mind a reaktánsok előállítása, tisztítása, helyszínre szállítása, maga az oxidációs reakció, mind pedig a keletkező termékegy feldolgozása - keletkezik-e CO₂ és ha igen, mennyi? Különösen fontos a reakció során a szelektivitás, a keletkező termékegy elválasztása és tisztítása tovább növeli a karbonlábnyomot.

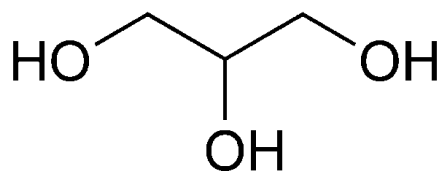


1.ábra: A CO₂RR és AOR összekapcsolásával esetlegesen előállított termékek piaci potenciálja.⁸

2.3. Glicerín, mint alapanyag

2.3.1. Glicerín, ipari glicerín források

Az általunk választott kis szerves molekula a glicerín (2.ábra), a legegyszerűbb háromértékű, telített alkohol, ami 3 szénatomot tartalmaz és több, mint 2000 vegyület állítható elő belőle. Színtelen, szagtalan, viszkózus anyag, amit széles körben alkalmaznak.

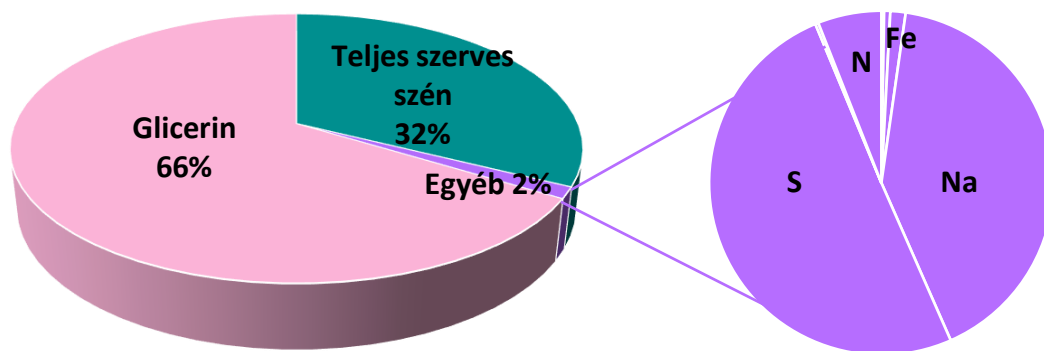


2.ábra: A glicerín szerkezeti képlete.

Választásunk elsődleges oka volt, hogy kellőképpen nagy tisztaságban és nagy mennyiségben áll rendelkezésre világszerte. Ennek előnye, hogy felhasználásához nincs feltétlenül szükség további tisztítására, ami hozzájárulna a karbonlábnyom növeléséhez. Míg az 1900-as évek vége felé elsősorban zsírsavak (47%), valamint szappanok (24%) gyártása biztosította nagy mennyiségét, 2009 óta a biodízelgyártás (64%) az elsődleges forrása.¹⁴ Utóbbi nem meglepő, hiszen az elmúlt években egyre nagyobb érdeklődés mutatkozik számos területen az alternatív megoldások iránt, így az üzemanyagok környezetbarát előállítása is aktualitást élvez. Magyarországon is fontos szerepe van, 2008 óta biodízelt kevernek az itt gyártott üzemanyaghoz.¹⁵ 2021 tavasza óta pedig nem csak utólag keverik a fosszilis üzemanyaghoz a biodízelt és a bioetanolt, hanem a MOL százhalombattai Dunai Finomítójában a fosszilis

alapanyaggal együtt dolgozzák fel a bio alapanyagot. Erre a célra használt sütőolajat, növényolajat és állati zsiradékot is használhatnak.¹⁶ A bio alapanyag és a kőolaj együttes feldolgozása által a gyártott gázolaj részben megújuló lesz, miközben a minősége nem változik a kőolaj alapú dízeléhez képest. Az így gyártott biokomponens CO₂ megtakarítása jelentősen jobb, mint más hasonló alapanyagból készülő egyéb bioüzemanyagoké. A fejlesztéssel a CO₂ kibocsátást évi 200 000 tonnával sikerült csökkenteni. A biodízel növényi olajból vagy állati zsírokból készült alternatív üzemanyag, amit részben a komáromi Rossi Biofuel Zrt.-től vásárolnak.

A biodízel gyártás során fő melléktermékként keletkező glicerint, ami a biodízel gyártás ~10%-át teszi ki, nagy mennyiségű szennyeződést tartalmaz, többek között metanolt, szappant, zsírsavakat, fémeket és különböző sókat. A dolgozatom további részében **nyers glicerinként** fogunk rá hivatkozni. A nyers glicerint összetétele a gyártási folyamatok reakciókörülményeitől és a tisztításának mértékétől is nagy mértékben függ. Jellemzően a glicerintartalom 45 m/m% és 80 m/m% közötti, gyakran különböző ionokat (F⁻, Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻) tartalmaz néhány mg L⁻¹ koncentrációban, különböző fémionok (Al³⁺, Ca²⁺, K⁺, Na⁺, Fe³⁺) mellett, amelyek tipikusan néhány száz mg L⁻¹ koncentrációban vannak jelen. A Na⁺- és a K⁺-ionok jelenléte akár az 1%-ot is meghaladhatja a nyers termékben. Ezeken kívül többnyire zsírokat, esetleg fehérjéket tartalmaz.¹⁷



3. ábra: A nyers glicerint egy lehetséges összetétele.¹⁷

A mérési sorozataim során a tiszta glicerint mellett a komáromi gyárban előállított, nyers glicerint is használtam, amit kétféle, 80%, valamint 95%-os tisztaságban állítanak elő. A 80%-os glicerint 10% metanolt és 10% egyéb összetevőt tartalmaz, főképp szappanmaradványokat, valamint jelentős mennyiségű K⁺ és Cl⁻-iont. Az elmúlt évtizedekben a nyers glicerint melléktermékként folyamatosan termelték, ami az árának jelentős csökkenését eredményezte. 2017-ben a 80%-os nyers glicerint ára például 0,55 \$/kg-ról 0,11 \$/kg-ra csökkent.¹⁸ Bár a nyers

glicerint számos iparágban alkalmazzák (például vegyipar, élelmiszer- és gyógyszeripar), túltermelése problémát jelent, ezért az innovatív felhasználási módjainak kifejlesztése fontos, aktuális probléma. Amennyiben a kínálat meghaladja a kereslet mértékét, gyakran a hulladéklerakás vagy hagyományos égetés jelent megoldást. Ezek azonban nem környezetbarát technikák, hiszen többek között a képződött csurgalékvíz szennyezi a talajt és a talajvizet, ami kellemetlen szagok kibocsátásához vezet, s elősegíti a patogén mikroorganizmusok terjedését.^{19,20}

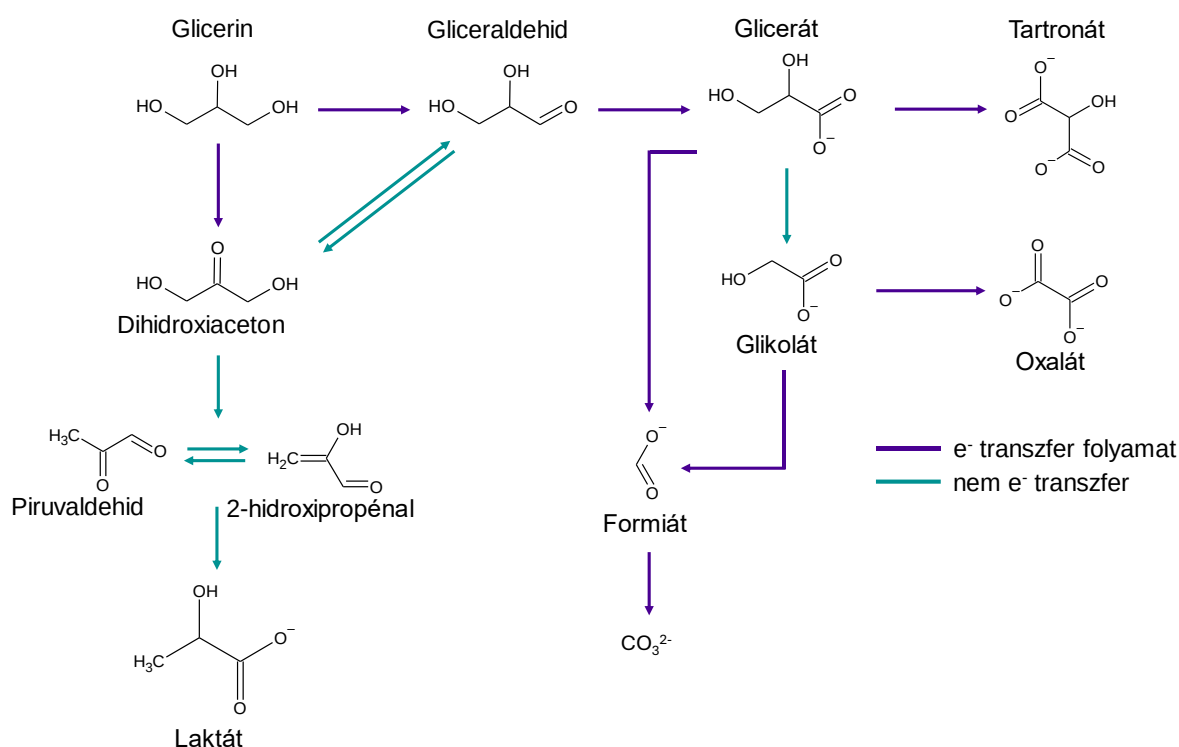
2.3.2. Elektrokémiai glicerín oxidáció

Más technikákkal ellentétben, mint például a dehidratálás, karboxilezés vagy észterezés, a glicerín elektrokémiai oxidációja enyhe körülményeket (környezeti hőmérséklet és nyomás) igényel és nincs szükség potenciálisan veszélyes kémiai oxidálószerekre, ezáltal zöld eljárásnak tekinthető. Ezen kívül a GOR az általában a CO₂ redukcióval párhuzamosan lejátszódó OER-hoz képest több szempontból is előnyös lehet, rövid összehasonlításuk az 1. táblázatban látható.

	OER	GOR
Standard redox potenciál	1,23 V	0,4 – 0,6 V
Cellafeszültség	≥2,5 V	<2 V
Mechanizmus	bonyolult, de jól ismert	sok esetben felderítetlen
Szelektivitás	jó	több termék elegye
Termékek	O ₂ , alacsony piaci ár	potenciálisan nagyobb piaci ár (pl. tartronát)

1. táblázat: A vízoxidációs (OER) és glicerín oxidációs (GOR) reakció általános összehasonlítása.

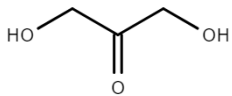
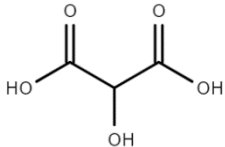
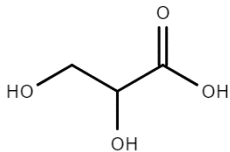
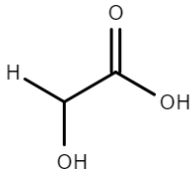
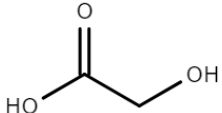
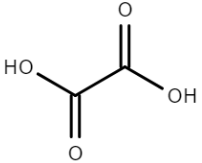
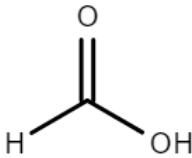
A glicerín oxidációs folyamat régóta tanulmányozott mind savas, mind pedig lúgos közegben. Ismertek aktívan működő nemes- és nemnemesfém katalizátorok is.^{21–23} Oxidációja kétféle reakciómechanizmus szerint is megvalósulhat, attól függően, hogy a láncvégi vagy a láncközepén található -OH csoportok oxidálódnak. Termékeként például lúgos közegben Pt katalizátoron gliceraldehid, glicerát, tartronát, glikolát, oxalát, dihidroxi-aceton (lúgos körülmények között nem stabil, gyorsan tovább alakul), laktát, formiát és széndioxid keletkezhet (a főbb reakcióutak Pt katalizátor alkalmazásakor összefoglalva megtalálhatók a 4. ábrán).²⁴ Utóbbi kivételével az összes termék iparilag hasznosítható és piaci értéke meghaladja a glicerínét.



4.ábra: A glicerín elektrokatalitikus oxidációja során keletkező termékek Pt katalizátort alkalmazva, erősen lúgos közegben.²⁴

2.3.3. Glicerín oxidációs termékek hasznosítása

Napjainkban a glicerín értéke csökken a világpiacon a glicerintöbblet miatt. A GOR számos nagyértékű oxidációs termék előállítását teszi lehetővé, amik egy-, vagy többszénatomos molekulák is lehetnek, attól függően, hogy oxidatív C-C hasítás is történik-e. Jellemzően a glicerinnél értékesebb termékek keletkeznek, melyek felhasználása széleskörű, piaci árak eltérő. A szakirodalmi előzmények alapján várhatóan keletkező termékeket és a hozzájuk kapcsolódó információkat a 2.táblázat részletesen mutatja be. A leggyakoribb termékek a gliceraldehid, glicerát, tartronát, glikolát, oxalát, laktát és a formiát.^{25,26} Az oxidációs reakció szelektivitása az alkalmazott katalizátortól erősen függ. Általánosan elmondható, hogy a nagyobb szénatomszámú termékek jellemzően drágábbak, mint a kisebb szénatomszámúak, és a legnagyobb kereslet a glicerinsav és a glikolsav iránt mutatkozik.

név	szerkezeti képlet	piaci ára (USD) (tisztasága)	felhasználás
dihidroxiaceton		69/g (97%)	intermedier más vegyületek előállításához kozmetikumokban barnítószer gombaellenes szer D,L-szerin gyártáshoz
tartronsav		1564/g (97%)	cukorbetegség és csontritkulás kezelésében alkalmazzák korróziógátló adalék
glicersav		1805/g (99%)	intermedier (gyógyszer-, és kozmetikai ipar)
tejsav		402,5/kg (85%)	élelmiszeripari összetevő, tartósítószer, bakteriális romlást gátló szer gyártási alapanyag kozmetikai, gyógyászati, textil-gyártásban
glikolsav		3295/kg (99%)	antioxidáns, hámlasztó a kozmetikában gyógyszerszintézisben alapanyag
oxálsav		93,7/kg (98%)	tisztító-, sterilizálószer mosó- és fehéritő adalék
hangyasav		146/L (98%)	tüzelőanyagcellákban üzemanyag redukálószer és környezetbarát kifutópálya jéggátló

2.táblázat: GOR során jellemzően keletkező termékek piaci árakkal és lehetséges felhasználásukkal feltüntetve.^{17,25}

2.4. Glicerín oxidációs katalizátorok

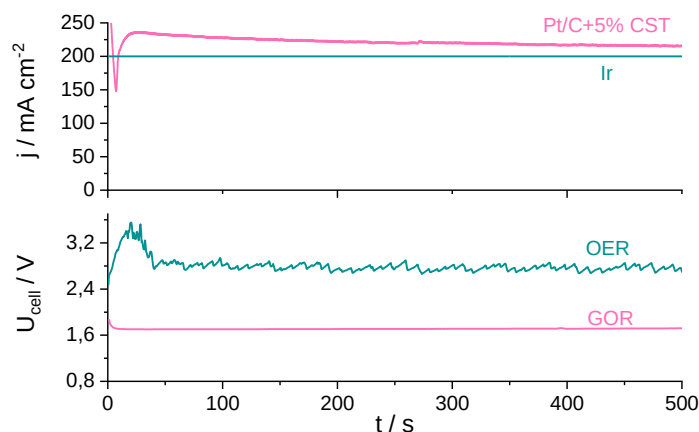
Annak érdekében, hogy a C-C és C-H kötések hasadása végbemenjen, az elektrokémiai oxidáció során nagy aktivitású, nagy szelektivitással és stabilitással rendelkező elektrokatalizátorokra van szükség. A glicerín oxidációs folyamatokhoz alkalmazható katalizátorok két csoportra oszthatók, mindkettőnek megvannak a maga előnyei és hátrányai. Az egyik lehetőség nemesfémek, míg másik lehetőség a GOR során a nem nemesfém alapú (például Co, Ni, Fe)²⁷⁻²⁹ katalizátorok alkalmazása.

2.4.1. Nemesfém katalizátorok

A szakirodalomban számos tanulmányban számolnak be például a Pt^{21,24,30}, Au³¹, Pd^{22,23} aktivitásáról. Ezen rendszereken a GOR az OER-hoz képest jellemzően több száz mV-tal kevésbé pozitív potenciálon megy végbe. A gondot alkalmazásuk során elsősorban a szelektivitás jelenti, mert kis szénatomszámú termékek elegye keletkezik, ami további elválasztási lépések alkalmazását teszi szükségessé. A másik kihívás, hogy a glicerín és a képződött közttermékek/termékek irreverzibilisen adszorbeálódhatnak a katalizátor felületén, lemergezve azt. A GOR maximális sebességgel egy olyan potenciálablakban megy végbe,³² amelyben a katalizátor felülete elkezd oxidálódni ($E_{\text{ox,Pt}} \approx +0.95 \text{ V}_{\text{RHE}}$ a Pourbaix diagram alapján)³², ami idővel egy kompakt oxidréteg kialakulásához vezet.³³ Ez a kompakt oxidréteg nem aktív a GOR szempontjából, így ennek kialakulásával párhuzamosan folyamatosan csökkenő reakciósebességet tapasztalunk.³⁰ Ez alól kivételt képez az Au, ugyanis az oxidképződés esetében csak pozitívabb potenciálokra indul meg lúgos közegben, így ez kevésbé befolyásolja a katalizátor aktivitását.³¹ A Pt-hoz hasonló reakciósebességek azonban csak nagyobb alkalmazott potenciálokra érhetők el, emiatt a cellafeszültség nyereség (OER anód folyamat esetével szemben) elhanyagolható az arany esetében.³⁴

Korábbi munkánk során részletesen tanulmányoztuk a GOR-t szénhordozós Pt (Pt/C) katalizátor alkalmazásával egy membrán nélküli mikrofluidikai áramlásos elektrolizáló cellában. Ezzel párhuzamosan a katód oldalon CO₂ redukcióját hajtottuk végre CO-dá Ag katalizátoron. A CO₂RR/GOR párosítás fő előnyeként megállapítottuk, hogy a cellafeszültség jelentősen (~1 V-tal, 100 mA cm⁻² áramsűrűség esetén) lecsökken az CO₂RR/OER-hoz képest (5.ábra). Az optimális feltételek megtalálásával a glicerín oxidációs termékekre (oxalát, glikolát, glicerát, tartronát, laktát, formiát) 75-85%-os, míg a katódon CO képződésére közel 100%-os Faraday hatékonyságot (töltés hasznosulást) értünk el.

A stabilitás vizsgálatára irányuló méréseink során fokozatos áramcsökkenést tapasztaltunk, melyet egy dinamikus protokoll kifejlesztésével és alkalmazásával sikerült elkerülnünk. A katalizátor felületén idővel kialakuló oxidréteget és a felületen esetlegesen irreverzibilisen adszorbeálódott intermediereket adott időközönkénti redukálással el tudtuk távolítani, a passzíválódásból adódó problémák így enyhíthetők voltak. 5 órán keresztül $\sim 200 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűséggel, állandó szelektivitással tudtuk végrehajtani az elektrolízist.



5.ábra: Tipikus cellafeszültség egy CO_2 -elektrolízisben, amikor az OER-t az Ir anódkatalizátoron végzik, összehasonlítva egy olyan elektrolízissel, amelyben az OER-t GOR-ral helyettesítettük. A feltételek az OER esetében a következők voltak: $j = 200 \text{ mA cm}^{-2}$, 1 M KOH , 1 mL perc^{-1} elektrolitoldat áramlási sebesség. A GOR esetében a feltételek: az elektrolitoldat $1 \text{ M KOH} + 0,5 \text{ M glicerín}$, áramlási sebességét 5 mL perc^{-1} -re állítottuk be, míg a CO_2 áramlási sebességét 12 mL perc^{-1} -en tartottuk.²⁴

2.4.2. Nem nemesfém katalizátorok

A nem nemesfém alapú katalizátoroknak közös jellemzője, hogy az alkohol oxidációs folyamat csak a katalizátor felületének oxidációja után indul be (tipikusan $+1,1 \text{ V}_{\text{RHE}}$ felett) és azt valószínűleg gyökök hajtják végre, akár csak az OER esetében. Alkalmazásuk előnye, hogy nagyon szelektívek lehetnek a glicerín oxidációs reakciójában (főleg formiát képződése történik), ezzel csökkenthetők a további elválasztási költségek.²⁸ Azonban az oxidációs folyamat túlfeszültsége miatt ezen katalizátorok esetén az OER-hoz hasonló potenciálértéken játszódik le a GOR, így a cellafeszültség sem csökkenthető számottevően. A dolgozatom elkészítése során a szénhordozós Pt mellett egyatomos szénhordozós katalizátorokkal dolgoztam, emiatt a továbbiakban részletesebben ezekre térek ki.

2.4.2.1. Egyatomos katalizátorok

Az „egyatomos katalizátorok” (Single-Atom Catalysts, SAC) fogalma egy 2011-es tanulmányhoz vezethető vissza. Egy olyan katalizátort sikerült előállítaniuk diszpergálással,

amelyben csak izolált Pt-atomok vannak vas-oxid nanokristályok felületén (Pt_1/FeO_x) rögzítve, mely katalizátor nagy aktivitást és stabilitást mutatott a CO oxidációjában.³⁵ Az egyatomos katalizátorok kutatása feltörekvő területté vált és a közelmúltban végzett intenzív kutatások egyszerű és reprodukálható szintézisekhez és az elektrokémiában történő alkalmazásukhoz vezettek.^{36,37}

Az egyatomos katalizátorok definíció szerint olyan katalizátorok, amelyekben a katalitikusan aktív fém helyek atomosan diszpergálva vannak jól meghatározott hordozókon (például graféneken vagy fém-oxidokon), ezáltal az összes fém izoláltan, egyetlen atomként van jelen. Az elmúlt néhány évben aktívan tanulmányozták ezen katalizátorokat, mivel egyedülálló katalitikus teljesítményt nyújthatnak, miközben a fémhasznosítás közel 100%-os lehet. Előállításukra különféle módszerek ismertek, melyek közül a legelterjedtebb a hagyományos keverési módszer, de gyakran alkalmaznak impregnálási módszereket (nedves vagy száraz), illetve termikus eljárásokat is. Utóbbi során fém- vagy fém-oxid nanorészecskéket alakítanak egyetlen fématommá a hordozófelületeken nagy hőmérsékletű kezeléssel. Mindegyik eljárásnak megvan a maga előnye és hátránya, fontos azonban szem előtt tartani, hogy melyik módszerrel lehetséges ezen anyagok nagy mennyiségben történő előállítása. Mindenképp figyelemre méltó, hogy ma már ipari léptékű SAC készítésre is találunk példát, a Pajarito-powder LLC által gyártott vassal és nitrogénnel adalékolt (szénalapú, FeNC) katalizátor kereskedelmi forgalomban is kapható.³⁸

A SAC-ok számos előnyt mutatnak a hagyományos nanorészecske alapú (NP) katalizátorokkal szemben, amelyek összetett szerkezetűek és összetételűek. A maximális fémhasznosítási hatékonyság, a katalitikusan aktív helyek homogenitása és az erős fém-hordozó kölcsönhatások jellemzik. Utóbbi esetben az egyes fématomok és hordozók közötti töltésátvitel nem csak az egyes atomok diszperzióját stabilizálja, hanem katalitikus teljesítményüket is befolyásolja. Alkalmazásuktól függően a SAC hordozó lehet fémes, oxidos vagy nemfémes jellegű. A szén, mint SAC hordozó számos olyan tulajdonsággal rendelkezik, ami miatt sok figyelmet kapott. Porózus, jó elektromos- és hővezetőképességgel rendelkező anyag, ráadásul heteroatomokkal, gyakran nitrogénnel (de akár kénnel vagy foszforral), való módosítással a tulajdonságai hangolhatók, így például különböző fémmel és nitrogénnel adalékolt szén alapú (MNC) katalizátorok hozhatók létre. Az elektrolízisben való tanulmányozásuk főként két szempontra összpontosít:

1. *Szelektivitás*: a fém-fém kötések hiánya az NP katalizátoroktól eltérő reakcióútra vezethet³⁹
2. *Aktivitás és stabilitás*: elektronszerkezet az egyes atomok és hordozó közötti erős kölcsönhatás következtében befolyásolható^{40,41}

Az egyatomos katalizátorokat eddig elsősorban oxigén redukciós (ORR), hidrogénfejlődési (HER) és oxigén fejlődési (OER) reakciókban vizsgálták. Mindegyik esetben elmondható, hogy a katalizátorok szerepe meghatározó, és ezen folyamatokban Pt vagy más nemesfém alapú katalizátorokat alkalmaztak korábban. A SAC-ok megjelenése egyfelől lehetőséget biztosít a fém mennyiségének csökkentésére, másfelől akár nem nemesfémekre (pl. Co, Ni – HER esetén) való lecserélésére.

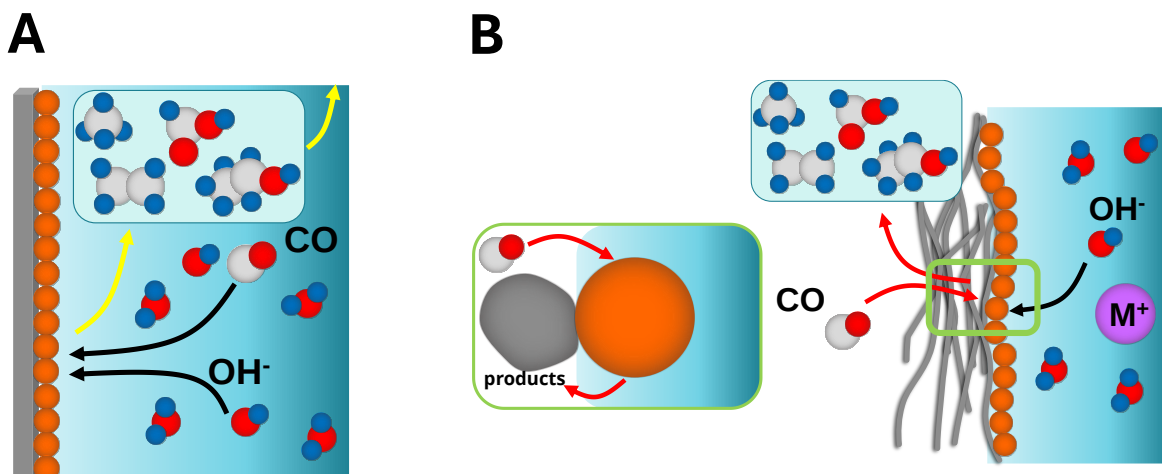
Az eddigi kutatási eredmények alapján az már megállapítható, hogy az egyes atomok és fémhordozóik között egyfajta szinergia figyelhető meg.

2.5. Elektrolízis folyamatos áramlásos cellában – mérési elrendezés

(Vizes) oldatok esetén a reakciósebességet (ami az áramsűrűség értékével arányos) döntően meghatározhatja a reaktáns transzportja a tömbi fázisból az elektród/elektrolit határfelületre. Amennyiben méréseink során klasszikus 3 elektródos cellát alkalmaznánk, a reaktánsnak nagy utat kellene megtennie diffúzió révén. Ez nagy reaktáns koncentráció esetén nem feltétlenül jelent akadályt, de rosszul oldódó reaktánsok esetén gyakran ez jelenti a reakció maximális sebességének korlátját. Ennek kiküszöbölésére úgynevezett *folyamatos áramlásos elektrolizáló cella* alkalmazható, melyben az elektrolitoldat (és gázok) folyamatos áramlása biztosítja az állandó reaktáns fluxust. A reaktánsok/termékek diffúziójából eredő gátlás tovább csökkenthető *gázdiffúziós elektródok* (GDE-k) használatával (6.ábra). Ezek egy porózus gázdiffúziós rétegen rögzített viszonylag vastag, porózus katalizátorrétegből állnak, így lehetőséget biztosítanak arra, hogy a reaktánsok könnyebben, kisebb utat megtéve a katalizátor felülethez jussanak. Ez különösen fontos gázfázisú reaktánsok, így például a szén-dioxid esetében, ami így a közegben való oldódás nélkül a katalizátor felületének közvetlen közelébe érhet még gáz fázisban, és csak a katalizátor felületén kialakult vékony folyadékfilmben történik diffúzió. A folyamatos áramlásos cella gázdiffúziós elektródokkal való ötvöztetésével növelhető a reakciósebesség, mely így akár ipari alkalmazásokhoz is releváns értékeket is elérhet.

Az áramlásos CO₂ elektrolizáló cellákban az anód oldalon szerkezeti anyagként (cellatest és katalizátor hordozó) többnyire titánt alkalmaznak, hogy az erélyes oxidációs körülményeknek ellenálljon. A titán azonban amellet, hogy drága, nehezen feldolgozható. Számos alternatív anódos reakció kevésbé pozitív potenciálon megy végbe, mint az OER (és a szénkorrozio), emiatt ezekben az esetekben a szén alapú alternatívák megoldást jelenthetnek a korábban említett problémákra és alkalmasak lehetnek katalizátorhordozónak. A szén alapú elektródok nagy felületet biztosítanak, könnyen beállítható a porozitásuk, vastagságuk,

hidrofil/hidrofób karakterük, ezáltal könnyen optimalizálhatók az adott reakcióhoz és reagens típusához (oldott reagensek vagy gázfázis). Ma már szénpapírok (lehetséges katalizátor hordozó) széles választéka áll rendelkezésre, amelyek típusa jelentősen befolyásolhatja a lejátszódó reakció szelektivitását.⁴²



6.ábra: Elektrokémiai folyamatok lejátszódása egy sík elektród (A) és egy porózus hordozóra (ún. gázdifúziós réteg) felvitt katalizátor réteg (B) esetén. Modell folyamatnak itt a CO elektrokémiai redukcióját ábrázoltam.

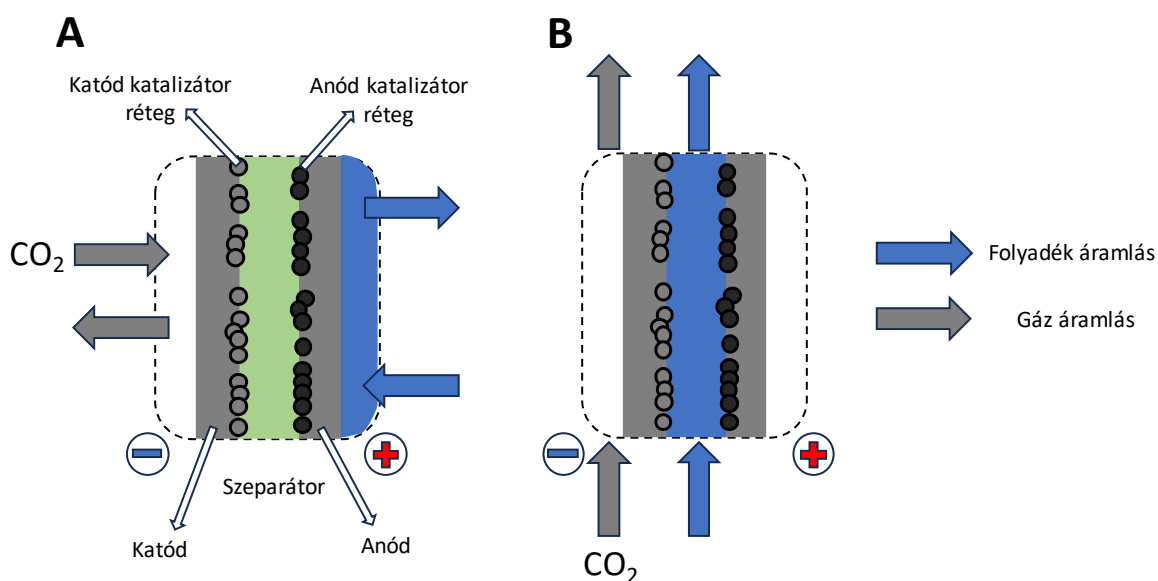
Az elmúlt néhány évtizedben különböző elektrolizáló cellatípusokat alkalmaztak a különböző elektrolízis folyamatokban (például CO_2 elektrolízis), többek között résnélküli (zero-gap) és mikrofluidikai elektrolizáló cellákat.

A 7.A ábrán egy résnélküli elektrolizáló cella látható, amiben szeparátorként ioncserélő membránokat szokás alkalmazni. Amennyiben a membrán közvetlenül érintkezik a katalizátorréteggel, akkor jelentős befolyással bír a lokális kémiai környezetre. Ezzel szemben, ha folyadékréteg is van köztük, akkor kevésbé közvetlen a hatása, mivel az áramló elektrolitoldat puffer réteggént határozza meg a lokális kémiai környezetet. Ismertek kation- (CEM), anion- (AEM) és bipoláris ioncserélő membránok is. A megfelelő membrán kiválasztása kulcsfontosságú lehet, mivel többek között ez felelős az elektródok közötti iontranszport folyamatokért, ami közvetlenül befolyásolhatja a kialakuló cellafeszültséget. A CO_2 elektrolízissel párosított anódos folyamat jellemzően az OER, melyben az anódkatalizátor lúgos elektrolitoldattal (anolittal, pl. KOH) érintkezik. Leggyakrabban anioncserélő membránokat szoktak alkalmazni, ahol az anionok, elsősorban OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- -ionok, melyek a membránon keresztül vándorolnak a katódról az anódra.

A résnélküli elektrolizáló cellák kicsi cellaellenállással ($R = 0,4 \, \Omega \, \text{cm}^{-2}$, saját mérési adatok) képesek működni, könnyen lehetséges méretnövelésük, összeszerelésük azonban körülményes, így gyors mérésekre nem alkalmas. A mikrofluidikai cellákban (7.B ábra) az

elektrodokat csak folyamatosan áramló elektrolitoldat választja el, azaz nincs semmilyen szilárd elválasztó. A szeparátor a cella szerkezete mellett a reakciókörülményeket is befolyásolhatná azáltal, hogy szabályozza a lokális kémiai környezetet a katód és az anód oldalán az ezen keresztül lejátszódó ion- és víztranszport folyamatok révén. A folyadék lamináris áramlása biztosítja a termékek eltávolítását a katalizátor felületéről, így elkerülhető a termékek keveredése (és esetleges visszaalakulása). Fő hátránya azonban, hogy a méretnövelése nehezen megvalósítható.

A két típus közti legnagyobb különbséget tehát a lokális kémiai környezet jelenti. A mikrofluidikai elektrolizáló cellákban a katalizátor felületének kémiai környezetét az elektrodok között áramló oldat határozza meg, míg a résnélküli elektrolizálókban ez több hatás eredőjeként alakul ki. A mikrofluidikai elektrolizálók további előnye, hogy kompakt, az össze- illetve szétszerelésük nagyon gyorsan megvalósítható, kevés katalizátor szükséges hozzá, így felfedező kutatások eszközeként célszerű ezek használatával kezdeni a kísérletezést.



7.ábra: (A) Résnélküli és (B) mikrofluidikai elektrolizáló cellák sematikus ábrázolása részeik, valamint a folyadék- és gázáramlás irányának jelölésével.

3.Célkitűzés

Dolgozatom elkészítése során célunk egy olyan CO₂ elektrolizáló cella összeállítása és vizsgálata volt, melyben az anód folyamatként általában alkalmazott OER-t egy energetikailag kedvezőbb anódfolyamattal, glicerín elektrokémiai oxidációjával helyettesítjük. A CO₂ elektrolízis kapcsán fontos cél, hogy az elektrolizáló cella működése legalább karbonsemleges legyen. Az anódfolyamatban használt kis szerves molekula forrása éppen ezért kiemelten fontos, mert annak tisztítása jelentős karbonlábnyommal rendelkezik – ez pedig a korábban leírt egyensúlyt felborítja.

Lehetőségünk volt egy külföldi együttműködés keretében (UC Irvine, Prof. Plamen Atanassov) olyan anód elektrokatalizátorok fejlesztésére, melyek porózus szén hordozón jól diszpergált, egyedi fématomokat tartalmaznak. Az általunk vizsgált elektrokatalizátorok (fém nélküli szén hordozó (NC), valamint ennek különböző fémekkel adalékolt változatai: FeNC, NiNC, FeNiNC) kiválasztása során előzetesen feltérképeztük a szakirodalmat annak érdekében, hogy olyan rendszerekkel kezdjük meg a munkát, melyekkel a legnagyobb hatékonyságot tudjuk elérni. Célul tűztük ki ezen katalizátorok glicerín elektrokémiai oxidációs reakciójában mutatott aktivitásának, szelektivitásának és stabilitásának jellemzését, különös tekintettel közvetlen a biodízel gyártó technológiából érkező, jelentős mennyiségű szennyezőt tartalmazó glicerinnel végzett kísérletekben.

Az általunk használt nyers glicerint a Rossi Biofuel Zrt. komáromi telephelyéről szereztük be 80%-os tisztaságban. Célunk olyan katalizátor azonosítása volt, amely a glicerín oxidációja során aktívan működik a technológiából közvetlenül kivett nyers alapanyaggal is. További célunk volt azon működési paraméterek azonosítása, melyekkel a párosított CO₂RR/GOR elektrolizáló cella, nyers glicerín alapanyagot felhasználva iparilag releváns áramsűrűségeken stabil GOR és CO₂RR szelektivitással, minél hosszabb ideig, folyamatosan üzemeltethető.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

Katalizátor rétegek készítéséhez:

- Freudenberg H23C6 típusú szénpapír
- NC, NiNC, FeNC, FeNiNC katalizátorok (UC Irvine)
- 60% Pt tartalmú nanorészecskék nagy felületű KetjenBlack szénhordozón (Pt/C, EC-300J, Fuel Cell Store)
- Capstone ST-110 polimer diszperzió (CST, Chemours, 25 m/m%)
- Nafion ionomer diszperzió (Fuel Cell Store, 10 m/m%)
- Izopropanol (IPA, VWR)
- Ultratiszta víz (MQ) (Millipore Direct Q3-UV készülékkel előállítva, 18,2 MΩ cm)
- Ag nanorészecskék ($d < 100$ nm, Sigma-Aldrich)

Elektrokémiai mérések:

- KOH (VWR)
- Ultratiszta víz (Millipore Direct Q3-UV, 18,2 MΩ cm)
- glicerin (VWR)
- 80% tisztaságú glicerin (Rossi Biofuel Zrt.)
- CO₂ (4.5 tisztaságú, Messer)
- Ar (4.7 tisztaságú, Messer)
- sűrített levegő

Ionkromatográfiás (IC) és mágneses magrezonancia spektroszkópiás (NMR) minták készítéséhez:

- Dimetil-szulfoxid (Sigma-Aldrich)
- Fenol (Sigma-Aldrich)
- Deuterált víz (Sigma-Aldrich)

4.2. Katalizátor rétegek készítése

Egyatomos katalizátorok szintézise:

A munkám során használt egyatomos katalizátorok sorozatát az áldozati hordozós módszerrel szintetizálták (sacrificial support method, SSM), mely egy jól ismert szintézismódszer és a szintetizált katalizátorok szerkezete megegyezik a hivatkozott közleményekben leírtakkal.^{43,44}

A katalizátorok előállítása során az áldozati reagensek például benzimidazol (nitrogénben gazdag szerves prekursor), vas-nitrát (fémforrás). Emellett szilícium-dioxidot is adnak hozzá, hogy a prekursorok közötti rész, így a kialakuló katalizátor is hierarchikusan pórusos legyen. Első lépésként a prekursorokat keverik össze, vízben diszpergálják, rövid ideig szonikálják, majd állandó keverés mellett kis hőmérsékleten szárítják. Az így kapott port golyós malomban őrlik, majd ezt követően redukív atmoszférában magas hőmérsékleten pirolizálják. A port ismét őrlik és savas kezelés alá vetik, hogy a szilícium-dioxidot és az el nem reagált vasat és vasvegyületeket, például karbidokat eltávolítsák. Ezt követően ismét mossák, szárítják a port és egy második hőkezelésnek vetik alá 10%-os NH_3 atmoszférában, amit egy utolsó golyós malmos maratás/örlés követ. Az elkészített katalizátorok jellemzően 0,5 – 1 at% fém mennyiséget tartalmaznak.^{43,44}

Katalizátor szuszpenziók készítése:

1. Egyatomos katalizátor szuszpenziók

Minden esetben 50 mg egyatomos katalizátort - melyek por formájában álltak rendelkezésünkre-, 2,5 mL ultratiszta (MQ) vizet, valamint 2,5 mL izopropanolt (IPA-t) mértünk egy üveg fiolába. Ezután minden esetben 28,33 μL Nafion ionomer diszperziót adtunk hozzá, így a polimer mennyisége 5 m/m%-nak felelt meg a katalizátor tömeghez viszonyítva. Ezt 20 perc szonikáltatás követte, mely során az ultrahangos kádat (Elma Elmasonic P ultrahangos berendezés) 36 °C alatti hőmérséklet alatt tartottuk, ezért jégfürdőt alkalmaztunk.

2. Platina szuszpenzió

Minden esetben 150 mg Pt/C-hoz 7,5 mL MQ vizet, valamint 7,5 mL IPA-t csepegtettünk lassan, annak érdekében, hogy a szikrázást elkerüljük (a Pt nanorészecskék pirofórosak, begyulladhat a szuszpenzió). Ezután 28 μL Capstone ionomert adtunk a szuszpenzióhoz. Ezt követően szintén 20 perc 36 °C alatti szonikáltatás következett.

3. Ezüst szuszpenzió

A szuszpenzió elkészítésekor 196 mg Ag-höz 3,5 mL MQ vizet, majd 3,5 mL izopropanolt csepegtettünk lassan, a Pt-szuszpensióhoz hasonlóan. Ezt követően 3 percig szonotróda (60% intenzitáson, Hielscher UP200ST) alkalmazásával homogenizáltuk, majd 86 μL Capstone ionomert adtunk hozzá. Utána 20 percig szonikáltattuk, a hőmérsékletet pedig jégfürdővel szabályoztuk.

Porlasztva fújásos (spray-coating) technika alkalmazása:

A katalizátorrétegek elkészítése során $4,0\text{ cm} \times 4,0\text{ cm}$ méretű Freudenberg H23C6 típusú szénpapírt alkalmaztunk hordozó felületként. A felfújt katalizátor mennyisége 1 mg cm^{-2} a teljes (fém + hordozó) katalizátor (NC/NiNC/FeNC/FeNiNC/Pt/Ag)-tartalomra vetítve. A szuszpenziók fújását egy előmelegített, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os felületen hajtottuk végre, $0,6\text{ bar}$ nyomáson sűrített levegő segítségével egy Alder AD320 típusú eszköz alkalmazásával. A megfújt szénpapírok tömegét analitikai mérlegen ellenőriztük.

Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

SEM-et alkalmaztuk az elkészített katalizátorrétegek morfológiájának vizsgálatára. A mintát egy alumínium mintatartón helyeztük el, majd egy szén ragasztóval rögzítettük. A SEM-mérésekhez egy Thermo Scientific Apreo 2 típusú pásztázó elektronmikroszkópot használtunk, amely 5 kV -os gyorsítófeszültségen működött, illetve a felvételeket egy T1-es detektorral (visszaszórt elektronok) készítettük.

Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A Pt/C anódkatalizátor morfológiáját tovább elemeztük transzmissziós elektronmikroszkópiával. A képeket egy FEI TECNAI G2 20 X-Twin TEM-mel vettük fel 200 kV -os gyorsítófeszültséggel. A TEM mintákat a katalizátor szuszpenzióból cseppentve vittük fel egy lyukacsos szén hártvás („Lacey carbon”) TEM mintatartóra.

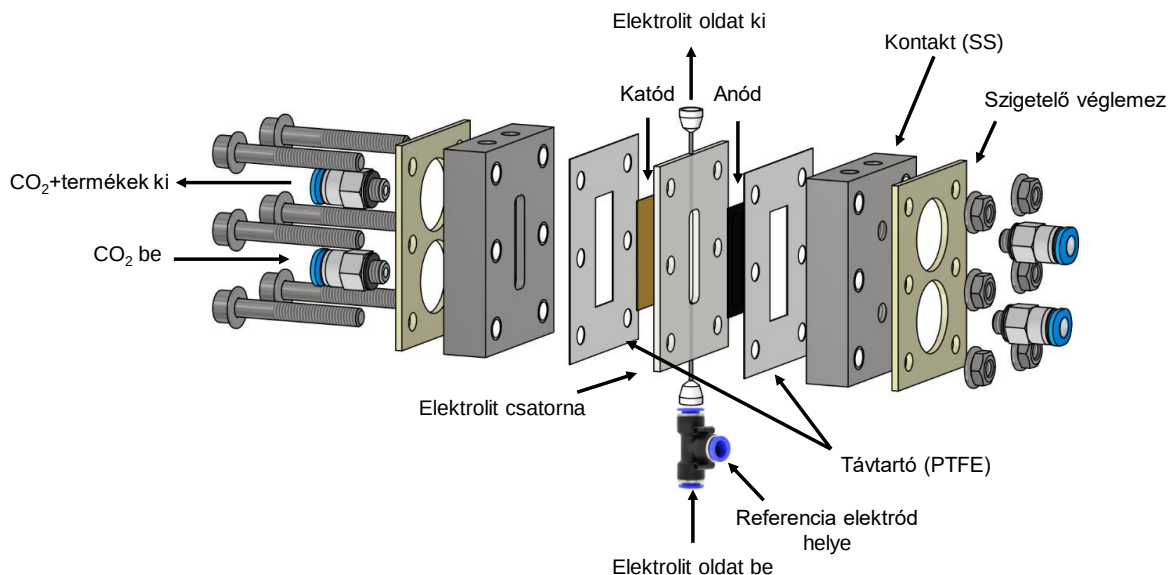
4.3. Elektrokémiai mérések

A cella összeszerelése

A mérések során a 8.ábrán bemutatott cellát alkalmaztuk. Első lépésként a mérés során alkalmazandó katalizátorrétegeket kivágtuk (amiből egy $2 \times 0,5\text{ cm}$ -es rész az „aktív” felület, ami érintkezik az áramló elektrolitoldattal). A cella „szendvics” szerkezetű, mindkét oldaláról 1-1 fém áramgyűjtő fogja közre. A csavarok szigetelését 1-1 szigetelő műanyag elem biztosítja. Annak érdekében, hogy a behelyezett katalizátor rétegek ne törjenek meg – abban az esetben eresztene a cella – távtartókat helyeztünk a katalizátor rétegek köré, melyek teflonból készültek, $100\text{ }\mu\text{m}$ vastagságúak. Az anód oldalon $100\text{ }\mu\text{m}$, míg a katód oldalon $200\text{ }\mu\text{m}$ távtartást alkalmaztunk. A távtartás szerepe egyrészt a cella tömítése, másrészt annak megakadályozása, hogy a szén GDE összetöredezzen a cella összehúzásakor.

A szerelést minden esetben az anód oldalról kezdtük, a szigetelőre ráhelyeztük a fém cellaelemet (kontakt), majd a távtartót, aminek a közepébe behelyeztük a katalizátorréteggel

ellátott szénpapírt, amire egy 2 mm vastagságú, polipropilénből kialakított elektrolit csatornát helyeztünk. Ezután ismét Teflon távtartók következtek. Ráhelyeztük a katódot, végül pedig a cellát a másik fém áramgyűjtő és műanyag szigetelőelemmel zártuk. A csavarokat 3 lépésben húztuk meg nyomatékulccsal: először 0,5 Nm, ezt követően 1 Nm, végül 1,5 Nm-rel. A meghúzást átellenesen végeztük el és mindig ellen tartottunk imbuszkulccsal.



8.ábra: A mérésekhez használt mikrofluidikai elektrolizáló cella sematikus ábrája a részeivel megnevezve.

A mérés menete

Az elektrokémiai méréseinket minden esetben egy Biologic VMP300 típusú potenciosztát/galvanosztát segítségével végeztük. A méréseket klasszikus háromelektrodos elrendezésben végeztük, amelyben referenciaelektrodként Hg/HgO/1M KOH (0,0983 V vs. SHE) elektródot alkalmaztunk. A referencia elektródot egy T elosztó segítségével kötjük a rendszerbe mielőtt az elektrolitoldat a cellába lépne. A mért potenciált az alábbi (1) egyenlet⁴⁵ alapján számoltuk át RHE (reverzibilis hidrogén elektród) elektródhoz viszonyított értékekre – a dolgozatomban minden esetben ezen a skálán adom meg a potenciálértékeket:

$$E_{RHE} = E_{vs. Hg/HgO} + 0,059 \times pH + E_{Hg/HgO}^{\circ} \quad (1)$$

A mérések során glicerint oxidáltunk először potenciodynamikusan egy 0,5 M glicerint és 1 M KOH-t tartalmazó elektrolitoldat alkalmazásával. A potenciodynamikus mérés során a munkaelektrod potenciálját két határérték között (a katalizátorrétegtől és a pH-tól függően) állandó sebességgel (100, 50, 25 mV s⁻¹) pásztáztuk, miközben mértük az áramot, melyből a geometriai felülettel való normálással áramsűrűséget számoltunk.

Ezt követően kronoamperometriás méréseket végeztünk, 1,68 V_{RHE} -on az egyatomos katalizátorok esetében, illetve 1,02 V_{RHE} -on Pt/C katalizátor alkalmazásakor. Az alkalmazott elektrolitoldat áramlási sebességét 3 mL perc^{-1} -re állítottuk, mely alól a Pt/C esete kivételt képez 7 mL perc^{-1} áramlási sebességével.

A CO_2 redukciós kísérletek során egy tömegáram szabályzóval biztosítottuk az állandó, 12 mL perc^{-1} gázáramlási sebességet, amit egy digitális áramlásmérő segítségével ellenőriztünk.

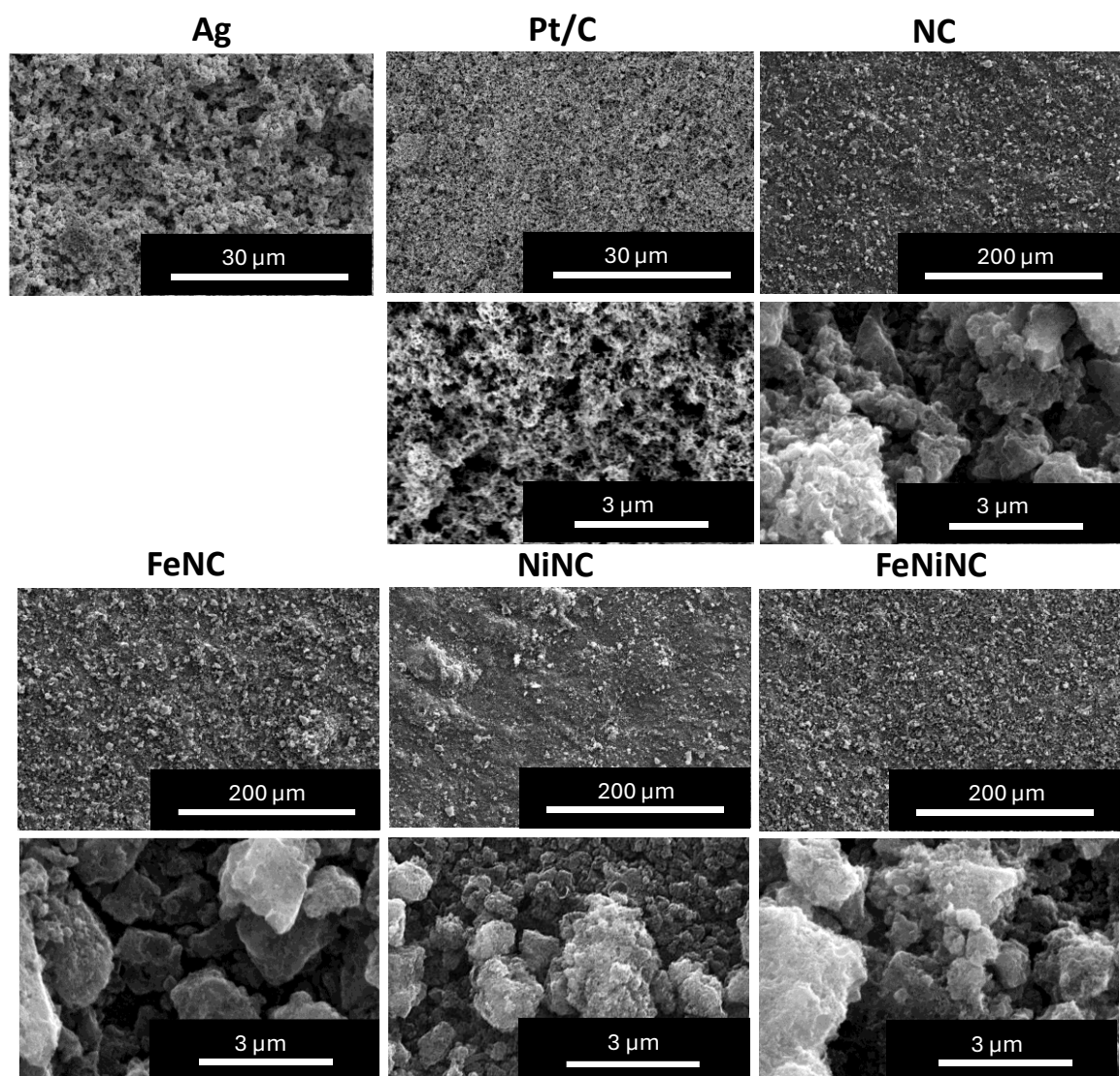
A glicerín oxidációs reakció (GOR) termékeket az elektrolitoldatból történő mintavételezéssel azonosítottuk. A mintavételt követően 1 mL mintát 250 μL térfogatú 2 M koncentrációjú H_2SO_4 -val semlegesítettünk, majd Shimadzu Prominence LC-20AD ionkromatográffal és Bruker AV-III-500-HD NMR spektroszkóp alkalmazásával vizsgáltuk. A CO_2RR során keletkező gáztermékek mennyiségét (CO , CO_2 , H_2 , O_2) egy Shimadzu Nexis GC-2030 gázkromatográf alkalmazásával határoztuk meg.

5. Eredmények és értékelésük

5.1. A katalizátor rétegek jellemzése

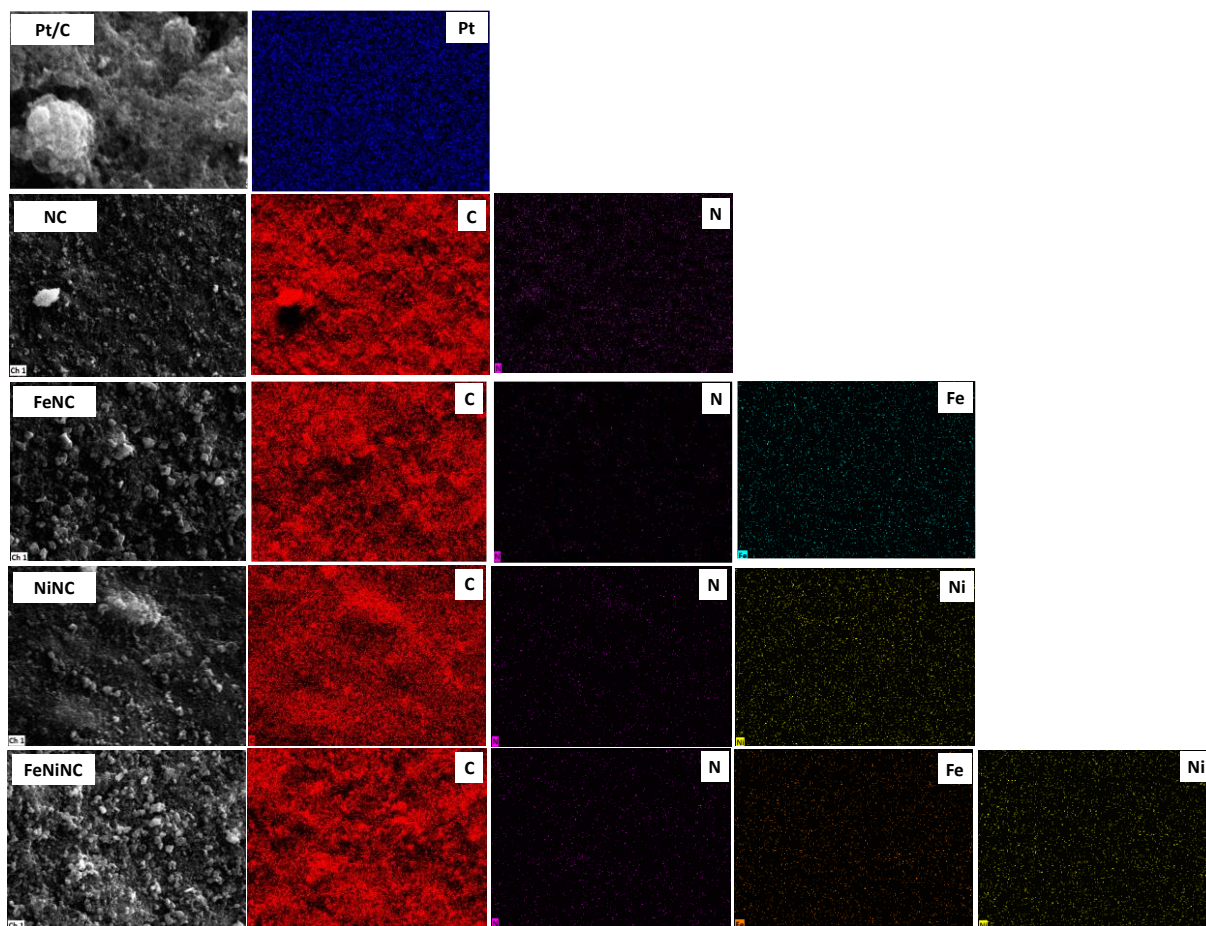
Dolgozatom elkészítése során célunk volt az általunk korábban tanulmányozott szénhordozós platina (Pt/C) összehasonlítása (aktivitás, szelektivitás) különböző fémtartalmú egyatomos katalizátorokkal (és a fémmentes nitrogénnel adalékolt szén (NC) hordozóval) anód katalizátorként alkalmazva glicerín oxidációs reakcióban. Az egyatomos katalizátorokat (fémmentes NC hordozó, FeNC, NiNC, FeNiNC) egy együttműködés keretében kaptuk (UC Irvine, Prof. Plamen Atanasov), majd ezekből porlasztva fűjasos technikával alakítottunk ki katalizátor rétegeket. A kialakított katalizátorrétegek vizsgálata a rendelkezésünkre álló eszközök által korlátolt, csak a morfológia, illetve a kialakuló katalizátorréteg szerkezet vizsgálható, a kémiai környezet részletesebb megismerésére Szegeden nincs lehetőség. Ezen mérések jelen pillanatban is folyamatban vannak az együttműködő partnerünknel.

Katód katalizátorként Ag nanorészecskéket ($d < 100\text{nm}$) alkalmaztunk, melyekből szintén porlasztva fűjasos technikával készítettünk katalizátor réteget a szénpapír hordozón. Az elkészített anód katalizátorrétegek összetételétől függetlenül minden esetben 5% ionomer (SAC-ok esetén 5% Nafion, Pt/C esetén 5% Capstone (CST)) tartalmúak voltak. Az így elkészített minták felületét, illetve a szénpapír borítottságának homogenitását pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. A 9. ábra 5% Nafion-tartalmú egyatomos katalizátorrétegeket mutat 1000x-es és 50000x-es nagyításban, illetve 5% Capstone-tartalmú Pt/C és 10% Capstone-tartalmú ezüst katalizátorrétegeket 5000x-es és 50000x-es nagyításban. A képeken a szén hordozó porózus szerkezete jól látható és megállapítható, hogy a fűjással sikerült homogén (egyenletesen borított) katalizátor rétegeket kialakítani a szénpapír felületén. Nagyobb nagyítással a Pt/C minta esetén maguk a fém részecskék is megfigyelhetők (fényes fehér pontokként jelennek meg). Összességében elmondható, hogy a porlasztva fűjasos technika alkalmazásával homogén, folyamatos borítottságú, egyenletes katalizátor rétegeket tudunk előállítani szénpapír gázdifúziós rétegek felületén. Célunk nem egy tömör és sík réteg elérése volt, hanem nagy hozzáférhető felületű, egyenletes vastagságú és folytonos réteg.



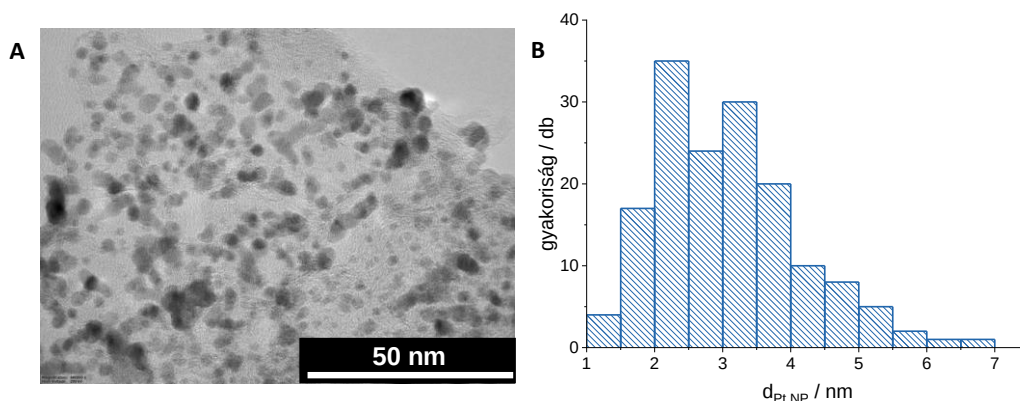
9.ábra: Pásztázó elektronmikroszkóppal készített képek az elkészített Ag (10% CST tartalmú), Pt/C (5% CST tartalmú) és az egyatomos (5% Nafion tartalmú) katalizátorrétegekről Freudenberg H23C6 szénpapíron különböző nagyításokban (1000x, 5000x, és 50000x).

A katalizátorrétegekben jelenlévő elemek azonosítására és összetételének vizsgálatára SEM-EDX elemtérképeket rögzítettünk, minden esetben azonos beállításokat és expozíciós időt alkalmazva (10.ábra). Ezek alapján elmondhatjuk, hogy a por alapú SAC katalizátorok valóban a feltételezett komponenseket tartalmazzák, további fémszennyezés nincs bennük (például a rétegek előállítására szolgáló krómozott fémötvözetből készült airbrush használatából eredően). Továbbá megállapítható, hogy a fém atomok, illetve nanorészecskék homogénen oszlanak el a szén mátrixban.



10.ábra: Az elkészített Pt/C (5 % CST) és egyatomos (5% N) katalizátorok eloszlásáról készült SEM-EDX képek a nanoszén hordozón.

A Pt/C katalizátorréteg szerkezetét SEM technika mellett TEM-mel is vizsgáltuk (11/A.ábra). A TEM felvételekhez a katalizátorréteget lekapartuk a hordozóról, majd ezt vittük fel egy TEM mintatartóra (gridre). A nanorészecskék homogén eloszlással helyezkednek el a hordozón/hordozóban, átlagos átmérőjük pedig 2-4 nm közötti volt (11/B.ábra, 150 nanorészecske méréseiből meghatározva). A katalizátor nanorészecskék mérete jól egybevág a gyártó által specifikáltakkal, illetve más szakirodalmi adatokkal.⁴⁶⁻⁴⁸ Az egyatomos katalizátorok esetében hasonló vizsgálatokat nem végeztünk, mivel az általunk elérhető készülék felbontása nem teszi lehetővé az atomosan diszpergált fémek megjelenítését – ebben a témakörben együttműködő partnerünk folyamatban lévő méréseire támaszkodunk.



11.ábra: (A) Pt/C (5% CST) rétegről felvett TEM kép. A TEM felvételekhez a katalizátor réteget lekapartuk a hordozóról, majd ezt vittük fel egy TEM gridre. (B) A Pt nanorészecskék méreteloszlása a TEM képek alapján számolva 150 nanorészecskéből.

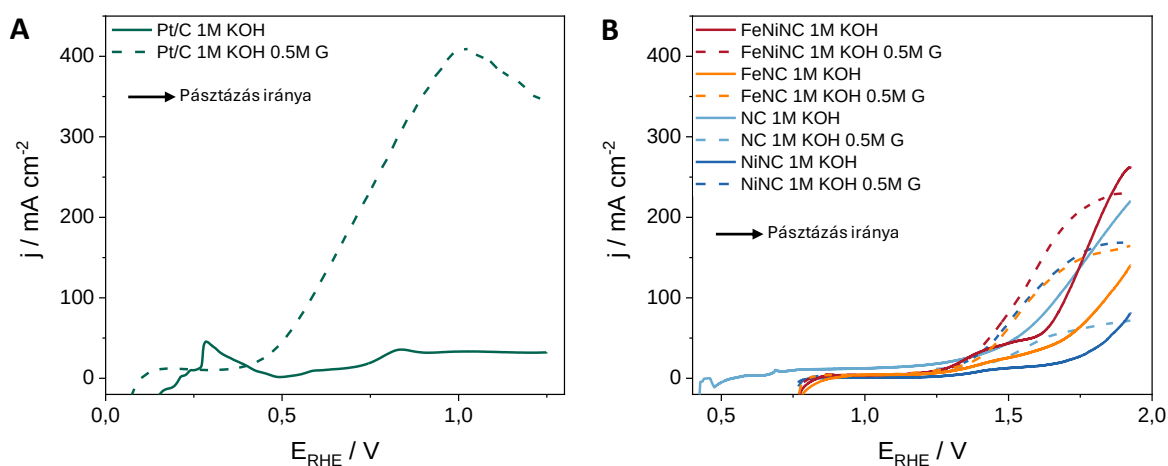
5.2. Elektrokatalizátorok glicerín oxidációs aktivitásának vizsgálata

Első lépésben az anód katalizátorréteg összetételének hatását vizsgáltuk a glicerín oxidációs reakció sebességére lineáris pásztázó voltammetriás (LSV) mérésekkel glicerínmentes és glicerint tartalmazó oldatokban (12.ábra). Kezdetben csak az anód folyamatot (GOR) szeretnénk volna vizsgálni (aktivitás és szelektivitás szempontjából), ezért a katódon a CO_2 redukció helyett víz- vagy oxigén elektrokémiai redukcióját hajtottuk végre. Méréseinkhez minden esetben 1 M KOH (és 0,5 M glicerín (G)) tartalmú elektrolitoldatokat alkalmaztunk.

Glicerínmentes KOH oldatban a víz oxidációja a lehetséges folyamat az anódon. A Pt/C katalizátor esetén a vízoxidáció megindulásához szükséges potenciálnak kevésbé pozitív értéken választottuk meg az LSV mérés végpontját, ezért ezen a görbén csupán a Pt felületének részleges oxidációjához tartozó csúcs figyelhető meg. Az egyatomos katalizátorok lineáris voltammogramjain két oxidációs csúcs is megfigyelhető. Az első, kb. $E_{\text{RHE}} \approx 1,3 \text{ V}$ -nál, mely minden esetben a katalizátor fém komponensének oxidációjára utal. Ezt követi szorosan $E_{\text{RHE}} \approx 1,6 \text{ V}$ körül az OER megindulása. Amikor az elektrolitoldathoz 0,5 M glicerint adtunk, az oxidációs folyamathoz tartozó áramnövekedésének elindulása máshol látszik (az áramsűrűség máshol kezd el nőni), ami már önmagában is glicerín oxidációra utal. A Pt/C és a nem nemesfém katalizátorok esetén a folyamat elindulási potenciálja között jelentős az eltérés, előbbi esetben $E_{\text{Goxidáció, ind.}} \approx 0,4 \text{ V}$, míg utóbbi esetekben $E_{\text{Goxidáció, ind.}} \approx 1,4 \text{ V}$, ezek az értékek ott lettek leolvasva, ahol az anódos áram növekedése elindul. Mindez a szakirodalomban olvasottakkal egybeesik, miszerint a nemesfém katalizátor alkalmazásakor a GOR

megindulása az OER-hoz képest jóval kedvezményezettebb,²⁴ ellentétben az egyatomos katalizátorokkal, ahol a GOR csak a katalizátor felületének oxidációját követően tud megindulni, hasonlóan az OER-hoz. Ez az oka annak, hogy a termodinamikából következő standard potenciálokhoz képest csak jóval pozitívabb potenciálokra tud ez a folyamat lejátszódni.

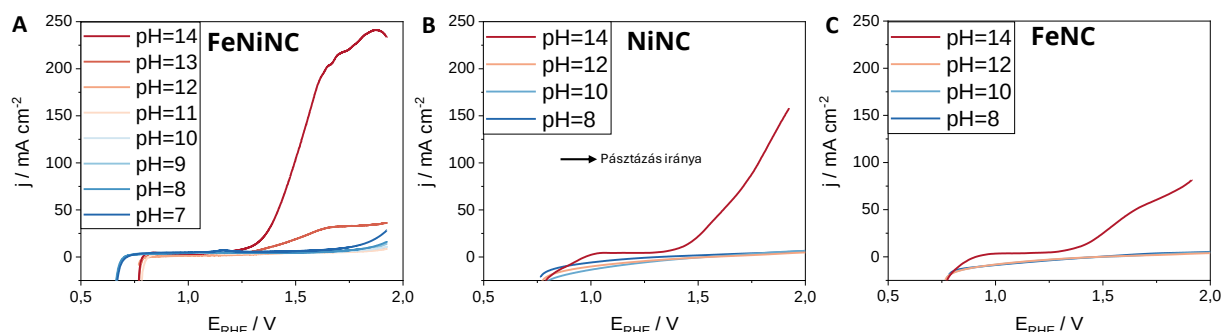
Eredményeink alapján megállapítható, hogy az egyatomos katalizátorok közül a kevert katalizátor (FeNiNC) a legaktívabb, a legnagyobb áramsűrűség értékeket ($\sim 260 \text{ mA cm}^{-2}$) ennek használatával mértük, $E_{\text{RHE}} \approx 1,9 \text{ V}$ potenciálon. A többi esetben az áramsűrűség $j < 150 \text{ mA cm}^{-2}$ alatti érték volt. Platina esetén az áramsűrűség csúcsa $j \approx 400 \text{ mA cm}^{-2}$. A voltammetriás görbéken $E_{\text{RHE}} \approx 1,4 \text{ V}$ -nál az egyatomos katalizátorok esetében megfigyelhető egy csúcs, mely valószínűleg a szén mátrixban jelenlévő fém oxidációjához köthető.⁴⁹



12.ábra: A katalizátorok aktivitásának vizsgálata 3 mL perc^{-1} , illetve Pt/C esetében 7 mL perc^{-1} 1 M KOH (és $0,5 \text{ M}$ glicerinnel) elektrolitoldattal áramlási sebesség mellett.

Következő lépésben megvizsgáltuk, hogy az elektrolitoldat pH-ja hogyan befolyásolja az egyes SAC minták glicerinnel oxidációs aktivitását. Ezen mérések motivációját az adta, hogy egyrészt a tömény lúgos oldatok nagyon korrozív hatásúak, hosszú távon nagy igénybevételt jelentenek az egyes cellakomponenseknek, másrészt pedig igencsak drágák. Először az 1 M koncentrációjú KOH oldatban legaktívabbnak tűnő FeNiNC katalizátort vizsgáltuk a $\text{pH} = 7-14$ tartományban (13/A. ábra). A kisebb pH-jú oldatok 1 M KNO_3 oldatok voltak $0,5 \text{ M}$ glicerinnel tartalommal, a megfelelő pH-t pedig KOH hozzáadásával állítottuk be. Tapasztalataink alapján azonban jelentős aktivitást csak $\text{pH} = 14$ esetén mérünk, a kevésbé lúgos pH-kon jelentős az áramsűrűség csökkenés, $\text{pH} = 13$ -nál kisebb értékeknél gyakorlatilag $j \approx 0 \text{ mA cm}^{-2}$ -t mértünk. Az egy-egy fémeket tartalmazó katalizátorok vizsgálata során ugyanezt tapasztaltuk

(13/B.ábra, 13/C.ábra). A kicsi áramsűrűségek miatt termékek detektálására egyik esetben sem volt lehetőség.



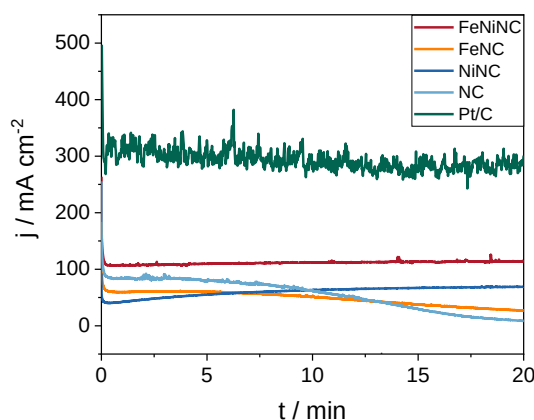
13.ábra: A katalizátorrétegek GOR aktivitásának pH függése 100 mV s^{-1} pásztázó sebességgel 3 mL perc^{-1} $0,5 \text{ M}$ glicerint tartalmazó elektrolitoldat áramlással.

Kronoamperometriás méréseket végeztünk 1 M KOH , $0,5 \text{ M}$ glicerint tartalmazó oldatokkal annak érdekében, hogy a katalizátor rétegek rövidtávú stabilitását, illetve a keletkező termékeket tudjuk vizsgálni. Ezen mérések során a potenciált a „legjobban működő”, azaz a legnagyobb áramsűrűséget eredményező katalizátorra (FeNiNC) mért LSV görbe alapján választottuk ki (az az érték, ahol a mért áramsűrűség elérte a 100 mA cm^{-2} -t). Minden esetben 20 perces méréseket végeztünk, SAC-ok esetében $E_{\text{RHE}} = 1,68 \text{ V}$ -on, a Pt esetén $E_{\text{RHE}} = 1,02 \text{ V}$ -on.

A legnagyobb és legstabilabb áramsűrűséget a kevert katalizátor (FeNiNC) esetén mértük; az áramsűrűség ($\sim 120 \text{ mA cm}^{-2}$) a mérés első néhány percében növekedett, azonban ezt követően gyakorlatilag állandó maradt a 20 perces kísérlet során. A nikkel tartalmú katalizátor (NiNC) esetében is hasonló stabilitást tapasztaltunk, azonban az áramsűrűség jelentősen kisebb, csupán közel 50%-a az FeNiNC katalizátorral mért értéknek. A nitrogén adalékolt szén, illetve a vasat tartalmazó katalizátorok gyors áramcsökkenést mutattak.

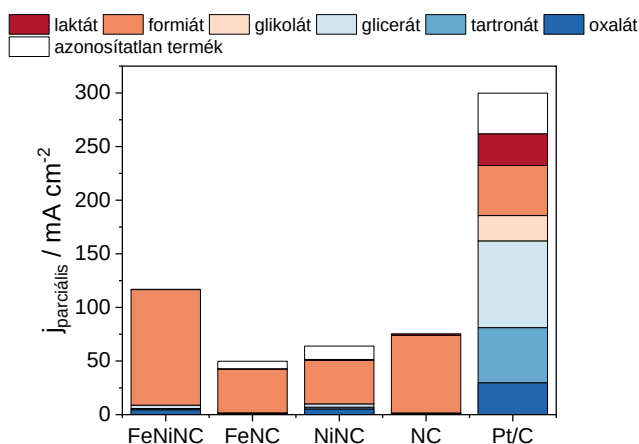
Az egyatomos katalizátorok annak ellenére, hogy nagyon kis fém mennyiséget tartalmaznak (csupán $0,5 - 1 \text{ at\%}$ fém), méréseink során stabilnak bizonyultak. A tömeg alapján kiszámolható, hogy a felületen körülbelül mennyi fém van. Abban az esetben, ha a katalizátor $1 \text{ at\%}$ fémet tartalmaz, az azt jelenti, hogy 99% százaléka szén, csupán 1%-a vas. Moláris tömegek alapján számolva ez a tömegnek $1/22$ -e, így az 1 mg cm^{-2} teljes katalizátorban a fémtartalom csak $0,045 \text{ mg cm}^{-2}$, mely, a „klasszikusan alkalmazott” elektrokatalizátorokhoz képest szignifikánsan kisebb érték, ám ez a mért rövid távú stabilitást nem befolyásolta. A Pt/C katalizátor alkalmazásakor ugyan jelentősen nagyobb

áramsűrűséget mértünk (közel háromszorosa az FeNiNC katalizátoron mért értéknek), azonban ez már a 20 perces mérés során is szemmel látható módon csökkenésnek indult (14.ábra).



14.ábra: Potenciosztatikus mérések a különböző katalizátorokkal 3 mL perc^{-1} 1 M KOH , $0,5 \text{ M}$ glicerinn tartalmú oldat áramlási sebességgel a katódon Ag katalizátort alkalmazva, $E_{RHE} = 1,68 \text{ V}$ SAC-ok és $E_{RHE} = 1,02 \text{ V}$ -on Pt/C esetén.

A katalizátorok stabilitásának vizsgálata mellett ezen mérésekkel további célunk volt a keletkező glicerinn oxidációs termékek minőségi és mennyiségi meghatározása is. Minden minta esetén a mérés során a 10. percben 1 mL folyadékmintát vettünk a folyamatosan áramló elektrolitoldatból, amit $250 \mu\text{L}$ $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ oldattal közömbösítettünk (a glicerinn oxidációs folyamatban keletkező köztitermékek további oxidációja erősen lúgos pH-n autokatalitikus,⁵⁰ illetve az ionkromatográfiás technika is megköveteli a semleges/enyhén savas minták használatát). A glicerinnből keletkező termékeket ionkromatográfiás és NMR módszerekkel azonosítottuk, melyek a következők voltak: laktát, tartronát, glicerát, formiát, oxalát és platina esetén ezeken felül glikolát (15.ábra).



15.ábra: A glicerinn oxidációs termékek eloszlása 10 perc potenciosztatikus mérést követően $E_{RHE} = 1,68 \text{ V}$ SAC-ok és $E_{RHE} = 1,02 \text{ V}$ -on Pt/C esetén 3 mL perc^{-1} 1 M KOH , $0,5 \text{ M G}$ elektrolitoldat áramlással.

A keletkező termékek mennyiségét azok Faraday-hatékonyságával (FE (%) (2)), valamint parciális áramsűrűséggel jellemeztük ($j_{\text{parciális}} / \text{mA cm}^{-2}$ (3)), melyeket az alábbi képletek alapján számítottunk:

$$FE_x = \frac{Q_x}{\Sigma Q} \times 100\% \quad (2)$$

$$j_{\text{parciális}} = \frac{FE\%}{100\%} \times \Sigma j \quad (3)$$

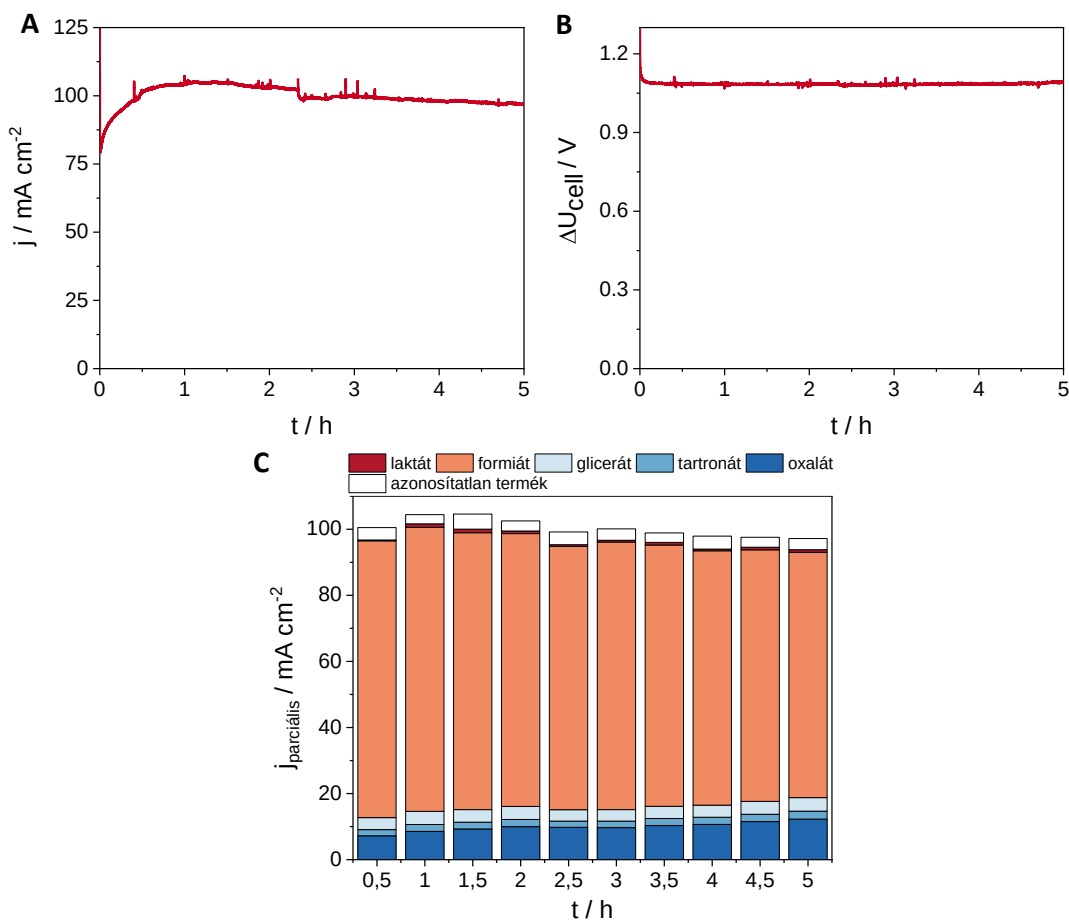
ahol FE_x a Faraday-hatékonyság, Q_x az adott komponens keletkezésére fordítódott töltés, $j_{\text{parciális}}$ a parciális áramsűrűség. A mért termékeloszlás összhangban van a szakirodalomban olvasottakkal (habár egyatomos rendszerekre ilyen mérési elrendezésben nem találtunk semmilyen irodalmi forrást), miszerint az Fe és Ni alapú katalizátorok szelektívek formiát képződésére.^{51,52} Esetünkben a keletkező termékek ~80%-át a formiát jelenti, emellett katalizátor összetételtől függően eltérő mennyiségű, főként oxalát és glicerát keletkezik. Az eredmények azt sugallják, hogy a kevert katalizátor esetén a nagy és stabil áramsűrűség eléréséért elsősorban a nikkel, míg a szelektivitásáért inkább a vas a felelős.

A Pt/C katalizátor esetén a keletkezett termékek szintén összhangban vannak azzal, amit a szakirodalomban is olvasni lehet ilyen pH-n végzett glicerín elektrokémiai oxidációjával kapcsolatban,^{21,30} többnyire C1-C3 termékek keveréke keletkezik.

5.3. Hosszútávú stabilitás vizsgálata

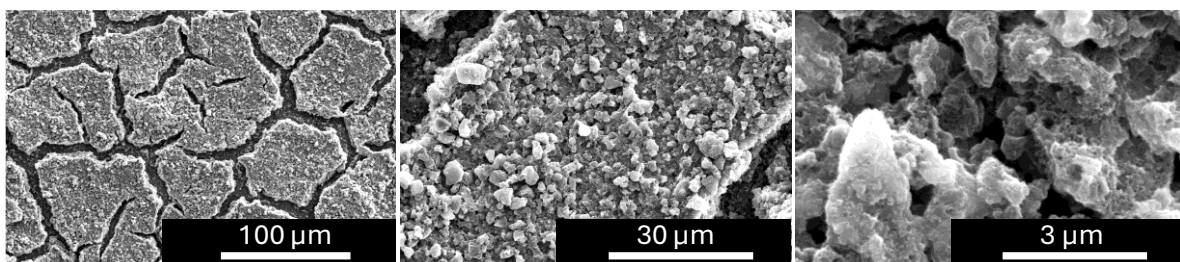
Az egyatomos katalizátorok nagyon kicsi fémtartalommal (0,5 – 1 at% fém) rendelkeznek és a legfőbb kihívás ezek valós alkalmazásokban való használatának a stabilitás. A gyakorlatban való alkalmazhatóság értékelése érdekében hosszútávú méréseket végeztünk. A 20 perces mérések tapasztalatai alapján a legjobbnak bizonyuló katalizátort (FeNiNC) választottuk ki a hosszabb távú vizsgálatra.

A katalizátor stabilitását potenciosztatikus mérés során értékeltük ($E_{\text{RHE}} = 1,68 \text{ V}$ potenciálon). A katalizátorréteg 5 órán át stabilnak bizonyult, az áramsűrűség nagyon kismértékű csökkenést mutatott ($j \approx 100 \text{ mA cm}^{-2}$) (16/A.ábra), míg a cellafeszültség $\Delta U_{\text{cell}} \approx 1,15 \text{ V}$ értékre állt be (16/B.ábra). A cellafeszültség kis értéke annak köszönhető, hogy az ezüst katalizátoron katód folyamatként oxigén redukció játszódik le, mivel a mérések során a katód GDE közvetlenül érintkezett a labor levegőjével. A termékeloszlásban fokozatos változást mértünk, például az oxalát mennyisége az idő múlásával fokozatosan növekedett (16/C.ábra).



16.ábra: *FeNiNC* katalizátor alkalmazásakor hosszabb távon (A) az áramsűrűség, (B) a cellafeszültség és (C) a keletkező termékek eloszlásának változása. A mérés során 3 mL perc^{-1} 1 M KOH , $0,5 \text{ M G}$ az elektrolitoldat áramlása és az anódpotenciál $E_{\text{RHE}} = 1,68 \text{ V}$.

Az áram kismértékű, de fokozatos csökkenésének, illetve a termékeloszlás változásának megértése érdekében az 5 órás mérést követően vizsgáltuk a katalizátorréteg felületét. A SEM képek alapján elmondható, hogy feltehetőleg a kis ionomer-tartalom (5% N) miatt a hosszabb távú mérések során a katalizátor rétegek repedezetté válnak. EDX méréseket is végeztünk a rétegeken, amik alapján ugyan nem tudjuk megmondani, hogy milyen mértékben, de úgy tűnik, hogy a vas lassan kioldódik a katalizátor struktúrából. Ez a jelenség összhangban van egyéb irodalmi mérésekkel.⁵³

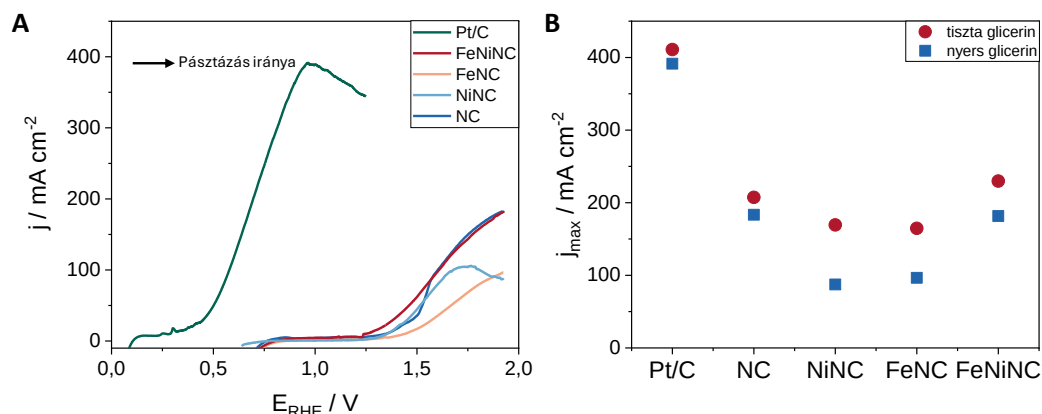


17.ábra: SEM képek az előző ábrán bemutatott 5 órás mérést követően a használt *FeNiNC* katalizátorrétegről 1000x, 5000x és 50000x-es nagyításban.

5.4. Mérések ipari forrásból származó "nyers" glicerinnel

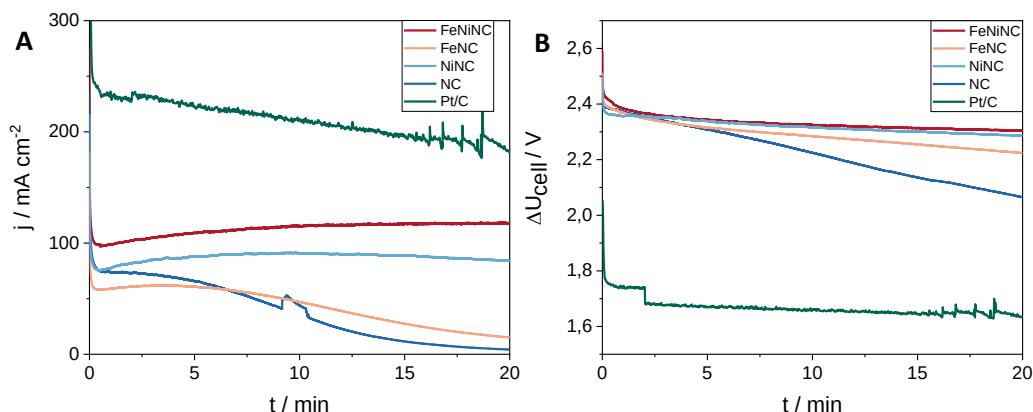
A tiszta glicerinnel való mérések alapján elmondható, hogy a glicerin elektrokémiai oxidációja megfelelő katalizátor alkalmazásával nagy reakciósebességgel, szelektíven végrehajtható. Dolgozatom egyik célja azonban az, hogy vizsgáljam a katalizátorok, illetve a méréseim során optimalizált reakciókörülmények lehetséges ipari alkalmazhatóságát. Így a következőkben általunk vizsgált glicerin a biodízel előállítás mellékterméke, ~80%-os tisztaságú a technológiából közvetlenül kivett minta volt. A maradék 20% szennyezést főként metanol, víz, kálium- és klorid-ionok és szappanmaradékok teszik ki. A komáromi gyárban ~80% és ~95%-os tisztaságban állítanak elő glicerint, azonban ahhoz, hogy minél tisztább legyen, további tisztítási lépések szükségesek. Minél több eljárás alkalmazása szükséges, annál nagyobb a folyamathoz rendelhető CO₂ emisszió, miközben minél kisebb, lehetőség szerint negatív karbonlábnyommal szeretnénk dolgozni. Ezen érvekből adódóan méréseinket a legkevésbé tiszta, ~80% glicerint tartalmazó eleggyel végeztük, vizsgálva azt, hogy a tiszta glicerinhez hasonló eredményeket tudunk-e elérni vagy esetleg ez a tisztasági fok nem megfelelő és a tisztább változatra van-e szükségünk.

Az összevethetőség érdekében a nyers glicerinnel ugyanazon méréseket végeztük el, mint korábban a tiszta változattal, így első lépésként 1 M KOH és 0,5 M glicerin tartalmú oldatban LSV méréseket végeztünk. Az eredmények összhangban voltak a korábban látottakkal, miszerint a Pt oxidációs csúcsa akár a ~400 mA cm⁻² áramsűrűséget is megközelítheti, az egyatomos katalizátorok közül pedig a kevert és a fémmentes katalizátor bizonyult a legaktívabbnak (18/A.ábra), nagyobb eltérést ($\Delta j \geq 50 \text{ mA cm}^{-2}$) a csúcsáramok között csak a NiNC ($\Delta j = 82 \text{ mA cm}^{-2}$) és FeNC ($\Delta j = 68 \text{ mA cm}^{-2}$) katalizátoroknál tapasztaltunk (18/B.ábra).



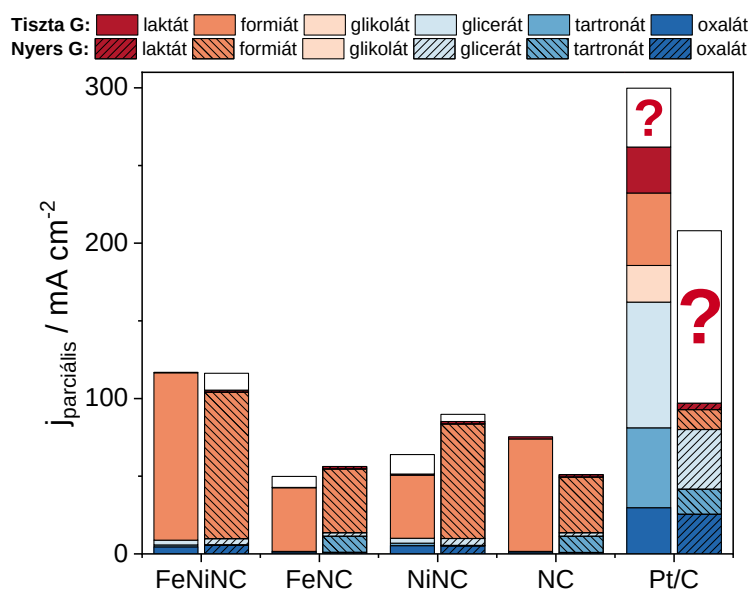
18.ábra: (A) A katalizátorok aktivitásának vizsgálata nyers glicerinnel alkalmazásakor, (B) a kialakuló maximális áramsűrűség. Az elektrolitoldat (1M KOH és 0,5 M nyers glicerinnel) áramlási sebessége egyatomos katalizátorok esetén 3 mL perc^{-1} , Pt/C esetén 7 mL perc^{-1} volt. A pásztázási sebesség minden esetben 100 mV s^{-1} volt.

A tiszta glicerinnel mérésekhez hasonlóan, a különböző szappanmaradékokat és sókat tartalmazó nyers glicerinnel a stabilitásra és termékeloszlásra való hatását 20 perces kronoamperometriás mérésekkel vizsgáltuk ($E_{\text{RHE}} = 1,68$ V-on, Pt/C esetében $E_{\text{RHE}} = 1,02$ V-on) (19.ábra). A katódra Ar gázt juttattunk, amit utána az elektrolitoldatba vezettünk, hogy kizárjuk a rendszerből az oxigént – a katód folyamat ebben az esetben így az elektrokémiai hidrogén fejlődés. A kevert egyatomos katalizátor ezen idő alatt nagyon stabilan működött, az áramsűrűség egy kezdeti növekedést követően gyakorlatilag változatlan volt a mérés utolsó 10 percében. Az összes többi esetben csökkenést tapasztaltunk az áramsűrűség és a cellafeszültség értékekben. A Pt/C katalizátor használatával ebben az esetben is jelentősen nagyobb áramsűrűséget mértünk, azonban 15 perc alatt ez több, mint 20%-kal csökkent, és kismértékű áramfluktuáció volt megfigyelhető.



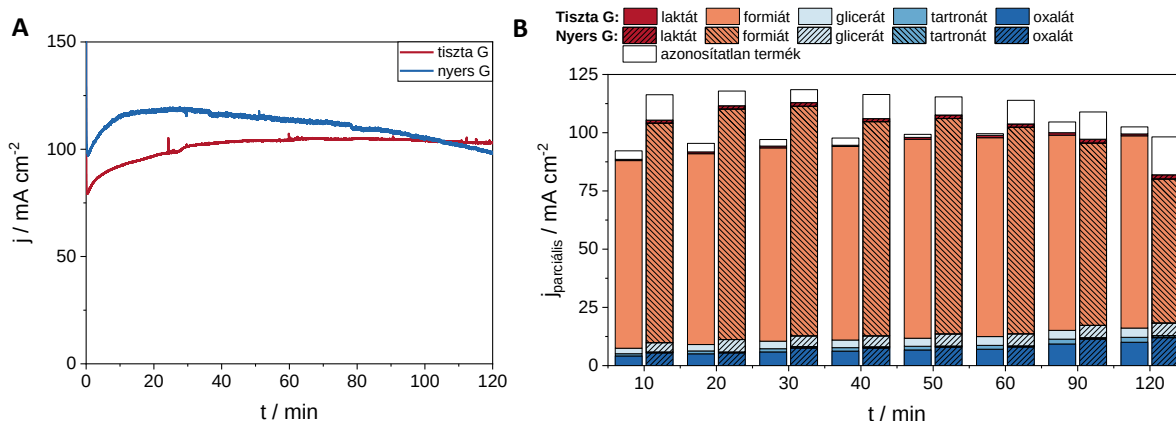
19.ábra: (A) Kronoamperometriás mérések $E_{\text{RHE}} = 1,68$ V (SAC) és $E_{\text{RHE}} = 1,02$ V-on (Pt/C), (B) a mérések során kialakuló cellafeszültség tiszta és nyers glicerinnel. Az elektrolitoldat (1M KOH és 0,5 M glicerinnel) áramlási sebessége egyatomos katalizátorok esetén 3 mL perc^{-1} , Pt/C esetén 7 mL perc^{-1} volt. A katód 10% CST-tartalmú Ag katalizátor volt, a katalizátor réteg mögötti teret folyamatosan Ar gázzal öblítettük (megakadályozva ezzel a légköri oxigén katalizátorhoz jutását).

Számottevő különbséget a tiszta és a nyers glicerinnel végzett kísérletek eredményei között a szelektivitásban tapasztaltunk. Amellett, hogy nyers glicerinnel bizonyos (FeNC, NC) egyatomos katalizátorok is kisebb szelektivitást mutattak formiát képződésére, az igazán jelentős eltérést a Pt/C esetén tapasztaltunk: nem keletkezett glikolát termékként (20.ábra), valamint a cellán átfolyt töltés közel feléért felelős terméket nem tudtunk azonosítani. Ez leginkább a nyers glicerinnel jelenlévő ismert és ismeretlen szennyezőkhöz köthető, mivel ezt leszámítva minden reakciókörülményt a tiszta glicerinnel végzett mérésekkel azonos módon biztosítottunk. Feltételezéseink szerint a Pt katalizátoron a szennyezőként nagy mennyiségben jelenlévő metanol szén-dioxiddá való oxidációja történik.



20.ábra: Kronoamperometriás mérések ($E_{RHE} = 1,68 \text{ V (SAC)}$ és $E_{RHE} = 1,02 \text{ V-on (Pt/C)}$) során a 10.percben keletkező termékek parciális áram szerinti eloszlása tiszta és nyers glicerinnel, a hiányzó parciális áramsűrűségek jelölésével. Az elektrolitoldat (1M KOH és 0,5 M G) áramlási sebessége egyatomos katalizátorok esetén 3 mL perc⁻¹, Pt/C esetén 7 mL perc⁻¹ volt. A katód 10% CST-tartalmú Ag és Ar gázzal öblítettük a katódter mögötti teret.

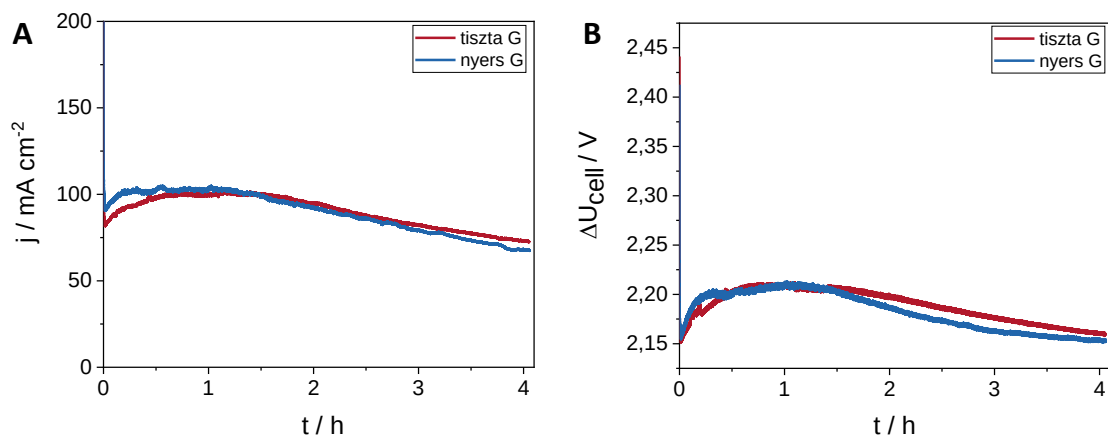
A 20 perces mérések során a legstabilabban működő és legnagyobb áramsűrűségeket eredményező katalizátorok, a kevert (FeNiNC) stabilitását hosszabb mérések során vizsgáltuk. A katalizátor alkalmazásakor az elektrolizáló cellából kijövő elektrolitoldat erőteljesen habzott, ami az esetleges szappanmaradékok miatt nem meglepő, valamint intenzív gázfejlődést tapasztaltunk. Fél óra után a mért áramsűrűség lassú, monoton csökkenésbe kezdett, de a 2 órás mérés után még mindig a kiindulási érték ~80%-a volt (21/A.ábra). Nagyon hasonló viselkedést tapasztaltunk a tiszta és a nyers glicerinnel is, ami bizakodásra ad okot. A termékeloszlásban a szelektivitást tekintve jelentős, az analízis és a kísérletek hibáját meghaladó eltérést nem tapasztaltunk (21/B.ábra).



21.ábra: Kronoamperometriás mérés során nyers glicerinnel és FeNiNC katalizátor alkalmazásakor (A) az áramsűrűség és (B) a keletkező termékek eloszlásának változása. A mérés során 3 mL perc^{-1} (1 M KOH és $0,5 \text{ M G}$) az elektrolitoldat áramlása és az anódpotenciál $E_{\text{RHE}} = 1,68 \text{ V}$, a katód teret Ar gázzal öblítettük.

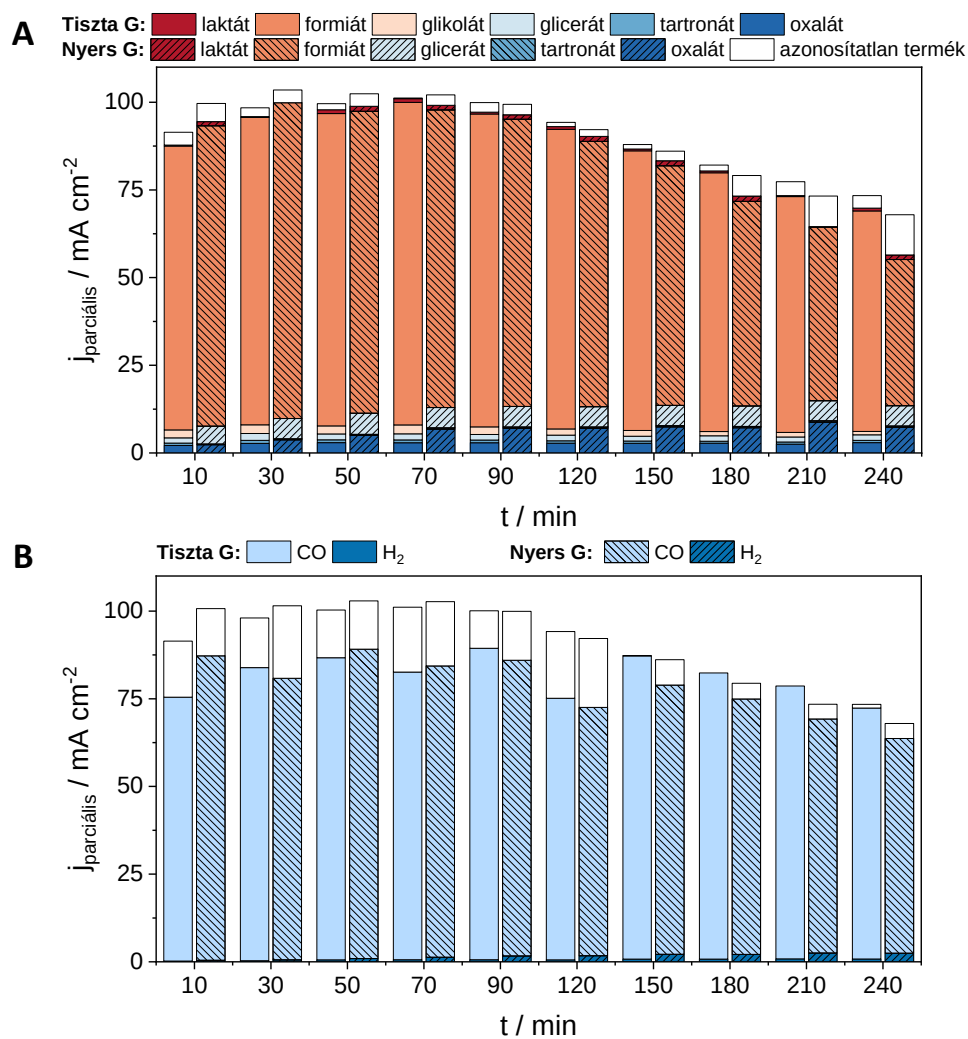
A kevert katalizátorral mért eredményekre alapozva megkíséreltük, hogy a katódon ne vízredukciót, hanem CO_2 redukciót hajtsunk végre. A GOR/ CO_2RR párosított folyamat tiszta glicerinnel és Pt/C katalizátor alkalmazásával egy már ismert folyamat, azonban akadnak kihívásai.²⁴ Röviden, potenciosztatikus mérés során a kezdeti áram gyorsan, $\sim 3,5$ óra alatt a felére csökken. Ez idő alatt a Pt felülete részlegesen oxidálódik, a kialakuló oxidréteg pedig inaktív a glicerinnel történő oxidációs folyamatban. A Pt felületén továbbá intermedierek és termékek irreverzibilis adszorpciója történik. Ezen problémák kiküszöbölésére egy, mind a katód-, mind az anód folyamatok esetén egyre elterjedtebben alkalmazott dinamikus protokollt alkalmaztunk korábbi méréseink során. Periodikus időközönként az anód néhány másodperces redukálásával a katalizátor ($E = 0,032 \text{ V vs RHE}$) újra aktiválható. A redukálás az anódon nincs hatással a szelektivitásra, míg a katódon egyre nagyobb mértékű hidrogénfejlődés tapasztalható.

Az FeNiNC katalizátor stabilitása miatt érdemesnek találtuk a GOR vizsgálatát a CO_2RR folyamattal párosítva. Az FeNiNC nagyon jó stabilitását és szelektivitását ezen mérések is igazolják. A „szennyezett” és a tiszta glicerinnel végzett mérések nagyon hasonló eredményeket mutatnak; az áramsűrűség ($j \approx 100 \text{ mA cm}^{-2}$) értékek 4 órás mérés során szinte egymástól megkülönböztethetetlenek (22.ábra).



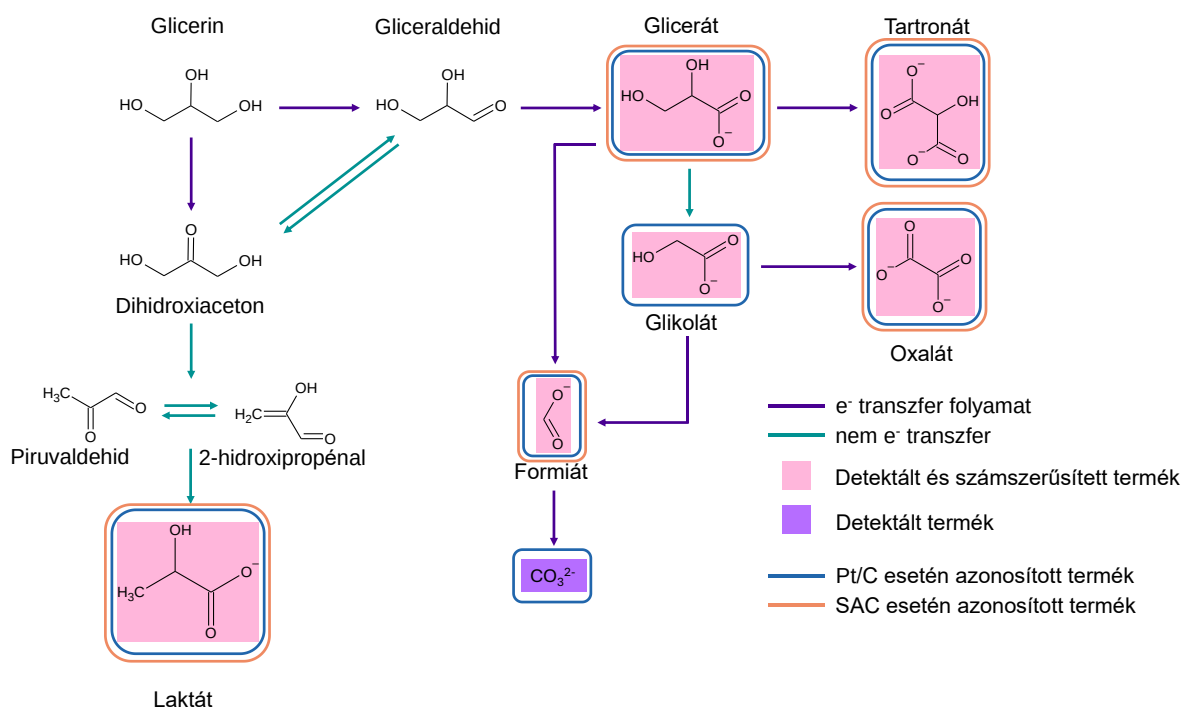
22.ábra: GOR/CO2RR párosított folyamat FeNiNC katalizátor alkalmazásával tiszta és nyers glicerinen. (A) Az áram, (B) a cellafeszültség változása egy 4 órás mérés során 3 mL perc^{-1} 1 M KOH , $0,5 \text{ M G}$ elektrolitoldat és 16 mL perc^{-1} CO_2 áramlás mellett.

Kisebbség a keletkező termékek arányában tapasztalható. A GOR/ORR folyamatok során jellemzően 5 termék elegye keletkezett (laktát, formiát, glicerát, tartronát és oxalát), míg GOR/CO2RR esetén glikolát is keletkezik anódtermékként kis mennyiségben. Nyers glicerinen azonban ezen párosított folyamat során sem tapasztaltuk glikolát keletkezését (23/A.ábra). A CO2RR során keletkező gáztermékeket gázkromatográfiával azonosítottuk, a keletkező termékek minden esetben CO és H_2 voltak. A nyers glicerinen esetében fokozatosan növekvő, de csak kismértékű (még a mérés végén is 5% alatti FE) H_2 fejlődést tapasztaltunk a katódon (23/B.ábra). Ezt a növekményt a szappanmaradványok és egyéb alkoholok jelenlétéhez köthetjük, melyek valószínűleg hosszabb távon hátrányosan befolyásolták a katód katalizátor réteg hidrofobicitását.



23.ábra: GOR/CO₂RR párosított folyamat FeNiNC katalizátor alkalmazásával tiszta és nyers glicerinen. (A) Az anódon és (B) a katódon keletkező termékek eloszlása a parciális áramsűrűség függvényében 4 órás mérés során 3 mL perc⁻¹ 1 M KOH, 0,5 M G elektrolitoldat és 16 mL perc⁻¹ CO₂ áramlás mellett.

Összefoglalva a dolgozat eredményeit, a 24.ábrán bemutatott termékek keletkeznek erősen lúgos közegben a Pt/C és az egyatomos katalizátorok esetén. Legnagyobb eltérésként megállapítottuk, hogy a nemesfém katalizátor esetén glikolát, valamint CO₂ is keletkezik termékként – a többi esetben ezeket a termékeket nem detektáltuk.



24.ábra: A glicerín elektrokatalitikus oxidációja során keletkező termékek Pt/C katalizátor és egyatomos katalizátor alkalmazása során, erősen lúgos közegben.

6.Összefoglalás és kitekintés

Munkám során az OER-t, a CO₂ elektrolizáló cellákban jellemzően alkalmazott anód folyamatot a glicerín elektrokémiai oxidációjával helyettesítettük. Első lépésben egy nemzetközi együttműködés keretében kapott egyatomos katalizátorok (fém nélküli szén hordozó (NC), valamint ennek különböző fémekkel adalékolt változatai: FeNC, NiNC, FeNiNC) glicerín oxidációs aktivitását és szelektivitását vizsgáltam, tiszta glicerint alkalmazva folyamatos áramlásos elektrolizáló cellában. Ugyanezeket a méréseket Pt/C katalizátorral is elvégeztem, így össze tudtam hasonlítani egy nemesfémes, illetve a fentebb bemutatott nem nemesfémes katalizátor mintákat is. Az általunk vizsgált katalizátorok nagy aktivitást és szelektivitást mutattak a GOR-ban. A legjobb eredményeket a kevert katalizátor (FeNiNC) esetén értük el, mely stabilan, nagy áramsűrűségek elérése mellett ($> 100 \text{ mA cm}^{-2}$) nagyon jó GOR szelektivitással rendelkezett formiátra ($\sim 90\%$).

A továbbiakban arra is kíváncsiak voltunk, hogy a katalizátoraink hogyan viselkednek egy olyan glicerín minta esetén, mely közvetlenül a biodízel gyártás technológiájából származik (Rossi Biofuel Zrt., Komárom). A nikkel tartalmú katalizátorok esetén (NiNC, FeNiNC) nem tapasztaltunk változást a szennyezett és a tiszta glicerín között, azonban Pt/C esetén a változás drámai volt, a mért áramsűrűség nagyon gyorsan (~ 30 perc alatt) drasztikusan lecsökkent, ami a katalizátor fokozatos inaktiválódására utal.

Végezetül szeretnénk volna a katód folyamatot lecserélni (víz-, illetve O₂ redukció) a CO₂ elektrokémiai redukciójára. A párosított CO₂RR/GOR folyamat során az elektrolizáló cella nagy áramsűrűsége ($< 100 \text{ mA cm}^{-2}$), több órán keresztül üzemeltethető volt, az áramsűrűség kismértékű csökkenése mellett mind a tiszta, mind pedig nyers glicerín alkalmazása esetén. A szelektivitás relatíve stabil volt mind az anód-, mind pedig a katód folyamat esetén.

Összegzésként elmondható, hogy sikerült olyan katalizátorokat beazonosítanunk, melyekkel a CO₂RR/GOR párosított elektrolízis folyamata iparilag releváns körülmények között, hosszútávon üzemeltethető, akár a biodízel gyártás technológiájából közvetlen kinyert, „nyers” glicerín reaktánsként való alkalmazásával is.

További terveink között szerepel a CO₂RR/GOR folyamat átvitele mikrofluidikai cellából rés nélküli elektrolizáló cellába, az ott alkalmazott reakciókörülmények hatásának feltérképezése/megértése és esetlegesen a párosított elektrolízis felskálázhatóságának vizsgálata.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném témavezetőimnek, Dr. Kormányos Attilának és Dr. Endrődi Baláznak megköszönni a dolgozatom elkészítéséhez nyújtott megszámlálhatatlan segítséget és támogatást, amit a hónapok alatt kaptam. Továbbá szeretném megköszönni Árkosy Bálintnak az IC és NMR mérésekben nyújtott segítséget, Samu Angelikának a mikroszkópos felvételeket, valamint Dr. Janáky Csabának az elképzeléseink kivitelezéséhez nyújtott segítséget.

Irodalomjegyzék

- (1) Limited, D. *UNITED NATIONS Subject to Technical Revision*; **1997**.
- (2) Parlament - www.europarl.europa.eu, E. *Az Üvegházhatású Gázok Kibocsátásának Csökkentése: Az EU Céljai És Politikái | Hírek | Európai Parlament*.
- (3) Stephens, I. E. L.; Chan, K.; Bagger, A.; Boettcher, S. W.; Bonin, J.; Boutin, E.; Buckley, A. K.; Buonsanti, R.; Cave, E. R.; Chang, X.; Chee, S. W.; da Silva, A. H. M.; de Luna, P.; Einsle, O.; Endrődi, B.; Escudero-Escribano, M.; Ferreira de Araujo, J. V.; Figueiredo, M. C.; Hahn, C.; Hansen, K. U.; Haussener, S.; Hunegnaw, S.; Huo, Z.; Hwang, Y. J.; Janáky, C.; Jayathilake, B. S.; Jiao, F.; Jovanov, Z. P.; Karimi, P.; Koper, M. T. M.; Kuhl, K. P.; Lee, W. H.; Liang, Z.; Liu, X.; Ma, S.; Ma, M.; Oh, H. S.; Robert, M.; Cuenya, B. R.; Rossmeisl, J.; Roy, C.; Ryan, M. P.; Sargent, E. H.; Sebastián-Pascual, P.; Seger, B.; Steier, L.; Strasser, P.; Varela, A. S.; Vos, R. E.; Wang, X.; Xu, B.; Yadegari, H.; Zhou, Y. *2022 Roadmap on Low Temperature Electrochemical CO₂ Reduction*. *JPhys Energy* **2022**, 4 (4).
- (4) Vass, Á.; Endrődi, B.; Janáky, C. *Coupling Electrochemical Carbon Dioxide Conversion with Value-Added Anode Processes: An Emerging Paradigm*. *Curr Opin Electrochem* **2021**, 25, 100621.
- (5) Pelayo García de Arquer, F.; Dinh, C.-T.; Ozden, A.; Wicks, J.; McCallum, C.; Kirmani, A. R.; Nam, D.-H.; Gabardo, C.; Seifitokaldani, A.; Wang, X.; Li, Y. C.; Li, F.; Edwards, J.; Richter, L. J.; Thorpe, S. J.; Sinton, D.; Sargent, E. H. *CO₂ Electrolysis to Multicarbon Products at Activities Greater than 1 A cm⁻²*. **2020**, 367 (6478), 661-666.
- (6) Endrődi, B.; Kecsenvity, E.; Samu, A.; Darvas, F.; Jones, R. V.; Török, V.; Danyi, A.; Janáky, C. *Multilayer Electrolyzer Stack Converts Carbon Dioxide to Gas Products at High Pressure with High Efficiency*. *ACS Energy Lett* **2019**, 4 (7), 1770–1777.
- (7) Bhargava, S. S.; Proietto, F.; Azmoodeh, D.; Cofell, E. R.; Henckel, D. A.; Verma, S.; Brooks, C. J.; Gewirth, A. A.; Kenis, P. J. A. *System Design Rules for Intensifying the Electrochemical Reduction of CO₂ to CO on Ag Nanoparticles*. *ChemElectroChem* **2020**, 7 (9), 2001–2011.
- (8) Vass, Á.; Kormányos, A.; Kószó, Z.; Endrődi, B.; Janáky, C. *Anode Catalysts in CO₂ Electrolysis: Challenges and Untapped Opportunities*. *ACS Catalysis*, **2022**, 1037–1051.
- (9) Martínez, N. P.; Isaacs, M.; Nanda, K. K. *Paired Electrolysis for Simultaneous Generation of Synthetic Fuels and Chemicals*. *New Journal of Chemistry*. Royal Society of Chemistry, **2020**, 5617–5637.
- (10) Na, J.; Seo, B.; Kim, J.; Lee, C. W.; Lee, H.; Hwang, Y. J.; Min, B. K.; Lee, D. K.; Oh, H. S.; Lee, U. *General Technoeconomic Analysis for Electrochemical*

Coproduction Coupling Carbon Dioxide Reduction with Organic Oxidation. Nat Commun **2019**, 10 (1).

- (11) Kahlstorf, T.; Hausmann, J. N.; Sontheimer, T.; Menezes, P. W. *Challenges for Hybrid Water Electrolysis to Replace the Oxygen Evolution Reaction on an Industrial Scale*. Global Challenges **2023**, 7 (7).
- (12) Luo, H.; Yukuhiro, V. Y.; Fernández, P. S.; Feng, J.; Thompson, P.; Rao, R. R.; Cai, R.; Favero, S.; Haigh, S. J.; Durrant, J. R.; Stephens, I. E. L.; Titirici, M. M. *Role of Ni in PtNi Bimetallic Electrocatalysts for Hydrogen and Value-Added Chemicals Coproduction via Glycerol Electrooxidation*. ACS Catal **2022**, 12 (23), 14492–14506.
- (13) Yang, H.; Menezes, P. V.; Dai, G.; Vijaykumar, G.; Chen, Z.; Al-Shakran, M.; Jacob, T.; Driess, M.; Menezes, P. W. *Activation of Nickel Foam through In-Liquid Plasma-Induced Phosphorus Incorporation for Efficient Quasi-Industrial Water Oxidation and Selective Oxygenation of Organics*. Appl Catal B **2023**, 324.
- (14) Gholami, Z.; Abdullah, A. Z.; Lee, K. T. *Dealing with the Surplus of Glycerol Production from Biodiesel Industry through Catalytic Upgrading to Polyglycerols and Other Value-Added Products*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier Ltd **2014**, 327–341.
- (15) *A biodízel gyártás során keletkező glicerín takarmányozási célú felhasználása a hizósértéseknél*. Írta: Kovács Péter, Készült a Nyugat-Magyarországi Egyetem Mezőgazdaság És Élelmiszertudományi Kar Ujhelyi Imre Állattudományi Doktori Iskola Gazdasági Állatok Táplálóanyagellátásának Javítása Programja Keretében. **2015**.
- (16) <https://mol.hu/hu/mediaszoba/europaban-egyedulallo-biodizelgyarto-uzemet-epitett-a-rossi-biofuel-es-a-mol-csoport-komaromban>.
- (17) Khosravanipour Mostafazadeh, A.; De La Torre, M. S.; Padilla, Y.; Drogué, P.; Brar, S. K.; Tyagi, R. D.; Le Bihan, Y.; Buelna, G.; Moroyoqui, P. G. *An Insight into an Electro-Catalytic Reactor Concept for High Value-Added Production from Crude Glycerol: Optimization, Electrode Passivation, Product Distribution, and Reaction Pathway Identification*. Renew Energy **2021**, 172, 130–144.
- (18) Kumar, L. R.; Yellapu, S. K.; Tyagi, R. D.; Zhang, X. *A Review on Variation in Crude Glycerol Composition, Bio-Valorization of Crude and Purified Glycerol as Carbon Source for Lipid Production*. Bioresource Technology. Elsevier Ltd **2019**.
- (19) Kong, P. S.; Aroua, M. K.; Daud, W. M. A. W. *Conversion of Crude and Pure Glycerol into Derivatives: A Feasibility Evaluation*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier Ltd **2016**, 533–555.
- (20) Asanousi, O.; Bani, L.; University-Libya, W. *Waste Disposal and Landfill: Potential Hazards and Their Impact on Groundwater*. International Journal of Geography, Geology and Environment, **2021**, 3 (2), 133-141.
- (21) Yadegari, H.; Ozden, A.; Alkayyali, T.; Soni, V.; Thevenon, A.; Rosas-Hernández, A.; Agapie, T.; Peters, J. C.; Sargent, E. H.; Sinton, D. *Glycerol Oxidation Pairs*

with Carbon Monoxide Reduction for Low-Voltage Generation of C2 and C3 Product Streams. ACS Energy Lett **2021**, 6 (10), 3538–3544.

- (22) Huang, X.; Akdim, O.; Douthwaite, M.; Wang, K.; Zhao, L.; Lewis, R. J.; Pattison, S.; Daniel, I. T.; Miedziak, P. J.; Shaw, G.; Morgan, D. J.; Althahban, S. M.; Davies, T. E.; He, Q.; Wang, F.; Fu, J.; Bethell, D.; McIntosh, S.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. *Au–Pd Separation Enhances Bimetallic Catalysis of Alcohol Oxidation.* Nature **2022**, 603 (7900), 271–275.
- (23) Terekhina, I.; White, J.; Cornell, A.; Johnsson, M. *Electrocatalytic Oxidation of Glycerol to Value-Added Compounds on Pd Nanocrystals.* ACS Appl Nano Mater **2023**, 6 (13), 11211–11220.
- (24) Kormányos, A.; Szirmai, A.; Endrődi, B.; Janáky, C. *Stable Operation of Paired CO₂ Reduction/Glycerol Oxidation at High Current Density.* ACS Catal **2024**, 6503–6512.
- (25) Rahim, S. A. N. M.; Lee, C. S.; Abnisa, F.; Aroua, M. K.; Daud, W. A. W.; Cognet, P.; Pérès, Y. *A Review of Recent Developments on Kinetics Parameters for Glycerol Electrochemical Conversion – A by-Product of Biodiesel.* Science of the Total Environment. Elsevier B.V., **2020**.
- (26) Bagheri, S.; Julkapli, N. M.; Yehye, W. A. *Catalytic Conversion of Biodiesel Derived Raw Glycerol to Value Added Products.* Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier Ltd **2015**, 113–127.
- (27) Bender, M. T.; Lam, Y. C.; Hammes-Schiffer, S.; Choi, K. S. *Unraveling Two Pathways for Electrochemical Alcohol and Aldehyde Oxidation on NiOOH.* J Am Chem Soc **2020**, 142 (51), 21538–21547.
- (28) Junqueira, J. R. C.; Das, D.; Cathrin Brix, A.; Dieckhöfer, S.; Weidner, J.; Wang, X.; Shi, J.; Schuhmann, W. *Simultaneous Anodic and Cathodic Formate Production in a Paired Electrolyzer by CO₂ Reduction and Glycerol Oxidation.* ChemSusChem **2023**, 16 (11).
- (29) Braun, M.; Chatwani, M.; Kumar, P.; Hao, Y.; Sanjuán, I.; Apostoleri, A. A.; Brix, A. C.; Morales, D. M.; Hagemann, U.; Heidelmann, M.; Masa, J.; Schuhmann, W.; Andronescu, C. *Cobalt Nickel Boride as Electrocatalyst for the Oxidation of Alcohols in Alkaline Media.* JPhys Energy **2023**, 5 (2).
- (30) Vehrenberg, J.; Baessler, J.; Decker, A.; Keller, R.; Wessling, M. *Paired Electrochemical Synthesis of Formate via Oxidation of Glycerol and Reduction of CO₂ in a Flow Cell Reactor.* Electrochem commun **2023**, 151.
- (31) Khan, M. A.; Nabil, S. K.; Al-Attas, T.; Yasri, N. G.; Roy, S.; Rahman, M. M.; Larter, S.; Ajayan, P. M.; Hu, J.; Kibria, M. G. *Zero-Crossover Electrochemical CO₂ Reduction to Ethylene with Co-Production of Valuable Chemicals.* Chem Catalysis **2022**, 2 (8), 2077–2095.
- (32) Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria In-Aqueous Solutions.* **1974**.

- (33) Speck, F. D.; Zagalskaya, A.; Alexandrov, V.; Cherevko, S. *Periodicity in the Electrochemical Dissolution of Transition Metals*. Angewandte Chemie - International Edition **2021**, 60 (24), 13343–13349.
- (34) Cherevko, S.; Zeradjanin, A. R.; Keeley, G. P.; Mayrhofer, K. J. J. *A Comparative Study on Gold and Platinum Dissolution in Acidic and Alkaline Media*. J Electrochem Soc **2014**, 161 (12), H822–H830.
- (35) Qiao, B.; Wang, A.; Yang, X.; Allard, L. F.; Jiang, Z.; Cui, Y.; Liu, J.; Li, J.; Zhang, T. *Single-Atom Catalysis of CO Oxidation Using Pt₁/FeOx*. Nat Chem **2011**, 3 (8), 634–641.
- (36) Li, X.; Mitchell, S.; Fang, Y.; Li, J.; Perez-Ramirez, J.; Lu, J. *Advances in Heterogeneous Single-Cluster Catalysis*. Nature Reviews Chemistry. **2023**, 754–767.
- (37) Giulimondi, V.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J. *Challenges and Opportunities in Engineering the Electronic Structure of Single-Atom Catalysts*. ACS Catalysis, **2023**, 2981–2997.
- (38) Speck, F. D.; Kim, J. H.; Bae, G.; Joo, S. H.; Mayrhofer, K. J. J.; Choi, C. H.; Cherevko, S. *Single-Atom Catalysts: A Perspective toward Application in Electrochemical Energy Conversion*. JACS Au., **2021**, 1086–1100.
- (39) Zhu, C.; Fu, S.; Shi, Q.; Du, D.; Lin, Y. *Einzelatom-Elektrokatalysatoren*. Angewandte Chemie **2017**, 129 (45), 14132–14148.
- (40) Cheng, N.; Stambula, S.; Wang, D.; Banis, M. N.; Liu, J.; Riese, A.; Xiao, B.; Li, R.; Sham, T. K.; Liu, L. M.; Botton, G. A.; Sun, X. *Platinum Single-Atom and Cluster Catalysis of the Hydrogen Evolution Reaction*. Nat Commun **2016**, 7.
- (41) Stambula, S.; Gauquelin, N.; Bugnet, M.; Gorantla, S.; Turner, S.; Sun, S.; Liu, J.; Zhang, G.; Sun, X.; Botton, G. A. *Chemical Structure of Nitrogen-Doped Graphene with Single Platinum Atoms and Atomic Clusters as a Platform for the PEMFC Electrode*. Journal of Physical Chemistry C **2014**, 118 (8), 3890–3900.
- (42) Samu, A. A.; Szenti, I.; Kukovecz, Á.; Endrődi, B.; Janáky, C. *Systematic Screening of Gas Diffusion Layers for High Performance CO₂ Electrolysis*. Commun Chem **2023**, 6 (1).
- (43) Delafontaine, L.; Murphy, E.; Guo, S.; Liu, Y.; Asset, T.; Huang, Y.; Chen, J.; Zenyuk, I. V.; Pan, X.; Atanassov, P. *Synergistic Electrocatalytic Syngas Production from Carbon Dioxide by Bi-Metallic Atomically Dispersed Catalysts*. ChemElectroChem **2022**, 9 (17).
- (44) Ficca, V. C. A.; Santoro, C.; D'Epifanio, A.; Licoccia, S.; Serov, A.; Atanassov, P.; Mecheri, B. *Effect of Active Site Poisoning on Iron–Nitrogen–Carbon Platinum-Group-Metal-Free Oxygen Reduction Reaction Catalysts Operating in Neutral Media: A Rotating Disk Electrode Study*. ChemElectroChem **2020**, 7 (14), 3044–3055.

- (45) Kawashima, K.; Márquez, R. A.; Son, Y. J.; Guo, C.; Vaidyula, R. R.; Smith, L. A.; Chukwuneke, C. E.; Mullins, C. B. *Accurate Potentials of Hg/HgO Electrodes: Practical Parameters for Reporting Alkaline Water Electrolysis Overpotentials*. ACS Catal **2023**, 13 (3), 1893–1898.
- (46) Sandbeck, D. J. S.; Sandbeck, D. J. S.; Inaba, M.; Quinson, J.; Bucher, J.; Zana, A.; Arenz, M.; Arenz, M.; Cherevko, S. *Particle Size Effect on Platinum Dissolution: Practical Considerations for Fuel Cells*. ACS Appl Mater Interfaces **2020**, 12 (23), 25718–25727.
- (47) Meier, J. C.; Galeano, C.; Katsounaros, I.; Topalov, A. A.; Kostka, A.; Schüth, F.; Mayrhofer, K. J. J. *Degradation Mechanisms of Pt/C Fuel Cell Catalysts under Simulated Start-Stop Conditions*. ACS Catal **2012**, 2 (5), 832–843.
- (48) Pavlišić, A.; Jovanović, P.; Šelih, V. S.; Šala, M.; Hodnik, N.; Gabersček, M. *Platinum Dissolution and Redeposition from Pt/C Fuel Cell Electrocatalyst at Potential Cycling*. J Electrochem Soc **2018**, 165 (6), F3161–F3165.
- (49) Wang, Y. H.; Li, L.; Shi, J.; Xie, M. Y.; Nie, J.; Huang, G. F.; Li, B.; Hu, W.; Pan, A.; Huang, W. Q. *Oxygen Defect Engineering Promotes Synergy Between Adsorbate Evolution and Single Lattice Oxygen Mechanisms of OER in Transition Metal-Based (Oxy)Hydroxide*. Advanced Science **2023**, 10 (32).
- (50) Goetz, M. K. K.; Bender, M. T.; Choi, K. S. *Predictive Control of Selective Secondary Alcohol Oxidation of Glycerol on NiOOH*. Nat Commun **2022**, 13 (1).
- (51) Shi, J.; He, H.; Zhou, S.; Li, J.; Cai, W. *Fe-Based “Electron Pump” Involving NiCo-LDH Enables Robust and Highly-Selective Electrocatalytic Methanol Oxidation to Formic Acid*. Green Chemistry **2024**, 26 (5), 2638–2644.
- (52) Bertini, S.; Rahaman, M.; Dutta, A.; Schollhammer, P.; Rudnev, A. V.; Gloaguen, F.; Broekmann, P.; Albrecht, M. *Oxo-Functionalised Mesoionic NHC Nickel Complexes for Selective Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Formate*. Green Chemistry **2021**, 23 (9), 3365–3373.
- (53) Ku, Y. P.; Ehelebe, K.; Hutzler, A.; Bierling, M.; Böhm, T.; Zitolo, A.; Vorokhta, M.; Bibent, N.; Speck, F. D.; Seeberger, D.; Khalakhan, I.; Mayrhofer, K. J. J.; Thiele, S.; Jaouen, F.; Cherevko, S. *Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media Causes Iron Leaching from Fe-N-C Electrocatalysts*. J Am Chem Soc **2022**, 144 (22), 9753–9763.