

Doktori (Ph.D.) értekezés



Kísérleti paraméterek hatása rés nélküli szén-dioxid elektrolizáló cellák működésére

Deákné Samu Angelika Anita

TÉMAVEZETŐ:

Dr. Endrődi Balázs

egyetemi adjunktus

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Környezettudományi Doktori Iskola

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged

2025

Tartalomjegyzék

Rövidítések jegyzéke	4
1. Irodalmi áttekintés	5
1.1 A légköri szén-dioxid koncentráció növekedésének előzményei.....	5
1.2 Körforgásos gazdaság a szén-dioxid kibocsátás csökkentése érdekében.....	6
1.2.1 A szén-dioxid kibocsátás csökkentése („Reduce”):.....	7
1.2.2 A szén-dioxid eltávolítása („Remove”):	7
1.2.3 A szén-dioxid újbóli felhasználása („Reuse”):.....	7
1.2.4 A szén-dioxid átalakítása, hasznosítása („Recycle”):.....	8
1.3 A szén-dioxid-kibocsátás csökkentésének lehetőségei	8
1.3.1 Nemzetközi egyezmények és a teljeskörű energiatermelési váltás	8
1.3.2 A szén-dioxid leválasztása, hasznosítása és tárolása	8
1.3.3 A szén-dioxid közvetlen átalakítása.....	9
1.4 Szén-dioxid átalakítása elektrokémiai redukcióval.....	11
1.4.1 Alapvető feltételek a szén-dioxid elektrokémiai redukciójában	13
1.4.2 A katalizátor szerepe a szén-dioxid redukciós reakciókban	16
1.4.3 A szén-dioxid redukció során alkalmazott elektrokémiai cellák felépítése.....	18
1.4.4 A rés nélküli elektrolizáló cella komponensei.....	20
1.4.4.1 Az ioncserélő membránok.....	20
1.4.4.2 A gázdifúziós elektródok felépítése	23
1.4.4.3 Az anód oldali elektród felépítése.....	24
1.4.5 Kísérleti paraméterek hatása a szén-dioxid redukciós reakciókra	25
1.4.5.1 A hőmérséklet hatása az elektrolízisre	25
1.4.5.2 A nyomás hatása az elektrolízisre	27
1.4.5.3 Az elektrolitoldat minősége, összetétele.....	28
1.4.5.4 A reaktáns gáz áramlási sebessége.....	30
1.4.6 Elektrolizáló cella degradációinak lehetőségei, üzemeltetési kihívások	30
1.4.6.1 A gázdifúziós elektródban történő csapadékképződés	31
1.4.6.2 A katalizátor felületének mérgeződése	33
1.4.6.3 Szerkezeti és morfológiai változások.....	33
1.4.6.4 A gázdifúziós réteg/elektrod elárasztása	34
1.4.6.5 A szén-dioxid tisztasága.....	35
2. Célkitűzés.....	36
3. Kísérleti rész.....	37
3.1 A munka során felhasznált vegyszerek	37
3.2 Mérési módszerek és eljárások.....	38
3.2.1 Elektrokémiai vizsgálati módszerek.....	38

3.2.1.1	Kronoamperometria	38
3.2.1.2	Kronopotenciometria	38
3.2.1.3	Elektrokémiai impedancia spektroszkópia	38
3.2.2	Képkalkotó és szerkezetvizsgáló módszerek	39
3.2.2.1	Pásztázó elektronmikroszkópia	39
3.2.2.2	Számítógéppel vezérelt mikrotomográfia	40
3.2.2.3	Nedvesedési peremszögmérés	41
3.2.2.4	Röntgendiffrakció	41
3.2.3	Termékdetektálás során alkalmazott módszerek	41
3.2.3.1	Gázkromatográfia.....	41
3.2.3.2	Permanens gázanalizátor.....	42
3.2.3.3	Ionkromatográfia	42
3.2.4	A mérési rendszer elemei és felépítése	43
3.2.5	Kísérletek során alkalmazott mérési elrendezés	44
3.2.6	Katód és anód oldali elektródok készítése	46
3.2.7	Anioncserélő membrán előkezelése.....	47
3.2.8	Elektrolízis kísérletek kiértékelésének menete	48
4.	Eredmények értékelése	48
4.1.1	Gázdifúziós rétegek szerkezetének hatása a CO ₂ RR sebességére és szelektivitására	48
4.1.2	Membránok szerepe a CO ₂ RR-ben.....	58
4.1.3	Kísérleti körülmények hatásának vizsgálata CO ₂ RR-ban.....	62
4.1.4	Elektrolizáló cella desztillált vízzel történő üzemeltetése	69
4.1.5	Elektrolizáló cella működtetése dinamikusan változtatott áramsűrűségeen.....	74
5.	Összefoglalás	79
6.	Summary	82
7.	Irodalomjegyzék	85
8.	Ábrajegyzék.....	92
9.	Tudományos közlemények	96
10.	Köszönetnyilvánítás	100

Rövidítések jegyzéke

AEM	Anioncserélő membrán
CA	Kronoamperometria
CFL	Makropórusos réteg (szénszálas réteg)
CO ₂ RR	Szén-dioxid redukciós reakció
GC	Gázkromatográfia
GDE	Gázdiffúziós elektród
GDL	Gázdiffúziós réteg
IC	Ionkromatográfia
MEA	Membrán-elektrod együttes
Micro-CT	Számítógéppel vezérelt mikrotomográfia
MPL	Mikropórusos réteg
NMR	Magmágneses rezonancia spektroszkópia
EIS	Elektrokémiai impedancia spektroszkópia
CEM	Kationcserélő membrán
PTL	Pórusos transzportréteg
SEM	Pásztázó elektronmikroszkópia
PCET	Protoncsatolt elektron transzfer

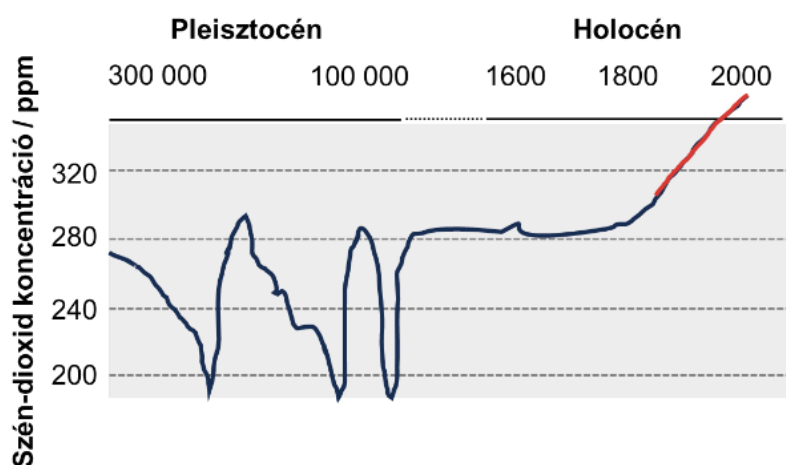
Kulcsszavak: szén-dioxid redukció, rés nélküli elektrolizáló cella, zöld energia hasznosítása, környezeti elektrokémia

1. Irodalmi áttekintés

1.1 A légköri szén-dioxid koncentráció növekedésének előzményei

A Föld éghajlatának változásában jelentős szerepet játszik az üvegházhatás, amely az antropogén környezetterhelés hatására erősödött. A Nap által felmelegített szárazföld és óceán felszíne hőt sugároz, amit a légkörben feldúsult üvegházhatású gázok elnyelnek. Ez alapvetően természetes folyamat, mely hiányában a Föld átlagos hőmérséklete a fagypont alá süllyedne. Azonban a légkörben felhalmozódott üvegházhatású gázok (vízgőz, szén-dioxid, metán) koncentrációjának a növekedése kibillentette a Föld energiagazdálkodását az egyensúlyából, ennek köszönhetően fokozatosan emelkedik a bolygónk átlaghőmérséklete.¹

A globális felmelegedés nemcsak a jelenlegi generáció túlélésére jelent közvetlen veszélyt, hanem szerepe van az ökoszisztéma pusztulásában, az aszályok és az árvizek gyakoriságának növekedésében, a szélsőséges időjárás kialakulásában, az ivóvízkészlet mennyiségének csökkenésében, mezőgazdasági területek kiszáradásában.² Ezen fenyegető helyzet visszafordítása, vagy legalább szinten tartása évtizedek óta komoly kihívás elé állítja társadalmunkat. Törekednünk kell az éghajlatváltozás mérséklésére, amely során el kell kerülni és/vagy csökkenteni szükséges az üvegházhatású gázok légkörbe történő kibocsátását. A Pleisztocén földtörténeti korszaktól vizsgálva a historikus adatokat láthatjuk, hogy nem volt állandó a légköri szén-dioxid koncentráció (**1. ábra**), azonban az értéke az 1800-as évekig egyszer sem haladta meg a 300 ppm-et.



1. ábra A szén-dioxid légköri koncentrációjának változásának sematikus ábrázolása az elmúlt 300 000 évben. (Saját szerkesztésű ábra, ^{3,4} alapján.)

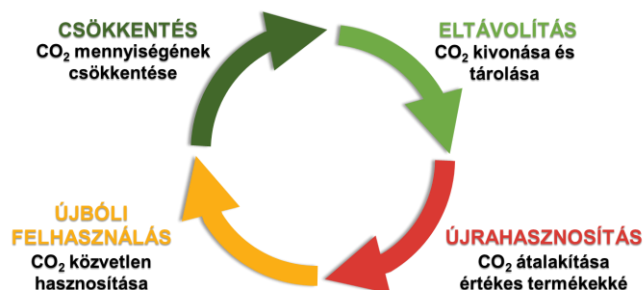
Fontos mérföldkő a szén-dioxid légköri koncentrációjának emelkedésében az ipari forradalom (gépiesedés, kőolaj alapú közlekedés, gyárak, bányászat), ettől az időszaktól kezdődően az értékének a növekedése folyamatos.

A légköri szén-dioxid koncentráció elsődleges forrása az emberi tevékenységekhez köthető fosszilis energiahordozók elégetése. Ugyanakkor az sem elhanyagolható, hogy a természetes szén-dioxid elnyelőket az erdők irtásával eltünteti a népesség.⁹ A kibocsátáshoz számos terület járul hozzá az ipari szférát vizsgálva, mint például a cementgyárak, a mészégetés, az acélipar, az olajfinomítás, a bányászat vagy az erőművek fenntartása.⁵ Egyéb, lokálisan nem koncentrálnak szén-dioxid kibocsátó pontforrás még a közlekedés, illetve gyakran a lakóépületek fűtése, hűtése vagy világítása is, hiszen számottevő mennyiségű energiát igényel, amely gyakran fosszilis tüzelőanyagok elégetéséből származik.

1.2 Körforgásos gazdaság a szén-dioxid kibocsátás csökkentése érdekében

A folyamatos és mértéktelen szén-dioxid kibocsátás okozta éghajlatváltozás olyan globális fenyegetés, amely ellen a világ összes országának egymással összefogva szükséges küzdenie. A környezetünk védelmének érdekében alakult ki a körforgásos gazdaság fogalma, melynek célja a társadalmilag értékes termékek környezetsemleges megteremtésének elérése, miközben mellőzi a korlátozottan elérhető, fosszilis energiahordozók használatát. Ez a gazdasági folyamatrendszer egy termelési és fogyasztási modell, a fenntartható alternatívája a hagyományos, lineárisan működő struktúrának. A kiindulási anyagokat folyamatosan használatban tartja, illetve olyan technológiai lépéseket tervez, hogy a lehető legtöbb anyag visszakerüljön a gazdasági körfolyamatba.⁶ Célként fogalmazza meg, hogy amennyiben a termék eléri felhasználhatóságának a végét, akkor újra szükséges hasznosítani.⁷ Ha figyelembe vesszük a gazdasági szabályozásokat, a körforgásos gazdaság segítségével minimalizálható a hulladék mennyisége, illetve a kiindulási anyagok és a termékek újbóli felhasználása gazdaságilag is értékteremtővé válik.

Ennek a modellnek a mintájára beszélhetünk a körforgásos szén-dioxid gazdasági modellről (**2. ábra**), amely a szén-dioxid folyamatos körforgásban tartásával érne el a fenntartható gazdasági növekedést, a klímastabilizáció elérését folyamatosan szem előtt tartva.⁸ A modellt a szén-dioxid kibocsátás csökkentése, az újbóli felhasználása, a további hasznosítása, illetve az eltávolítása építi fel.⁶



2. ábra A szén-dioxid körforgásos gazdasági modellt felépítő egységek (csökkentés, eltávolítás, újbóli felhasználás és újrahasznosítás) ábrázolása. (Saját szerkesztésű ábra, ⁸ alapján.)

1.2.1 A szén-dioxid kibocsátás csökkentése („Reduce”):

Elsődlegesen a kibocsátás megelőzésére/mérséklésére fókuszál. Ide tartozik például a szén-dioxid-mentes energiaellátási létesítmények telepítése (megújuló energiaforrások, atomenergia alkalmazása), a zöld (villamos-) energián alapuló közlekedés módszerek előtérbe helyezése (energiamobilitás).

1.2.2 A szén-dioxid eltávolítása („Remove”):

Célja a szén-dioxid kivonása a légkörből, elszállítása és tárolása egy elszigetelt létesítményben. Leválasztható a pontforrások közvetlen közelében, illetve a levegőből is. Jelenleg ez a leghatékonyabb, negatív emisszióknak is nevezik. A légkörből történő közvetlen megkötéshez nagy energiabefektetésre van szükség, amely költségessé teszi ezt a módszert, mivel a 420 ppm légköri koncentráció az eltávolítási technológiákhoz kis koncentrációnak minősül. Elkülöníthető természetes szénraktárak igénybevétele is, azaz a természetes elnyelők (fák) mennyiségének növelésével.

1.2.3 A szén-dioxid újbóli felhasználása („Reuse”):

Direkt felhasználás bármilyen előzetes átalakítás nélkül. Jelenleg igen elterjedt, számos iparág hasznosítja különböző halmazállapotban. Alkalmazzák gáz formájában szénsavasításra, cseppfolyós vagy szilárd állapotban hűtőfolyadékként, szuperkritikus állapotában pedig oldószerként. Ezen hasznosításokra kerülő tiszta gáz tipikusan nem a levegőből származik, inkább természetes szén-dioxid lelőhelyekről.

1.2.4 A szén-dioxid átalakítása, hasznosítása („Recycle”):

A szén-dioxid kémiai reakciók során számos ipari szempontból releváns terméké alakítható tovább. Az újrahasznosítás a természet szénkörforgásában is megfigyelhető, például a növények fejlődésénél. A növények megkötik a légkörből a szén-dioxidot, és fotoszintézis útján szénforrásként hasznosítják. Nagy előnye, hogy a szén-dioxid „reaktánszá alakul”, amiből számos értékes termék képződhet.

1.3 A szén-dioxid-kibocsátás csökkentésének lehetőségei

1.3.1 Nemzetközi egyezmények és a teljeskörű energiatermelési váltás

A környezetvédelmi politika iránti igény az 1900-as években fogalmazódott meg, amikor a nemzetközi közösség felismerte a különböző környezeti források kizsákmányolását és a fennálló problémák fenyegető hatásait a társadalmunk fejlődésére és az életünk minőségére.⁹ Elsődleges cél a kibocsátás mérséklése és szabályozása. Ilyen nemzetközi irányelv a Kiotói Egyezmény, illetve a párizsi klímakonferencián kötött megállapodás.^{10,11} A Párizsban aláírt kezdeményezés magában foglalja az üvegházhatást okozó gázok kibocsátásának a visszaszorítását, a légköri koncentráció stabilizálását és a globális felmelegedéshez történő alkalmazkodást.

1.3.2 A szén-dioxid leválasztása, hasznosítása és tárolása

A szén-dioxidnak a pontforrásoknál képződő füstgázból vagy a légkörből történő közvetlen megkötése, hasznosítása és tárolása egy fontos alkalmazása a fenntartható fejlődés elveinek a beteljesítéséhez.⁸ A leválasztott mennyiséget többnyire tengeri vagy geológiai létesítményekbe sajtolják le, ezzel megakadályozva a légkörbe való visszajutását. Földalatti tárolók lehetnek sós-vizes tárolók, kimerített gázmezők és olajmezők, valamint kitermelhetetlen széntelepek.^{8,12}

Szeperációs, gázmegkötésre alkalmas módszerek közé tartozik az amin alapú kémiai abszorpció, amely során a szén-dioxid elnyeléséhez aminokat vagy ammóniát használnak.¹³ Az amin alapú oldószerek ígéretesek, mert gyors abszorpciós-deszorpciós sebességgel, nagy abszorpciós kapacitással rendelkeznek és minimális degradációt szenvednek a megkötés-regenerálás során.¹⁴ A membránszeperáció is egy ígéretes és környezetkímélő módszer a légkörből való leválasztásra, amely a komponensek méretén vagy a membránnal való kémiai kölcsönhatásán alapszik.¹⁵

Adszorpciós leválasztás is alkalmazható reverzibilis megkötésre.¹³ A technológiai folyamat során a szén-dioxid egy porózus, nagy aktív felülettel rendelkező, szilárd adszorber felületén (például zeolitok) kötődik meg.^{16,17}

1.3.3 A szén-dioxid közvetlen átalakítása

A szén-dioxid katalitikus úton történő átalakítása egy intenzíven kutatott témakör. Az ipar is jelentős szerepet vállal ezen terület fejlesztésében, amit a szabadalmak és az új technológiák egyre növekvő száma is bizonyít.¹⁸

1.3.3.1 Biológiai átalakítás megkötés útján

A szén-dioxid átalakításának kifejezetten ígéretes megvalósítása a biológiai konverzió. Korszerű technológiákat foglal magában, amelyek a szén-dioxidot hasznos alapanyagokká és/vagy bioüzemanyaggá alakítják át.^{19–21} Ide sorolható a természetes mineralizáció, valamint a biokonverzió is. A biomineralizáció során a vulkanikus kőzetek képesek hatalmas mennyiségű szén-dioxidot megkötni karbonát formájában, például ilyen kőzet a wollastonit vagy az olivin.^{22,23} Egyes puhatestűek képesek a szén-dioxidot mesterséges külső vázzá (exoskeletonná) vagy energiaforrássá alakítani. Az óceánok egyik jellemző biológiai építőanyaga a CaCO_3 -ból álló kagylóhéj.²⁴

1.3.3.2 Biokatalízis

A természetből inspirálódva (növényi fotoszintézisből) kerültek előtérbe a biokonverziót alapul vevő technológiák. Széles körben vizsgált, bioreaktorként is emlegetett élőlények az algák.^{25,26} Az algák természetben előforduló, gyorsan szaporodó, fotoszintézisre képes szervezetek. Sejtalkotó anyagaikat a légköri szén-dioxid megkötésével és a vízben lévő szerves anyagok felvételével építik fel a nap energiáját hasznosítva. Szénforrásként ipari kibocsátásból származó szén-dioxidot is használhatnak, így csökkenthetik az erőművek által is kibocsátott üvegházhatású gázok mennyiségét.²⁷

A fotokémiai vagy bioelektrokémiai eljárásokban katalizátorként szerves vagy fémorganikus vegyületek mellett elsősorban enzimeket vagy különböző mikroorganizmusokat alkalmaznak.^{28–30} A biokatalizátorok fő előnye a szintetikus katalizátorokhoz képest a nagy termékszelektivitás.³¹ A biokatalizátorok pótlása, regenerálása is egyszerűbb. Az enzimek alkalmazása is nagy érdeklődést vonz, mivel ezek élettelenek és nem igényelnek tápanyagot, ellentétben a mikroorganizmusokkal.

1.3.3.3 Heterogén katalízis

A szén-dioxid egy (C_1) vagy több-szénatomos (C_{2+}) termékekké történő hidrogénezését széles körben tanulmányozzák. Az elmúlt évtizedekben jelentős előrelépés történt a különböző, nagy értékű és könnyen értékesíthető anyagokká történő átalakításban is, például a két vagy több szénatomot (C_{2+}) tartalmazó vegyi anyagokká, beleértve a dimetil-étert, az olefineket, a folyékony üzemanyagokat és a többértékű alkoholokat.^{32–35} A klímasemleges, szintetikus üzemanyagok („e-benzin” vagy „e-gázolaj”, melyek elektrokémiai úton termelt hidrogén felhasználásával készülnek) közvetlen szén-dioxid hidrogénezéssel történő előállítása óriási érdeklődést vált ki, ugyanis a szén-dioxid kibocsátásnak a mérséklésében és a petrolkémiai anyagoktól való függés csökkentésében is jelentős előrelépést hozhat.

A fordított víz-gáz reakcióban („*reverse water gas shift*”) a szén-dioxid hidrogénezése során CO és H_2O keletkezik. Ezen reakciónak a gazdasági jelentőségét számos katalizátor sikeres kifejlesztése (Pt, Ru, Au, Cu, Ni) növelte, azonban végbemenetele jelentős mennyiségű energiát és nagy hőmérsékletet igényel.³⁶

A szén-dioxid átalakítható metánná, ami kulcsfontosságú folyamat a megújuló energia hasznosításának és a fenntartható üzemanyag termelésének a területén. Ez a kémiai átalakítás, amelyet Sabatier-eljárásnak is neveznek, ígéretes megoldást kínál az üvegházhatású gázok kibocsátásának csökkentésére.³⁷ A szén-dioxid-metanizáció egy exoterm reakció, ahol a hidrogén és a szén-dioxid reakcióba lépve metánt és vizet képez. A folyamat során előállított gáz eltárolható, később felhasználható, vagy visszaalakítható elektromos energiává. Emiatt ez a katalitikus átalakítás jelentős szerepet vállalhat a jövő energiagazdálkodásában.^{38,39}

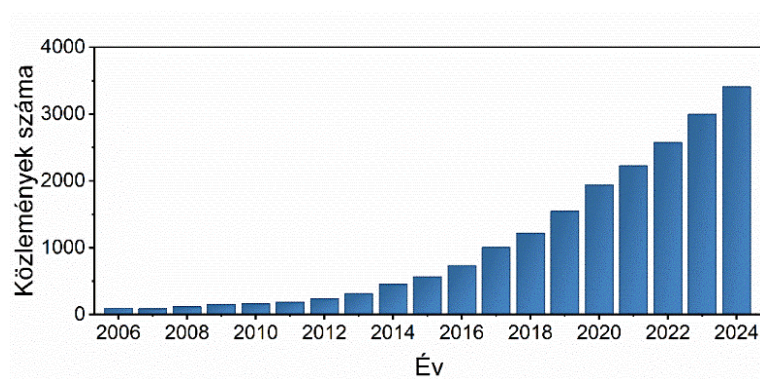
Heterogén katalitikus átalakítás a metán száraz, szén-dioxidos reformálása (*Dry reforming*, **1. egyenlet**), amelynek egy alapvető feltétele a magas hőmérséklet (900 – 1000 °C). Iparban való elterjedésnek gátat szab a legtöbb katalizátor (például a nikkel) deaktiválódását okozó szénképződési mellékreakció.⁴⁰ Az átalakítás nagy előnye azonban, hogy a szén-dioxidot és a metánt egyidejűleg alakítja át (jelentős üvegházhatású gázok), ezáltal megfelelő molarány esetén a földgáz közvetlenül hasznosítható. Ezenfelül a keletkező szintézisgáz tovább hasznosítható.^{41,42}



A legfejlettebb termokatalitikus eljárások mellett számos más feltörekvő technológia is létezik. Alternatív lehetőség a membránreaktorok használata, a fototermikus reakciók és az elektrokémiai megközelítések.

1.4 Szén-dioxid átalakítása elektrokémiai redukcióval

A szén-dioxid elektrokémiai átalakításának előnye azon túl, hogy termékként számos hasznosítható alapanyag nyerhető, hogy az energiaigény közvetlenül biztosítható megújuló energiaforrásokból. A szén-dioxid elektrokémiai redukcióját (CO₂RR) illetően az elmúlt 15-20 évben rendkívül felgyorsult a fejlődés üteme, ami a tudományos közlemények számában is megmutatkozik (**3. ábra**).



3. ábra Az elmúlt 15 év publikációi a szén-dioxid elektrokémiai redukciójának témakörében. (forrás: Web of Science, 2025. január, kulcspárok: „carbon dioxide electrochemical reduction” vagy „CO₂RR” vagy „CO₂ electrochemical reduction”)

A CO₂RR szénelapú, ipari szempontból releváns termékekké a következő szempontok miatt keltette fel a tudományos közösség érdeklődését:

- (i) akár már közönséges hőmérsékleten és nyomáson is jól kontrollálható,
- (ii) üzemeltetési paraméterek vagy elektrolizáló cella komponenseinek megválasztásával hangolható a redukciós termékek aránya,
- (iii) a folyamat energiaigénye biztosítható az időszakosan feleslegben rendelkezésünkre álló megújuló energiaforrások (például napenergia) által, egyéb energiakonverziós lépések nélkül,
- (iv) csökkenthetjük a pontforrások szén-dioxid kibocsátását,
- (v) a petrokémiában alkalmazható termékek előállítása csökkenti a fosszilis tüzelőanyagok iránti globális keresletet.⁴³

A szén-dioxid közönséges körülmények között termodinamikailag rendkívül stabil, ami annak köszönhető, hogy a molekula szerkezete lineáris és a kettős kötések

energiája nagy ($E_{\text{C=O}} = 750 \text{ kJ mol}^{-1}$).^{18,44} Értékes termékekké történő átalakítása ebből adódóan energiaigényes, kinetikailag sem kedvezményezett folyamat.

A CO_2RR egy többlépcsős mechanizmus, amely több protoncsatolt elektrontranszfer (PCET, „*proton-coupled electron transfer*”) lépésből tevődik össze, és különféle szénalapú terméket eredményez. A PCET folyamat során egy proton (H^+) és egy elektron (e^-) (egyidejűleg) kerül átadásra, amely jellemzően egy határfelületen valósul meg. Azt, hogy a sorozatos PCET lépések eredményeként főként milyen termék képződik, az egyes köztitermékek felületi megkötődése határozza meg, melyet döntően befolyásol a választott katalizátor.⁴⁵

A CO_2RR -hoz nagy aktiválásienergia befektetésre van szükség, ami az elektrokémiai mérések során nagy katódos túlfeszültségként jelentkezik és kis energiahatékonysághoz vezet.⁴⁶ A megfelelő katalizátor megválasztása azonban csökkentheti a szükséges energiaigényt (túlfeszültséget), illetve növelheti a termékszelektivitást. A nagy aktiválási túlfeszültség ahhoz rendelhető, hogy a szén-dioxid átalakítása során az első elektronátviteli lépés egy hajlított szerkezetű szén-dioxid gyökanion ($^*\text{CO}_2^-$) keletkezése. Ekkor egy elektron átkerül a lineáris szén-dioxid molekulára, amely jelentős energiát igényel a szerkezeti átrendeződés miatt. Ez a lépés nagy negatív alkalmazott potenciálon megy végbe (1,9 V a standard hidrogénelektóddal szemben).⁴⁷

A szén-dioxid redukciója végbemehet 2-, 6-, 8-, vagy akár 12- és 18-elektronos reakciókon keresztül is. Ezeket a reakciókat mutatja be az **1. táblázat** a hozzá tartozó standard redoxpotenciálok feltüntetésével.

1. táblázat A szén-dioxid redukciós reakciók és a hozzájuk tartozó standardpotenciál értékek (25 °C, pH=7).⁴⁸

Reakció	$E^0 / \text{V vs. SHE}$
$\text{CO}_2 + \text{e}^- = \text{CO}_2^{*-}$	-1,90
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,52
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCOOH}$	-0,61
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,34
$3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,32
$\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,42

Megfigyelhető, hogy a folyamathoz tartozó potenciálértékek egymáshoz, illetve a hidrogénfejlődési potenciálhoz közel helyezkednek el. Ebből következően a szén-dioxid redukciója mindig verseng a protonredukcióval (amely kinetikailag kedvezményezett), illetve gyakran több termék keveréke keletkezik. Annak ellenére, hogy egyes reakciók (például a redukció metánná vagy etilénné) termodinamikailag kedvezőbbek, mint a kételektronos hidrogénfejlődési reakció (HER), ezek a sorozatos PCET lépések miatt kinetikailag nem kedvezményezettek.⁴⁸

A katódon lejátszódó szén-dioxid redukcióval párhuzamosan az anódon általában a víz oxidációja, vagyis az oxigénfejlődési reakció (OER) zajlik. Egyre nagyobb érdeklődés mutatkozik egyéb alternatív anód reakciók vizsgálatára is, mivel az oxigénfejlődés nem növeli a folyamat gazdasági értékét, ellenben a cellafeszültséghez jelentős mértékben hozzájárul.⁴⁹ Az anód oldalon értékes termékek fejlődésével mindkét elektródon ipari szempontból releváns, hasznos termék keletkezhet. A teljesség igénye nélkül a klórfejlesztést és az alkoholok oxidációját említem meg, mint a leggyakrabban vizsgált alternatív anód-reakciókat.^{50–54} Klórfejlesztés során a katód oldalon fejlődött CO és az anódos Cl₂ termék reakciójával foszgén állítható elő, amely értékes alapanyag különböző vegyületek és polimerek előállításához. Az alkoholok közül a glicerín egy nagyon ígéretes alapanyag, mivel az ipari biodízelgyártás, illetve a szappangyártás során nagy mennyiségben keletkezik, oxidációja során számos hasznos termék állítható elő.⁵⁵

1.4.1 Alapvető feltételek a szén-dioxid elektrokémiai redukciójában

Egy, a szén-dioxid átalakítását célzó ideális technológiának mindenképpen nagy szelektivitással, energiahatékonyan, nagy sebességgel és stabilan szükséges működnie. Ezeknek az elvárásoknak ideális esetben együtt kell teljesülniük, azonban ezen feltételek összehangolása sok kihívásba ütközik. A paraméterek kölcsönösen hatnak egymásra, így kísérleti elkülönítésük nagy körültekintést igényel. A következőkben a legfontosabb működést leíró paramétereket mutatom be röviden.

1.4.1.1 Faraday-hatásfok (FE vagy FE%)

A Faraday-hatásfok (**2. egyenlet**) megmutatja, hogy az elektrolízis során áthaladt összes töltés mekkora hányada fordítódott az adott termék képződésére:

$$FE_B = \frac{z_B \cdot n_B \cdot F}{Q} \quad (2)$$

ahol z_B a B termék képződéséhez szükséges elektronok száma, n a reakcióban képződött B termék anyagmennyisége, F a Faraday-állandó, Q a reakció során áthaladt összes töltés. A reakció teljes leírásához a keletkező összes termék analízise szükséges. A hiánytalan termékanalízis esetén, illetve egyéb mellékreakciók (például anódos és katódos termékek rekombinációja) és nem Faraday-folyamatok hiányában a Faraday-hatásfokok összege 1 (100%).

1.4.1.2 Reakciósebesség

A termékek képződésének sebessége elektrokémiai folyamat esetén egyértelműen kifejezhető az áramsűrűséggel (**3. egyenlet**). Adott termék képződési sebességét a parciális áramsűrűség írja le:

$$j_B = j_{teljes} \cdot FE_B \quad (3)$$

ahol j_B a B termék képződésére vonatkozó parciális áramsűrűség, j_{teljes} az elektrolízis során mért teljes áramsűrűség, FE_B a B termék képződésére meghatározott Faraday-hatásfok. Az áramsűrűség leggyakrabban az elektród geometriai felületére vonatkoztatott áram nagysága. A normálásnak köszönhetően összehasonlíthatóvá válnak a kísérleti eredmények.

1.4.1.3 Konverzió

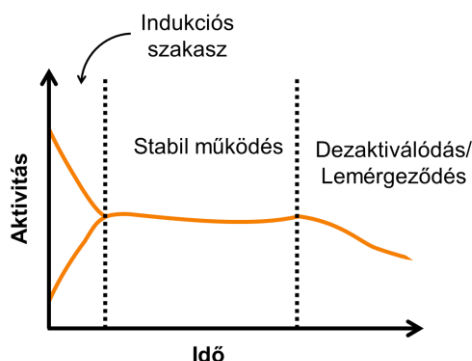
A konverzió (**4. egyenlet**) megmutatja, hogy az elektrolizáló cellába juttatott A reaktáns hány százaléka alakult át.

$$X_A = \frac{n_{A,be} - n_{A,ki}}{n_{A,be}} \quad (4)$$

1.4.1.4 Stabilitás

A katalizátornak hosszútávon is stabilan kell működnie, mind az áramsűrűség, a cellafeszültség, a szelektivitás mind pedig a konverzió tekintetében. A katalizátorok fejlesztése során törekedni kell a mechanikai, a kémiai és a morfológiai ellenállóság fejlesztésére. Fontos, hogy az aktív helyek ne dezaktiválódjanak a termékek keletkezése, a termikus-, vagy mechanikus hatások következtében. Egy katalizátor stabilitása leírható az aktivitásának egy kezdeti indukciós periódusával (lehet csökkenő vagy emelkedő), egy ezt követő viszonylag stabil működéssel, majd egy gyorsabb aktivitáscsökkenéssel (**4. ábra**). Az elektrolizáló cellák

stabilitását/élettartamát a degradációs sebességgel is jellemzik, amely a mért áram/feszültség időbeli változásával számszerűsíthető.



4. ábra A katalizátor élettartamának vizsgálata során felmerülő általános változások tipikus periódusai az idő függvényében. A kezdeti indukciós szakaszban a gyors teljesítmény csökkenés vagy a növekedés egyaránt gyakran megfigyelhető.

1.4.1.5 Energiahatékonyság

A reakció során keletkező termékekben tárolt kémiai energia és a felhasznált elektromos energia aránya.⁵⁶ A nagy energiahatékonyság fontos az üzemeltetéshez szükséges energia költségének a csökkentése érdekében. Növelése az elektrolizáló cellán eső teljes feszültség csökkentését jelenti (áramsűrűség változatlansága mellett).⁵⁷ A leírására elterjedten használják a feszültség hatékonyságot (VE), melyet az **5. egyenlet** ír le:

$$VE = \frac{\text{Energia igény}}{\text{Betáplált energia}} = \frac{E^0}{U_{\text{cella}}} \quad (5)$$

A nagy VE elérése érdekében a teljes cellafeszültséget csökkenteni kell. Az U_{cella} a következő komponensekből adódik össze (**6. egyenlet**):

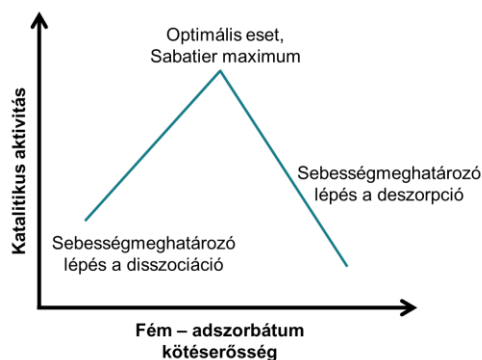
$$U_{\text{cella}} = E_{\text{OER}} - E_{\text{CO}_2\text{RR}} + \eta_{\text{CO}_2\text{RR}} + \eta_{\text{OER}} + E_{\text{veszteség}} + \eta_{\text{anyag transzport}} \quad (6)$$

ahol $\eta_{\text{CO}_2\text{RR}}$ és η_{OER} a katódos és az anódos reakciók túlfeszültsége, $\eta_{\text{anyagtranszport}}$ az anyagtranszport okozta túlfeszültség, és $E_{\text{veszteség}}$ az ellenállásokból adódó veszteség. Ez utóbbi kifejezhető az áram (I) és a rendszer ellenállásának ($R_{\text{elektród}} + R_{\text{elektrolitoldat}} + R_{\text{membrán}}$) a szorzatával (**7. egyenlet**).

$$E_{\text{veszteség}} = I \cdot (R_{\text{elektród}} + R_{\text{elektrolitoldat}} + R_{\text{membrán}}) \quad (7)$$

1.4.2 A katalizátor szerepe a szén-dioxid redukciós reakciókban

A CO₂RR mechanizmusának tanulmányozásakor megfigyelték, hogy a termékek különböző intermediereken keresztül képződnek. Az intermedierek kötési energiája eltér különböző katalizátorok esetében. Ábrázolva a mért reakciósebességet a fém-adszorbátum kötési erősségének függvényében, megkapjuk a Sabatier-féle vulkángörbét (5. ábra). Amennyiben a fém katalizátor és a reaktáns közötti kölcsönhatás gyenge, akkor az intermedier nem alakul tovább. Amennyiben túl erős ez a kölcsönhatás, akkor az intermedier nem, vagy csak nagyon lassan alakul át, illetve lassan deszorbeálódik a felületről. A katalitikus aktivitás maximuma az az optimális eset, amikor az intermedier nagy sebességgel alakul tovább, majd deszorpciót követően távozik a katalizátor felületéről. Ez az a pont, ahol a kölcsönhatás a katalizátor fém és az adszorbátum között nem túl erős és nem túl gyenge.⁵⁸ A Sabatier-féle vulkángörbe alapján az optimális katalizátor a vulkán maximumánál található.



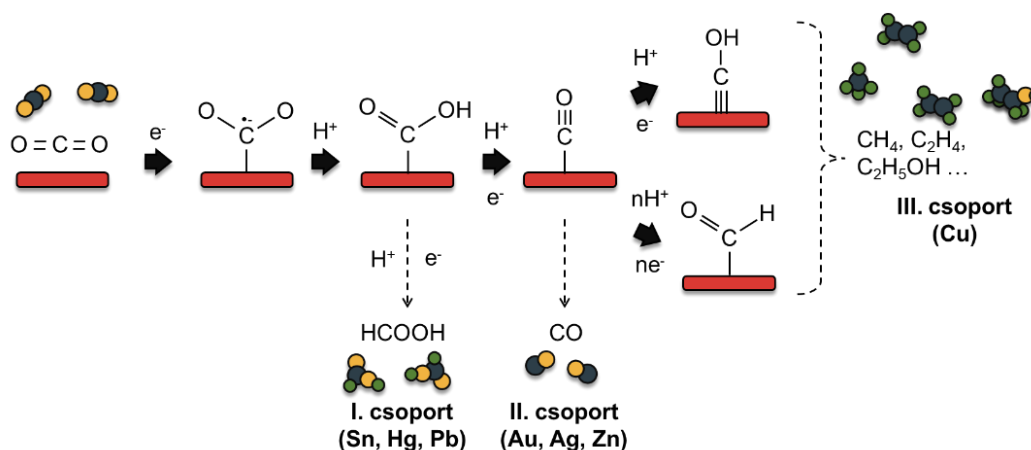
5. ábra A katalitikus aktivitás ábrázolása a fém-adszorbátum kötési erősségének függvényében (Sabatier-féle vulkángörbe).

Jelenleg számos szén-dioxid redukciós katalizátor érhető el, amelyek között heterogén katalizátorként főleg a tiszta fémek dominálnak. A fémek CO₂RR-ban történő vizsgálatával Yoshio Hori kezdett először foglalkozni.⁵⁹ A reakció során fejlődő termékek alapján a fémes katalizátorokat további alcsoportokra lehet bontani:

- szén-monoxidra szelektív fémek (Au^{60–62}, Ag és Zn),
- formiátra szelektív fémek (Sn, In, Hg és Pb),
- hidrogénre szelektív fémek (Fe, Ni és Pt).⁶³

A réz egyedi tulajdonságokkal rendelkezik a szén-dioxid különböző szénatomszámú szénhidrogénekké történő átalakításában, mivel termékek széles skáláját (például szén-monoxid, etilén, etanol, formiát) állították már elő az alkalmazásával.^{64,65} Hátránya, hogy hosszútávon nem stabil, illetve kevésbé szelektív.

Amikor a szén-dioxid molekula a katalizátor felületéhez közel kerül, először az adszorpciója valósul meg fizikai/kémiai kölcsönhatások révén, amit további proton- és elektrontranszfer lépések követnek. A különböző katalizátorokon fejlődő termékeket elsősorban a reakció során keletkező intermedierek és a katalizátor felülete között kialakuló kölcsönhatás erőssége befolyásolja (**6. ábra**). Az összehangolt folyamatok során a szén-dioxid molekula a megkötődést követően először $^*\text{COOH}$ intermedierek kialakulása révén stabilizálódik a felületen. Ezután egy H^+ ion és egy elektron lép reakcióba a $^*\text{COOH}$ -val, és H_2O -t és $^*\text{CO}$ -t képez. A $^*\text{COOH}$ ugyan könnyen átalakítható $^*\text{CO}$ -vá, azonban a szén-dioxid $^*\text{COOH}$ -vá való átalakulásának kezdeti lépését gátolni tudja a katalizátor és a $^*\text{COOH}$ közötti gyenge kölcsönhatás. Ezenfelül a $^*\text{CO}$ és a katalizátor közötti erős kölcsönhatás megakadályozhatja a CO deszorpcióját a katalizátor felületéről. Ezt az említett két lépést sebességmeghatározó lépéseknek tekintik a szén-dioxid szén-monoxiddá történő átalakításában.⁴⁷



6. ábra Sematikus ábra a szén-dioxid redukció egyszerűsített mechanizmusairól különböző fém katalizátorokon. (Saját szerkesztésű ábra, ⁶⁶ alapján.)

A **6. ábrán** feltüntetett első csoportba tartozó fémeken (Sn, Hg és Pb) a COOH^* köztitermék egy további proton és elektron felvétele közben hangyasavként deszorbeálódik. A második csoportba tartozó fémek esetén (Au, Ag, Zn és Pd) a COOH^* köztitermék erősebben kötődik a felülethez, ezáltal további proton-csatolt elektrontranszfer lépés valósulhat meg. Az ekkor képződő CO^* intermedierek azonban gyengén kötődik, ezáltal könnyen deszorbeálódik a felületről. Ezeknél a fémeknél a CO képződése a domináns. Fontos megjegyezni, hogy a Cu egyedülálló szereppel bír, mivel nagyobb szénatomszámú termékek (például etilén, etanol) előállítására képes, amelyek több mint 2-elektronos redukciós reakciók során keletkeznek. Ennek oka, hogy közepes kötési erősséggel köti meg a CO^* intermediert, így az tovább-alakulhat.

A döntően hidrogént fejlesztő fémek esetén (Fe, Ni és Pt) a CO* kötődése olyan erős, hogy sem a CO képződése (deszorpciója), sem pedig további redukció nem lehetséges, hanem a versengő hidrogénfejlesztés lesz meghatározó.⁶⁶

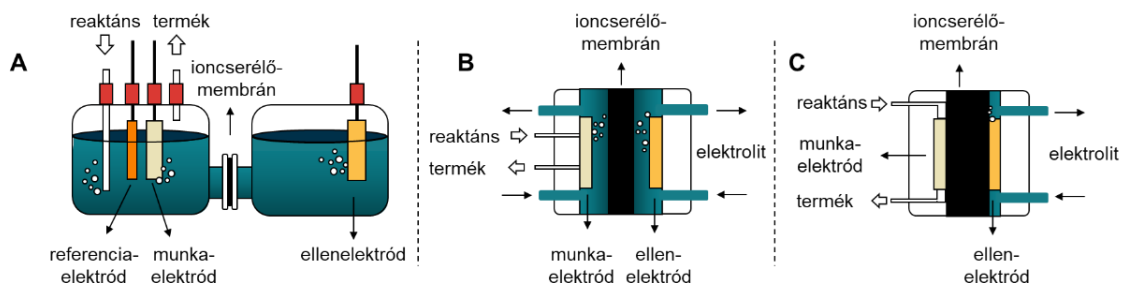
A doktori munkám során Ag katalizátorral végeztem a kísérleteim, ezáltal a CO₂RR során termékként CO és H₂ keletkezett. A CO előállítása jelenleg a legnagyobb áramsűrűséggel megvalósítható, energetikai szempontból a legkedvezőbb átalakításnak tekinthető, figyelembe véve a nagy szelektivitást és az egyszerű, így relatíve kis költséggel szeparálható termékelegyet.

A CO egy ipari gáz, amely igen széles körben felhasználható. Akár tiszta gáz formájában (például analitikai célokra laboratóriumokban), akár szintézisgáz alkotórészeként. A CO, mint köztes anyag, jó alapja lehet bonyolultabb szintéziseknek. Ehhez kapcsolódóan, főbb felhasználási területe például az ecetsav vagy metanol gyártása. Lehetséges Fischer-Tropsch szintézis segítségével hosszú szénláncú szénhidrogének előállítása is. Használják a fémkohászatban (vas és acéliparban redukálószerként), műanyag és polimerkémiában (polikarbonátok, poliakrilátok előállítására), gyógyszeriparban (karbonilezési reakciók esetében az intermedierek előállításánál), élelmiszeriparban (hús vörös színének stabilizálására). A CO klórral való reakciója foszfént eredményez, amely a poliuretán és a polikarbonát műanyagok szintézisének köztterméke.

1.4.3 A szén-dioxid redukció során alkalmazott elektrokémiai cellák felépítése

A laboratóriumi körülmények között mért eredmények ipari méretű technológiába történő konvertálása során kulcsfontosságú az alkalmazott elektrolizáló cella.^{67–69} A CO₂RR-t a kezdetekben kizárólag olyan klasszikus elektrokémiai cellákban (alakja miatt H-típusúnak nevezett) valósították meg, amelyben a három elektród egy vizes oldatba merült, és a munka- és az ellenelektród között viszonylag nagy, cm-es nagyságrendű távolság volt (**7. ábra A**). Ennél az elrendezésnél a munkaelektród és a referenciaelektród egy cellatérben található, a két cellatér pedig egy ioncserélő membránnal van elválasztva. Alkalmazása laboratóriumi körülmények között jelenleg is kedvelt, hiszen az összeszerelése könnyű, egyszerűen kezelhető és kis költségű.⁷⁰ A szén-dioxid vizes oldatba való buborékoltatásával telített oldat alakítható ki. A szén-dioxid redukciója lehetséges, azonban kis oldhatósága (33 mM, 1 atm nyomáson és 25 °C-on) viszonylag kis redukciós sebesség elérését teszi lehetővé.⁷¹ Ennél az

elrendezésnél nincs lehetőség az elektrolitoldat folyamatos áramoltatására, a keletkezett termékek így felhalmozódhatnak, illetve korlátozott az elektródok aktív felületének a mérete is.⁷⁰ Ezen cellatípus főképp alap kutatási feladatokra alkalmas, az ipari alkalmazása nehezen elképzelhető.



7. ábra A szén-dioxid elektrolízisben előforduló H-cella (A), folyamatos áramlású (B) és a rés nélküli folyamatos áramlású elektrolizáló cella (C) sematikus ábrázolása.

A két cellatér reaktánsainak folyamatos keringtetésével, illetve a keletkezett termékek folyamatos eltávolításával, a H-cellában tapasztalt anyagtranszport korlátok enyhíthetők. Az ide tartozó elektrolizáló cellákat (**7. ábra B és C**) folyamatos áramlású elektrolizáló celláknak nevezik. A folyamatos áramoltatás elősegíti a megfelelően nagy, elektrokémiai aktív felület fenntartását. Ezekben általában gázdiffúziós elektródokat használnak, amelyekre a szén-dioxidot gáz formájában vezetik egy telített oldat helyett, hogy elkerüljék annak kis oldhatósága által okozott korlátozásokat. Ez jelentősen növeli az áramsűrűséget ($> 100 \text{ mA cm}^{-2}$).⁶⁸

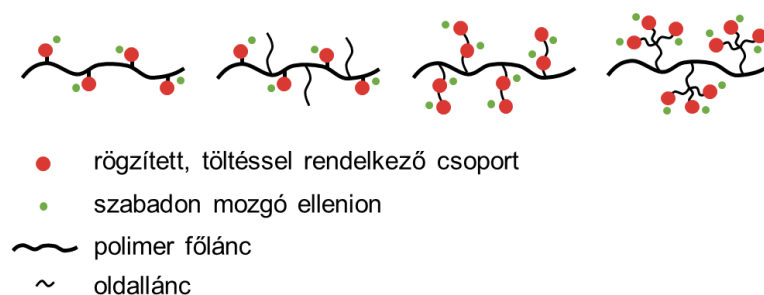
A folyamatos áramlású elektrolizáló cellák gyakran alkalmazott altípusa a rés nélküli elektrolizáló cella (**7. ábra C**). Ebben egy munkaelektrod és egy ellenelektrod található, általában nincs referenciaelektrod. Emiatt az elektrolízis során feszültség- vagy áramkontrollt alkalmaznak, a potenciál helyett. Az elektródokat egy azokhoz közvetlenül hozzápréselt szilárd elektrolitoldat (ioncszerelő membrán) alkalmazásával választják el egymástól. Az anód oldalon folyamatosan áramoltatnak egy elektrolitoldatot, míg a katód oldalon jut be a szén-dioxid gáz. A katalizátorrétegek mindkét oldalon hozzá vannak nyomva/préselve az ioncszerelő membránhoz. Ezáltal az elektromos ellenállás csökkenthető a folyadékréteg elválasztású cellákhoz viszonyítva, melynek köszönhetően nagy energiahatékonyság érhető el, valamint lehetőség nyílik emelt nyomáson való kísérletezésre is. Ezen előnyök, valamint a skálázhatósága miatt laboratóriumi kutatás léptékben és ipari szempontból releváns eredmények érhetők el.⁷² Léteznek nagy hőmérsékleten üzemelő elektrolizáló cellák, mint például a szilárd oxid elektrolizáló cellák (SOEC, „solid oxide electrolyzer cell”),

amelyek esetében akár 1000 °C-os hőmérsékletet is alkalmaznak a hatékonyság maximalizálása érdekében. A doktori disszertációmban az alacsony hőmérsékleten üzemeltetett (< 100 °C) rés nélküli elektrolizáló cellák működését foglalom össze.

1.4.4 A rés nélküli elektrolizáló cella komponensei

1.4.4.1 Az ioncserélő membránok

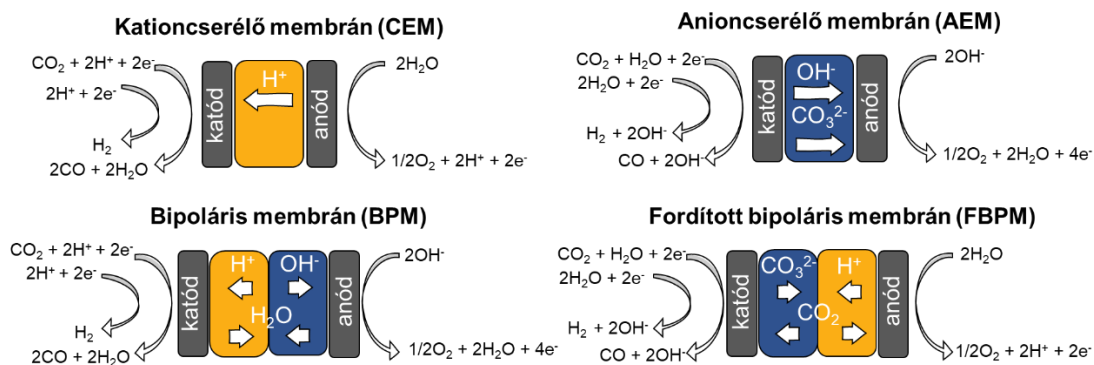
A rés nélküli elektrolizáló cellákban a katód és az anód cellatér elválasztására leggyakrabban ioncserélő membránokat (szilárd polimer elektrolitot) alkalmaznak. Ezek az ioncserélő membránok féligáteresztő tulajdonsággal rendelkeznek, amely lehetővé teszi bizonyos (pozitív vagy negatív töltéssel rendelkező) ionok áthaladását, miközben blokkolja az ellentétes töltésű ionok és a töltés nélküli részecskék visszaáramlását. Jellemzően egy polimer láncból, pozitív vagy negatív töltésű funkciós csoportokból és szabadon vándorló ellenionokból épülnek fel (**8. ábra**).⁷³ Az ioncserélő csoportok beépülése a polimer láncok mentén megvalósulhat úgy, hogy közvetlenül beépülnek a főláncba vagy oldalláncként kapcsolódnak a szerkezetéhez.



8. ábra Az ioncserélő membrán szerkezetének néhány lehetséges változata.

(Saját szerkesztésű ábra, ⁷³ alapján)

Biztosítják az elektródok közötti iontranszportot a különböző töltött funkciós csoportjaik révén. Egy rés nélküli elektrolizáló cellában az áthaladt ionok fluxusát döntően az alkalmazott áramsűrűség határozza meg, de az elektrolitoldat koncentrációja, valamint a diffúzió és a konvekció által vezérelt iontranszport is befolyásolja.⁷⁴ Az ionszelektivitás alapján (**9. ábra**) megkülönböztetünk anioncserélő (AEM), kationcserélő (CEM) és bipoláris membránokat (BPM, amelyek egy anioncserélő és egy kationcserélő membránból épülnek fel). A kationcserélő membránok a pozitív töltésű ionokat (például H^+ , K^+ , Cs^+) engedik át, míg az anioncserélő membránok a negatív töltésű ionokat (például OH^- , $HCOO^-$, CO_3^{2-}).⁷⁵

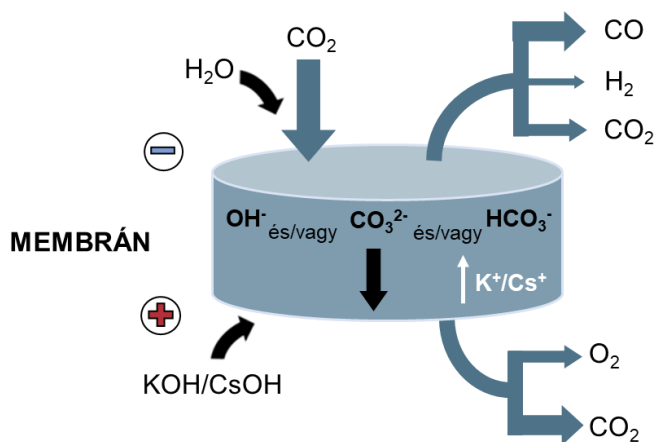


9. ábra Az ioncserélő membránok különböző típusaiban lejátszódó mechanizmusok sematikus ábrázolása.

A BPM-ok egyedi felépítésűek, mivel két rétegből állnak. E két réteg között kialakul egy közbelső csomóponti réteg, ahol a víz H^+ -ra és OH^- -ra disszociálhat, vagy éppen a megfelelő termékek rekombinációja valósulhat meg (fordított elrendezés, FBPM).

A CEM-ok esetében az anód oldalon képződő pozitív töltéssel rendelkező ionok, tipikusan protonok, az ioncserélő membránon keresztül eljutnak a katód oldali katalizátor felületéhez, és a szilárd elektrolit/katalizátor határfelületén reagálhatnak. Az AEM esetében a negatív töltéssel rendelkező ionok a katód irányából jutnak át az anód irányába.⁷⁶ Az alkalmazott ioncserélő membránok ionvezetése mérhető a sík mentén vagy a membrán vastagságán keresztül (átmenő sík orientációban).⁷⁷

A CO_2RR -ban a legjobb teljesítményt jelenleg az AEM-okkal lehet elérni. Fontos megjegyezni, hogy az anód oldali gázösszetételt elemezve jelentős mennyiségű HCO_3^- , illetve CO_3^{2-} membránon való átjutása (**10. ábra**).⁷⁸ Ennek okát az elektrokémiai folyamatokat kísérő kémiai reakciókban kell keresnünk.



10. ábra Anioncserélő membránt tartalmazó elektrolizáló cellán belüli ionmozgások sematikus ábrázolása. (Saját szerkesztésű ábra, ⁷⁹ alapján.)

Az ioncserélő membránok esetében az anódon a víz vagy OH^- ionok oxidálódnak O_2 -né (**8., 9. egyenlet**). A reakciók sztöchiometriája alapján a képződött oxigén mennyisége egynegyede a katódon keletkező OH^- ionok mennyiségének (**10., 11. egyenlet**).

Az anód oldalon lejátszódó elektrokémiai reakciók:

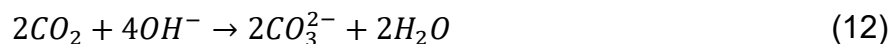


A katód oldalon lejátszódó elektrokémiai reakciók:

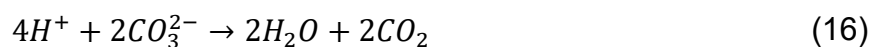
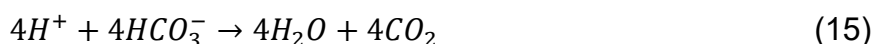


A katódon képződő hidroxid ionok reagálhatnak a cellában jelen lévő széndioxiddal karbonát és hidrogénkarbonát ionokat képezve (**12., 13. egyenlet**). Ezen anionok (OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-}) a töltéskompenzációs folyamatban áthaladnak a membránon és reakcióba lépnek az anódosan képződött H^+ ionokkal (**14 – 16. egyenlet**). Amennyiben csak a OH^- ionok lennének felelősek az AEM-en keresztüli ionvezetésért, akkor anódgázként tiszta O_2 lenne kimutatható. A HCO_3^- és a CO_3^{2-} ionok részvétele az ionvezetésben azonban szén-dioxid képződéséhez (felszabadulásához) vezet, ami ennek következtében jelen van az anód oldali gázban.

A katód oldalon az elektrokémiai reakciók miatt kialakuló lokálisan lúgos kémhatás, és az elreagálatlan szén-dioxid jelenléte miatt lejátszódó kémiai átalakulások:



Az anód oldalon lejátszódó kémiai átalakulások:



Az elektrokémiai és kémiai reakciók sztöchiometriája alapján az anódgáz összetétele $4 \text{ CO}_2 : 1 \text{ O}_2$ tiszta HCO_3^- vezetés esetén, míg 2:1, ha CO_3^{2-} a kizárólagos töltéshordozó a membránon. A kísérleti eredmények döntően ez utóbbira utalnak.^{79,80} Ebből arra következtethetünk, hogy a nagy $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ vezetésű membránok alkalmazása szükséges a nagy áramsűrűségeen működtethető szén-dioxid elektrolizáló celláknak.⁷⁹

Az AEM-on némileg váratlanul az anód oldalról bizonyos mennyiségű kation (Cs^+ vagy K^+) átáramlás is kimutatható (**10. ábra**), annak ellenére, hogy ezen ionok átjárhatósága elméletben gátolt.⁷⁹ Ez a jelenség az ioncserélő membránok szerkezetéhez, annak hibahelyeihez (fizikai/kémiai), tökéletlenségéhez köthető, és magyarázható például az elektromos térhatással, a lokális kölcsönhatásokkal, a határfelületi pH változásával és a lokális szén-dioxid-koncentráció módosulásával.^{81,82}

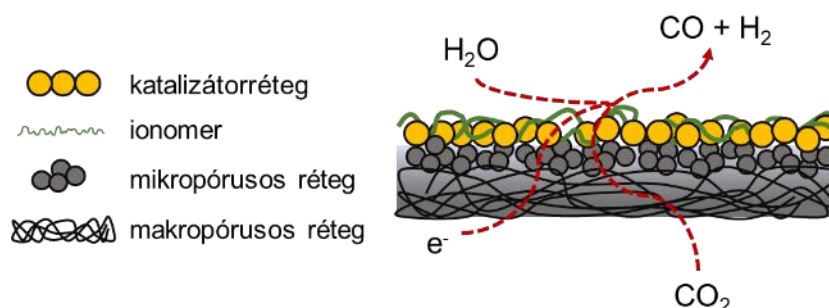
Az anódról a katódra történő kation átáramlást a szén-dioxid elektrolizáló cellák nagy teljesítményének fő tényezőjeként azonosították, de ez egy bizonyos koncentráción túl már csapadékképződést is eredményezhet a GDE szerkezetében.⁷⁹ Megemlítenéd, hogy a membrán ionvezetése mellett a vízfelvétel is döntő szerepet játszik a CO_2RR befolyásolásában. Egyrészt a víz nélkülözhetetlen a reakció során, másrészt a túlzott mennyisége a katód oldal elárasztásához vezethet.⁸³

A CO_2RR -ban alkalmazott alkálifém-kationok mindig hidratált formában vannak jelen. A hidratburok mérete befolyásolja, hogy a kation milyen mértékben koncentrálódik az elektród határfelületén. A nagyobb ionrádiuszú és gyenge hidratáltságú kationok (kisebb hidratburokkal rendelkező), mint például a Cs^+ , nagyobb valószínűséggel adszorbeálódik, következésképpen gátolja a proton adszorpciót és visszaszorítja a H_2 fejlődését.⁵⁷ A kisebb méretű kationok koncentráltabb töltéssel rendelkeznek, és több vízmolekula réteget vonzzanak maguk köré, így nagyobb hidratációs burkot képeznek.

1.4.4.2 A gázdiffúziós elektródok felépítése

Gázdiffúziós elektródokat (GDE, **11. ábra**) használnak olyan elektrolizáló cellákban, amelyek esetében fontos, hogy egy gázfázisú reaktáns közvetlenül jusson a katalizátor felületére.⁸⁴ A GDE-k magukban foglalják magát a katalizátorréteget és egy gázdiffúziós réteget (GDL), amely felületére van rögzítve a katalizátor.⁸⁵ A reaktáns gáz ezen GDL-en keresztül haladva éri el a katalizátorréteget. Kulcsfontosságú szerepe, hogy nagy kiterjedésű és homogén felületet biztosítson a katalizátorréteg számára,

ezáltal javítva az elektromos kontaktust és a cella teljesítményét. Ezen túlmenően elektromosan vezetőnek és mechanikailag ellenállónak kell lennie.⁸⁶ Szerkezete segíti elő a reaktáns gáz transzportját a katalizátorréteg felületéhez, illetve részt vesz a vízháztartásban is, segítve a felesleges víz eltávolítását a katalizátorréteg felületéről.⁴³ A leggyakrabban vizsgált GDL-ek szénalapúak. A szén alkalmazásának számos előnye van, mint például a természetes elérhetősége, a hangolható szerkezeti tulajdonságai, a nagy elektromos vezetése és hőmérsékleti stabilitása, valamint környezeti ártalmatlansága és megfizethető ára.



11. ábra Gázdiffúziós elektród felépítésének sematikus ábrázolása.

Kereskedelmi forgalomban sokféle szénalapú GDL érhető el (szövet, filc vagy papír), amelyek különböző hatással lehetnek a CO₂RR sebességére és szelektivitására. Jellemzően egy szénszálas rétegből (makropórusos réteg, CFL) és a legtöbb esetben egy erre rögzített mikropórusos rétegből (MPL) épülnek fel.⁸⁴ A tipikusan szénporból álló MPL fő szerepe a homogén katalizátor-, gáz- és árameloszlás biztosítása, valamint a felület érdességének meghatározása. Érdeemes megjegyezni, hogy néhány fontos tulajdonság, mint például a GDL-ek gázáteresztése és elektromos ellenállása nagymértékben függ a mérési körülményektől és az alkalmazott kísérleti paraméterektől. A GDL-ek vizsgálata esetében a kompresszió (elektrolizáló cellán belüli összenyomás) mértéke befolyásolhatja például a katód vízgazdálkodását. Ebből adódóan a HER és a CO₂RR reakciók sebessége jelentősen függ a GDL kompressziójától, mivel mindkét reakcióhoz vizet kell biztosítani.⁸⁷

1.4.4.3 Az anód oldali elektród felépítése

A katódon végbemenő szén-dioxid redukcióval egyidőben az anódon általában vízoxidáció történik. Az oxidációs és a redukciós reakciók sebessége azonos, így adott hajtóerő esetén a lassabb reakció határozza meg a folyamat sebességét. Azért, hogy ne az anód oldali reakció befolyásoljon, elengedhetetlen egy nagy katalitikus aktivitású, stabil anód katalizátor alkalmazása. Az irídium a szén-dioxid elektrolizáló

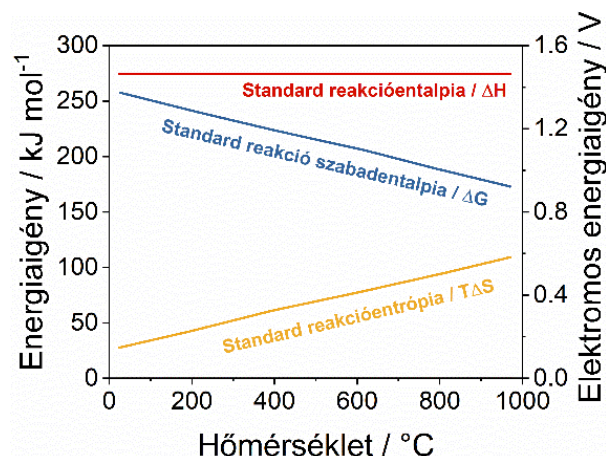
cellákban leggyakrabban alkalmazott anódoldali katalizátor, mivel nagy OER aktivitással és stabilitással rendelkezik ezen körülmények között. Bár az irídium hatékony OER-katalizátor közel semleges pH-n, természetben való kis előfordulása és emiatti magas ára aggodalomra ad okot, különösen az ipari alkalmazásoknál.⁸⁰ Így nagy áramsűrűség mellett is stabil alternatív OER katalizátorok fejlesztése nagy jelentőséggel bír a CO₂RR-rel kapcsolatos kutatásokban. Az anód oldali katalizátorréteg hordozójaként általában titánból készült pórusos transzportrétegeket alkalmaznak, a vízelektrolizáló cellákhoz hasonlóan. Ezen komponensek is kulcsfontosságú összetevői az elektrolizáló celláknak, hiszen elősegítik a reaktánsok és a termékek szállítását, elektromos kontaktust biztosítanak, illetve szerepet vállalnak az oxigén- és szén-dioxid buborékok eltávolításában is. Szerkezetüket tekintve a kereskedelemben előfordulnak szintereléssel tömörített felépítésű, szálas szerkezetű, hálós, hab és ezen szerkezetek szendvicsszerűen összeállított típusa egyaránt.⁸⁸

1.4.5 Kísérleti paraméterek hatása a szén-dioxid redukciós reakciókra

A CO₂RR sebességére, energiahatékonyására és stabilitására hatással vannak a megválasztott kísérleti körülmények (hőmérséklet, nyomás, reaktáns gáz áramlási sebessége, elektrolitoldat összetétele és koncentrációja), melyeket a továbbiakban részletesen fejtek ki.

1.4.5.1 A hőmérséklet hatása az elektrolízisre

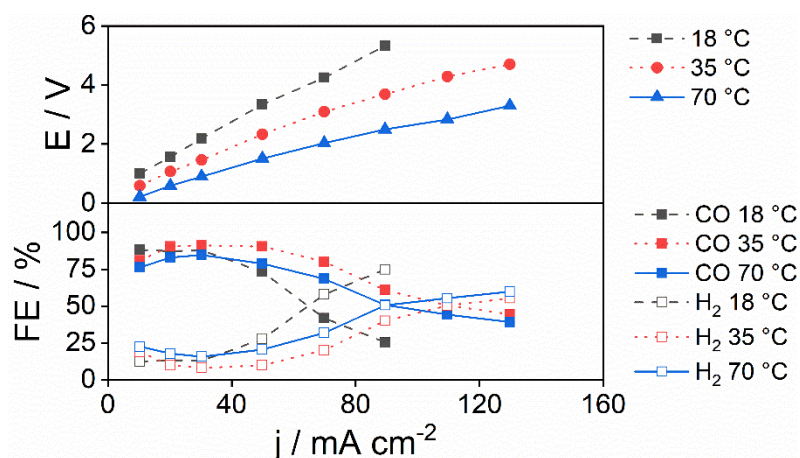
Az elektrokatalízis kiemelt előnye a termikus katalízissal szemben, hogy akár már szobahőmérsékleten és környezeti nyomáson is végrehajtható. A gyakorlatban azonban az elektrolizáló cellák a szobahőmérsékletnél (kismértékben) magasabb hőmérsékleten üzemelnek, melynek oka, hogy a hőmérséklet jelentősen befolyásolja a reakciók lejátszódásának sebességét és szelektivitását.⁸⁹ Az átalakításhoz szükséges minimális energiát a termodinamika határozza meg. A reakció energiája (ΔH , entalpia) biztosítható elektromos munka (ΔG , szabadentalpia) vagy hő formájában ($T\Delta S$, entrópia tag). Amíg az entrópia tag nő a hőmérséklet változásával, addig a szabadentalpia tag csökken (**12. ábra**).



12. ábra A szén-dioxid redukció standard reakcióentalpiája, - entrópiája és - szabadentalpiája a hőmérséklet függvényében. (Irodalmi forrás alapján: ^{90,91})

Magasabb hőmérsékleten a reakció lejátszódásához szükséges teljes energiaigény egyre nagyobb hányadban biztosítható hő formájában. 25 °C-on a ΔG a ΔH ~90%-át jelenti, míg 800 °C-on csak ~60%-át. Ez lehetőséget kínál az elektrolízis során fejlődő hő felhasználására, amellyel a nagyobb áramsűrűségeken történő üzemeltetések során számolni kell.^{90–92} A reakciósebesség növelése egyre nagyobb belső hőfejlődéssel jár együtt. A reakciók lejátszódása közbeni hőmérsékletváltozások megfigyelésével a katalizátorok elektrokémiai aktivitása is leírható.⁹²

A hőmérséklet növelésével a reaktáns átalakulásának a sebessége nő (változik a csereáram), ami kisebb túlfeszültséghez vezet. Amennyiben az alkalmazott kísérleti hőmérsékletet emeljük például 18 °C-ról 35 °C-ra, megfigyelhetünk jelentős cellafeszültség csökkenést, emellett nagyobb CO szelektivitást (**13. ábra**).⁹³

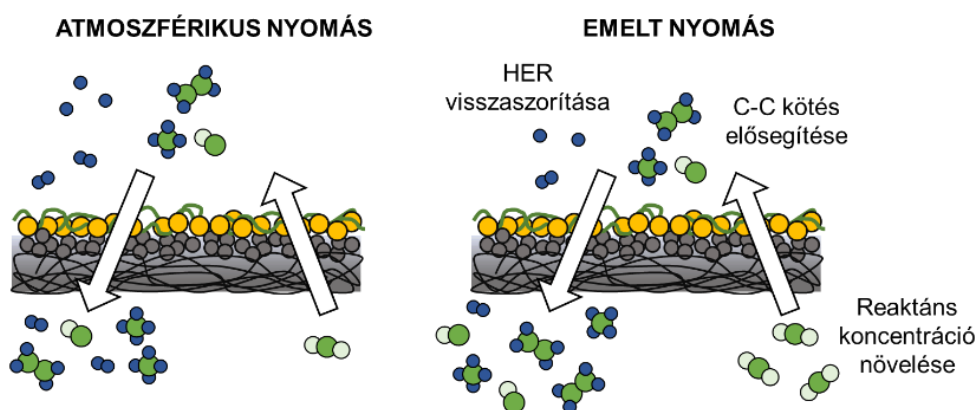


13. ábra A hőmérséklet változtatásának hatása a cellafeszültségre és a termékek képződésére az áramsűrűség függvényében. (Irodalmi forrás alapján: ⁹³)

Ugyanakkor a magasabb hőmérséklettel nő a membrán hidratáltsága, így az azon átjutó víz mennyisége is növekszik (az anódtól a katód irányába), ami kedvez a hidrogénfejlődésnek. Az emelt hőmérséklet alacsonyabb szén-dioxid oldhatóságot okoz.⁶⁷ A jelenlegi gázfázisú elektrolizáló cellák maximális hőmérséklete körülbelül 80 °C, a membránok e küszöbérték feletti hődegradációja miatt.

1.4.5.2 A nyomás hatása az elektrolízisre

A reaktáns nyomásának emelése közvetlenül befolyásolhatja a CO₂RR-t. A nyomással arányosan nő a katalizátor közvetlen közelében a reaktáns koncentrációja (akár gáz fázist, akár vékony folyadékréteget tekintve), így nagyobb reakciósebesség (áramsűrűség) érhető el. Fokozza a reaktáns adszorpcióját a katalizátor felületén, növelve az elérhető aktív helyek számát. Ez a kompetitív hidrogénfejlődési reakciót is visszaszorítja (**14. ábra**).^{94,95}

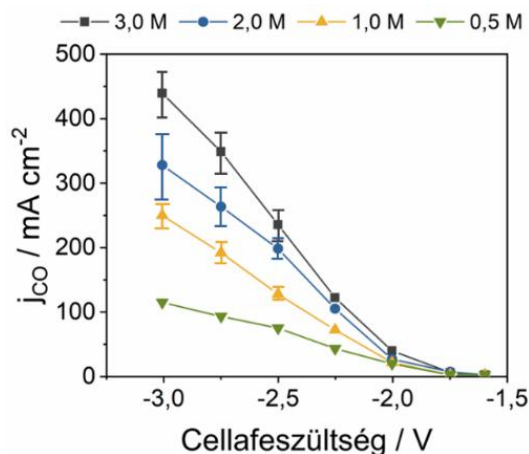


14. ábra Sematikus ábrázolás a nyomás hatásáról a CO₂RR-ra. (Saját szerkesztésű ábra, ⁹⁴ alapján.)

A nagynyomású körülmények befolyásolják a termékeloszlást. Például, ezüst katalizátoron, amely túlnyomórészt CO-t termel, erősen lúgos körülmények között formiát is képződhet. A nyomás hatására az ezüst katalizátor szelektivitása azonban visszatolódik a CO irányába a formiát képződésével szemben.⁹⁶ Feltételezhető, hogy a szelektivitást érintő változások a fejlődő intermedierek emelt nyomáson történő deszorpciójához rendelhetők.⁹⁶ Ezenfelül, a CO továbbalakítását célzó katalitikus folyamatok, például a Fischer-Tropsch szintézis vagy a metanol előállítása, jellemzően emelt nyomáson valósul meg, így a CO vagy a szintézisgáz túlnyomásos betáplálása a reaktorba leegyszerűsíti egy ilyen kapcsolt üzem tervezését.⁹⁷

1.4.5.3 Az elektrolitoldat minősége, összetétele

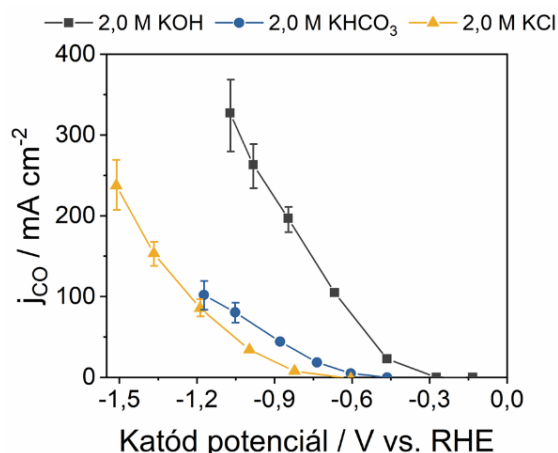
A CO₂RR során alkalmazott elektrolitoldat megválasztása jelentős befolyással van a reakció lejátszódására. Olyan elektrolizáló cellákban, melyben az elektródokat áramló folyadékréteg választja el, az elektrolitoldat ionos vezetést biztosít az elektródok között, és fontos szerepet játszik a reaktáns és az elektród közötti kölcsönhatás kialakításában.^{98,99} A koncentráció hatását vizsgálták különböző koncentrációjú KOH elektrolitoldat felhasználásával (**15. ábra**). A j_{CO} csaknem négyszeres értékre emelkedett, a 0,5 M-os oldat 3,0 M-osra cserélésével. Az elektrolitoldat koncentrációjának növelése (nagyobb ionvezetés következtében) hatással van az elektrolizáló cella ellenállására, amely következtében kevésbé negatív cellafeszültségen érhető el ugyanazon áramsűrűség.¹⁰⁰ Az anód oldali elektrolitoldat koncentrációja a rés-nélküli elektrolizáló cellák esetében is hasonló hatással bír.



15. ábra Elektrolitoldat koncentrációjának hatása a CO képződési sebességre, Ag GDE katalizátor alkalmazása esetén. (Irodalmi forrás alapján: ¹⁰⁰)

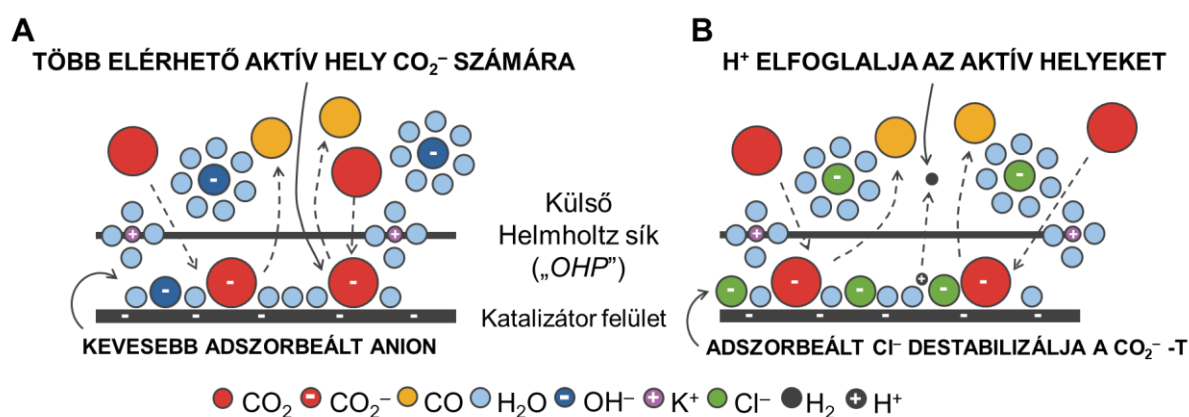
Megállapították, hogy az anionok minősége is jelentős szerepet játszik a folyamatban, ami tükröződik a CO-képződésének sebességében az OH⁻ > HCO₃⁻ > Cl⁻ sorrendben (**16. ábra**). A CO₂RR kezdeti potenciáljában is megfigyelhető eltérés, amely az OH⁻ (-0,13 V vs. RHE) > HCO₃⁻ (-0,46 V vs. RHE) > Cl⁻ (-0,60 V vs. RHE) sorrendben változik. Ez a tendencia több tényező kölcsönhatásával magyarázható, mint például a pH, a vezetés, és az anionok eltérő adszorpciója a katalizátor felületén.¹⁰⁰ Az elektrolitoldatban található anion egyik legfontosabb szerepe a katalizátor felületi (lokális) pH-jának a szabályozása, ami így korlátozottan válik elérhető a protonok számára. Ezáltal növelhető a CO-dá történő

elektroredukciójához rendelkezésre álló aktív helyek száma. A pH változtatása jelentős hatással van ezáltal a szelektivitásra, tehát a termékek képződésének az arányára.



16. ábra Különböző aniontartalmú (OH^- , HCO_3^- , Cl^-) elektrolitoldat hatása a CO képződési sebességére, Ag GDE katalizátor alkalmazása esetén. (Irodalmi forrás alapján: ¹⁰⁰)

A nagy solvatációs burokkal rendelkező kisebb méretű anionok (például OH^-) csak elektrosztatikus erők révén lépnek kölcsönhatásba az elektród felületével, többnyire a külső Helmholtz síkon kívül helyezkednek el (**17. ábra A**). A gyengén solvatált anionok (például Cl^-) ezzel szemben hajlamosak közvetlenül kölcsönhatásba lépni (specifikus adszorpció) az elektród felületével (**17. ábra B**). A Cl^- ionok jelenléte a katalizátor felületén destabilizáló hatást válthat ki, korlátozza a szén-dioxid átalakításának a sebességét.¹⁰⁰



17. ábra Sematikus illusztráció az elektromos kettősrétegben zajló folyamatokról, amelyek szerepet játszanak a CO_2 – CO-konverzió kinetikájában, Ag katód alkalmazása esetén, (A) KOH vagy (B) KCl elektrolitoldatban. (Irodalmi forrás alapján: ¹⁰⁰)

Az elektrolitoldatban szereplő kationok esetében jelentős méretfüggés figyelhető meg, nevezetesen megnövekedett szén-dioxid redukciós (és csökkent H_2 -fejlődési) aktivitást észleltek, ha nagyobb ionrádiuszú kationok (kisebb hidratburokkal rendelkező) voltak jelen az oldatban. Adott katalizátoron a CO_2RR sebesség és szelektivitás azonos elektrolitoldat koncentráció esetén a $\text{NaOH} \ll \text{KOH} < \text{CsOH}$ sorrendben nő. Mivel ezen oldatok pH-ja és ionerőssége azonos, ezen a területen végzett kísérleti eredmények igazolják a K^+ és Cs^+ ionok CO_2RR -t promótáló hatását.⁷⁹ Ezt a tendenciát magyarázza a kisebb kationok jobb hidratációja, amelyek ennek köszönhetően kevésbé adszorbeálódnak az elektród felületén. A nagyobb ionrádiuszú kationok könnyebben adszorbeálódnak a katódon, ezáltal taszítják a H^+ ionokat, és stabilizálják az intermediert az elektród felületén.

A kationhatás mögöttes mechanizmusainak megértésére számos elmélet született. Murata és Hori kutatásaiban azt fejtették ki, hogy az alkálifém-kationok az elektromos kettősrétegben befolyásolják a külső Helmholtz síkon lévő potenciált és ezáltal a katalizátor felületén való adszorpciójuknak a mértékét is. A kationok fajlagos adszorpciója pozitív irányba tolhatja el a felületi és a külső Helmholtz síkon lévő potenciált.¹⁰¹ A nagyobb hidratburokkal rendelkező kationok kisebb diffúziós együtthatóval rendelkeznek. Ez szintén befolyásolhatja a reakció lejárását, ugyanis az elektrolitoldat vezetésének csökkenéséhez vezet.

1.4.5.4 A reaktáns gáz áramlási sebessége

A szén-dioxid áramlási sebessége is befolyásolja a termékek képződési arányát, hiszen hatással van a katalizátorfelületi szén-dioxid koncentrációjára. Azonban egy bizonyos áramlási sebesség felett már telítődnek az aktív helyek a katalizátorrétegben. Ezenfelül az emelt áramlási sebesség száríthat vagy segítheti a termékek kijutását az elektrolizáló cellából.¹⁰⁴ A rés nélküli elektrolizáló cellák esetében a cella katód terébe jutó szén-dioxid gáz (volumetrikus) áramlási sebessége szabályozható, ami közvetetten hatással van a katalizátor felületénél kialakuló szén-dioxid áramlására, koncentrációjára.

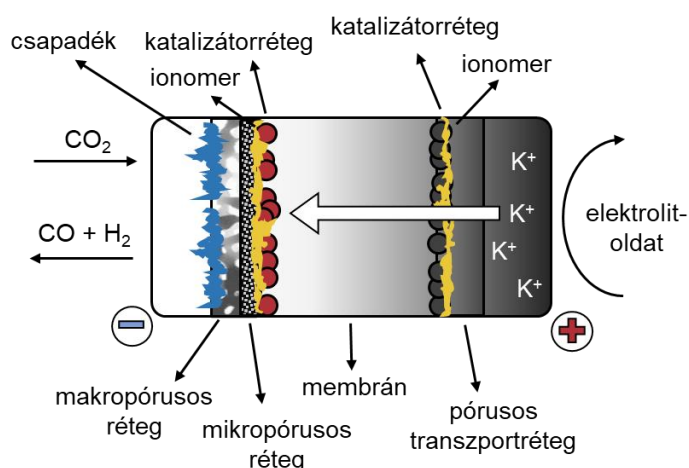
1.4.6 Elektrolizáló cella degradációinak lehetőségei, üzemeltetési kihívások

Bár a szén-dioxid gázfázisú elektrokémiai redukciója egy ígéretes módja a szén-dioxid hasznosításának, ennek a technológiának is megvannak a maga kihívásai. Számos kutatás számol be különböző rendszerproblémáról, mint például a

csapadékképződésről az elektrolizáló cella katód oldalán, a katalizátorok szerkezeti degradációjáról, a reaktáns/termékek átszivárgásáról az anód oldalra vagy a gázdiffúziós elektródok elárasztásáról. Ráadásul ezen kutatási terület folyamatos és intenzív fejlődésével (egyre hosszabb mérések, egyre nagyobb áramsűrűségeen történő elektrolízis) egyre több ilyen megoldandó feladat kerül előtérbe.

1.4.6.1 A gázdiffúziós elektródban történő csapadékképződés

A csapadékképződés komoly kihívást jelent a CO₂RR során, hiszen ez a jelenség jelentősen korlátozza az elektrolizáló cellák hosszútávú stabilitását és ipari alkalmazhatóságát azáltal, hogy csökkenti a katalizátor aktív felületét, illetve akadályozza a gázok áramlását a gázdiffúziós rétegben. Sókristályok keletkeznek, amikor a katódos reakció során képződő hidroxid-ionok kölcsönhatásba lépnek a szén-dioxiddal (**18. ábra**), és jelentős mennyiségű alkálifém-ion is jelen van.



18. ábra Csapadékképződés lehetséges mechanizmusainak sematikus ábrázolása. (Saját szerkesztésű ábra, ⁷⁴ alapján.)

A rés nélküli elektrolizáló cellákban rendszeresen megfigyelhető káros sókiválás, különösen nagy áramsűrűség és elektrolitoldat koncentráció mellett.^{74,105} A csapadék megjelenik a hidrofób gázdiffúziós réteg pórusaiban, felületén, illetve a homogén gázáramlást biztosító katód oldali gázcsatornában is. Ebből következően a sólerakódás korlátozza a reaktáns szén-dioxid katalizátorfelülethez történő eljutását, illetve nyomás épülését is előidézi az elektrolizáló cella gázoldali részében.¹⁰⁶

A csapadékképződés gyorsabban megy végbe a nagyobb anód oldali elektrolitoldat koncentrációk esetén, mivel ebből következően az anód oldalról keresztül jutó kation mennyisége, így lokális koncentrációja is nagyobb. A tiszta víz választása

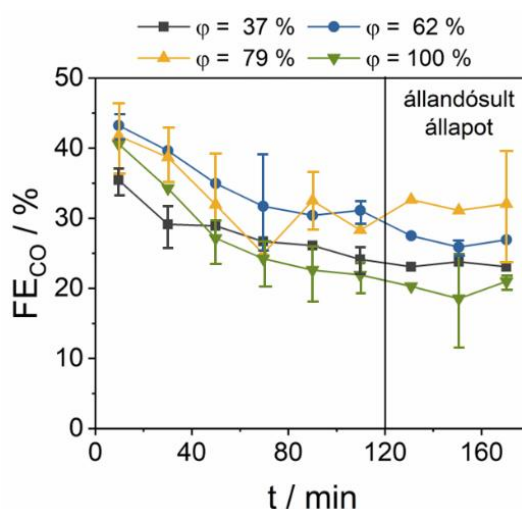
„elektrolitoldatként” jó alternatíva lenne, azonban komoly hátrányokkal jár a katód- és anódreakciók, valamint a membrán vezetőképessége szempontjából.⁷⁹

Az alkálifém-kationok jelenléte kulcsfontosságú a katód katalizátorokon végbemenő szén-dioxid redukciós reakcióban, mivel számos módon befolyásolja a redukció szelektivitását és sebességét:

- (i) A határfelületen létrejövő elektromos tér módosítása (a gyengébben hidratált, nagyobb ionrádiuszú kationok közelebb tudnak kerülni a katalizátor felületéhez).
- (ii) Az intermedierek stabilizálása.
- (iii) A katalizátor közelében lévő H^+ koncentráció mérséklése.¹⁰⁷

A reaktáns gáz nedvesítése kedvező hatással lehet a sóképződés visszaszorítására. Léteznek olyan üzemeltetési megoldások, amelyek a megfelelő időnkénti vízinjektálásra alapoznak a cella katód oldalába az elektrolízis során. Ez megoldás lehet a már képződött sókristályok kimosására is a gázdifúziós elektródból.¹⁰⁵

A betáplált szén-dioxid gáz páratartalma hatással van a CO_2RR -re (**19. ábra**). Ez a tendencia összefüggésbe hozható az elektrolizáló cellában megfigyelhető víz mennyiségének a változásával. Alacsony páratartalom mellett a szén-dioxid az elektrolízis során vizet tud eltávolítani a GDL pórusaiból, így szárító hatással bír. A páratartalom növelésével a szén-dioxid vízszállító hatása csökken.



19. ábra A szén-dioxid gáz relatív páratartalmának hatása CO képződésére 300 mA cm⁻² alkalmazott áramsűrűség mellett. (Irodalmi forrás alapján: ⁸⁷)

Ebben az esetben a már erősen párásított szén-dioxid többlet mennyiségű vizet vezet be a gázcsatornába, ami a katód katalizátor pórusainak az elárasztásához vezethet. Ennek következményeképp csökken a CO szelektivitás, és előtérbe kerül a H_2 fejlődése.⁸⁷

1.4.6.2 A katalizátor felületének mérgeződése

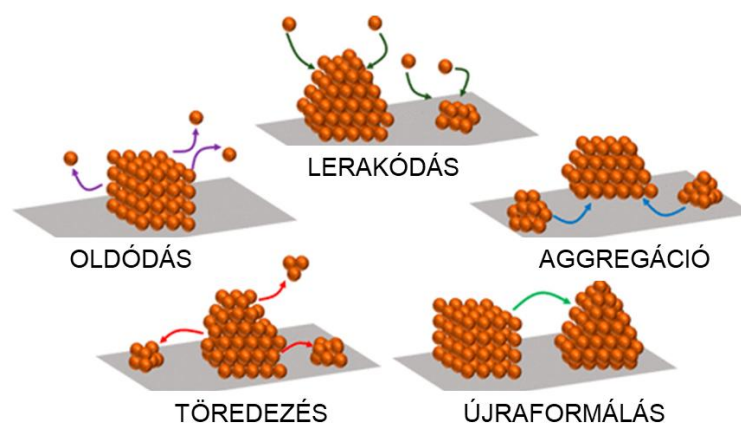
A CO_2RR során káros anyagok adszorbeálódhatnak a katalizátor felületén, amelyek így azt mérgezik, illetve blokkolják az aktív helyeket. Ilyen anyagok lehetnek például az elektrolitoldatban vagy a kísérleti rendszerben jelen lévő szennyeződések, amik általában fémionok, valamint a CO_2RR során keletkező széntartalmú termékek. A szennyeződés által okozott mérgeződés általában a CO_2RR sebességének és/vagy szelektivitásának a csökkenését okozza. Nem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy kis mennyiségben fémszennyeződések megtalálhatók az elektrolitoldatban, mivel mind a sók, mind a víz nyomokban tartalmazhat fémionokat, mint például Fe^{2+} és Zn^{2+} .¹⁰⁸ Ezek az ionok a katódra kerülve redukálódnak és lerakódnak a katalizátorréteg felületén. Ezek a fémek általában katalitikusan aktívak, különösen a hidrogén fejlődési reakcióban. A fémszennyeződések származhatnak más forrásokból is, például az elektrolizáló cellából, a kísérleti rendszerben található tartályokból (elektrolitoldat tartály, gáznedvesítő) vagy akár az ezeket összekötő külső csövekből. Az anódos katalizátorok oldódása szintén hozzájárulhat a membrán szennyeződéséhez és a katód katalizátor dezaktiválásához.¹⁰⁹ Katalizátor mérgeződést okozhat például a CO, amely egy gyakori szén-dioxid redukciós termék, azonban, ha túl erősen kötődik a katalizátor felületéhez, akkor blokkolhatja az aktív helyeket. Például a Pd katalizátor esetében, amelynek szén-dioxid redukciós terméke a $HCOO^-$, a bizonyos körülmények között fejlődő CO aktivitás csökkenést okoz.¹¹⁰

1.4.6.3 Szerkezeti és morfológiai változások

A katód katalizátorként általánosan használt fém nanorészecskék jelentős szerkezeti átalakulásokat szenvedhetnek el a reakció során (**20. ábra**). Ezek a módosulások véglegesen is megváltoztathatják a katalitikus teljesítményüket. Az ilyen atomi átrendeződés különböző folyamatokon keresztül történhetnek meg. A törés és/vagy a feloldódás kisebb részecskéket eredményezhet, míg nagyobb méretű részecskék képződhetnek aggregációval, vagy a folyamatok során feloldott

fragmentumok lerakódásával, amelyek a meglévő nanorészecskéken vagy új nukleációs helyeken növekedhetnek.

A fém nanorészecskék feloldódását okozhatja a katalizátor és az elektrolitoldat kölcsönhatása, vagy az alkalmazott feszültség (potenciál) is. A fennálló katalizátorvesztés lehetséges oka lehet a korrózió, amely a nanorészecskék felületének degradációját eredményezi, ezáltal csökkenti a katalizátor mennyiségét. Kisebb nanorészecskék kialakulását a fragmentáció is okozhatja. Az aggregáció általában az aktivitás csökkenésével jár, mivel az elektrokémiai felület csökken.¹⁰⁹



20. ábra Különböző szerkezeti változások a katalizátor nanorészecske esetében.¹⁰⁹

A katalizátorok degradációja/változása legegyszerűbben úgy vizsgálható, hogy a kísérletek lejárta követően eltávolítják a rendszerből a katalizátorréteget, és különböző szerkezetvizsgáló módszerek segítségével „post-mortem” analízist végeznek. Az elektrokémiai/dinamikus folyamatok során, azonnal bekövetkező kémiai változásoknak a vizsgálata jelenleg számos kihívásba ütközik. A jellemzések érdekében operando spektroszkópiai és mikroszkópos vizsgálatokat szükséges alkalmazni. Nagy időbeli felbontásra van szükség ahhoz, hogy a morfológiai és oxidációs állapotot érintő változásokat figyelemmel tudjuk követni.

1.4.6.4 A gázdiffúziós réteg/elektród elárasztása

A szakirodalomban gyakran említett elárasztás során a gázdiffúziós réteg pórusainak egy része megtelik vízzel/elektrolitoldattal, ami korlátozza a szén-dioxid bejutását a katalizátorréteg aktív helyeihez. Ennek eredményeként a H_2 fejlődés válhat dominánssá a CO_2RR -val szemben. Az elárasztás nagymértékben függ a GDL nedvesíthetőségétől. Az erősen hidrofób sajátság megakadályozza a víz feldúsulását

a porózus GDL-ben, és ezáltal megvédi az elárasztástól. Ezért a GDE teljesítményének javítására szolgáló általános stratégia a poli(tetrafluoroetilén) (PTFE) beépítése a GDL-be és katalizátorrétegbe és ezáltal egy hidrofób mikrokörnyezet létrehozása. A GDL mechanikai tulajdonságai is hatással bírnak az elárasztás mértékére, vagy az elkerülésére (például vastagság, repedezettség mértéke). Az elárasztást az alkalmazott kísérleti tényezők (nyomás, áramsűrűség, cellafeszültség) is befolyásolják. Az elárasztás feszültségtől való függése azt sugallja, hogy a katalitikus teljesítmény javítása az elárasztást is megelőzheti. Nagy áramsűrűség elérése alacsony túlfeszültség mellett elkerülheti annak a potenciálnak az elérését, ahol a H_2 fejlődés megtörténik a szénen (GDL-ek többnyire szén-alapúak), ami fokozná az elektród elárasztás át. Ezen túlmenően a GDL nagy túlfeszültség melletti degradációs jelenségeinek megértése kulcsfontosságú lehet a hosszútávú stabilitás javításához.¹⁰⁹

1.4.6.5 A szén-dioxid tisztasága

Fontos megjegyezni, hogy a különböző ipari folyamatokban kibocsátott szén-dioxid tartalmú füstgázok szén-dioxid tartalma eltérő, valamint a füstgáz tartalmaz a szén-dioxid mellett egyéb szennyezőt, mint például oxigént, nitrogént, szén-monoxidot, metánt, kén-dioxidot, melyektől a katalitikus átalakítás előtt célszerű megtisztítani. Ezek a szennyezők jelentős mértékben befolyásolhatják az átalakítás hatékonyságát, illetve az elektrolizáló cella élettartamát.¹¹¹ A tudományos közleményekben szinte minden esetben tiszta szén-dioxid átalakítását vizsgálják, ami azt vonja maga után, hogy az elektrolízis előtt egy tisztítási folyamatot is szükséges beütemezni. Egy másik, egyelőre kevésbé vizsgált lehetőség különböző mennyiségű és minőségű szennyező tartalom mellett optimalizálni a reakciókörülményeket.

2. Célkitűzés

A doktori munkám során célul tűztük ki folyamatos áramlású, rés nélküli szén-dioxid elektrolizáló cellák teljesítményére hatással bíró komponensek és kísérleti paraméterek részletes feltérképezését. Az optimalizált paraméterek megválasztásával lehetővé válhat a hosszútávon stabil, szelektív és energiahatékony elektrolízis. Az ipari alkalmazás érdekében elengedhetetlen, hogy az elektrolizáló cellák akár több ezer órán keresztül is stabilan működjenek.

Az elektrolizáló cella komponenseinek feltérképezése érdekében vizsgáltuk számos gázdiffúziós réteg és anioncserélő membrán hatását a CO₂RR sebességére és szelektivitására. A komponensek és a kísérleti körülményeknek optimalizálásával olyan paraméterek azonosítását tűztük ki célul, melyek között a szén-dioxid redukciót hosszútávon tudtuk üzemeltetni stabil cellafeszültség és állandó termékösszetétel mellett. További célunk volt egy olyan üzemeltetési módszer kidolgozása, amely során az elektrolizáló cella desztillált vízzel üzemeltethető a szokásosan használt lúgos elektrolitoldat helyett.

A doktori munkám fontos célkitűzése volt annak bizonyítása/cáfolása, hogy a szén-dioxid elektrolizáló cellák akár közvetlenül is üzemeltethetők időszakosan rendelkezésre álló megújuló energiaforrások közvetlen felhasználásával. Ennek érdekében célul tűztük ki szén-dioxid elektrolizáló cellák degradációjának vizsgálatát dinamikus változtatott villamosenergia ellátás, vagy energiabetáplálás alkalmazásával, valamint az áramsűrűséget egy valós napelem profil alapján szimulálva. A kísérleteink megvalósítása során szükség volt az igényeinkhez igazodó, megbízhatóan és folyamatosan üzemeltethető tesztállomás megépítésére. Ennek a megléte szorosan kapcsolódik a hosszútávú kísérleteink megvalósításához, illetve a nagyszámú kísérletei eredmény létrejöttében is nélkülözhetetlen szerepet tölt be. Így a doktori munkám egyik fontos célja a kutatócsoportban épített tesztállomások folyamatos fejlesztésében való részvétel volt.

3. Kísérleti rész

3.1 A munka során felhasznált vegyszerek

- Ezüst nanorészecske ($d_{\text{átlag}} < 100$ nm, Sigma Aldrich)
- Irídium nanorészecske ($d_{\text{átlag}} = 4 - 6$ nm, Fuel Cell Store, $d_{\text{átlag}} < 10$ nm, Johnson Matthey)
- PiperION-A-5-HCO₃-EtOH anioncserélő polimer diszperzió (5 wt%, Versogen)
- PiperION TP-85-HCO₃ anioncserélő membrán (15 ± 1 PTFE erősített, 32 ± 1 , 40 , 54 ± 1 és 82 ± 1 μm vastagság, Versogen)
- Sustainion anioncserélő polimer diszperzió (XA-9, XB-7, 5 wt%, Dioxide Materials)
- Sustainion anioncserélő membrán Class-T X37-50 (60 μm vastagság, Dioxide Materials)
- Fumion anioncserélő diszperzió (FAA-3)
- Fumasep FAB PK-130 anioncserélő membrán (130 μm vastagság, FUMATECH BWT)
- Selemion AMV anioncserélő membrán
- 2-Propanol (C₃H₈O, $\geq 99.7\%$, VWR Chemicals)
- Nátrium-hidroxid (NaOH, analitikai tisztaság, VWR Chemicals)
- Kálium-hidroxid (KOH, 85,0-100,5%, VWR Chemicals)
- Cézium-hidroxid monohidrát (CsOH $\cdot$ H₂O, 99.5%, Sigma Aldrich)
- Kálium-nitrát (KNO₃, analitikai tisztaság, Reanal)
- Kálium-karbonát (K₂CO₃, analitikai tisztaság, Reanal)
- Szén-dioxid gáz (CO₂, Messer, 4.5)
- Sűrített levegő (Messer)
- Vizes oldatok készítéséhez Millipore Direct Q3 UV készülékkel készített ultratiszta ioncserélt vizet használtunk, melynek fajlagos ellenállása 18,2 M Ω cm.

3.2 Mérés módszerek és eljárások

3.2.1 Elektrokémiai vizsgálati módszerek

Az elektrokémiai méréseinknél egy BioLogic VMP-300 potenciosztát/galvanosztátot, valamint egy Rohde & Schwarz HMP4040 programozható egyenáramú labortápegységet alkalmaztunk. Az elektrolízist tipikusan legalább egy órán keresztül végezve a kezdeti tranziens viselkedést elkerülve végeztük az eredmények összehasonlítását.

3.2.1.1 Kronoamperometria

Kronoamperometriás mérések során állandó feszültséget alkalmazunk a két elektród között és az áramot mérjük az idő függvényében, tipikusan hosszabb ideig (> 45 perc), és eközben elemezzük a képződő termékelegyet. A kísérleteket általában több feszültségen is elvégeztük, a kisebb feszültségértékektől kezdve haladtunk a nagyobb feszültségértékek felé. Ezen mérések segítségével el tudtuk kerülni, hogy túl nagy cellafeszültségen történjen a reakció, ahol már a túlzott H_2 fejlődéssel is számolni szükséges.

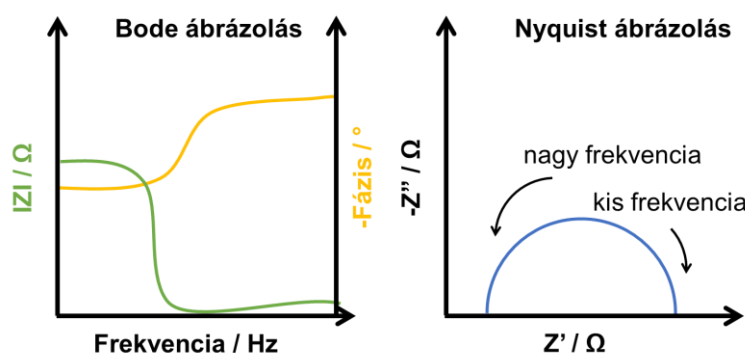
3.2.1.2 Kronopotenciometria

Kronopotenciometriás mérés során az elektrolizáló cellára állandó áramot kapcsolunk és a feszültséget mérjük az idő függvényében. Ezzel a méréssel lehetőség nyílik a folyamat vizsgálatára állandó reakciósebesség mellett (amennyiben egy reakcióra fordítódik az áram). Állandó áramsűrűség alkalmazásával szabályozhatóvá válik a termékképződés, ezáltal reprodukálhatóbb eredményeket érhetünk el. A skálázhatóság szempontjából is előnyösebb állandó áramsűrűséget alkalmazni, hiszen ezáltal könnyebben összehasonlíthatóbbá válnak az eredményeink.

3.2.1.3 Elektrokémiai impedancia spektroszkópia

Elektrokémiai impedancia spektroszkópiai (EIS) mérés során egy elektrokémiai cella vagy elektród váltóáramú ellenállásának, az impedanciájának frekvenciafüggését mérjük. Az elektrolizáló cellát egy adott potenciálon/feszültségen polarizáljuk, miközben perturbáló jelként egy kis amplitúdójú, szinuszosan váltakozó feszültség jelet kapcsolunk. Egy másik lehetőség az állandó áramon való mérés során egy kis amplitúdójú moduláció alkalmazása.

Az $U(t) / I(t)$ arányát nevezzük a rendszer impedanciájának (Z_t). A mért áramjel a rendszer tulajdonságainak (kapacitás, induktivitás, ellenállás) megfelelő fáziseltolódást szenved a perturbáló jelhez képest. A válaszjel perturbáló jelhez viszonyított fáziseltolódása, illetve az amplitúdók aránya – és így a mért impedancia – a vizsgált rendszer tulajdonságai mellett az alkalmazott perturbáló frekvenciától is függ. A méréseket egy széles frekvenciatartományon elvégezve kapjuk az impedanciaspektrumot. A mért adatokat leggyakrabban Bode vagy Nyquist diagramként (**21. ábra**) ábrázoljuk. Előbbi esetén az impedancia nagyságát és a fáziseltolódást ábrázoljuk a frekvencia függvényében, míg utóbbi esetben az impedancia képzetes részét (illetve annak -1-szeresét) ábrázoljuk a valós rész függvényében. Méréseink során a Nyquist diagramokon a valós tengely nagyfrekvenciás (bal oldali) tengelymetszetét leolvassva határoztuk meg a cellaellenállást, az eredmények részletes illesztése nélkül.¹¹²



21. ábra A mért EIS eredmények tipikus ábrázolása Bode, illetve Nyquist diagramokon.

3.2.2 Képkalkotó és szerkezetvizsgáló módszerek

3.2.2.1 Pásztázó elektronmikroszkópia

Az anyagok morfológiai tanulmányozásának az egyik legismertebb eszköze a pásztázó elektronmikroszkópia. A pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) egy olyan képkalkotó módszer, amely alkalmazásakor egy jól fókuszált elektronnyalábbal pásztázzuk végig a vákuum alatt tartott minta felületét. Az elektronnyaláb és a minta kölcsönhatásakor a felületről távozhatnak szekunder elektronok, visszaszórt elektronok, röntgen-fotonok és Auger-elektronok, melyek mindegyike detektálható (különböző detektorokkal), akár képkalkotási, akár elemanalitikai célokkal.

A SEM felvételeket egy Thermo Fisher Scientific típusú pásztázó elektronmikroszkóppal, döntő többségben 10 kV gyorsítófeszültség, 25 pA áram mellett egy Everhart–Thornley detektor alkalmazásával készítettük. A minták elemi összetételét energiadiszperzív röntgenspektroszkópia (EDX) segítségével vizsgáltuk. Az EDX méréseket a SEM készülékbe integrált Röntec EDX detektorral végeztük, 20 kV gyorsítófeszültség mellett.

A SEM segítségével készített felvételekkel információt szerezhettünk a katalizátorréteg változásairól, amennyiben megvizsgáltuk elektrolízise megelőzően és követően. A SEM lehetővé teszi a degradációs jelenségeknek (csapadékképződés, szerkezetet érintő változások, oldódás) a közvetlen megfigyelését. A mikroszkópia segít megérteni és optimalizálni a katalizátorok működését azáltal, hogy részletes képet ad a felületek állapotáról, változásairól.

3.2.2.2 Számítógéppel vezérelt mikrotomográfia

A jellemzések során számos esetben fordul elő az a probléma, hogy egy háromdimenziós tárgy belső szerkezetét kell megvizsgálni annak szétroncsolása nélkül. A számítógéppel vezérelt röntgen tomográfia a tárgyak (belső) szerkezetének nagyfelbontású, roncsolásmentes vizsgálatára szolgáló technika. A tomográfiás felvétel esetében vékony, síkszerű röntgensugár-nyalábbal világítják át a vizsgált objektumot. Az objektum mögött elhelyezett detektor egy vonal mentén érzékeli, hogy a sugárnyalábból hol és mennyi nyelődött el. A vizsgálandó tárgy forgatásával árnyékképet képeznek különböző szögekből. A vizsgált minta 3-dimenziós szerkezete több száz vagy ezer felvételből kerül rekonstruálásra számítógépes algoritmusok segítségével. A minták vizsgálata során egy Bruker Skyscan 2211 nano-CT műszert alkalmaztunk 50 kV-os forrásfeszültség, 600 μ A forrásáram és 350 ms-os expozíciós idő beállítások mellett, mikrofókusz üzemmódban. Az alkalmazott detektor egy 11 Mp aktív pixeles CCD detektor volt 700 nm pixel felbontással. A felvételeket volumetrikus NRecon Reconstruction Software segítségével rekonstruáltuk.

A micro-CT alkalmazása különösen előnyös volt, hiszen a minta feldarabolása nélkül képes volt információt szolgáltatni számunkra a belső szerkezetről, repedésekről, szerkezeti hibákról. A csapadékképződés kimutatása során rendkívül hasznos volt, hogy a minta tönkretétele nélkül ki tudtuk vizsgálni a GDE szerkezetét, így például a katalizátorréteg vastagságát, vagy a GDL mikropórusos rétegének repedezettségét

3.2.2.3 Nedvesedési peremszögmérés

A szilárd anyagok nedvesítését a szilárd-folyadék határon kialakuló peremszög mérésével jellemezhetjük. Ha folyadékcseppet helyezünk szilárd felületre, akkor az vagy szétterül vagy valamilyen szöget bezárva illeszkedik a felszínhez. A nedvesítés mértéke alapján beszélhetünk tökéletes nedvesedésről, vagy kontakt nedvesedési jelenségről. Az illeszkedési szög (Θ , peremszög, kontaktszög) egyértelmű függvénye a megfelelő határfelületi feszültségnek. A nedvesedési peremszögeket EasyDrop (Krüss GmbH, Hamburg, Németország) típusú műszerrel mértük. Az eredményeket DSA100 szoftverrel elemeztük, cseppalak analízisen alapuló optikai módszerrel.

A nedvesedési peremszögmérés kulcsfontosságú vizsgálati módszer volt a GDL-ek hidrofób tulajdonságának feltérképezésére. Előnyei közé sorolható, hogy egyszerűen kezelhető, gyors, nem roncsoló technika és nem igényel sok mintát vagy speciális előkészítést. Doktori munkám során volt alkalmam vizsgáltam a katalizátortmentes és katalizátorral bevont szénalapú hordozókat is egyaránt.

3.2.2.4 Röntgendiffrakció

A röntgensugárzás egy elektronmágneses sugárzás, melynek hullámhossza összemérhető a szilárd kristályokban lévő rácssíkok távolságával. Amennyiben röntgensugarakat bocsátunk át a kristályokon, a hullámok elhajlását tapasztaljuk, ugyanis a kristályokon áthaladva diffrakciót szenvednek. A detektoron különböző szórási szögek függvényében mért intenzitásmaximumok helyzetéből és relatív erősségéből meghatározhatjuk ismeretlen anyagok kristályszerkezetét. Két reflektált sugárnyaláb között maximális erősítés jön létre, ha a köztük lévő távolság (d) a sugárzás hullámhosszának (λ) egész számú többszöröse. A Bragg-egyenlet fejezi ki, hogy milyen összefüggés áll fenn a röntgensugár hullámhossza (λ), a rácssíkok közötti távolság (d) és a diffrakciós szög (θ) között: $2d \cdot \sin\theta = \lambda \cdot n$, ahol n pozitív egész szám. A mérések során egy Bruker D8 ADVANCE műszert alkalmaztunk.

3.2.3 Termékdetektálás során alkalmazott módszerek

3.2.3.1 Gázkromatográfia

A reakciók során keletkező gázfázisú termékeket gázkromatográfias mérések során vizsgáltuk, amihez egy kisülési ionizációs detektorral (BID) és ShinCarbon ST 100 kolonnával felszerelt Shimadzu 2010 Plus Tracera műszert használtunk. A detektor

kimutatási határa majdnem minden permanens gáz esetében a ppb- tartományban van, illetve lehetővé teszi H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 és könnyű szénhidrogének egyidejű detektálását. A pontos termékanalízishez szükséges kalibráció felvételéhez eltérő, validált összetételű gázelegyeket használtunk. Az elektrolizáló cella katód oldalából kivezetett termékeket tartalmazó csőszakasz közvetlen összeköttetésben volt a gázkromatográfra szerelt, automatikus működtetésű hatutas mintavevő szeleppel. Az áramlási sebesség és a keletkező termékek koncentrációjának meghatározását követően az áthaladt töltés ismeretében a Faraday-hatásfokot, valamint a parciális áramokat is meghatároztuk.

3.2.3.2 Permanens gázanalizátor

A hosszútávú elektrolízis kísérletek során a keletkező termékek meghatározására egy online, infravörös- és hővezetőképesség szenzorokon alapuló gázanalizátort használtunk (Gasboard-3100, CO_2 - CO - H_2 keverékek mérésére kialakított modell, Hubei Cubic-Ruiyi). Ez lehetővé tette a termék összetételének valós idejű meghatározását a hosszabb mérési időkig (esetünkben 100 óra).

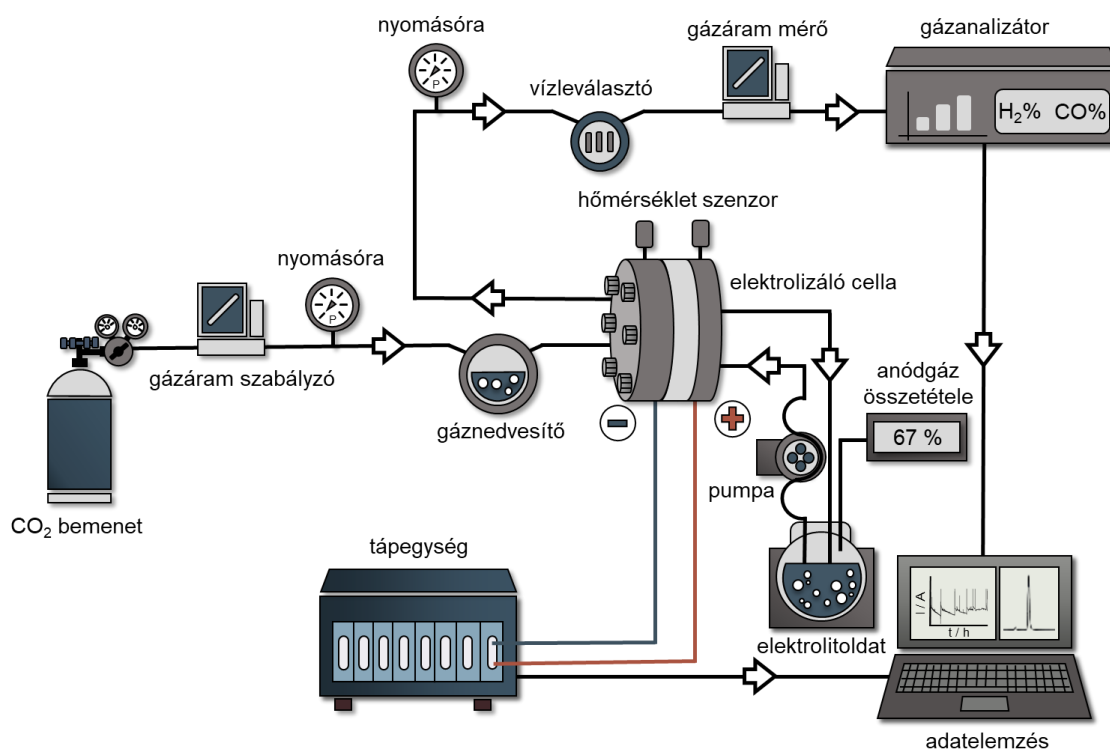
3.2.3.3 Ionkromatográfia

Az ionkromatográfia olyan nagyhatékonyságú analitikai módszer, melynél az ionok elválasztása az álló- és a mozgófázis közötti ioncsere-egyensúlyon alapul. Állófázisként ioncserélő tulajdonságú anyagokat használ a tipikusan állandó töltéssel rendelkező vegyületek (például erős savak és bázisok, szervetlen ionok) meghatározására. Az elválasztás az egyes ionok és az állófázison elhelyezkedő ellentétes töltésű funkciós csoportok között kialakuló kölcsönhatáson alapul. Az ionkromatográfiás méréseket egy Shimadzu műszerrel végeztük, amely egy nagynyomású kromatográfiás modulból (LC-20AD SP), egy eluens gáztalanító modulból (DGU-20A5R), egy automata mintavevőből (SIL-20AC) és egy vezetésmérő detektorból áll. Eluálószerként metánszulfonsavat (4 mM) használtunk $1\text{ cm}^3\text{ perc}^{-1}$ áramlási sebességgel, és a minta térfogata 50 μl volt. Ez a technika lehetővé tette az elektrolízis során a membránon átjutó alkáli kationok mennyiségének meghatározását.

3.2.4 A mérési rendszer elemei és felépítése

Az elektrokémiai kísérleteink során alkalmazott tesztállomásnak (22. ábra) az igényeinkhez idomult tervezése és megépítése hozzájárult ahhoz, hogy viszonylag gyorsan és megbízható módon jussunk sok kísérleti eredményhez. Kísérleteink során két tesztállomást alkalmaztunk, egyet a rövidtávú, egyet pedig a hosszútávú mérésekhez. A két rendszer felépítése a részegységeket tekintve megegyezik. A különbség a két állomás között a vezérlés megvalósításában volt, míg a rövidtávú állomás esetében részben manuálisan történik az állomás paramétereinek beállítása (gáznedvesítő vízzel való feltöltése, vízleválasztó csapda kiürítése, hőmérsékletek szabályozása), addig a hosszútávú állomás esetében teljesen automatikusan valósulnak meg ezek a feladatok.

Az elektrolizáló cella katód oldalára jutó szén-dioxid gáz áramlási sebességét egy tömegáram szabályzóval („mass flow controller”, MFC) állítottuk be. A szén-dioxid gázt ezt követően átvezettük egy fűthető gáznedvesítő tartályon, majd egy fűtött csőszakaszon, mielőtt az elektrolizáló cella katód terébe juttattuk. A gáznedvesítőben a vízszintet közel állandó értéken tartottuk (az automatikus állomáson ez automatikusan történt).



22. ábra A kísérleteink során alkalmazott tesztállomás sematikus kapcsolási rajza.

Az elektrolizáló cellát és a termék detektálására szolgáló analitikai mérőműszert összekötő szakaszon elhelyeztünk egy elektromosan hűtött vízleválasztó fém tartályt, amely általunk meghatározott időközönként leengedi a felgyülemlett folyadékot. Ezáltal megakadályoztuk, hogy a termékanalízisre szolgáló műszerbe nedvesség jusson, illetve amennyiben a katód oldalon a gáztermék mellett folyadéktermék is keletkezik, mintavételezésre is alkalmas (lett volna).

Az elektrolizáló cella anódjára az elektrolitoldatot egy perisztaltikus pumpa (áramlási sebessége kb. $65 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) alkalmazásával vezettük be egy tartályból, majd ugyanide vezettük azt vissza. Az elektrolitoldat hőmérsékletét egy fűtőköpeny használatával szabályoztuk, ezzel állítottuk be az elektrolizáló cella hőmérsékletét (minden esetben a katód oldal hőmérsékletére szabályozva), amit a cella áramkollektoraiba süllyesztett hőmérőkkel mértünk. Az elektrolitoldat tartályában található egy vezetésmérő, amely segítségével folyamatosan tudtuk követni a koncentráció változását. Az elektrolitoldatot tartalmazó zárt tartályból kiáramló gázelegy összetételét egy bináris gázanalizátorral (SRS BGA-244) elemeztük. Az elektrolizáló cella előtt és után elhelyeztünk nyomásmérő órákat annak érdekében, hogy tájékozódjunk a tesztállomáson belül esetlegesen megemelkedő nyomásról.

A hosszútávú kísérletek során keletkezett termékeket, valamint ezek koncentrációját egy gázkormatográf (tipikusan a rövidtávú mérések esetén), vagy egy gázanalizátor segítségével követtük. A termékek áramlási sebességének folyamatos követése érdekében egy tömegáram mérőt szereltünk az analizátor elé, melyet különböző ismert összetételű gázelegyek használatával kalibráltunk. A tesztállomás tervezése során beépítettünk számos biztonsági funkciót (szünetmentes tápegység, palackváltó szelep a folyamatos szén-dioxid áramlásért, teljes elszívás biztosítása, szoftveres vészüzem terv).

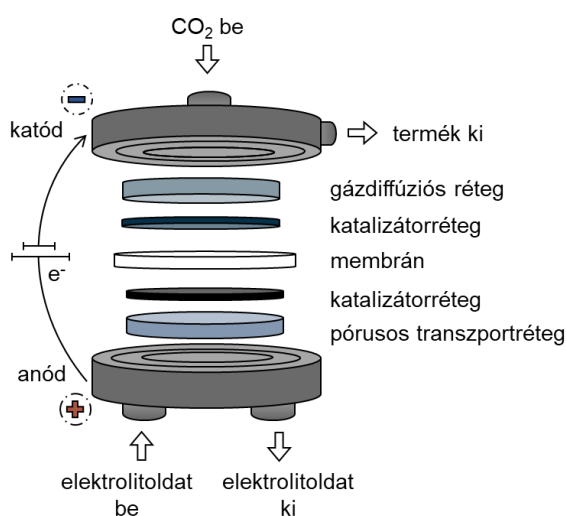
3.2.5 Kísérletek során alkalmazott mérési elrendezés

Az elektrokémiai kísérleteknél általánosan két vagy három elektródból felépített cellát alkalmaznak. A háromelektrodos elrendezéseknél a munkaelektród közelébe helyeznek egy referenciaelektrodot, amely ismert, nagyon stabil potenciállal rendelkezik. Az ilyen kísérletek során csak a cella egyik feléről nyerhető információ (bár bizonyos készülékek ennél többet is lehetővé tesznek). Ez az elkülönítés lehetővé teszi egy adott reakció/katalizátor célzott tanulmányozását. A munkaelektród

potenciálja a referenciaelektróddal szemben, míg az áramerősség közvetlenül a munkaelektrod-ellenelektrod áramkörön keresztül mérhető/szabályozható.

A kételektrodos elrendezések (munkaelektrod és ellenelektrod) a legegyszerűbb felépítésű cellák, azonban az ezekben mért eredmények sokkal összetettebbek, ugyanis egyszerre kapunk információt a két elektródról, valamint a celláról és annak vezetékezéséről. A kételektrodos elrendezést olyan esetben alkalmazzák, ahol a teljes cella feszültségének követése mérvadó (például akkumulátorok, üzemanyagcellák). Ipari alkalmazásban, illetve alkalmazott kutatásokban gyakoribbak a kételektrodos elrendezések.

Az elektrokémiai kísérleteink során egy kételektrodos, teljesen összepréselt (rés nélküli) elektrolizáló cellát alkalmazunk, ahol nincs folyadékréteg az elektród-membrán-elektrod elemek között (**23. ábra**). Az elektrolizáló cellát gáz, illetve folyadék be- és kivezető csatlakozók és szigetelő elemek határolják. Két rozsdamentes acélból (1.4571 ötvözet) gyártott cellatest építi fel (áramkollektor), amely tartalmazza a katód oldalon a gáz bevezetésére szolgáló csatornamintázatot, az anód oldalon pedig a folyadékcsatornát.



23. ábra A munka során alkalmazott rés nélküli elektrolizáló cella felépítésének sematikus ábrázolása.

A szén-dioxid gáz centrálisan jut be a katód oldali cellatérbe, majd onnan váltott oldalon megnyitott falú koncentrikus kör mintázatnak köszönhetően terül szét. Ezekben a cellákban kereskedelmi forgalomban elérhető katalizátorokat, gázdiffúziós rétegeket (GDL), pórusos transzport rétegeket (PTL) és anioncserélő membránokat (AEM) alkalmaztunk. Adott mennyiségű katalizátor hordozóra való felvitelével

gázdiffúziós elektródokat (GDE-eket) készítettünk. A GDE köré egy különböző vastagságú (25, 50, 75, 100, 200, 250 μm vastag) teflon lapokból felépülő szigetelő elem kerül, amely feladata a megfelelő távtartás kialakítása, ezáltal befolyásolható a GDE összenyomottsága. Ezeket a szigetelő teflon távtartókat egy stencil és egy préselő alkalmazásával alakítottuk megfelelő méretűre és alakúra.

A GDE a katalizátorral bevont felével az ionvezető membránhoz (szilárd elektrolit) van nyomva-préselve az elektrolizáló cellán belül. Ezt követi az anód, ami egy irídium katalizátorréteggel borított PTL, melyen víz elektrokémiai oxidációja, oxigénfejlődés játszódik le. A PTL elősegíti a reakció során fejlődő O_2 eltávolítását a felületről, biztosítja a megfelelő folyadéktranszportot és elektromos kontaktot a cellatest és a katalizátor között. Az anód cellatestben két külön csatlakozó található, amely közül az egyik az elektrolitoldat be-, a másik pedig a kivezető nyílása. Az egyik csatlakozót kötjük össze egy tömlő segítségével egy perisztaltikus pumpa nyomó ágával, amely biztosítja az egyenletes és folyamatos elektrolitoldat áramoltatását a cellába. A másik csatlakozóhoz egy másik tömlőt csatlakoztatunk, és ugyanabba a tartályba vezetjük, amelyből a pumpa szívja fel az elektrolitoldatot.

A cellaelemek összeillesztését követően az elektrolizáló cellát 1 Nm-es léptéknöveléssel összesen 3 Nm forgatónyomatékkal húztuk össze egy nyomatékkulcs segítségével. Az elektrolizáló cella összeszerelését követően 20 percig az anód oldalon folyamatos elektrolitoldat (anolit) áramoltatást biztosítottunk a perisztaltikus pumpával. Erre azért volt szükség, hogy az ioncserélő membrán kiszáradását elkerüljük, illetve üzemi hőmérsékletre melegítsük fel az elektrolizáló cellát. A katódterén adott áramlási sebességgel adott hőmérsékletű vízfürdőben átvezetett szén-dioxidot áramoltattunk.

3.2.6 Katód és anód oldali elektródok készítése

A katalizátorrétegek megfelelő elkészítése rendkívül fontos az elektrokémiai kísérletek sikeressége és reprodukálhatósága érdekében. Szakirodalmi adatok és korábbi tapasztalataink alapján kiválasztott összetételű szuszpenzióból egy festékszóró pisztoly (Alder AD – 320) alkalmazásával és porlasztva fújás technikával adott mennyiségű katalizátor hordozóra való felvitelével készítettük az általunk alkalmazott elektródokat.

A katód oldali katalizátorréteg hordozójaként kereskedelmi forgalomban elérhető szénalapú GDL-eket, míg az anód oldalon szinterelt, titán PTL-eket választottunk. Az

anód oldali hordozókat megfelelő tisztítást követően lehetett katalizátorréteggel bevonni. A tisztítás magában foglalt egy tenzides mechanikai szennyeződéseltávolítást, illetve egy alkoholtartalmú oldatban való ultrahangos kádban történő kezelést (Elmasonic P 30 H) is. A GDL-ek esetében a megfelelő méretre vágás és minőségellenőrzést (töredezettség, vastagság) követően lehetett katalizátorréteggel bevonni.

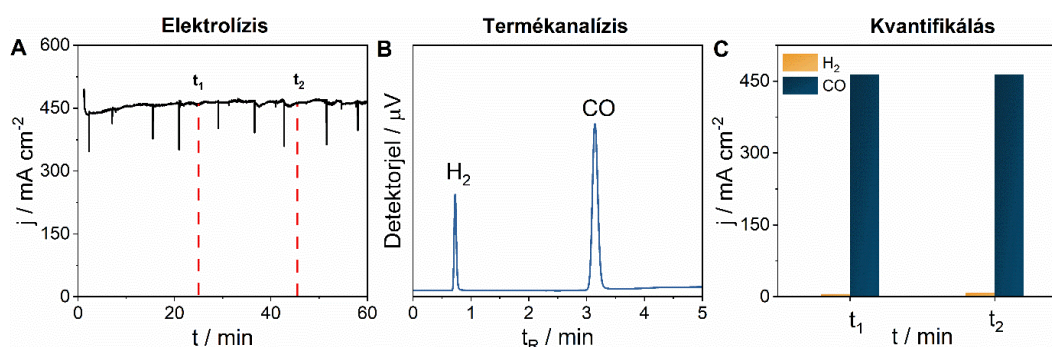
A katalizátorhordozókat pontos tömegmérést követően egy alufóliával leburkolt fűtőlapon (Witeg – MSH 20D) 100 °C-ra melegítettük, hogy elősegítsük az oldószerek elpárolgását. A szuszpenziók előkészítése során a fűjást megelőzően minimum 20 perces ultrahangos előkezelés (ElmaSonic P) vagy 24 órás mágneses kevertetés (Witeg – MS MP8) történt. Az ultrahangos kád hőmérsékletét minden esetben 35 °C alatt tartottuk. A katód oldali katalizátorréteg készítése során 25 mg cm⁻³ töménységben ezüst nanorészecskéket (< 100 nm) diszpergáltunk 1:1 izopropanol-víz oldószer keverékében. Ez a szuszpenzió a kísérletektől függően tartalmazott „katalizátor ragasztóanyagként” funkcionáló kereskedelmi forgalomban elérhető ionomert is (5 – 15 m/m%). Az ionomer hozzáadása előtt az ezüst nanorészecskét tartalmazó szuszpenziót 3 perces ultrahangos (Hielscher UP200ST) kezelésnek vetettük alá a megfelelő homogenizálás érdekében. Az anód oldal elektródjához alkalmazott szuszpenzió 18 mg cm⁻³ irídium nanorészecskét (4 – 6 nm) tartalmazott azonos oldószerkeverékben és 15 m/m% ionomer tartalommal. A katód és az anód oldali hordozóra fűjt katalizátor mennyisége 1,0 ± 0,1 mg cm⁻² volt. Az elkészített elektródok pontos tömegét száradást követően minden esetben egy Ohaus® Pioneer® Plus típusú analitikai mérleggel ellenőriztük. A katód oldali elektród aktív felülete 8 cm²-es kör, míg az anód oldali elektród aktív felülete 9,6 cm²-es kör volt. Az áramsűrűség normálásakor minden esetben a katód geometriai felületét vettük alapul.

3.2.7 Anioncserélő membrán előkezelése

A kísérleteink során anioncserélő membránokkal választottuk el a cellatereket. Az anioncserélő membránok alapesetben nem hidroxidos formában kerülnek forgalomba, ezért 1,0 M koncentrációjú KOH-ban vagy CsOH-ban aktiváltuk őket, majd zárható és lúgálló ládában tároltuk őket, fénytől, hőtől és mechanikai behatásoktól elzárva. Az elektrolizáló cellába helyezés előtt egy orvosi szikével pontos méretre vágtuk, majd ultratiszta vízben áztattuk 10 percig. Erre azért volt szükség, hogy elkerüljük a kísérleteink során a kationok feldúsulását az elektrolizáló cellában.

3.2.8 Elektrolízis kísérletek kiértékelésének menete

A hosszabb időtartamú elektrolízis kísérletek (**24. ábra A**) során (állandó áramsűrűsége/cellafeszültsége) keletkező termékeket egy gázkromatográf vagy egy gázanalizátor segítségével elemeztük. Adott időközönként a gázfázisból mintát vettünk és a mért kromatogramon (**24. ábra B**) a H₂-hez és CO-hoz tartozó csúcsok területéből számolunk termékkoncentrációkat. A gázanalizátor előzetes kalibrációt követően közvetlenül gázkoncentrációt mér. A koncentrációból és a gáz térfogati áramlási sebességéből egységnyi idő alatt képződő anyagmennyiséget, majd ehhez rendelhető töltésmennyiséget, majd ebből parciális áramsűrűséget és Faraday-hatásfokot számoltunk. Ezeket az értékeket ábrázolom a továbbiakban oszlopdiagramok (**24. ábra C**) formájában.



24. ábra Az elektrolízis kísérletek értékelésének menete. Állandó áramsűrűsége/cellafeszültsége történő elektrolízis (A), a gázfázisból vett termék analízise (B) és a számolt parciális áramsűrűségek (C).

4. Eredmények értékelése

4.1.1 Gázdiffúziós rétegek szerkezetének hatása a CO₂RR sebességére és szelektivitására

A szén-dioxid elektrolizáló cella szerkezeti elemeinek optimalizálása érdekében vizsgáltuk számos gázdiffúziós réteg (GDL) termékeloszláshoz és reakciósebességhez történő hozzájárulását. A GDL fontos feladata a reaktáns- és a terméktranszport elősegítése, a nagy felület és az elektromos kontakt biztosítása, illetve hozzájárul a hidrofób tulajdonságoknak a megőrzéséhez is. A kereskedelemben sokféle szénelapú hordozóréteg kapható (például szénszövet, filc, háló, hab vagy papír), amelyek a szerkezetükből adódóan különböző hatással bírnak a CO₂RR-ra. A GDL-ek jellemzően egy vastagabb szálás szerkezetű rétegből (CFL, makropórusos réteg) és a legtöbb esetben egy erre rögzített mikropórusos rétegből (MPL,

mikropórusos réteg) épülnek fel. A gyártók által forgalmazott szénalapú hordozók különbözősége a vastagságban, a teflontartalomban, a porozításban, a mikropórusos réteg jelenlétében, ezen réteg repedezettségének mértékében figyelhető meg.

A doktori munkám során 6 gyártótól rendelt 20 különböző GDL-t hasonlítottunk össze, amelyeknek a tulajdonságait a **2. táblázat** tartalmazza. A táblázatban megtalálhatóak az eredmények bemutatása során alkalmazott rövidítések is. Az elektrokémiai összehasonlítás során azonos kísérleti körülményeket alkalmaztunk, annak felderítésére, hogy ezen területen melyek azok a tulajdonságok a GDL-eket illetően, amelyek elősegítik, vagy éppen gátolják a kívánt termékeloszlás és reakciósebesség elérését.

2. táblázat Összehasonlított GDL-ek tulajdonságainak összefoglaló táblázata.
(*: saját mérésből)

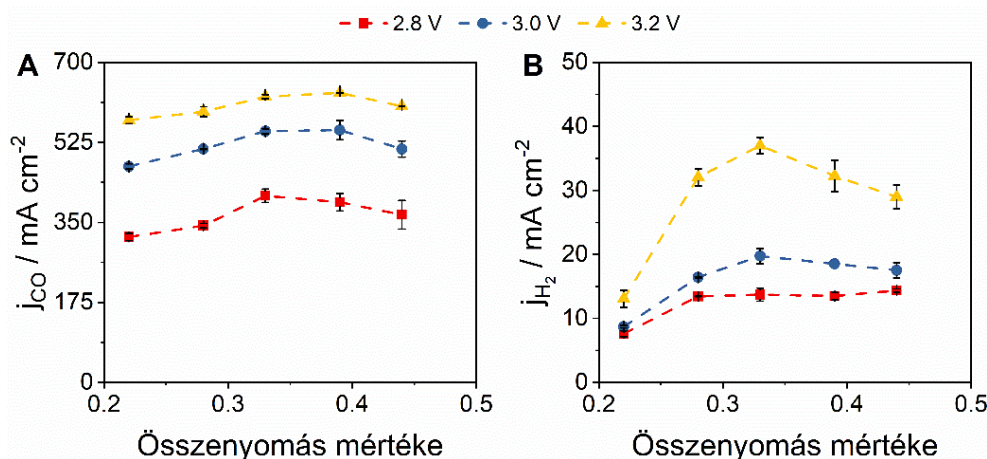
Gyártó	Típus	Rövidítés	Szótt (W) / nemszótt (N)	Vastagság / μm		PTFE tartalom CFL / wt%	PTFE tartalom MPL / wt%	Porozítás / %
				Teljes	MPL			
Freudenberg	H23C6	FRG H23C6	N	250	$37 \pm 7^*$	n/a	n/a	61^{113}
Freudenberg	H23C9	FRG H23C9	N	250	$30 \pm 7^*$	n/a	n/a	60^{113}
Freudenberg	H14C9	FRG H14C9	N	180	30	n/a	n/a	n/a
Freudenberg	H23C2	FRG H23C2	N	255	43^{113}	0	40	56 ± 3^{113}
Freudenberg	H23I2	FRG H23I2	N	222	0	n/a	0	n/a
Sigracet	39BB	SGC 39BB	N	315	$93 \pm 18^*$	5	20-25	n/a
Sigracet	28BC	SGC 28BC	N	235	$74 \pm 15^*$	5	23	36-37
Sigracet	39BA	SGC 39BA	N	280	0	5	0	n/a
Sigracet	39AA	SGC 39AA	N	280	0	0	0	80
Elat	1400 W	LT 1400W	W	454	$99 \pm 41^*$	n/a	n/a	63
Elat	2400 W	LT 2400W	W	490	n/a	n/a	n/a	31
Toray	060 MPL	TH60 MPL	N	250	$93 \pm 8^*$	8-9	33-35	78
Toray	TGP-H-060 10%	TH60 10%	N	190	0	10	0	78
Toray	TGP-H-060 30%	TH60 30%	N	190	0	30	0	78
Toray	TGP-H-060 50%	TH60 50%	N	190	0	50	0	78
CeTech	W1S1010	CT 1010	W	365	81^{113}	n/a	n/a	54 ± 3^{113}
CeTech	W1S1009	CT 1009	W	410	72^{113}	n/a	30^{114}	54^*
AvCarb	MGL190 PTFE tartalmú	AvCarb 10%	N	190	0	10	0	78
AvCarb	MGL190 PTFE tartalmú	AvCarb 30%	N	190	0	30	0	78
AvCarb	MGL190 PTFE tartalmú	AvCarb 50%	N	190	0	50	0	78

Fontos leszögezni, hogy a megválasztott GDL-ek egyéb kutatási területen történő alkalmazásának előfeltétele a kísérleti körülmények pontos definiálása, és a doktori disszertációmban bemutatott összehasonlítás nem zárja ki az egyéb területeken történő alkalmazási lehetőségeket.

A GDL-ek vastagságának ismerete fontos az elektrolizáló cellák optimális üzemeltetése érdekében. A GDE összenyomásának mértékét a GDE eredeti teljes vastagságából (d_{teljes}) és a távtartó elem által beállított vastagságból ($d_{beállított}$) számítottuk ki az alábbi egyenlet (17. egyenlet) szerint:

$$\text{Összenyomás mértéke} = \frac{d_{teljes} - d_{beállított}}{d_{teljes}} \quad (17)$$

Az összehúzás mértékét minden szénhordozó esetében optimalizáltuk, amely során különböző távtartásokkal összeszerelt elektrolizáló cellákat üzemeltettünk (25. ábra). Megfigyeltük, hogy az összenyomás mértékének van egy optimuma, ahol maximális a CO képződési sebessége. Amennyiben egyáltalán nincs/kevésbé van összenyomva a GDE, úgy a cella ellenállása megnő, és kis parciális áramsűrűségeket mérünk. Ez a cellatest és a GDE közötti rossz elektromos kontakt mellett azzal magyarázható, hogy a GDL vastagságával közel megegyező távtartás esetében a szén-dioxid nincs a porózus szerkezetbe kényszerítve, ezáltal kisebb mennyiségben jut a katalizátor felületére. A túl kicsi távtartás alkalmazása (nagy mértékű összenyomás) során a GDE megsérülhet, a réteg pórusai részben lezárulnak, ami döntően a rosszabb stabilitásban mutatkozott meg a kísérleteink során.

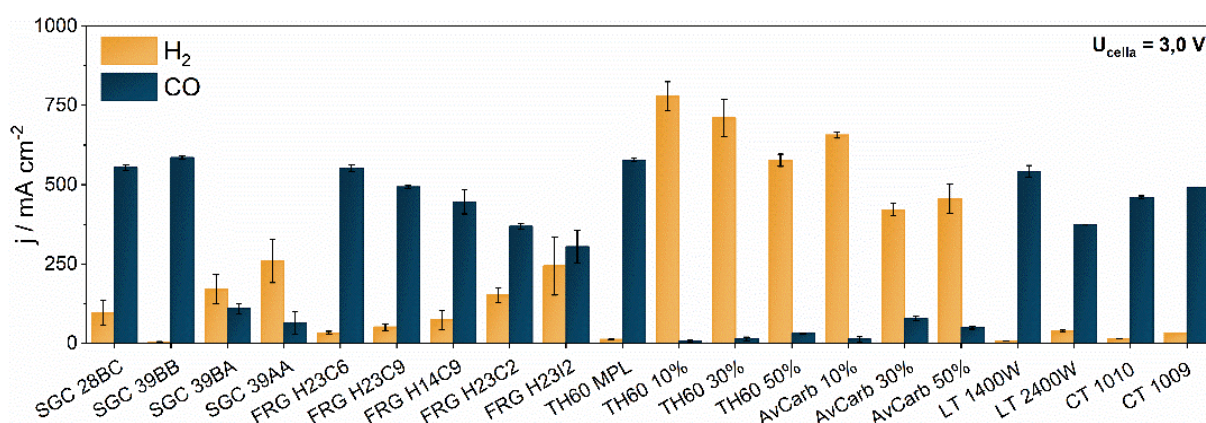


25. ábra A parciális CO (A) és H₂ (B) áramsűrűségek a különböző összenyomásoknál a katalizátorral borított LT 1400W GDL esetében. Alkalmazott cellafeszültségek $\Delta U = 2,8; 3,0$ és $3,2$ V, elektrolitoldat $0,1$ M CsOH, nedvesített szén-dioxid áramlási sebesség $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, elektrolizáló cella hőmérséklete 60°C .

A rövidtávú (1 órás időtartamú) kronoamperometriás elektrolízisek során, amelyeket egymás után három különböző cellafeszültségen (2,8, 3,0 és 3,2 V) végeztünk el a különböző GDL-ek használatával, néhány általános tendenciát és fontos különbségeket tártunk fel a CO₂RR termékeloszlását tekintve. A cellafeszültség

növelésével minden esetben nőtt a reakció sebessége (a teljes áramsűrűség), azonban a nagyobb feszültségeknél a HER sebessége is jelentősen nőtt, ezáltal a CO₂RR szelektivitás csökkent.

A 3,0 V cellafeszültségen mért eredményeket összevetve megfigyelhető, hogy döntő szerepe van a választott GDL-nek az elért összeáramok értékében és a termékszelektivitás alakulásában. Bizonyos GDL-ek esetében (TH60 10 – 60%, AvCarb 10 – 50 %) a H₂ fejlődése jelentősen meghaladta a CO képződési sebességét. Öt GDL esetében (SGC 28BC, SGC 39BB, FRG H23C6, TH60 MPL és LT 1400 W) a CO parciális áramsűrűsége meghaladta az 500 mA cm⁻² értéket (**26. ábra**).

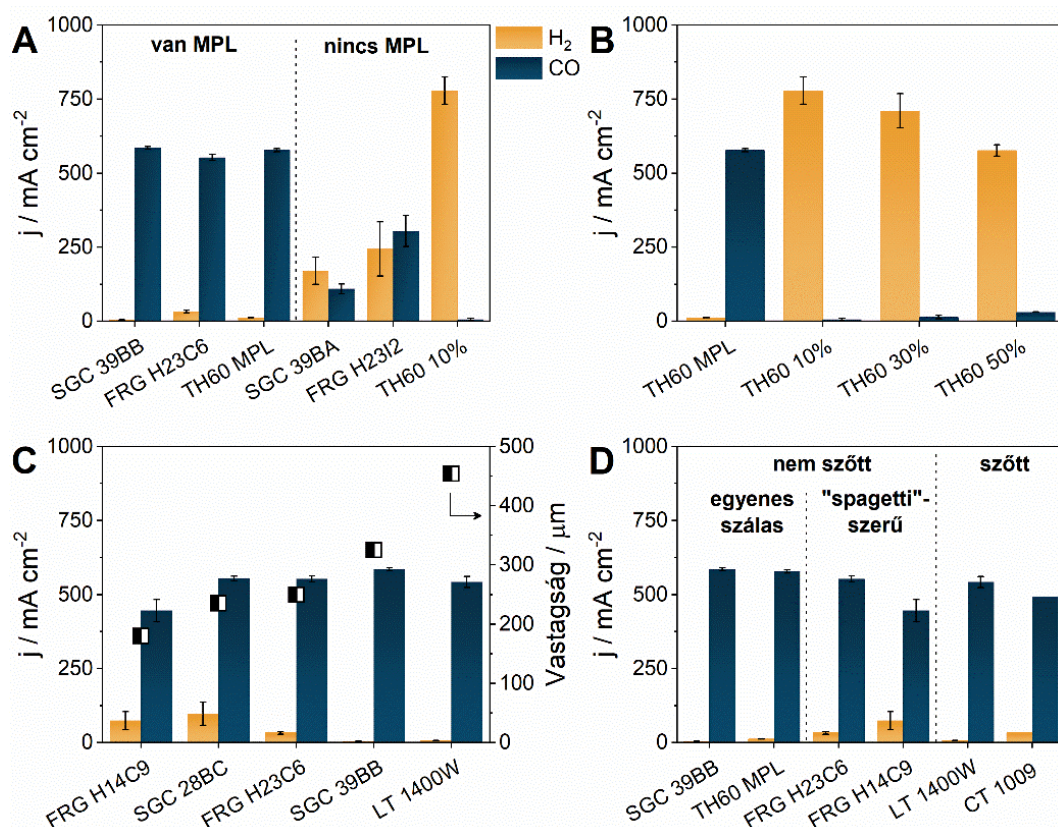


26. ábra Szén-dioxid elektrokémiai redukciója során mért parciális áramok a 20 kiválasztott, kereskedelmi forgalomban kapható GDL-ből készített GDE alkalmazásával (sárga – H₂, kék – CO). Alkalmazott cellafeszültség $\Delta U = 3,0$ V, elektrolitoldat 0,1 M CsOH, nedvesített szén-dioxid áramlási sebesség 100 cm³ min⁻¹, elektrolizáló cella hőmérséklete 60 °C.

Annak feltárására, hogy mely szerkezeti paraméterek befolyásolják leginkább az elektrolizáló cella teljesítményét, az eredményeket néhány kiválasztott GDL tulajdonság alapján csoportosítottuk/hasonlítottuk össze: (i) tartalmaznak-e MPL-t vagy sem, (ii) a PTFE-tartalom, (iii) a teljes vastagság és (iv) a GDL makropórusos rétegének szerkezete (**27. ábra**).

Először három gyártó (SGC, FRG, TH) GDL-jeit választottuk ki, és összehasonlítottuk az MPL-tartalmú és MPL-mentes párokat (**27. ábra A**). Ezek a GDL-ek páronként azonos CFL-lel rendelkeznek, csak az MPL-tartalomban különböznek. Mindhárom gyártótól vásárolt GDL tesztelése során kis CO₂RR-szelektivitást tapasztaltunk MPL nélküli GDL-ek esetében, míg az MPL-t tartalmazó GDL-ek esetében a CO Faraday hatásfoka meghaladta a 90%-ot. Úgy gondoljuk, hogy

az MPL hozzáadása a GDL-hez legalább két hatással járul hozzá a nagyobb CO₂RR-szelektivitás eléréséhez. Egyrészt az MPL-ben többletként hozzáadott PTFE-tartalom miatt jelentősen megnő a GDL hidrofobicitása, másrészt az MPL-en homogén, és a reaktáns számára nagy felületen hozzáférhető katalizátorréteg alakulhat ki, ellentétben a csak szénzálalás szerkezetből felépülő GDL-ekkel.



27. ábra A szén-dioxid elektrokémiai redukciója során mért parciális áramok a kiválasztott kereskedelmi forgalomban kapható GDL-ből készített GDE-k alkalmazásával (sárga – H₂, kék – CO). Az eredményeket a következő szempontok alapján csoportosítottuk: Mikropórusos réteg jelenléte (A), a CFL PTFE tartalma (B), gázdifúziós réteg vastagsága (C) és a CFL szerkezete (D) Alkalmazott cellafeszültség $\Delta U = 3,0$ V, elektrolitoldat 0,1 M CsOH, nedvesített szén-dioxid áramlási sebesség 100 cm³ min⁻¹, elektrolizáló cella hőmérséklete 60 °C.

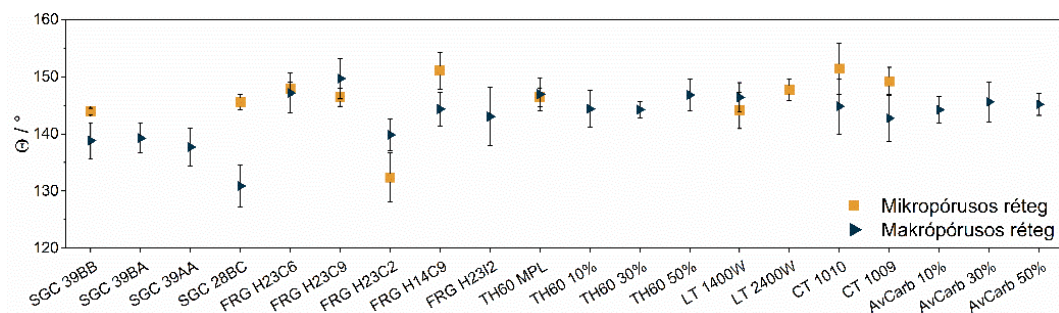
A GDE hidrofób jellege egyértelműen fontos paraméter, mivel bizonyítottan szerepet játszik a cellán belüli víztranszportban.^{115–117} Kiválasztottunk egy gyártó által forgalmazott GDL-eket, amelyek makropórusos rétegükben különböző mennyiségben tartalmaznak PTFE-t (TH60 10%, TH60 30%, TH60 50% és TH60 MPL) annak érdekében, hogy tanulmányozzuk a PTFE-tartalom hatását a szelektivitásra (**27. ábra B**). Látható, hogy amennyiben jelentős mennyiségű PTFE-t is tartalmazott a GDL

CFL-e, az MPL hiányában ez nem biztosította a CO szelektív képződését, a HER volt a domináns katódreakció. A teljes áramsűrűségben kismértékű csökkenés figyelhető meg a növekvő PTFE-tartalom mellett, amit a beépült polimer mennyiség okozta csökkenő vezetésnek tulajdonítottunk. Azonban amikor a CFL mindössze 8%-nyi PTFE-t tartalmazott (TH60 MPL), de volt MPL réteg is, akkor a CO parciális áramsűrűsége meghaladta az 500 mA cm^{-2} -t, ami ismét azt mutatja, hogy az MPL megléte szükséges a hatékony CO_2RR -hez. Fontos kiemelni, hogy a CFL mellett az MPL is tartalmaz PTFE-t (ennek a mennyisége meghaladhatja akár a 30 w%-ot is).

A GDL vastagsága hatásának vizsgálata során (200 – 450 μm tartományon belül) nem állapítottunk meg jelentős különbséget (**27. ábra C**). Az elektromos ellenállásból adódóan a legvékonyabb GDL-nek kellene a legjobban teljesítenie, az eredmények azonban ezt nem támasztották alá. Valójában az elektrolizáló cella elektromos ellenállása – amelyet az EIS mérésekből határoztunk meg – a kísérleti hibán belül azonosnak bizonyult az összehasonlításban szereplő összes minta esetében. A CO szelektivitás nagyobb volt a vastagabb GDL-eknél, számszerűsítve a CO / H_2 arány 6 volt az SGC 28BC-nél, és 146 a vastagabb SGC 39BB-nél.

A CFL szerkezete, akár szőtt, akár nem szőtt, alig vagy egyáltalán nem befolyásolta a CO_2RR sebességét (**27. ábra D**). Összehasonlítottuk a CFL különböző típusait tartalmazó GDL-eket is, mint például az egyenes szálakat, a „spagettiszerű” szálakat és a szőtt, szövet szerkezetet is. A spagettiszálás szerkezet esetében valamivel kisebb szelektivitás volt tapasztalható, valamint azt figyeltük meg, hogy ezek a GDE-k mindig nedvesebbnek tűntek az elektrolizáló cella szétszerelésekor a kísérletek után.

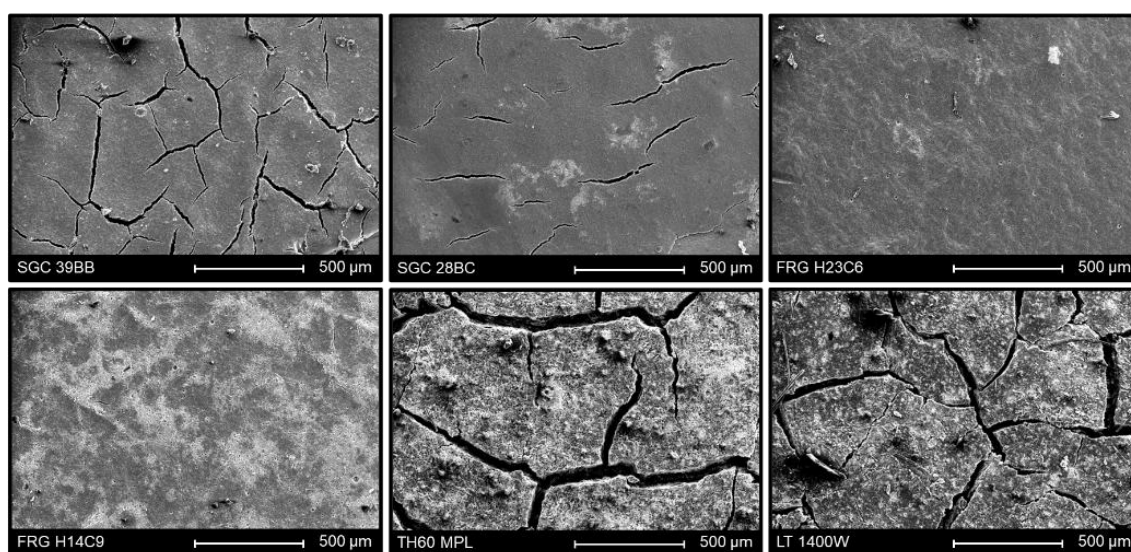
Az elektrokémiai jellemzésben megismert eltérések okának feltárása érdekében részletesen vizsgáltuk a GDL-ek szerkezetét. Meghatároztuk a nedvesedési tulajdonságaikat, a pontos vastagságukat, az MPL repedezettségének mértékét és a makropórusos szerkezetük jellegét. A nedvesedési peremszögek vizsgálatakor a szénpapírok felületére cseppentettünk 10 μl 0,1 M CsOH oldatot, és meghatároztuk a szilárd-folyadék peremvonalon kialakuló peremszögek értékét mind a MPL, mind a CFL felőli oldalról. Az összehasonlítás során (**28. ábra**) azt figyeltük meg az MPL esetén, hogy csak a PTFE nélküli GDL (FRG H23C2) nedvesedési peremszöge nem haladja meg a 140° -ot (131°), míg az összes többi GDL esetében 140 - 150° tartományon belüli értéket mértünk, hidrofób felületre utalva. A makropórusos réteg (CFL) vizsgálata esetében nagyobb eltéréseket tapasztaltunk, ami az eltérő PTFE tartalomnak tudható be.



28. ábra Az összehasonlított gázdiffúziós rétegek mikropórusos (sárga négyzet) és makropórusos (kék háromszög) oldalán mért nedvesedési peremszögek. A kísérlet során 10 µl 0,1 M CsOH-ot cseppentettünk a felületre.

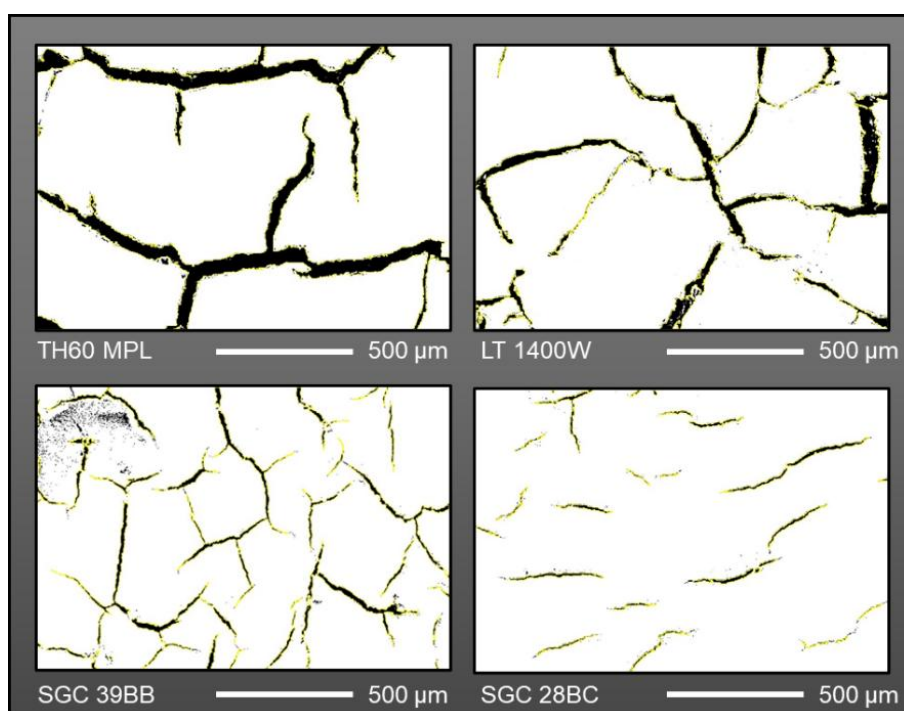
Összevetve az elektrokémiai eredményekkel elmondható, hogy a nagy nedvesedési peremszög megléte nem feltétlenül biztosítja a kiemelkedő elektrokémiai teljesítményt. Ennek oka feltételezhetően az, hogy nagy mennyiségű PTFE-t kell beépíteni a GDL szerkezetébe a hidrofób jelleg jelentős mértékű növeléséhez. Ez részben tömíti a pórusokat, ezáltal csökkentve a cella teljesítményét a katód oldali katalizátorréteg gázellátásának megváltoztatásával. Azt is fontos kiemelni, hogy elektrolízis közben a GDE-k nedvesedési tulajdonságai változhatnak a különböző kémiai és elektrokémiai hatások miatt.

Kiválasztottuk a hat, CO₂RR-ban mutatott aktivitás alapján legígéretesebb teljesítményű GDL-t és ezek szerkezetét vizsgáltuk tovább. Az MPL réteg pásztázó elektronmikroszkóppal történő jellemzése során (**29. ábra**) döntően a felszínen található repedések számában és méretében fedeztünk fel különbségeket.



29. ábra A hat kiválasztott gázdiffúziós réteg mikropórusos rétegéről készített pásztázó elektronmikroszkóp felvételek.

Területmeghatározás segítségével definiáltuk (**30. ábra**) és számszerűsítettük (**3. táblázat**) a felszínen megfigyelhető repedések alakját és mennyiségét Image J szoftver használatával. A SEM felvételeket először átkonvertáltuk bináris felvételekké, majd a repedéseket ábrázoló fekete részeknek határoztuk meg a méretét és területét. A legnagyobb mennyiségű repedést a TH60 MPL GDL tartalmazta (a repedések a kiválasztott terület körülbelül 12%-át fedték le). A repedezett felületű GDL-ek másik véglete a SGC 28BC volt (mindössze 2%-át borították repedések). A FRG GDL-ek vizsgálatakor nem figyeltünk meg repedéseket az MPL-en. A repedések szélessége átlagosan 40 μm a TH60 MPL és 10 μm a SGC 28BC GDL esetében. Ezek a repedések fontos szerepet tölthetnek be a megfelelő víz- és gázháztartásban. Az általunk alkalmazott elektrolizáló cellákban a víz két forrásból jut a katódra – a nedvesített gázáramból és a víznek az elektrolitoldatból a membránon keresztül történő diffúziójából. Ez utóbbi közvetlenül a katódkatalizátor felületén fordul elő, ami csökkentheti a reakciósebességet és a szelektivitást az elektrokémiaailag aktív felület egy részének blokkolásával. Az MPL-en lévő repedések feltételezhetően kiutat biztosíthatnak a felesleges víz számára.

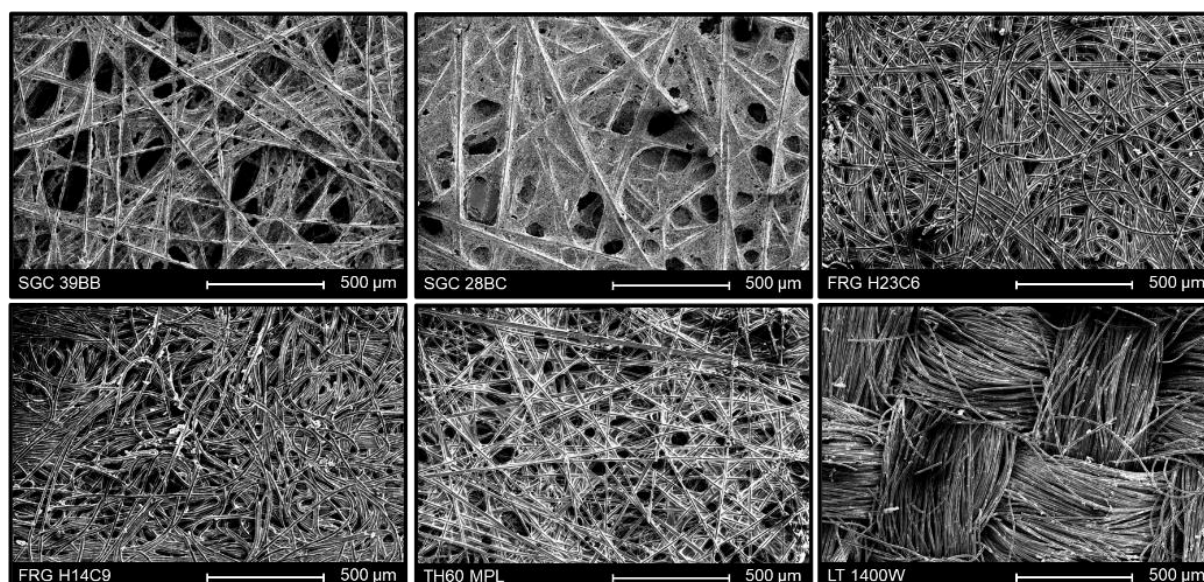


30. ábra A vizsgált GDL-ek MPL szerkezetében található repedések minőségi és mennyiségi jellemzése területmeghatározás módszerével.

3. táblázat A repedések átlagos szélessége, minimum és maximum szélessége és felület repedezett részének hányada különböző GDL-ek esetén. A kiválasztott szénpapírok 2,8 V cellafeszültségen mért CO és H₂ parciális áramsűrűségei.

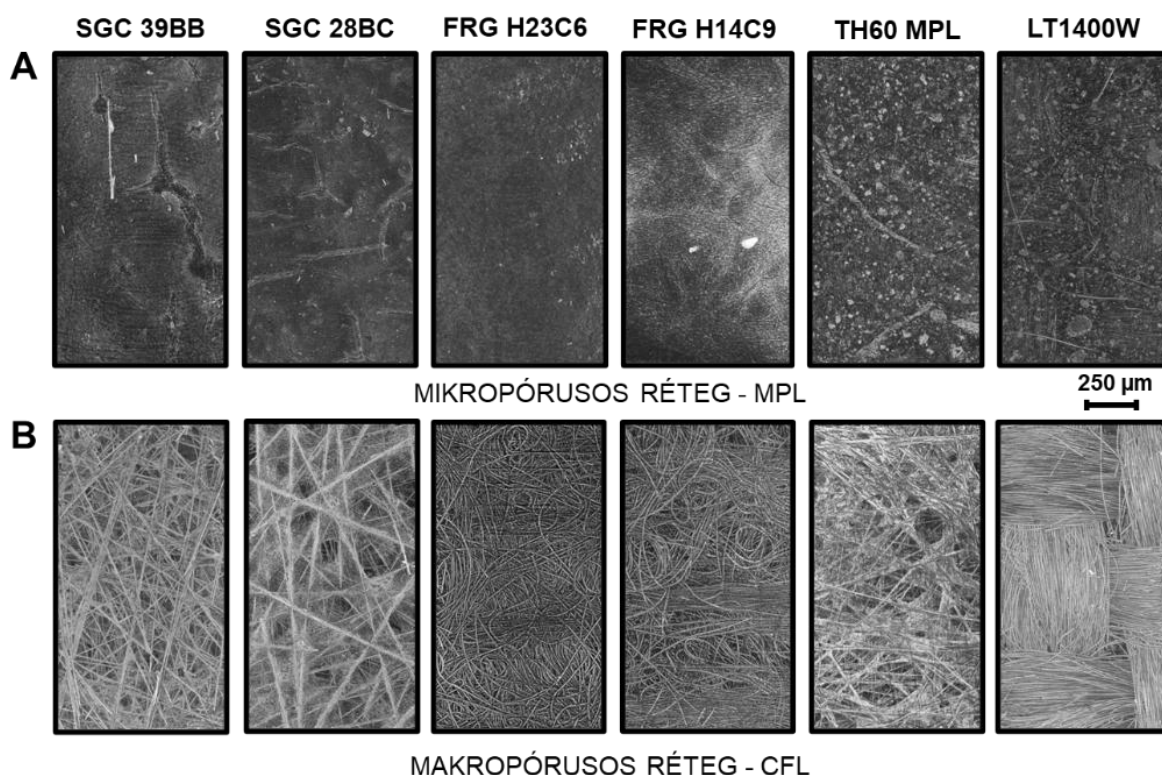
Szénpapír	Szélesség			Repedés borítottság / %	2.8 V cellafeszültségen	
	Átlag / μm	Min. / μm	Max. / μm		j_{CO} / mA cm^{-2}	j_{H_2} / mA cm^{-2}
TH60 MPL	41 ± 14	16	65	12	389 ± 98	7 ± 2
LT1400W	31 ± 12	11	60	8	400 ± 31	8 ± 3
SGC 39BB	15 ± 6	5	28	5	420 ± 57	7 ± 4
SGC 28BC	11 ± 3	5	18	2	426 ± 48	25 ± 8
FRG H23C6	0	0	0	0	407 ± 1	9 ± 5
FRG H14C9	0	0	0	0	356 ± 50	20 ± 5

A makropórusos szerkezet elektronmikroszkóp segítségével történő vizsgálata során (**31. ábra**) határozott különbségeket figyeltünk meg a kiválasztott GDL-eknél. A szálak szerkezettel bíró CFL-ek (SGC 39BB, SGC 28BC és TH60 MPL) egyenes irányú, egymáson elhelyezkedő és egy hártáival (feltehetően PTFE-vel) borított szálakat tartalmaztak. Ezek a szálak egymástól a vastagságukban és a PTFE borítottságban tértek el. A „spagetti-szerű” GDL-ek esetében (FRG H23C6 és FRG H14C9) egymáson elhajló, kanyarodó szálakat figyeltünk meg. A szőttes szerkezet jellemzése során (LT 1400W) szorosan egymásba fonódott szálak szerkezetet azonosítottunk.



31. ábra A hat kiválasztott gázdiffúziós réteg makropórusos rétegről készített pásztázó elektronmikroszkópos felvételek.

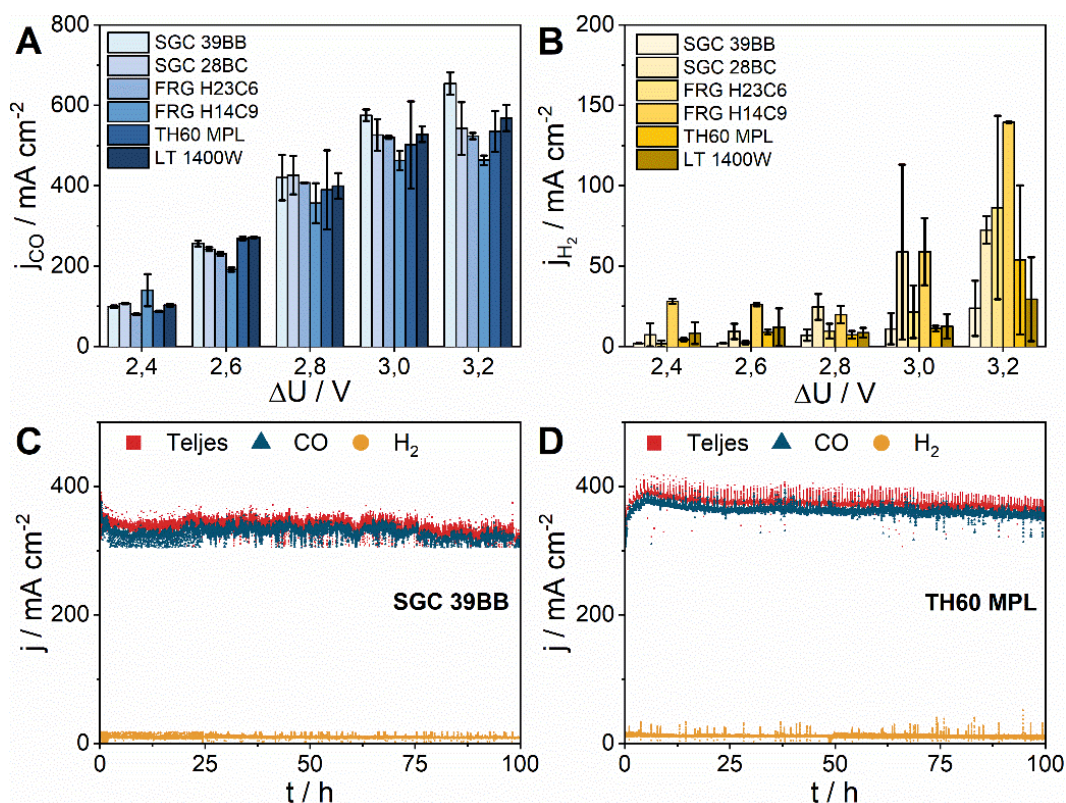
A micro-CT-vel készített felvételek (**32. ábra**) egyező szerkezetet mutattak a pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel. Azonban a szeletelt 3D felvételek segítségével meg tudtuk határozni az MPL-ek és CFL-ek pontos vastagságát – ezek az értékek szerepeltek a fejezet elején bemutatott táblázatban (**2. táblázat**).



32. ábra A hat kiválasztott gázdifúziós réteg (A) mikro- és (B) makropórusos rétegeről készített mikro-CT felvételek.

A hat legnagyobb CO parciális áramot eredményező GDL-t szélesebb cellafeszültség tartományon is vizsgáltuk (**33. ábra A és B**). Az összes kiválasztott GDL használatával legalább 200 mA cm^{-2} parciális CO áramsűrűséget mértünk már $2,6 \text{ V}$ cellafeszültségen. Nagyobb cellafeszültségen ($3,0 \text{ V}$) a különböző GDL-ek használatával nagyon hasonló áramsűrűséget mértünk ($460 - 580 \text{ mA cm}^{-2}$). A vékonyabb GDL-ek (SGC 28BC és FRG H14C9) esetében a HER parciális áramsűrűség már $3,0 \text{ V}$ -nál jelentősen megnőtt, közel 50 mA cm^{-2} -t ért el. Amikor $3,2 \text{ V}$ cellafeszültséget alkalmaztunk, négy GDL használatával (SGC 39BB, SGC 28BC, TH60 MPL és LT 1400 W) $> 530 \text{ mA cm}^{-2}$ parciális CO áramsűrűséget értünk el, és a CO / H₂ arány még mindig 10 felett volt a SGC 28BC, TH60 MPL és LT 1400 W esetében. A kísérletek után, az elektrolizáló cellák szétszedését követően nem figyeltünk meg csapadékképződést.

Hosszútávú elektrolízist végeztünk (100 h) két kiválasztott GDL használatával, az SGC 39BB-vel (**33. ábra C**) és a TH60 MPL-lel (**33. ábra D**). Az elektrolízis során mindkét esetben stabil összáramsűrűséget és CO képződési szelektivitást mértünk. Az elektrolízisek utolsó 3 napjára meghatároztuk a degradációs sebességet, amely mindkét esetben $dj_{CO}/dt \approx 140 \mu A cm^{-2} h^{-1}$ volt.



33. ábra Parciális áramsűrűségek különböző cellafeszültségen a hat kiválasztott GDL-ből készült GDE használatával, 0,1 M CsHCO₃ elektrolitoldat alkalmazásával (A – B) és 100 órás hosszútávú elektrolízis $\Delta U = 2,8 V$ cellafeszültségen, 0,05 M CsHCO₃ elektrolitoldat alkalmazásával (C) SGC39BB és (D) TH60 MPL GDL-ekkel készült GDE-k használatával. A kísérletek során a nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége $100 cm^3 min^{-1}$, az elektrolizáló cella hőmérséklete $60 ^\circ C$ volt.

4.1.2 Membránok szerepe a CO₂RR-ben

Az AEM választja el egymástól az elektrolizáló cella katód és anód oldalát, biztosítja az ezek közötti ionvezetést, ellenben megakadályozza az elektronátmenetet és a termékek keveredését. Számos paraméter, mint például az ioncserekapacitás, a HCO₃⁻ és CO₃²⁻ ionok vezetése, a vízfelvétel, a vastagság, a duzzadás, a mechanikai szilárdság és a kémiai stabilitás együttesen határozza meg az ioncserélő membrán alkalmasságát. Néhány AEM kiválasztásával és összehasonlításával vizsgáltuk az

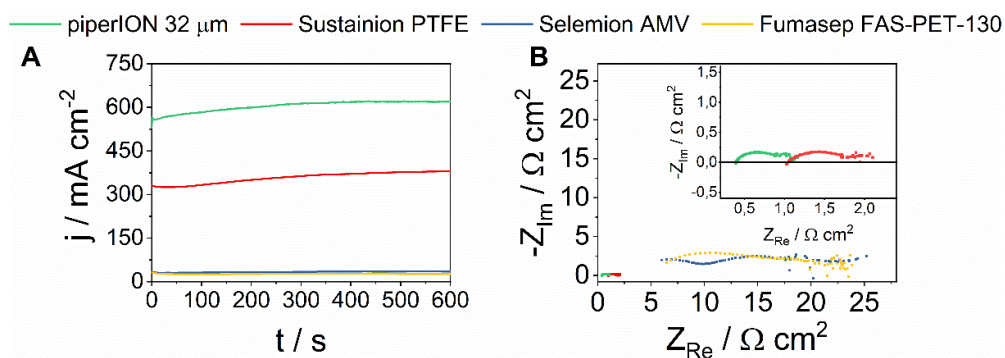
AEM-ok CO₂RR-ra gyakorolt hatását. Kísérleteinket azonos körülmények között ($T_{\text{cella}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ CsHCO₃ elektrolitoldat, $U_{\text{cella}} = 3,0\text{ V}$) végeztük, annak érdekében, hogy az eredményeket kizárólag az alkalmazott AEM tulajdonságai befolyásolják. Szakirodalmi előzmények alapján kiválasztottunk négy kereskedelmi forgalomban elérhető anioncserélő membránt, név szerint a PiperIONt, a Sustainiont, a Fumasepet és a Selemion AMVt.

Az ioncserélő kapacitás (IEC) megadja, hogy fajlagosan mennyi negatív töltésű iont képes megkötni a vizsgált AEM (**4. táblázat**). Az IEC kulcsfontosságú tulajdonság, mivel döntően befolyásolja a membrán ionvezetését. Azonban, amennyiben túl sok csoporttal rendelkezik a polimer, az sokszor kedvezőtlen hatással van a membrán szerkezetére és szelektivitására. A többszörös töltésű ionok hajlamosak az irreverzibilis megkötődésre, aminek következtében a membrán mérgeződése valósulhat meg – ez a jelenség nagy IEC, így egymáshoz közeli, töltéssel rendelkező csoportok esetén hangsúlyos.¹¹⁸

4. táblázat Ioncserélő membránok ioncsere kapacitás (IEC) értékei.

Ioncserélő membrán neve	IEC érték
Sustainion ¹¹³	1,13 meq g ⁻¹
PiperION ¹¹⁴	2,35 meq g ⁻¹
Selemion AMV ¹¹⁵	2,08 meq g ⁻¹
Fumasep FAA széria ¹¹⁴	1,85 meq g ⁻¹

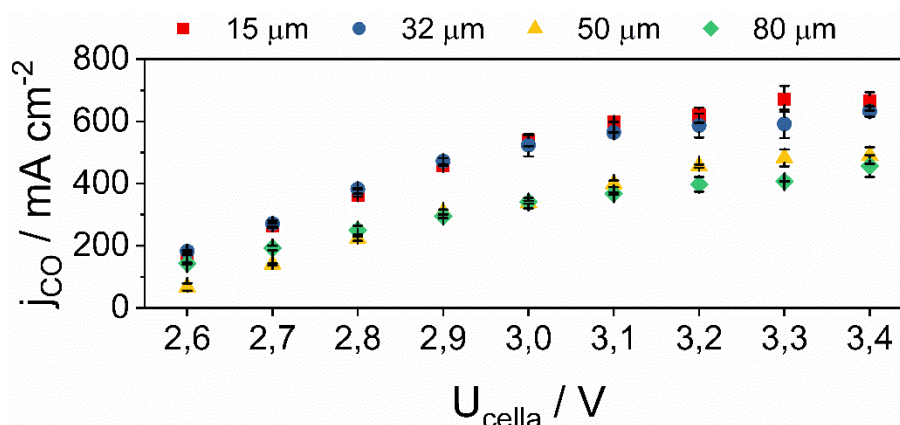
A 4 kiválasztott membránnal összeszerelt elektrolizáló cellák teljesítményét kronoamperometriás (**34. ábra A**) és elektrokémiai impedanciaspektroszkópiás (EIS) mérésekkel (**34. ábra B**) jellemeztük. A legnagyobb áramsűrűséget (600 mA cm^{-2}) a PiperION TP-85 ($32\text{ }\mu\text{m}$ vastag) membrán esetében értük el, míg az áramsűrűség a Fumasep-FAS-PET-130 és a Selemion-AMV membránok esetében nem érte el az 50 mA cm^{-2} -t sem.



34. ábra Különböző AEM-ek összehasonlítása (A) állandó cellafeszültségű elektrolízis és (B) EIS mérések során, mindkét esetben $\Delta U = 3,0 \text{ V}$ cellafeszültséget alkalmazva. A kísérletek során a nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, az elektrolizáló cella hőmérséklete $60 \text{ }^\circ\text{C}$, az alkalmazott elektrolitoldat $0,1 \text{ M CsOH}$ volt.

Az összehasonlító kísérleteink során megegyező összetételű katalizátorrétegeket és körülményeket alkalmaztunk, emiatt ez az eltérés a membrán és a katalizátor rögzítőként alkalmazott ionomer (amely szerkezete megegyezik az ioncserélő membrán szerkezetével) vezetésének a különbségéhez rendelhető. Ennek igazolására EIS méréseket végeztünk állandó cellafeszültségen. Ezen spektrumokból leolvasható a nagyfrekvenciás metszéspont, amely összefügg a membrán ellenállásával (az elektrolizáló cella teljes ellenállásához rendelhető). Ez az érték a PiperION membrán ($0,36 \Omega \text{ cm}^2$) esetében körülbelül egy nagyságrenddel kisebb a Selemion és Fumasep membránoknál (kb. $4 - 5 \Omega \text{ cm}^2$, a nagyfrekvenciás tengelymetszetet félkörillesztés alapján becsülve), és körülbelül fele akkora, mint a Sustainion® membráné ($0,85 \Omega \text{ cm}^2$). A kis ellenállás elérése kulcsfontosságú paraméter, hiszen közvetlenül hatással van a reakció hatékonyságára, a stabilitására, az iontranszportra és nem utolsósorban a skálázhatóságra. A kis ellenállással gyakran együtt jár a jobb hidratáltság is, bár erre nem végeztünk kísérleteket. Amennyiben a membrán ellenállása nagy, akkor az növeli a cellafeszültséget (csökkenti a reakciósebességet). A nagyobb ellenállású membránokkal a doktori munkám során a továbbiakban nem foglalkoztunk.

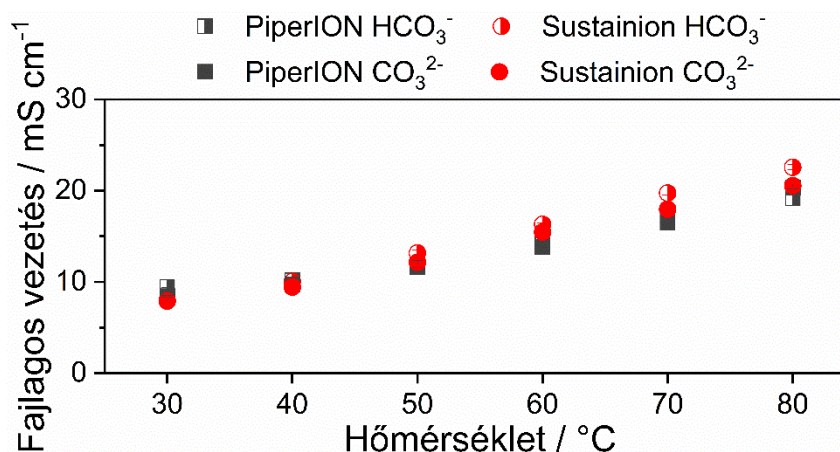
A továbbiakban vizsgáltuk az ioncserélő membrán vastagságának hatását. Ezen méréseink során négy különböző vastagságú, kereskedelmi forgalomban elérhető PiperION AEM-mel összeépített elektrolizáló cella működését hasonlítottuk össze (**35. ábra**). Feszültségfüggő méréseket végeztünk, amely során $2,6 - 3,4 \text{ V}$ feszültségtartományon belül detektáltuk a fejlődő termékeket.



35. ábra Különböző vastagságú PiperION AEM tesztelése során mért parciális CO áramsűrűségek a cellafeszültség függvényében ($\Delta U = 2,6 - 3,4$ V). A kísérletek során a nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, az elektrolizáló cella hőmérséklete 60°C volt, az alkalmazott elektrolitoldat $0,1 \text{ M CsOH}$ volt.

A cellafeszültség emelésével egyre nagyobb mértékben tér el a membránok teljesítménye. Megfigyelhető, hogy a 15 és $32 \mu\text{m}$ vastag membránok, valamint az 50 és $80 \mu\text{m}$ vastag membránok egymással párban hasonló értékeket mutattak. A vékonyabb anioncserélő membránok esetében közel 700 mA cm^{-2} CO parciális áramsűrűség is elérhető volt, míg a vastagabb anioncserélő membránoknál 400 mA cm^{-2} volt a maximális j_{CO} értéke a $3,2 - 3,4$ V feszültségtartományon. A membrán vastagságával együtt lineárisan növekszik az ionvezetés útja, illetve ezzel együtt az ohmikus ellenállása is. Azonban a membrán vastagságának szerepe van a gázok átengedésében is. Ebből következően a reaktáns szén-dioxid gáz könnyedén átjuthat egy vékonyabb membránon az anód oldalra, mint egy vastagabb membránon. A vastagsággal együtt jár a mechanikailag stabilabb szerkezet, a hajlam a hidratáció jobb megőrzésére és a reaktáns/termék jobb szeparálása.

Vizsgáltuk a két legígéretesebb anioncserélő membrán HCO_3^- és CO_3^{2-} vezetését (**36. ábra**), mely során azt találtuk, hogy a PiperION ($32 \mu\text{m}$) és a Sustainion fajlagos ionvezetése ($\sim 50 \mu\text{m}$) közel azonos, csupán a nagyobb hőmérsékletek esetében tartozik nagyobb fajlagos ionvezetés a Sustainion AEM-hez. A hőmérséklet emelésével az ionvezetés nő, amely a megnövekedett ionmobilitással magyarázható.

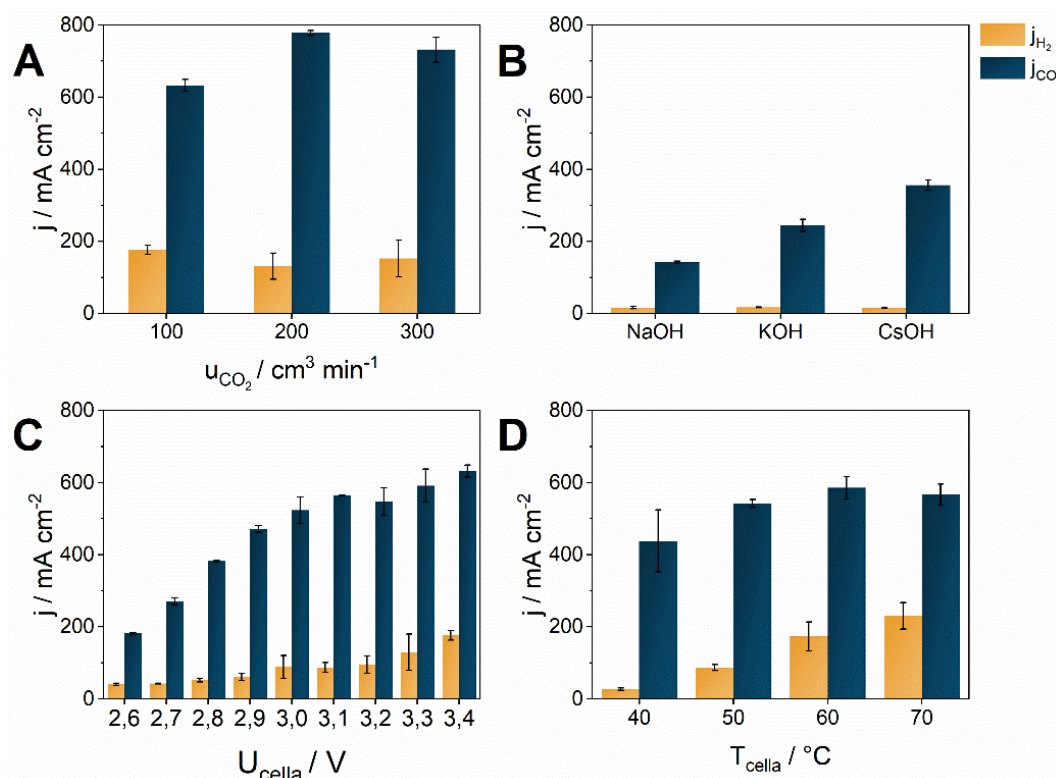


36. ábra HCO₃ és CO₃²⁻ vezetés a hőmérséklet függvényében PiperION és Sustainion anioncserélő membrán esetében.

A vizsgált anionok a fő töltéshordozók a CO₂RR-ban. Ezen ionok vezetése közvetlenül befolyásolja a reakció hatékonyságát, hozzájárul az elektrolizáló cella hosszú távú stabilitásához és elősegíti a megfelelő termékszelektivitást. Hiszen a nem megfelelő ionvezetés esetében nő az elektrolizáló cella belső ellenállása, ami következtében nagy cellafeszültség jöhet létre, ezáltal kedvezővé válhat a H₂ fejlődése, a komponensek degradációja (többek között a megnövekedett lokális hőmérséklet miatt), a kedvezőtlen energiahatékonyság.

4.1.3 Kísérleti körülmények hatásának vizsgálata CO₂RR-ban

Az elektrolizáló cella komponensein kívül kulcsfontosságú az alkalmazott kísérleti paraméterek megválasztása, hiszen ezek döntő befolyással bírnak az elektrolízis sebességére és szelektivitására. A kísérleti paraméterek ismerete és optimalizálása közvetlenül hatással vannak a reakció megbízhatóságára vagy a reprodukálhatóságára. A paraméterek feltérképezése hozzájárul, hogy a jelenségek mögötti mechanizmusokat is értelmezhessek. A kísérleteink során kiválasztottunk négy paramétert (**37. ábra**), melyek értékeit változtattuk adott tartományon belül: az elektrolizáló cellába áramló szén-dioxid gáz áramlási sebességét, az elektrolizáló cella hőmérsékletét, az alkalmazott cellafeszültséget és az elektrolizáló cellában áramoltatott elektrolitoldat összetételét.



37. ábra Négy kiválasztott kísérleti paraméter hatása a CO₂RR szelektivitására: (A) szén-dioxid gáz áramlási sebessége ($\Delta U = 3,4$ V, $T_{\text{cella}} = 60$ °C, 0,1 M CsOH elektrolitoldat), (B) az elektrolitoldat minőségének hatása ($\Delta U = 3,2$ V, $T_{\text{cella}} = 60$ °C, és 100 cm³ min⁻¹, nedvesített szén-dioxid áramlási sebesség mellett, Sustainion AEM alkalmazásával). A (C) cellafeszültség (0,1 M CsOH elektrolitoldat, $T_{\text{cella}} = 60$ °C, 32 μ m PiperION AEM) és (D) a cella hőmérsékletének ($\Delta U = 3,2$ V, 0,1 M KOH elektrolitoldat, nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége 100 cm³ min⁻¹, 32 μ m PiperION AEM) hatása.

A szén-dioxid gáz áramlási sebességét 100, 200 és 300 cm³ min⁻¹ között változtattuk, ezen kívül azonos kísérleti körülményeket megválasztva (0,1 M CsHCO₃ elektrolitoldat, 3,0 V cellafeszültség). Az elektrolizáló cellából távozó gázelegy összetétele (**5. táblázat**) alapján a következő következtetéseket tettük: a megduplázott gázáram növelte j_{CO} értékeit (600 mA cm⁻²-ről közel 800 mA cm⁻²-re), egyúttal csökkentette a j_{H_2} -t, tehát a folyamat CO-ra nézve szelektívebbé vált (**37. ábra A**). Ez feltehetően legalább két hatáshoz rendelhető: egyrészt ahhoz, hogy több szén-dioxid jut a katód oldali katalizátor felületéhez, másrészt pedig a katalizátorrétegben található víz hatékonyabb eltávolításához. A gázáramlási sebesség további növelése azonban már nem változtatott az eredményen. A szén-dioxid konverzió maximuma ezen körülmények alkalmazása mellett és 100 cm³ min⁻¹

áramlási sebesség esetében 30 %, amely a reaktáns áramlási sebességének növelésével csökken (a legnagyobb vizsgált értéken az egyharmadára csökken).

5. táblázat Az elektrolizáló cellából távozó gázelegy összetétele különböző CO₂ gáz áramlási sebesség esetében.

$v / \text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	H ₂ %	CO%	CO ₂ %
100	14	52	34
200	4	28	69
300	3	18	79

A kationhatás jelensége nagy figyelmet vonz a tudományos közösségben, különösen az alkálifémek, mint például a Na⁺, K⁺ és Cs⁺ ionok CO₂RR-ra gyakorolt hatása. Különböző tanulmányok már kimutatták, hogy a nagyobb ionrádiusszal (kisebb hidratburokkal) rendelkező kationok (Cs⁺ és K⁺) jelenléte jelentős mértékben növelik a CO₂RR sebességét.⁸² Ennek nagy áramsűrűsége, rés nélküli elektrolizáló cellában történő vizsgálatára egymást követően 0,1 M koncentrációjú NaOH, KOH és CsOH oldattal üzemeltettük az elektrolizáló cellát állandó cellafeszültségen (**37. ábra B**). A kronoamperometriás mérések során azt tapasztaltuk, hogy a CO képződési sebessége (parciális áramsűrűsége) a NaOH < KOH < CsOH sorrendben nő. Amíg a 0,1 M NaOH-val működtettük az elektrolizáló cellát, addig közel 200 mA cm⁻² j_{CO}-t mértünk, azonban a 0,1 M CsOH esetében ez az érték közel kétszerese. Ezzel a mérésorozattal alátámaszthatjuk, hogy a szén-dioxid redukció hatékonysága növelhető a kationok megválasztásával.

Az elért reakciósebességek mögötti különbség leírásához a kationok méreteiben lévő különbségnek döntő szerepe van. Ugyanis a Cs⁺ kation nagyobb ionrádiusszal rendelkezik, ellenben gyengébben hidratált, összevetve a Na⁺ kationnal. Ezenfelül, a kisebb hidratburokkal rendelkező Cs⁺ kation nagyobb diffúziós együtthatóval rendelkeznek. Ennek köszönhetően jobb ionvezetés (gyorsabb ionmozgékonyosság, kisebb ohmikus ellenállás) érhető el a CsOH elektrolitoldatban, mint NaOH-ban. A méretéből adódóan a katalizátor felületére is könnyebben adszorbeálódik a hidratált Cs⁺ kation, mint a nagyobb hidratburokkal rendelkező Na⁺ kation. A kationok promóter szerepe a Cs⁺ > K⁺ > Na⁺ irányban csökken.

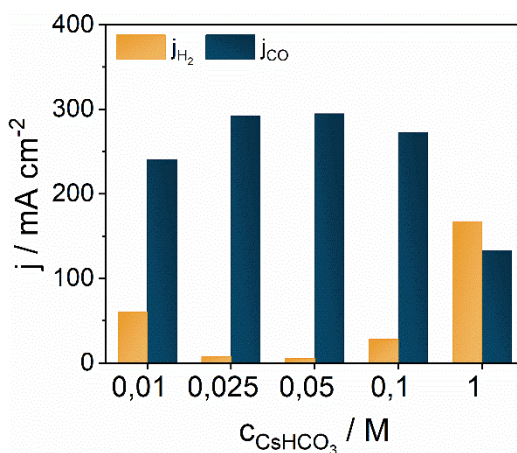
A továbbiakban vizsgáltuk a cellafeszültség reakciósebességre és szelektivitásra gyakorolt hatását (**37. ábra C**), 2,6 – 3,4 V között. Fontos feltérképezni az elektrolizáló cellák működésének megértéséhez és teljesítmény optimalizálásához, hogy milyen reakciósebesség érhető el bizonyos cellafeszültségeken. Látható, hogy a feszültség növelésével az áramértékek (reakciósebesség) is emelkednek. A CO parciális áramsűrűség értéke 3,1 V-ig emelkedik, közel 600 mA cm⁻²-re. Ezt követően nem nő tovább, és innentől inkább a H₂ parciális áramsűrűség értékei növekednek. Ez azt jelzi, hogy a reakció sebességét innentől fogva már nem csak az elektrokémiai töltésslépés sebessége kontrollálja.

A cellafeszültség ismeretében kiszámíthatóvá válik az elektrolizáló cella feszültség-hatékonysága. Ezentúl, a reakciósebességekhez tartozó cellafeszültségek alapos feltérképezése hozzájárul a több elektrokémiai cellából összeszerelt elektrolizálók működésének optimalizálásához is. Az ilyen elektrolizálók esetében az egyedi cellákhoz tartozó feszültség monitorozása elengedhetetlen, hiszen a gyenge teljesítményű cella kizárásával elkerülhető a több cellás elektrolizáló teljes degradációja.

A következőkben vizsgáltuk az elektrolizáló cella hőmérsékletének hatását (**37. ábra D**). Az anód oldalon folyamatosan áramoltatott elektrolitoldat (0,1 M CsOH), illetve a katód oldalon bejuttatott nedvesített gáz hőmérsékletének emelésével növeltük a cella hőmérsékletét. Állandó feszültségen kezdetben 40 °C-on indítottuk el a kronoamperometriás mérést, majd a fejlődő termékek detektálását követően emeltünk 10 °C-onként a cella hőmérsékletén egészen 70 °C-ig. Megfigyelhető, hogy az elektrolizáló cella hőmérsékletének emelése pozitív hatással volt a CO parciális áramsűrűség értékekre. Melegebb elektrolitoldatban az ionok mozgékonyasága is nő, ezáltal az elektrolitoldat vezetése is megnő. A szelektivitás, azaz a CO / H₂ arány azonban csökkent a hőmérséklet növelésével. Ez ahhoz rendelhető, hogy több víz jutott át a membránon, ezáltal a cella katódterébe, ahol így a H₂ fejlődése előtérbe került. Amennyiben az elektrolizáló cella hőmérséklete 60 °C volt, a j_{CO} értéke elérte a 600 mA cm⁻²-t, azonban 70 °C-on már csak a H₂ parciális áramsűrűsége emelkedett.

A CO₂RR során az anioncserélő membrán megfelelő ionvezetése érdekében elméletileg nem lenne szükség lúgos elektrolitoldatot áramoltatására az anód oldalon. Amennyiben az anioncserélő membránok hibátlanul működnek, akkor ionmozgás csupán a katód irányából valósul meg az anód irányába. Ennek értelmében az anód oldalon lévő elektrolitoldat minősége nem befolyásolhatná a szén-dioxid redukciót.¹⁰⁷

Ezzel szemben jelentős hatással bír az elektrolitoldat megválasztása. Az elektrolitoldat minőségének megválasztásán túl az alkalmazott koncentráció (**38. ábra**) is jelentősen befolyásolja a CO_2RR -t. A koncentráció változtatása hatással van a termékszelektivitásra, hiszen a kisebb koncentráció esetén csökken a CO képződés sebessége, míg nagy koncentrációk esetén jelentősen nő a H_2 fejlődés sebessége. Az elektrolitoldat koncentrációjának emelésével növelhető az ionvezetés, aminek köszönhetően csökkenthető a cellafeszültség. Kísérleteink során széles tartományban vizsgáltuk az elektrolitoldat-koncentrációjának a hatását. Megfigyeltünk egy optimális tartományt, ahol az elektrolizáló cella teljesítménye a legnagyobb. Azonban egy bizonyos koncentráción túl a teljesítmény jelentős mértékben leromlott (tapasztalható volt elektrolizáló cellán belüli nyomásemelkedés, a reakciósebesség csökkenése, a termékeloszlás H_2 fejlődésére történő eltolódása).

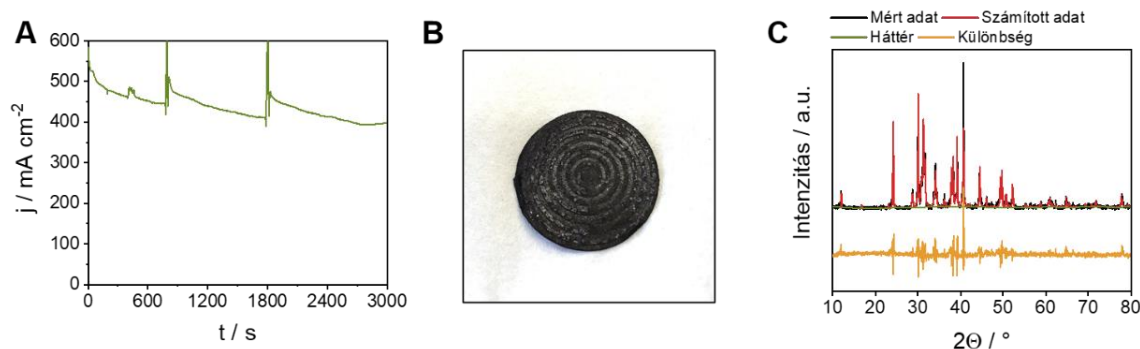


38. ábra Az elektrolizáló cella anód oldalán alkalmazott elektrolitoldat (CsHCO_3) koncentrációjának hatása a szén-dioxid redukciós reakcióra. A kísérletek során a nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, az elektrolizáló cella hőmérséklete 60°C volt, az elektrolizáló cellán átfolyó áramsűrűség 300 mA cm^{-2} .

A membrán tökéletlenségéből adódóan lúgos elektrolitoldat alkalmazása esetén az anód oldalról pozitív töltésű ionok (K^+ , Cs^+) jutnak a katód oldalra kis mennyiségben. Ezek a kationok, amellet, hogy promóterként gyorsítják a CO_2RR -t, reagálhatnak a képződött HCO_3^- vagy CO_3^{2-} ionokkal, ami megfelelő körülmények között csapadékképződéshez vezethet.⁷⁹ Fontos megemlíteni, hogy a képződő vegyületek (alkálifém-karbonátok és hidrogén-karbonátok) klasszikus értelemben véve nem csapadékok, hanem jól oldódó sók. A nagy lokális koncentrációk miatt azonban ezek kiválhatnak az elektrolizáló cellában. Az átjutó kationok mennyisége nő az elektrolitoldat koncentrációjával (illetve a reakciósebességgel). Az elektrolitoldat-

koncentrációtól függő CO₂RR teljesítmény így a következőképpen magyarázható: túl kis elektrolitoldat-koncentráció esetén nem jut elég kation a katódra, míg túl nagy koncentráció esetén csapadék képződik a katódban.

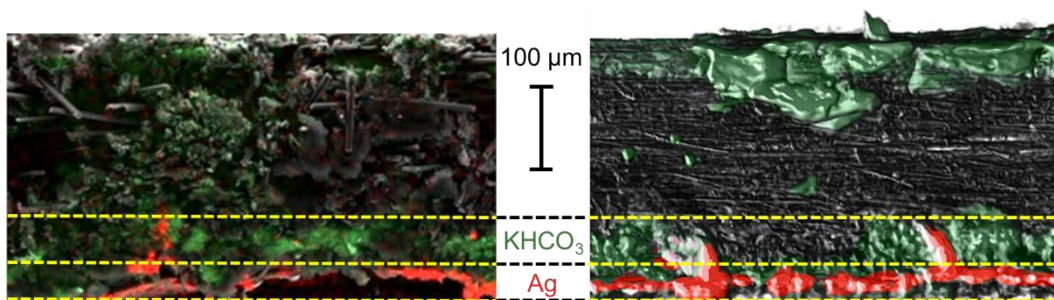
Az elektrolizáló cella katód oldali csapadékképződésének vizsgálata érdekében 1,0 M KOH elektrolitoldat áramoltatása mellett végeztünk kronoamperometriás ($\Delta U = 3,0$ V) kísérletet (**39. ábra A**) közel 1 órán keresztül. Az elektrolizáló cellán átfolyó áram a kísérlet során monoton csökkent. Ezzel egyidőben az elektrolizáló cella előtt nyomásemelkedést figyeltünk meg, ami a gáz útjának eltömődését jelzi (emelkedő gázellenállás). Az elektrolizáló cella szétszerelése után szemmel látható fehér csapadék jelent meg a GDE makropórusos részén (**39. ábra B**), valamint az elektrolizáló cella katódtestén kialakított gázcsatornában. A megjelenő körkörös mintázat a makropórusos szerkezetben a katód oldali gázcsatorna mintázatának negatívja. Az AEM-en átjutó K⁺-ionok feldúsulásával képződő csapadék röntgendiffrakciós vizsgálata során megállapítottuk, hogy az KHCO₃ és K₄H₂(CO₃)₃·1,5 H₂O keveréke, körülbelül 1:3 tömegarányban (**39. ábra C**).



39. ábra (A) Teljes áramsűrűség változása állandó cellafeszültség ($\Delta U = 3,0$ V) alkalmazásakor. A kísérlet során a szén-dioxid áramlási sebessége 100 cm³ min⁻¹, az elektrolizáló cella hőmérséklete 50 °C volt. (B) A kísérlet során a GDE hátoldalán keletkezett csapadékról készült fénykép, valamint (C) a képződött csapadék röntgendiffraktogramja.

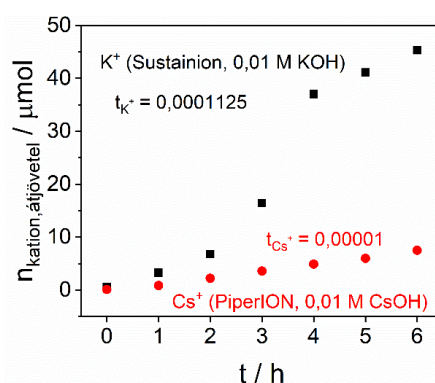
A közel 1 órán át tartó lúgos elektrolitoldattal történő elektrolízist követően vizsgáltuk a GDE keresztmetszeti szerkezetét pásztázó elektronmikroszkópia és ezzel egyidejű EDX-detektorral rögzített elemtérkép analízissel, valamint micro-CT alkalmazásával (**40. ábra**). Megfigyelhetjük, hogy a csapadékot jelző K⁺ az Ag katalizátort körülhatárolva megjelenik a GDE mikropórusos és makropórusos szerkezetében egyaránt. Ebből adódóan teljesen lezárja a szén-dioxid gáz útját a GDE-ben, ami

magyarázza az elektrolizáló cella teljesítményének (és legfőképpen CO szelektivitásának) romlását.



40. ábra A 39. ábrán bemutatott elektrolízist követően a szétszerelt cella GDE-jéről készült keresztmetszeti SEM (balra) és micro-CT (jobbra) felvételei.

A kialakuló csapadék az AEM szerkezetének tökéletlenségéből adódik, ugyanis ideális esetben kationok nem juthatnának át a membránon. Ez azonban kis mértékben megtörténik. Ezen jelenséget ionkromatográfiával számszerűsítettük (**41. ábra**), 6 órás elektrolízis során. A kísérleteinkben 2 különböző AEM-et (PiperION, Sustainion) és két különböző, de megegyező koncentrációjú elektrolitoldatot (CsOH, KOH) hasonlítottunk össze. A számadatok részletes elemzése nélkül elmondható, hogy mind az AEM típusa, mind az elektrolitoldat összetétele befolyásolja a kationok átviteli számát. Ez azonban további kísérleti paraméterektől is függ (pl. hőmérséklet, gáznedvesítés stb.), amit nem vizsgáltunk tovább részletesen.

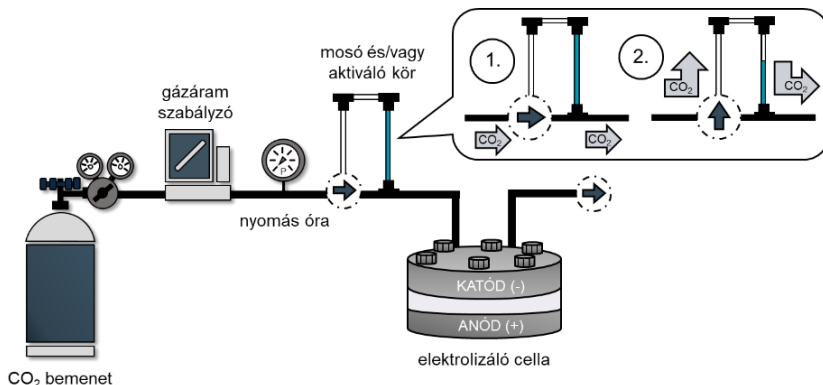


41. ábra Az elektrolizáló cella anód-katód irányába átjutott kationmennyiség számszerűsítése 6 órás elektrolízis alatt. A kísérlet során a szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, az alkalmazott cellafeszültség Sustainion anioncserélő membrán esetében 3,1 V, míg PiperION anioncserélő membrán esetében 3,2 V, az elektrolizáló cella hőmérséklete 60°C volt.

4.1.4 Elektrolizáló cella desztillált vízzel történő üzemeltetése

Az utóbbi évek tudományos eredményei bizonyították, hogy a gazdaságos üzemeltetéshez szükséges áramerősség a jelenleg ismert cellakonstrukciókkal és katalizátorokkal elérhető az egyszerű, egy szénatomos termékek előállítása esetében, laboratóriumi körülmények között és viszonylag rövid távon (néhány száz óra). Azonban az ennél hosszabb távú üzemeltetés továbbra is kihívást jelent. Ennek egyik oka a már korábban bemutatott csapadékképződés a porózus katód oldali gázdifúziós elektródban. Korábbi tapasztalatok alapján a CO_2RR teljesítménye nem közelíti meg a kívánt kulcsparaméterek értékeit abban az esetben, ha az anód oldalon nem elektrolitoldatot, hanem desztillált vizet áramoltatunk. Ennek oka, hogy a kationok jelenléte a katódon (ohmikus hatásuk következtében) szükséges a nagy sebességű CO_2RR -hez. Ennek áthidalására egy olyan működtetést terveztünk és valósítottunk meg, melyben a katód katalizátorra periodikusan juttatunk megfelelő mennyiségben kationokat, anód oldalon tiszta víz „anolit” alkalmazása mellett.

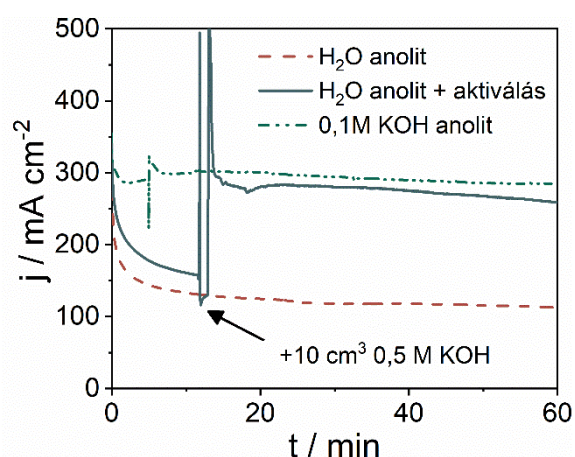
Az elektrolizáló cella katód oldalának átöblítéséhez módosítanunk kellett az általunk használt tesztállomásunkat. Ennek érdekében a szén-dioxid bemeneti ágra beszereltünk egy zárt, térfogatra kalibrált, kétállású folyadéktartó egységet (**42. ábra**). Az 1. számmal jelzett állásban a szén-dioxid gáz akadálytalanul jut be az elektrolizáló cella katód terébe, míg a 2. számmal jelzett állásban az előre ismert térfogattal feltöltött folyadékoszlop előretolásával jut be. Az így felépülő nyomást a nyomásóra kijelzőjén detektáljuk, a bejutó folyadék pedig a termék kivezető oldalon távozik. A kiáramló folyadékot minden esetben egy folyadékcsapdában gyűjtjük. Ennek a fejlesztésnek köszönhetően anélkül tudtunk az elektrolizáló cella katód oldalába folyadékot injektálni, hogy meg kellett volna szakítanunk az elektrolízist.



42. ábra Az általunk fejlesztett kísérleti tesztállomás sematikus ábrája, amely tartalmazza az aktiváló/regeneráló kört is.

Összehasonlítva az ioncserélt vízzel és a 0,1 M KOH anód oldalon áramoltatott elektrolitoldattal történő üzemeltetést (**43. ábra**), láthatjuk, hogy egyazon cellafeszültség esetében több, mint kétszer akkora áramsűrűség érhető el a lúgos üzemeltetés esetében. Mivel az anód oldalon alkalmazott irídium katalizátor semleges közegben is aktív a vízoxidációs folyamatban, így feltételeztük, hogy a lúgos elektrolitoldat szerepe valóban az, hogy abból kationok jussanak el az anód oldalról a katód katalizátor felületére.

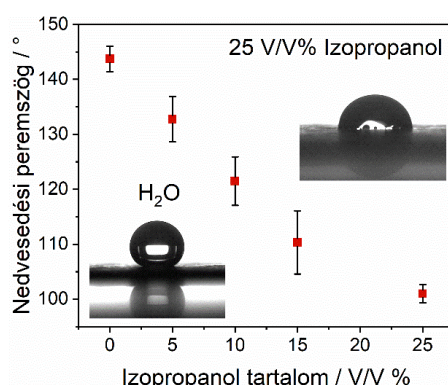
Ezt követően a vizes anolittal folytatott mérést megismételtük úgy, hogy körülbelül 10 percet követően 10 cm³ 0,5 M KOH oldatot injektáltunk a cella katód oldalára. A lúgos eleggyel történő átmosás/aktiválás után az áramsűrűség közel megegyező volt, mint lúgos elektrolitoldat áramoltatása esetében!



43. ábra Az elektrolizáló cella katód oldali aktiválásának bemutatása és összehasonlítása lúgos elektrolitoldattal üzemeltetett cella teljesítményével. A desztillált vízzel üzemeltetett elektrolizáló cella katód oldalát a jelölt időpontban 10 cm³ 0,5 M KOH oldattal „mostam át”, oldószerként 25 V/V % izopropanolt és 75 V/V % H₂O-t tartalmazó elegyet alkalmazva. A kísérlet során a $\Delta U = 3,1$ V, a cella hőmérséklete 60 °C, a szén-dioxid áramlási sebessége 100 cm³ min⁻¹ volt.

Annak érdekében, hogy az átmosásnál használt elektrolitoldat elérjen a katalizátorréteghez, a választott oldószerkelet összetételét a tulajdonságaiból adódóan hidrofób GDE nedvesedési tulajdonságaihoz kellett igazítanunk. Meghatároztuk a GDE esetében mért nedvesedési peremszögek értékeit különböző oldószerkeverék esetében (**44. ábra**). Látható, hogy csupán vízzel történő nedvesítés esetén a peremszög értéke meghaladta a 145°-ot, míg izopropanol hozzáadásával ez jelentősen csökkent.

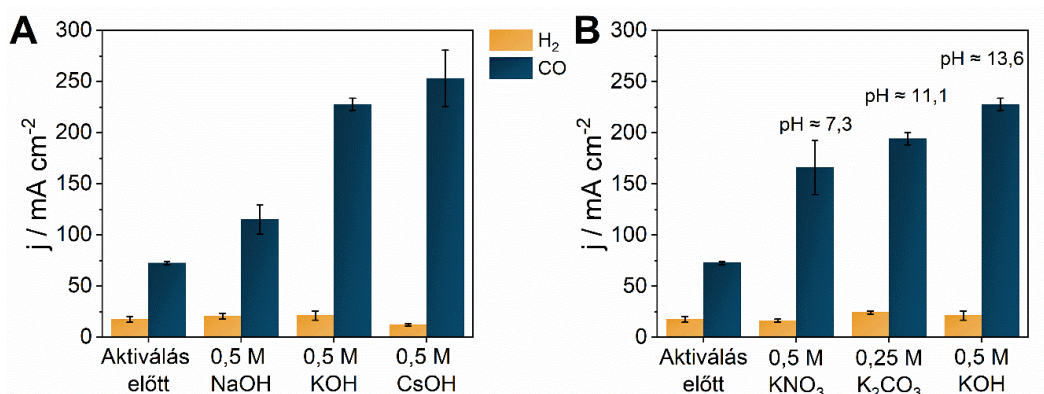
A GDL egy hidrofób szénpapír, ezért a további kísérleteinknél 25 V/V% izopropanol:víz oldószerkeverékét alkalmaztuk. Ez megfelelően nedvesíti a GDE-t anélkül, hogy a politetrafluoretilén (PTFE) tartalmát feloldaná, vagy az AEM-t károsítaná (legalábbis a vizsgált időn belül), így az aktiválás során az oldat valóban eléri a katalizátorréteget. Az ennél nagyobb mennyiségben izopropanolt tartalmazó oldószerkeveréget kerültük, hiszen fennáll annak veszélye, hogy irreverzibilisen károsítja a GDE szerkezetét (például kioldhatja az ionomert a katalizátorrétegből vagy a PTFE-t a GDL szerkezetéből, esetleg elárasztásig csökkentheti a hidrofób jelleget).



44. ábra A kísérleteknél alkalmazott SGC 39BB szénpapír MPL oldalának a nedvesítésének változása különböző összetételű izopropanol-víz oldószeres esetében.

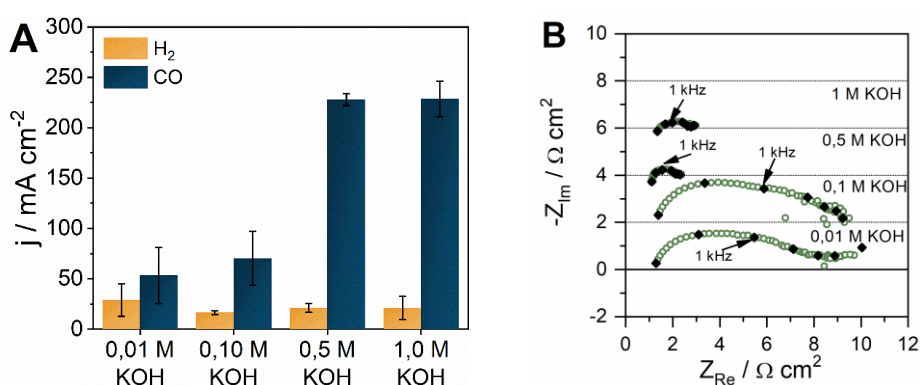
Az aktiválási folyamat átmenetileg befolyásolja a lokális pH-t és az ionerősséget a katód oldalon, ezenfelül a bejuttatott kationok a katalizátor felületén is megkötődhetnek. Ezen paraméterek hatásának elkülönítésére két kísérletsorozatot végeztünk: az egyikben azonos térfogatú és koncentrációjú, de különböző alkálifém-hidroxid oldatokat (ezáltal különböző kationokat), a másikon pedig azonos térfogatú és állandó K^+ koncentrációjú, de eltérő anionokat tartalmazó oldatokat juttattunk a cellába. Látható, hogy a kationok esetében a $Na^+ < K^+ < Cs^+$ irányában növekedett a szén-monoxid parciális áramsűrűsége (**45. ábra A**). A 0,5 M CsOH-dal történő aktiválás esetében a kiindulási $\sim 75 \text{ mA cm}^{-2}$ j_{CO} $\sim 250 \text{ mA cm}^{-2}$ -re emelkedett. Ezenfelül a CO / H_2 arány is a CsOH-dal történő átmosás esetében volt a legnagyobb. Mivel ezen oldatok pH-ja és ionerőssége azonos, ezek a mérések a korábbi elméleti és kísérleti eredményeknek megfelelően közvetlenül igazolják a K^+ és Cs^+ ionok promóter hatását az elektrokémiai CO_2RR -ban. Az anionok esetében a $NO_3^- < CO_3^{2-} < OH^-$ irányában nőtt a reakciósebesség (**45. ábra B**). Ezen eredményekből azt figyelhetjük meg, hogy azonos kation mellett a lokális pH-tól való függés mégsem zárható ki

egyértelműen. Az aktiválás során adszorbeált kationok mennyisége, ezáltal a CO₂RR teljesítményének növelése tehát függ az alkálifém minőségétől és az oldat pH-jától is.



45. ábra Parciális CO (kék) és H₂ (sárga) áramsűrűségek különböző oldatokkal történő aktiválás esetében, desztillált vízzel történő üzemeltetéskor. Az aktiváláshoz különböző alkálifém-hidroxidok 0,5 M-os oldatát (A) és káliumsókkal készített azonos ionerősségű (B) oldatokat alkalmaztunk. A kísérlet során a $\Delta U = 3,1$ V, $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ szén-dioxid áramlási sebesség, 60°C -os cellahőmérséklet.

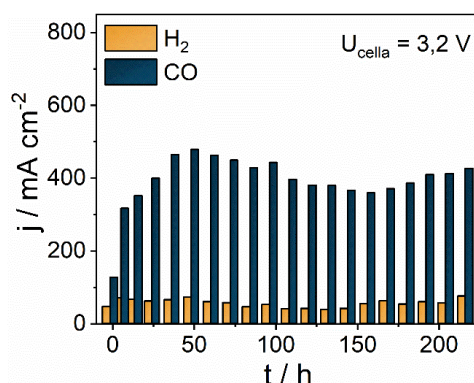
Vizsgáltuk továbbá az aktiváló oldat koncentrációjának hatását (**46. ábra A**). Ennek érdekében 0,01, 0,1, 0,5 és 1,0 M KOH koncentrációjú, azonos térfogatú aktiváló eleggyel mostuk át az elektrolizáló cella katód oldalát. Láthatjuk, hogy a 0,01 – 0,1 M koncentráció nem elegendő a $> 100 \text{ mA cm}^{-2}$ parciális CO áramsűrűség eléréséhez, azonban a 0,5 M koncentrációnál már közel 250 mA cm^{-2} j_{CO} -t mértünk. A koncentráció további növelése már nem járul hozzá a további j_{CO} növekedéshez.



46. ábra (A) Parciális CO (kék) és H₂ (sárga) áramsűrűségek, valamint (B) EIS spektrumok különböző koncentrációjú KOH oldatokkal történő aktiválások esetében, desztillált vízzel történő üzemeltetéskor. Az elektrolízist $3,1$ V cellafeszültségen végeztük, $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ szén-dioxid áramlási sebesség és 60°C -os cellahőmérséklet alkalmazásával.

A különböző koncentrációjú aktiválást követően meghatároztuk a cella ellenállását EIS mérések segítségével (**46. ábra B**). Az aktiváló oldat koncentrációjával csak kis mértékben változott a cella ellenállása, amit az EIS spektrumok nagyfrekvenciás (görbék bal oldala) tengelymetszeteként határoztunk meg. Ezzel szemben az EIS görbék szélessége nagymértékben csökken az aktiváló koncentráció növelésével. Ezt a teljes töltésátviteli ellenállás csökkenéséhez, azaz az elektrolizáló cella aktiválódásához rendeltük. Mivel feltételezhetően a cella anódját nem, vagy csak kis mértékben érinti a katód oldali oldat befecskendezés, így az eredményeink a cella katódjának aktiválódását mutatják.

Annak érdekében, hogy feltérképezzük ezen jelenség hosszútávú működésre való alkalmasságát, állandó cellafeszültséget ($U = 3,2 \text{ V}$) kapcsolva az elektrolizáló cellára, hosszútávú kísérletet indítottunk. A kísérlet első órájában, majd minden 12. órában aktiváltuk az elektrolizáló cella katód oldalán található katalizátort. Az elektrolizáló cellát több, mint 200 órán keresztül üzemeltettük (**47. ábra**). Ez idő alatt a CO / H_2 arány közel állandó volt, és a reakciósebességben sem figyelhető meg egyértelmű trend – a kísérlet során 50-150 óra között folyamatosan csökkent a teljes áramsűrűség, ám ezt követően ismét növekedni kezdett. Az elektrolizáló cella katód terének a megfelelő összetételű elegy periodikus átmosásával kidolgoztunk egy olyan folyamatot, amely lehetővé teszi, hogy az anód oldalon desztillált vizet áramoltatva üzemeltessük az elektrolizáló cellát. Az ilyen körülmények között működtetett elektrolizáló cella teljesítménye összevethető a lúgos elektrolitoldatot használókkal.

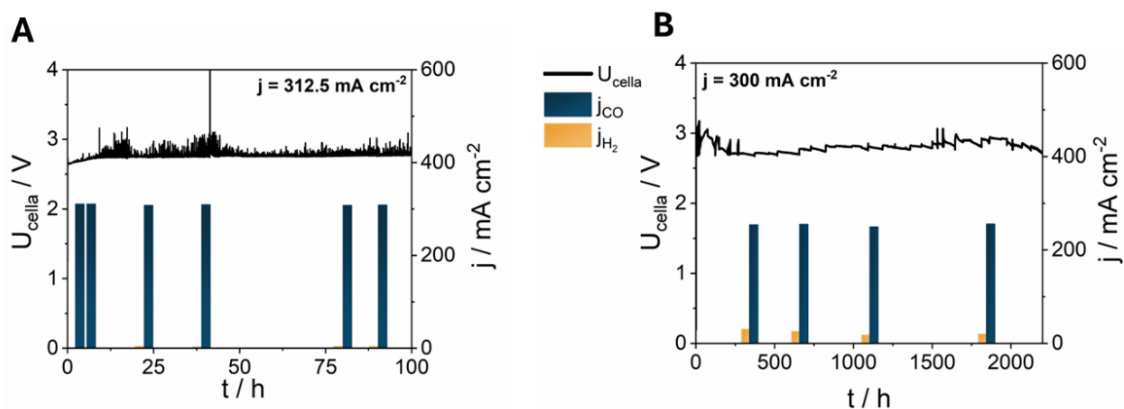


47. ábra Hosszútávú üzemeltetés az anód oldalon desztillált vizet áramoltatva és az elektrolizáló cella katód oldalát a kísérlet minden 12. órájában 5 cm^3 $1,0 \text{ M CsOH}$ -oldattal (1:3 izopropanol/víz elegyben) aktiválva. Az elektrolízist $3,2 \text{ V}$ cellafeszültségen végeztük, $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ szén-dioxid áramlási sebesség és 60°C -os cellahőmérséklet alkalmazásával.

4.1.5 Elektrolizáló cella működtetése dinamikusan változtatott áramsűrűségen

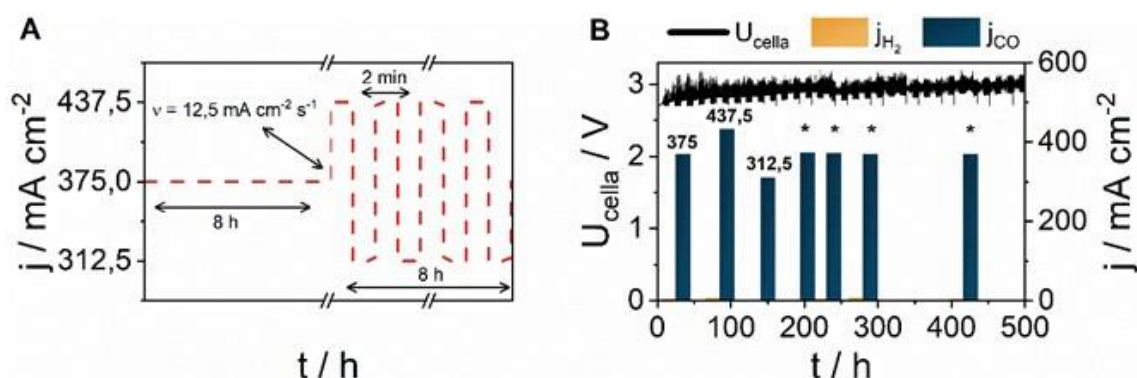
A továbbiakban vizsgáltuk, hogy hogyan változik a szén-dioxid elektrolizáló cellák hosszútávú hatékonysága és stabilitása a statikus kísérleti körülmények és a dinamikusan változó reakciókörülmények alkalmazása mellett. Az ilyen kísérleti eredmények által tapasztalatot szerezhethetünk az időszakosan elérhető megújuló energiaforrások közvetlen szén-dioxid elektrokémiai átalakítására való alkalmazhatóságáról.

A statikus elektrolízis során (állandó kísérleti paramétereket megválasztva) az elektrolizáló cella komponenseinek, a kísérleti körülményeknek és az általunk alkalmazott tesztállomás megfelelő optimalizálását követően először 100, majd több, mint 2000 órás folyamatos elektrolízis kísérletet végeztünk (**48. ábra**). Ez utóbbi egyértelműen egyike a szakirodalomban megtalálható leghosszabb kísérleteknek. Az elektrolízis során (300 mA cm^{-2} áramsűrűségen) a cellafeszültség nem haladta meg a 3,0 V-ot. A kísérlet során a fejlődő termékekből mintát vettünk, és 2000 óra közelében is 90%-os FE_{Co} -t számoltunk. Az elektrolízis kezdeti szakaszában megfigyelhető emelkedő szakaszt elhagyva, a cellafeszültség degradációs sebessége $\sim 50 \text{ } \mu\text{V h}^{-1}$ volt.



48. ábra Állandó, 312,5 (A) és 300 (B) mA cm⁻² áramsűrűségeen történő elektrolízis során mért cellafeszültség és parciális áramsűrűségek (sárga – H₂, kék – CO). A kísérlet során a nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége 100 cm³ min⁻¹, az elektrolizáló cella hőmérséklete 60 °C, az alkalmazott CsHCO₃ elektrolitoldat koncentrációja 0,05 M volt. Az alkalmazott anioncserélő membrán Sustainion (A), illetve PiperION (B) volt.

A dinamikus működtetés az elektrolizáló cellák üzemeltetése szempontjából egyre nagyobb figyelmet kap a kutatók körében, különösen a hosszútávú stabilitás optimalizálásának, katalizátorregenerálás vagy az ipari skálázhatóság szempontjából. Az elektrolizáló cellát ilyen esetben nem állandó feszültséggel vagy áramsűrűséggel működtetik, hanem időben változó (például pulzált, ciklizált vagy lépcsőzetes) módon. A dinamikus működtetés érdekében összeállítottunk olyan mérési profilokat, amelyek esetében különböző időtartamban változtatjuk az elektrolizáló cellára kapcsolt áramot. Kísérleteink során definiáltunk egy olyan mérési áramprofilt (**49. ábra A**), amely során az első 8 órában állandó áramsűrűséget állítottunk (375 mA cm^{-2}), majd ezt követően 8 órán keresztül 2 percenként változtattuk egy ennél nagyobb ($437,5 \text{ mA cm}^{-2}$) és egy kisebb ($312,5 \text{ mA cm}^{-2}$) értéken. Ezeknél a kísérleteknél a kialakuló cellafeszültséget mértük folyamatosan a termékdetektálás mellett. A kísérletünk során ez az összesen 16 órás mérési profil ismétlődött 500 órát meghaladóan (**49. ábra B**).

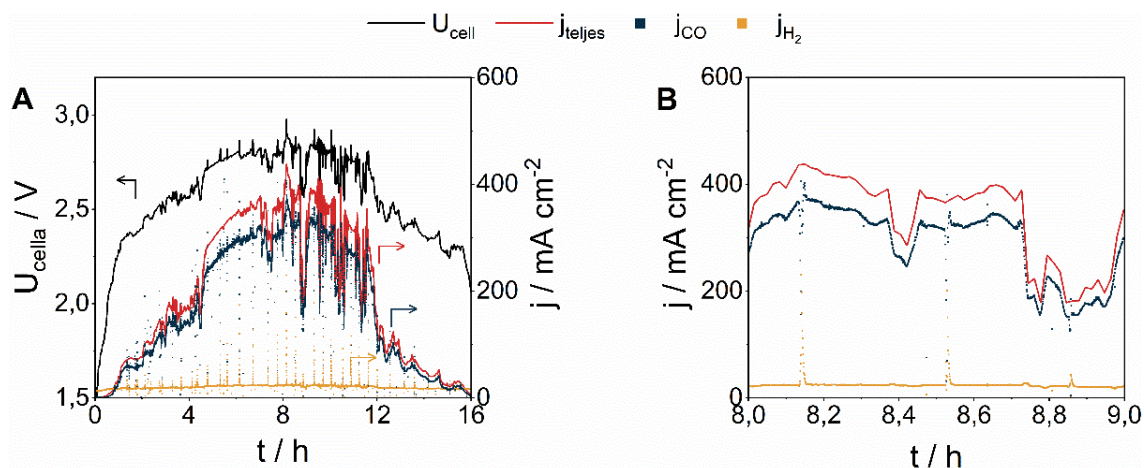


49. ábra (A) Az általunk definiált dinamikusán változó áramprofil és ennek (B) 500 órát meghaladó folyamatos ismétlése során mért cellafeszültség és parciális áramsűrűségek (sárga – H_2 , kék – CO). A termékek parciális áramsűrűségénél az oszlopdiagrammok felett feltüntetett áramsűrűségeken történt az analízis, a *-gal jelölt oszlopok során 375 mA cm^{-2} áramsűrűségen. A kísérlet során a nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, az elektrolizáló cella hőmérséklete 60°C , az alkalmazott CsHCO_3 elektrolitoldat koncentrációja $0,05 \text{ M}$ volt.

Az elektrolízis során a CO Faraday hatásfoka 98 % felett volt, azonban a 8 órás állandó áramsűrűségen mért szakaszokra illesztett egyenes alapján a degradációs sebesség $\sim 400 \mu\text{V h}^{-1}$ -nak számolható. A legkisebb áramsűrűségen ($312,5 \text{ mA cm}^{-2}$) a cellafeszültség $\sim 2,85 \text{ V}$ körüli értékű, a 8 órán át állandó áramsűrűségen (375 mA cm^{-2}) $\sim 2,90 \text{ V}$, míg a legnagyobb áramsűrűségen ($437,5 \text{ mA cm}^{-2}$) a cellafeszültség $\sim 3,05 \text{ V}$ volt a kísérlet utolsó szakaszában átlagértékeket leolvasva.

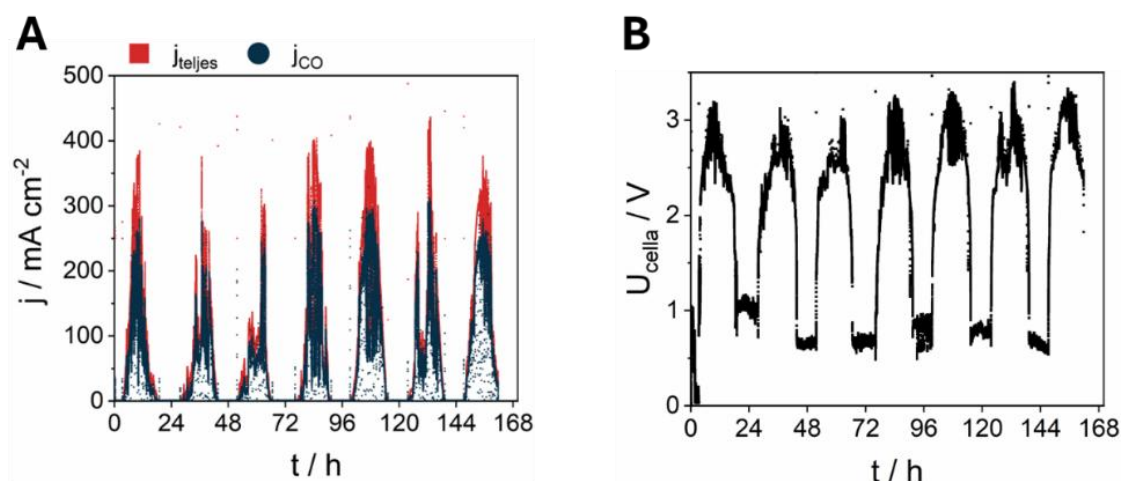
Összehasonlítva az állandó áramsűrűség mellett történő elektrolízissel, megállapítható, hogy a dinamikus működtetés során CO szelektivitás nagyobb volt, de a degradáció valamelyest gyorsult. Ezen eredmények igazolják, hogy az általunk alkalmazott elektrolizáló cella üzemeltethető dinamikusan változó paraméterek mellett.

Szem előtt tartva az elektrolizáló cellák közvetlenül megújuló energiaforrásokból történő üzemeltetését, a világon elsőként vizsgáltuk, hogy az elektrolizáló cella miként képes üzemelni dinamikus körülmények, azaz folyamatosan változtatott elektrolízis sebesség mellett (**50. ábra**). Ennek megvalósítása érdekében egy valós napelem teljesítményprofilját konvertáltuk át általunk alkalmazható áramprofilá, és indítottuk el a kísérleteinket. A mérési profil áramsűrűség-maximum értékét úgy állítottuk be, hogy az előzőekben bemutatott dinamikusan üzemeltetett kísérleti eredményünkkel összevethető legyen (maximális érték $437,5 \text{ mA cm}^{-2}$), a többi értéket pedig lineárisan skáláztuk ezen a tartományon. A felhasznált napelem energiaprofilja egy ingyenesen hozzáférhető adatokat biztosító, Németországban található napelemparkból származik. A napelem energiaprofiljával megegyezően változó áramprofil hatására, azzal párhuzamosan, pillanatszerűen változó feszültségprofilot mértünk. A kísérlet során folyamatosan detektáltuk a keletkező termékeket (**50. ábra A**). A profil árammaximumát a kísérlet 8. óráját követően érte el, ahol a válaszul mért cellafeszültség maximuma is megfigyelhető ($2,98 \text{ V}$). A CO parciális áramsűrűsége az elektrolízis alatt gyakorlatilag követte a teljes áramsűrűséget (**50. ábra B**). Fontos, hogy a mérés időfelbontásával nem tapasztaltunk semmilyen időbeli késlekedést az áram és a feszültség, vagy a termékek képződési sebességének változása között. Ez azt jelzi, hogy a szén-dioxid elektrolizáló cella pillanatszerűen tud reagálni a dinamikusan változó körülményekre. A parciális áramsűrűség görbéken megfigyelhetjük a hasonló trendet a teljes áramsűrűség és a parciális CO áramsűrűséget illetően. A H_2 parciális áramsűrűsége a kísérlet teljes ideje alatt 20 mA cm^{-2} alatt maradt.



50. ábra Valós napelemprofil alapján generált, folyamatosan változó áramsűrűségeen végrehajtott elektrolízis során mért (A) cellafeszültség és parciális áramsűrűségek, valamint (B) ennek a mérésnek egy kinagyított szakasza. A kísérlet során a nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, az elektrolizáló cella hőmérséklete $60 \text{ }^\circ\text{C}$, az alkalmazott CsHCO_3 elektrolitoldat koncentrációja $0,05 \text{ M}$ volt.

Ezt követően egy egész hetet felölelő áramprofilt indítottunk el az elektrolizáló cellán (**51. ábra A**). Ez az áramprofil magában foglalja azokat az éjszakai mérési pontokat is, amikor áram nem folyt az elektrolizáló cellán, például az elektrolízis 24., 48., 72. órájában. Azonban ezekben az időintervallumban a szén-dioxid és az elektrolitoldat áramoltatása (ellentétben az árammal) folyamatos volt. A kísérletek eredményeként elmondható, hogy a szén-dioxid elektrolizáló cella még ilyen körülmények között is stabilan, állandó termékszelektivitással működött. A cellafeszültség (**51. ábra B**) növekedésének pontos számszerűsítése ebben az esetben nehezen megvalósítható a folyamatosan változó körülmények miatt. Az azonban elmondható, hogy ebben az esetben sem látható hirtelen vagy nagymértékű cellafeszültség érték növekedés, ami azt sugallja, hogy lehetséges a CO_2 elektrolizáló cellák közvetlen naperőművekről való üzemeltetése. Az elektrolízis alatt, a CO parciális áramsűrűsége ebben az esetben is követte a teljes áramsűrűség görbáját.



51. ábra Valós napelemprofil (1 hetes időintervallumú), amely általunk alkalmazható áramprofilá (A) lett átkonvertálva és ezen mérés során válaszul kapott cellafeszültség (B). A kísérlet során a nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, az elektrolizáló cella hőmérséklete $60 \text{ }^\circ\text{C}$, az alkalmazott CsHCO_3 elektrolitoldat koncentrációja $0,05 \text{ M}$ volt.

Az ipari technológiai szempontból releváns áramsűrűségen működő direkt szén-dioxid elektrolizáló cellák összekapcsolása megújuló energiaforrásokkal elősegítheti ezen technológia ipari elterjedését, az elektromos konverziós lépésekből eredő veszteségek minimalizálása révén.

5. Összefoglalás

A doktori munkám során vizsgáltuk a szén-dioxid gázfázisú, elektrokémiai átalakításának sebességére, szelektivitására és élettartamára hatással bíró kísérleti paraméterek szerepét rés nélküli elektrolizáló cellák alkalmazásával. Az elektrolizáló cellák szerkezeti elemeinek hatása feltérképezése érdekében vizsgáltuk számos gázdiffúziós réteg és az anioncserélő membrán termékeloszláshoz és reakciósebességhez történő hozzájárulását.

Kísérleteinkkel bizonyítottuk az anioncserélő membránok ionvezetésének fontosságát, illetve megmutattuk a szerkezeti hibahelyekből adódóan az anioncserélő membránon keresztülvándorló kationok hatását. Vizsgáltuk a katód oldalon megjelenő csapadék kialakulásának okát, illetve kidolgoztunk ennek elkerülésére egy megoldást, amely során desztillált vizet keringettünk az elektrolizáló cella anód oldalán, és a szükséges mennyiségű kationt tartalmazó oldatot közvetlenül a cella katód oldalára juttattuk. A komponensek és kísérleti körülmények optimalizálásának köszönhetően a szén-dioxid redukciót több mint 2000 órán keresztül folyamatosan tudtuk végrehajtani stabil cellafeszültség, és állandó termékösszetétel mellett.

Szem előtt tartva az elektrolizáló cellák közvetlenül megújuló energiaforrásokkal összekapcsolt üzemeltetését, a világon elsőként vizsgáltuk, hogy az elektrolizáló cella miként képes üzemelni dinamikus körülmények, azaz folyamatosan változtatott elektrolízis sebesség mellett. Elmondható, hogy a szén-dioxid elektrolizáló cella még ilyen körülmények között is stabilan, állandó termékszelektivitással működik. A cellafeszültség növekedése sem haladta meg jelentősen az állandó áramon végzett mérések során tapasztalt értéket.

Doktori munkám legfontosabb eredményei a következő pontokban foglalhatók össze:

T1 Megmutattuk, hogy a gázdiffúziós réteg összetétele és szerkezete döntő befolyással van a szén-dioxid elektrokémiai redukciójában mért szelektivitásra és reakciósebességre. Összehasonlítottuk 20 különböző, kereskedelmi forgalomban elérhető gázdiffúziós réteg hatását az elektrokémiai szén-dioxid redukciós reakcióban. A kísérleteink során megmutattuk a gázdiffúziós rétegek mikropórusos rétegének, vastagságának, PTFE-tartalmának és szénszálas szerkezetének jelentős befolyásoló hatását a CO képződési sebességére. Öt gázdiffúziós réteg esetében (Sigracet 28BC, Sigracet 39BB, Freudenberg H23C6, Toray H60 MPL és Elat LT 1400 W) a CO parciális áramsűrűsége meghaladta az 500 mA cm^{-2} értéket. Mikropórusos réteg híján minden alkalmazott gázdiffúziós réteg kis szelektivitáshoz vezetett ($\text{CO} / \text{H}_2 \leq 1$), így ezt azonosítottuk a legfontosabb szerkezeti jellemzőként.

T2 Megmutattuk, hogy a szén-dioxid redukcióban nagy reakciósebesség elérése olyan anioncserélő membránok használatával lehetséges, melyek megfelelően nagy $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ vezetéssel bírnak, és melyeken keresztül az anód oldalon alkalmazott elektrolit oldatból kis mennyiségű kation tud a katódra jutni. Az általunk alkalmazott rés nélküli elektrolizáló cellák teljesítményére kedvező hatással bírt a nagy $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ vezetéssel és mechanikai stabilitással, illetve kis ellenállással rendelkező anioncserélő membránok alkalmazása. A membrán vastagodásával arányosan csökken az elérhető maximális reakciósebesség, amit a membrán ellenállásához rendeltünk.

T3 Megmutattuk, hogy megfelelő reakcióparaméter-együttest alkalmazva stabilan működtethetők az elektrolizáló cellák folyamatosan, akár több ezer órán keresztül, nagy szelektivitással. A feltérképezés érdekében vizsgáltuk a kísérleti körülmények rés nélküli szén-dioxid elektrolizáló cellák működésére gyakorolt hatását. Vizsgáltuk a szén-dioxid gáz áramlási sebessége ($200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ CO}_2$ áram esetében közel $800 \text{ mA cm}^{-2} j_{\text{CO}}$ -t értünk el), az anód oldalon áramoltatott elektrolitoldat összetétele (j_{CO} értéke nő a $\text{NaOH} < \text{KOH} < \text{CsOH}$ sorrendben), a cellafeszültség (feszültség növelésével az áramértékek is emelkednek) és a cellahőmérséklet hatását (a CO / H_2 aránya 16-ról 2-re csökkent a hőmérséklet emelésével), és a szisztematikus mérések alapján meghatároztuk az optimális működési tartományt.

T4 Bizonyítottuk, hogy az elektrolitoldat koncentrációjának emelésével csak rövidtávon javítható a rés nélküli szén-dioxid elektrolizáló cellák működése, hosszútávon ez gyors degradációt okoz. Méréseket végeztünk különböző koncentrációjú elektrolitoldatok (0,01, 0,025, 0,05, 0,1, 1,0 M) alkalmazásával. Nagy koncentrációk esetén a redukciós reakció sebessége és szelektivitása a kísérletek rövid, kezdeti szakaszában meghaladta a kisebb koncentrációk esetén mértéket. A hosszútávú elektrolízis kísérletek során a tömény elektrolitoldat (1,0 M) áramoltatása következtében csapadék formájában só kiválását bizonyítottuk az elektrolizáló cella katód oldalán található gázdiffúziós réteg felületén és szerkezetében.

T5 Kidolgoztunk egy olyan üzemeltetési módszert, ami lehetővé teszi rés nélküli szén-dioxid elektrolizáló cellák lúgos oldat helyett desztillált víz anód oldali keringtetésével való üzemeltetését. A katód oldalon történő csapadékkiválás elkerülése érdekében a lúgos elektrolitoldat helyett desztillált vízzel üzemeltettük a CO₂ elektrolizáló cellát. A katód oldali reakció megfelelő sebességéhez szükséges kationok közvetlen katódra juttatása érdekében egy újfajta folyadék injektálási eljárást dolgoztunk ki. Különböző alkálifém-hidroxid oldatok alkalmazásával megmutattuk, hogy a kationok döntő hatással vannak a reakció sebességére és szelektivitására. Ezzel az eljárással az elektrolizáló cellát többszáz órán keresztül stabilan tudtuk üzemeltetni.

T6 Megmutattuk, hogy rés nélküli szén-dioxid elektrolizáló cellák működtethetők dinamikusan változó terheléssel, akár valós napelemprofilt lekövető áram alkalmazásával, és ez a dinamikus működés nem befolyásolja jelentősen az elektrolizáló cellák degradációs sebességét. Vizsgáltuk az elektrolizáló cella hatékonyságát és stabilitását statikus és dinamikusan változó kísérleti körülmények alkalmazása mellett. Egy naperőmű teljesítményprofilját áramprofilá válogatva, majd ezt az elektrolizáló cellára kapcsolva folyamatosan követtük a cellafeszültség és a termékösszetétel változását. Megállapítottuk, hogy mind a termékek képződési sebessége, mind a cellafeszültség szinte pillanatszerűen változik a változó áram hatására. A degradáció sebességét számszerűsítve nem találtunk nagyságrendi különbséget a statikus és dinamikus körülmények között történő teljesítmény romlásban.

6. Summary

During my doctoral research, we investigated the role of various experimental parameters that influence the rate, selectivity and durability of the gas-phase electrochemical conversion of carbon dioxide, using a zero gap electrolyzer cell. To screen the structural parameters of the electrolyzer cell, we compared the performance of 20 commercially available gas diffusion layers and several anion exchange membranes. Our experiments confirmed the importance of anion exchange membrane conductivity, and we also demonstrated the effect of cation migration through the anion exchange membrane. By optimizing the components and experimental conditions, we identified the conditions under which carbon dioxide reduction can be carried out continuously for more than 2000 hours with stable cell voltage and constant product composition.

We showed that the cation transport through the anion exchange membrane can lead to precipitate formation in the gas diffusion layer, which occurs rapidly when using concentrated anolyte solutions (e.g., 1M KOH solution). To avoid this, we designed and implemented a method to operate the electrolyzer cell with pure water anolyte, while an electrolyte solution is periodically injected in the cathode compartment.

Regarding the operation of electrolyzer cells directly connected to renewable energy sources, we were the first in the world to investigate how the electrolysis cell operates under dynamic conditions. We found that our electrolyzer cell operated stably under such conditions, with constant product selectivity. The increase in cell voltage did not significantly exceed the value experienced during measurements performed at constant current. When coupling CO₂ electrolysis directly with solar energy production, the energy demand of the process could be provided directly from renewable energy that is periodically available in excess, thus creating sustainable and environmentally friendly technology.

The most important results of my doctoral research can be summarized in the following points:

T1 The composition and structure of the gas diffusion layer largely influence the selectivity and reaction rate measured in the electrochemical reduction of carbon dioxide. We compared the 20 different commercially available gas diffusion layers in the electrochemical carbon dioxide reduction reaction. We showed a significant effect of the microporous structure, thickness, PTFE content and carbon fiber structure of the gas diffusion layers on the CO formation rate. In the case of five gas diffusion layers (Sigracet 28BC, Sigracet 39BB, Freudenberg H23C6, Toray H60 MPL and Elat LT 1400 W), the partial current density of CO exceeded 500 mA cm^{-2} . In the absence of a microporous layer, all applied gas diffusion layers showed low selectivity ($\text{CO} / \text{H}_2 \leq 1$), thus identifying this as the most important structural feature.

T2 We have shown that high reaction rates in carbon dioxide reduction can be achieved by using anion exchange membranes with sufficiently high $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ conductivity and through which a small amount of cations can pass from the electrolyte solution to the cathode. The performance of the zero gap electrolyzer was higher, when anion exchange membranes with high $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ conductivity and mechanical stability, as well as low resistance were used. The maximum reaction rate achieved decreases proportionally with the increasing thickness of the membrane, which we attribute to the resistance of the membrane.

T3 We have shown that by tuning the reaction parameters, carbon dioxide electrolyzers can be operated continuously, up to several thousand hours, with high selectivity and at a stable cell voltage. We have investigated the effect of the carbon dioxide gas flow rate (nearly $800 \text{ mA cm}^{-2} j_{\text{CO}}$ was achieved for a CO_2 flow of $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), the composition of the electrolyte solution (the j_{CO} value increases in the order $\text{NaOH} < \text{KOH} < \text{CsOH}$), the effect of the cell voltage (the current density increased with cell voltage) and the effect of the cell temperature (the CO / H_2 ratio decreased from 16 to 2 with increasing temperature), and we have determined the optimal operating range based on systematic measurements.

T4 We have proven that increasing the concentration of the electrolyte solution can only improve the operation of the electrolyzers in short term, but in the long term it causes rapid degradation. Measurements were performed using electrolyte solutions of different concentrations (0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 1.0 M). In case of high concentration, the rate and the selectivity of the reduction reaction surpassed all other results in the early stages of the experiments. During the long-term electrolysis experiments, we demonstrated the precipitation of salt in the gas diffusion layer located on the cathode side of the electrolyzer cell.

T5 We have developed an operating method that allows the operation of zero gap carbon dioxide electrolyzer cells with distilled water circulating on the anode side instead of an alkaline solution. To avoid precipitation at the cathode side, we operated the CO₂ electrolyzer cell with distilled water instead of an alkaline electrolyte solution. To deliver the cations required for the appropriate cathodic reaction rate, we developed a novel liquid injection method. By employing various alkali metal hydroxide solutions, we demonstrated the decisive impact of cations on the reaction rate and selectivity. With this method, we were able to operate the electrolyzer cell stably for several hundred hours.

T6 Zero-gap carbon dioxide electrolyzer cells can be operated with dynamically varying loads, including current profiles mimicking real solar cells, without significant impact on their degradation rate. We investigated the efficiency and stability of the electrolyzer cell under static and dynamically varying experimental conditions. By converting the power profile of a solar power plant into a current profile and then connecting this to the electrolyzer cell, we continuously monitored the changes in cell voltage and product composition. We found that both the product formation rate and the cell voltage change almost instantaneously under the influence of the varying current. When quantifying the degradation rate, we found no significant difference in the performance degradation under static and dynamic conditions.

7. Irodalomjegyzék

- (1) Davoodi, S.; Al-Shargabi, M.; Wood, D. A.; Rukavishnikov, V. S.; Minaev, K. M. Review of Technological Progress in Carbon Dioxide Capture, Storage, and Utilization. *Gas Science and Engineering* 2023, 117, 205070.
- (2) Dang, H.; Guan, B.; Chen, J.; Ma, Z.; Chen, Y.; Zhang, J.; Guo, Z.; Chen, L.; Hu, J.; Yi, C.; Yao, S.; Huang, Z. Research on Carbon Dioxide Capture Materials Used for Carbon Dioxide Capture, Utilization, and Storage Technology: A Review. *Environmental Science and Pollution Research* 2024, 31, 33259-33302.
- (3) Yamamoto, M.; Clemens, S. C.; Seki, O.; Tsuchiya, Y.; Huang, Y.; O'ishi, R.; Abe-Ouchi, A. Increased Interglacial Atmospheric CO₂ Levels Followed the Mid-Pleistocene Transition. *Nature Geoscience* 2022, 15 (4), 307–313.
- (4) Valone, T. F. Linear Global Temperature Correlation to Carbon Dioxide Level, Sea Level, and Innovative Solutions to a Projected 6°C Warming by 2100. *Journal of Geoscience and Environment Protection* 2021, 9 (3), 84–135.
- (5) Worrell, E.; Price, L.; Martin, N.; Hendriks, C.; Meida, L. O. Carbon Dioxide Emissions from the Global Cement Industry. *Annual Review of Energy and the Environment* 2001, 26, 303–329.
- (6) Alsarhan, L. M.; Alayyar, A. S.; Alqahtani, N. B.; Khadry, N. H. Circular Carbon Economy (CCE): A Way to Invest CO₂ and Protect the Environment, a Review. *Sustainability* 2021, 13 (21), 11625.
- (7) Rizos, V.; Tuokko, K.; Behrens, A.; Centre for European Policy Studies (Brussels, B. The Circular Economy, a Review of Definitions, Processes and Impacts, *Research Report* 2017.
- (8) Farkas Csamangó, E.; Gyenes, P.; Janáky, C.; Kádár, K.; Kószó, Zs.; Lukovics, M.; Sziebig, O. J.; Görög, M.; Czírók, M.; Dobák, K.; Gyurity, E.; Parragh, V.; Sorossy, S.; Vass, A. Szén-dioxid-tárolási és -hasznosítási (CCS/CCU) lehetőségek Magyarországon: Fehér könyv. SZTE Greenovation Center 2023.
- (9) Allen, R. J.; Gomez, J.; Horowitz, L. W.; Shevliakova, E. Enhanced Future Vegetation Growth with Elevated Carbon Dioxide Concentrations Could Increase Fire Activity. *Communications Earth & Environment* 2024, 5 (1), 54.
- (10) Wigley, T. M. L. The Kyoto Protocol: CO₂, CH₄ and Climate Implications. *Geophysical Research Letters* 1998, 25 (13), 2285–2288.
- (11) Rogelj, J.; Den Elzen, M.; Höhne, N.; Fransen, T.; Fekete, H.; Winkler, H.; Schaeffer, R.; Sha, F.; Riahi, K.; Meinshausen, M. Paris Agreement Climate Proposals Need a Boost to Keep Warming Well below 2 °C. *Nature* 2016, 534 (7609), 631–639.
- (12) Wei, X.; Ban, S.; Shi, X.; Li, P.; Li, Y.; Zhu, S.; Yang, K.; Bai, W.; Yang, C. Carbon and Energy Storage in Salt Caverns under the Background of Carbon Neutralization in China. *Energy* 2023, 272, 127120.
- (13) Aresta, M. Carbon Dioxide Recovery and Utilization. Springer Netherlands 2003.
- (14) Nwaoha, C.; Supap, T.; Idem, R.; Saiwan, C.; Tontiwachwuthikul, P.; AL-Marri, M. J.; Benamor, A. Advancement and New Perspectives of Using Formulated Reactive Amine Blends for Post-Combustion Carbon Dioxide (CO₂) Capture Technologies. *Petroleum* 2017, 3 (1), 10–36.
- (15) Dai, Z.; Noble, R. D.; Gin, D. L.; Zhang, X.; Deng, L. Combination of Ionic Liquids with Membrane Technology: A New Approach for CO₂ Separation. *Journal of Membrane Science* 2016, 497, 1–20.
- (16) Indira, V.; Abhitha, K. A Review on Recent Developments in Zeolite A Synthesis for Improved Carbon Dioxide Capture: Implications for the Water-Energy Nexus. *Energy Nexus* 2022, 7, 100095.
- (17) Valencia, L.; Rosas, W.; Aguilar-Sanchez, A.; Mathew, A. P.; Palmqvist, A. E. C. Bio-Based Micro-/Meso-/Macroporous Hybrid Foams with Ultrahigh Zeolite Loadings for Selective Capture of Carbon Dioxide. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2019, 11 (43), 40424–40431.
- (18) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Quaranta, E. Reaction Mechanisms in Carbon Dioxide Conversion. Springer Berlin, Heidelberg 2016.

- (19) Riegler, P.; Chrusciel, T.; Mayer, A.; Doll, K.; Weuster-Botz, D. Reversible Retrofitting of a Stirred-Tank Bioreactor for Gas-Lift Operation to Perform Synthesis Gas Fermentation Studies. *Biochemical Engineering Journal* 2019, 141, 89–101.
- (20) Stoll, I. K.; Boukis, N.; Sauer, J. Syngas Fermentation to Alcohols: Reactor Technology and Application Perspective. *Chemie-Ingenieur-Technik* 2020, 92, 125–136.
- (21) Chilakamarri, C. R.; Mimi Sakinah, A. M.; Zularisam, A. W.; Sirohi, R.; Khilji, I. A.; Ahmad, N.; Pandey, A. Advances in Solid-State Fermentation for Bioconversion of Agricultural Wastes to Value-Added Products: Opportunities and Challenges. *Bioresource Technology* 2022, 343, 126065.
- (22) Sanna, A.; Hall, M. R.; Maroto-Valer, M. Post-Processing Pathways in Carbon Capture and Storage by Mineral Carbonation (CCSM) towards the Introduction of Carbon Neutral Materials. *Energy and Environmental Science* 2012, 7, 7781–7796.
- (23) Gadikota, G. Carbon Mineralization Pathways for Carbon Capture, Storage and Utilization. *Communications Chemistry* 2021, 4, 23.
- (24) Lee, S. W.; Park, S. Bin; Jeong, S. K.; Lim, K. S.; Lee, S. H.; Trachtenberg, M. C. On Carbon Dioxide Storage Based on Biomineralization Strategies. *Micron* 2010, 41 (4), 273–282.
- (25) Razzak, S. A.; Hossain, M. M.; Lucky, R. A.; Bassi, A. S.; De Lasa, H. Integrated CO₂ Capture, Wastewater Treatment and Biofuel Production by Microalgae Culturing - A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013, 27, 622–653.
- (26) Sayre, R. Microalgae: The Potential for Carbon Capture. *Bioscience* 2010, 60 (9), 722–727.
- (27) Sebestyen, P.; Bhaiji, T.; Salimbeni, A.; Blanken, W.; Bacsa, I.; Tóth, G.; Pomázi, N.; Molnár, D.; Kozák, M.; Kessler, P.; Zhang, Q.; Libor, Z.; Janssen, M. ALGADISK-Novel Algae-Based Solution for CO₂ Capture and Biomass Production. *Phosphorus on Algal* 2014.
- (28) Kumar, B.; Llorente, M.; Froehlich, J.; Dang, T.; Sathrum, A.; Kubiak, C. P. Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO₂. *Annual Review of Physical Chemistry* 2012, 63 (1), 541–569.
- (29) Aresta, M.; Quaranta, E.; Liberio, R.; Dileob, C.; Tommasia, Immacolata. Enzymatic Synthesis of 4-OH-Benzoic Acid from Phenol and CO₂: The First Example of a Biotechnological Application of a Carboxylase Enzyme. *Tetrahedron* 1998, 54 (30), 8841–8846.
- (30) Mondal, B.; Song, J.; Neese, F.; Ye, S. Bio-Inspired Mechanistic Insights into CO₂ Reduction. *Current Opinion in Chemical Biology* 2015, 25, 103–109.
- (31) Adebajo, O., M.; Frost, L., R. Recent Advances in Catalytic/Biocatalytic Conversion of Greenhouse Methane and Carbon Dioxide to Methanol and Other Oxygenates. In *Greenhouse Gases - Capturing, Utilization and Reduction*; InTech, 2012.
- (32) Saravanan, K.; Ham, H.; Tsubaki, N.; Bae, J. W. Recent Progress for Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas on the Heterogeneous Bifunctional Hybrid Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, 271, 494–522.
- (33) Li, Z.; Wang, J.; Qu, Y.; Liu, H.; Tang, C.; Miao, S.; Feng, Z.; An, H.; Li, C. Highly Selective Conversion of Carbon Dioxide to Lower Olefins. *ACS Catalysis* 2017, 7 (12), 8544–8548.
- (34) Wei, J.; Ge, Q.; Yao, R.; Wen, Z.; Fang, C.; Guo, L.; Xu, H.; Sun, J. Directly Converting CO₂ into a Gasoline Fuel. *Nature Communications* 2017, 8, 15174.
- (35) Yang, C.; Mu, R.; Wang, G.; Song, J.; Tian, H.; Zhao, Z. J.; Gong, J. Hydroxyl-Mediated Ethanol Selectivity of CO₂ Hydrogenation. *Chemical Science* 2019, 10 (11), 3161–3167.
- (36) Triviño, M. L. T.; Arriola, N. C.; Kang, Y. S.; Seo, J. G. Transforming CO₂ to Valuable Feedstocks: Emerging Catalytic and Technological Advances for the Reverse Water Gas Shift Reaction. *Chemical Engineering Journal* 2024, 487, 150369.
- (37) Müller, K.; Städter, M.; Rachow, F.; Hoffmannbeck, D.; Schmeißer, D. Sabatier-Based CO₂-Methanation by Catalytic Conversion. *Environmental Earth Sciences* 2013, 70 (8), 3771–3778.
- (38) Götz, M.; Lefebvre, J.; Mörs, F.; McDaniel Koch, A.; Graf, F.; Bajohr, S.; Reimert, R.; Kolb, T. Renewable Power-to-Gas: A Technological and Economic Review. *Renewable Energy* 2016, 85, 1371–1390.
- (39) Giglio, E.; Deorsola, F. A.; Gruber, M.; Harth, S. R.; Morosan, E. A.; Trimis, D.; Bensaid, S.; Pirone, R. Power-to-Gas through High Temperature Electrolysis and Carbon Dioxide

- Methanation: Reactor Design and Process Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2018, 57 (11), 4007–4018.
- (40) Wu, J.; Zhou, X. D. Catalytic Conversion of CO₂ to Value Added Fuels: Current Status, Challenges, and Future Directions. *Chinese Journal of Catalysis* 2016, 37 (7), 999–1015.
 - (41) Günther, V.; Richter, J.; Mauss, F. Steam Reforming of Methane over a Nickel-Based Catalyst. *Scandinavian Simulation Society* 2022.
 - (42) Gadalla, A. M.; Sommer, M. E. Carbon Dioxide Reforming of Methane on Nickel Catalysts. *Chemical Engineering Science* 1989, 44 (12), 2825–2829.
 - (43) Kibria, M. G.; Edwards, J. P.; Gabardo, C. M.; Dinh, C. T.; Seifitokaldani, A.; Sinton, D.; Sargent, E. H. Electrochemical CO₂ Reduction into Chemical Feedstocks: From Mechanistic Electrocatalysis Models to System Design. *Advanced Materials* 2019, 31 (31), 1807166.
 - (44) Qiao, J.; Liu, Y.; Hong, F.; Zhang, J. A Review of Catalysts for the Electroreduction of Carbon Dioxide to Produce Low-Carbon Fuels. *Chemical Society Reviews. Royal Society of Chemistry* 2014, 43 (2), 631–675.
 - (45) DuanMu, J. W.; Yang, X. P.; Gao, F. Y.; Atapour, M.; Gao, M. R. Progress of Mechanistic Pathways Involved in Electrochemical CO₂ Reduction. *Journal of Energy Chemistry* 2025, 102, 745–767.
 - (46) Hernández, S.; Farkhondehfar, M. A.; Sastre, F.; Makkee, M.; Saracco, G.; Russo, N. Syngas Production from Electrochemical Reduction of CO₂: Current Status and Prospective Implementation. *Green Chemistry* 2017, 19 (10), 2326–2346.
 - (47) Jin, S.; Hao, Z.; Zhang, K.; Yan, Z.; Chen, J. Advances and Challenges for the Electrochemical Reduction of CO₂ to CO: From Fundamentals to Industrialization. *Angewandte Chemie - International Edition* 2021, 60 (38), 20627–20648.
 - (48) Wu, J.; Huang, Y.; Ye, W.; Li, Y. CO₂ Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach. *Advanced Science* 2017, 4 (11), 1700194.
 - (49) Vass, Á.; Endrődi, B.; Janáky, C. Coupling Electrochemical Carbon Dioxide Conversion with Value-Added Anode Processes: An Emerging Paradigm. *Current Opinion in Electrochemistry* 2021, 25, 100621.
 - (50) Guo, J. H.; Sun, W. Y. Integrating Nickel-Nitrogen Doped Carbon Catalyzed CO₂ Electroreduction with Chlor-Alkali Process for CO, Cl₂ and KHCO₃ Production with Enhanced Techno-Economics. *Applied Catalysis B: Environment and Energy* 2020, 275, 119154.
 - (51) Lister, T. E.; Dufek, E. J. Chlor-Syngas: Coupling of Electrochemical Technologies for Production of Commodity Chemicals. *Energy and Fuels* 2013, 27, 4244–4249.
 - (52) Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Continuous Carbon Dioxide Electroreduction to Formate Coupled with the Single-Pass Glycerol Oxidation to High Value-Added Products. *Journal of CO₂ Utilization* 2023, 70, 102431.
 - (53) Verma, S.; Lu, S.; Kenis, P. J. A. Co-Electrolysis of CO₂ and Glycerol as a Pathway to Carbon Chemicals with Improved Technoeconomics Due to Low Electricity Consumption. *Nature Energy* 2019, 4 (6), 466–474.
 - (54) Pei, Y.; Pi, Z.; Zhong, H.; Cheng, J.; Jin, F. Glycerol Oxidation-Assisted Electrochemical CO₂ Reduction for the Dual Production of Formate. *Journal of Materials Chemistry A* 2022, 10 (3), 1309–1319.
 - (55) Kormányos, A.; Szirmai, A.; Endrődi, B.; Janáky, C. Stable Operation of Paired CO₂ Reduction/Glycerol Oxidation at High Current Density. *ACS Catalysis* 2024, 14, 6503–6511.
 - (56) Nguyen, T. N.; Dinh, C. T. Gas Diffusion Electrode Design for Electrochemical Carbon Dioxide Reduction. *Chemical Society Reviews* 2020, 49 (21), 7488–7504.
 - (57) Lai, W.; Qiao, Y.; Zhang, J.; Lin, Z.; Huang, H. Design Strategies for Markedly Enhancing Energy Efficiency in the Electrocatalytic CO₂ Reduction Reaction. *Energy & Environmental Science* 2022, 15 (9), 3603–3629.
 - (58) Medford, A. J.; Vojvodic, A.; Hummelshøj, J. S.; Voss, J.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Bligaard, T.; Nilsson, A.; Nørskov, J. K. From the Sabatier Principle to a Predictive Theory of Transition-Metal Heterogeneous Catalysis. *Journal of Catalysis* 2015, 328, 36–42.

- (59) Hori, Y.; Wakebe, H.; Tsukamoto, T.; Koga, O. Electrocatalytic Process of CO Selectivity in Electrochemical Reduction of CO₂ at Metal Electrodes in Aqueous Media. *Electrochimica Acta* 1994, 39, 1833–1839.
- (60) Trindell, J. A.; Clausmeyer, J.; Crooks, R. M. Size Stability and H₂/CO Selectivity for Au Nanoparticles during Electrocatalytic CO₂ Reduction. *Journal of the American Chemical Society* 2017, 139 (45), 16161–16167.
- (61) Valenti, M.; Prasad, N. P.; Kas, R.; Bohra, D.; Ma, M.; Balasubramanian, V.; Chu, L.; Gimenez, S.; Bisquert, J.; Dam, B.; Smith, W. A. Suppressing H₂ Evolution and Promoting Selective CO₂ Electroreduction to CO at Low Overpotentials by Alloying Au with Pd. *ACS Catalysis* 2019, 9 (4), 3527–3536.
- (62) Chen, Q.; Tsiakaras, P.; Shen, P. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: Recent Advances on Au-Based Nanocatalysts. *Catalysts* 2022, 12 (11), 1348.
- (63) Lu, Q.; Jiao, F. Electrochemical CO₂ Reduction: Electrocatalyst, Reaction Mechanism, and Process Engineering. *Nano Energy* 2016, 29, 439–456.
- (64) Xie, H.; Wang, T.; Liang, J.; Li, Q.; Sun, S. Cu-Based Nanocatalysts for Electrochemical Reduction of CO₂. *Nano Today* 2018, 21, 41–54.
- (65) Verdaguer-Casadevall, A.; Li, C. W.; Johansson, T. P.; Scott, S. B.; McKeown, J. T.; Kumar, M.; Stephens, I. E. L.; Kanan, M. W.; Chorkendorff, I. Probing the Active Surface Sites for CO Reduction on Oxide-Derived Copper Electrocatalysts. *Journal of the American Chemical Society* 2015, 137 (31), 9808–9811.
- (66) Zhu, D. D.; Liu, J. L.; Qiao, S. Z. Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide. *Advanced Materials* 2016, 28 (18), 3423–3452.
- (67) Endrődi, B.; Bencsik, G.; Darvas, F.; Jones, R.; Rajeshwar, K.; Janáky, C. Continuous-Flow Electroreduction of Carbon Dioxide. *Progress in Energy and Combustion Science* 2017, 62, 133–154.
- (68) Du, S.; Yang, P.; Li, M.-Y.; Li, T.; Wang, S.; Liu, Z.-Q. Catalysts and Electrolyzers for Electrochemical CO₂ Reduction Reaction: From Laboratory to Industrial Application. *Chemical Communications* 2024, 60 (10), 1207–1221.
- (69) Vennekoetter, J. B.; Sengpiel, R.; Wessling, M. Beyond the Catalyst: How Electrode and Reactor Design Determine the Product Spectrum during Electrochemical CO₂ Reduction. *Chemical Engineering Journal* 2019, 364, 89–101.
- (70) Fan, L.; Xia, C.; Yang, F.; Wang, J.; Wang, H.; Lu, Y. Strategies in Catalysts and Electrolyzer Design for Electrochemical CO₂ Reduction toward C₂₊ Products. *Science Advances* 2020, 6 (8), eaay3111.
- (71) Monteiro, M. C. O.; Philips, M. F.; Schouten, K. J. P.; Koper, M. T. M. Efficiency and Selectivity of CO₂ Reduction to CO on Gold Gas Diffusion Electrodes in Acidic Media. *Nature Communications* 2021, 12 (1), 4943.
- (72) Endrődi, B.; Kecszenovity, 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 Letters* 2019, 4 (7), 1770–1777.
- (73) Zuo, P.; Xu, Z.; Zhu, Q.; Ran, J.; Ge, L.; Ge, X.; Wu, L.; Yang, Z.; Xu, T. Ion Exchange Membranes: Constructing and Tuning Ion Transport Channels. *Advanced Functional Materials* 2022, 32 (52), 2207366.
- (74) Sassenburg, M.; Kelly, M.; Subramanian, S.; Smith, W. A.; Burdyny, T. Zero-Gap Electrochemical CO₂ Reduction Cells: Challenges and Operational Strategies for Prevention of Salt Precipitation. *ACS Energy Letters* 2023, 8 (1), 321–331.
- (75) Habibzadeh, F.; Mardle, P.; Zhao, N.; Riley, H. D.; Salvatore, D. A.; Berlinguette, C. P.; Holdcroft, S.; Shi, Z. Ion Exchange Membranes in Electrochemical CO₂ Reduction Processes. *Electrochemical Energy Reviews* 2023, 6 (1), 26.
- (76) Aeshala, L. M.; Rahman, S. U.; Verma, A. Effect of Solid Polymer Electrolyte on Electrochemical Reduction of CO₂. *Sep Purif Technol* 2012, 94, 131–137.
- (77) Cooper, K. R. Characterizing Through-Plane and In-Plane Ionic Conductivity of Polymer Electrolyte Membranes. *ECS Transactions* 2011, 41 (1), 1371.

- (78) Endrődi, B.; Kecsenovity, E.; Samu, A.; Halmágyi, T.; Rojas-Carbonell, S.; Wang, L.; Yan, Y.; Janáky, C. High Carbonate Ion Conductance of a Robust PiperION Membrane Allows Industrial Current Density and Conversion in a Zero-Gap Carbon Dioxide Electrolyzer Cell. *Energy & Environmental Science* 2020, 13 (11), 4098–4105.
- (79) Endrődi, B.; Samu, A.; Kecsenovity, E.; Halmágyi, T.; Sebők, D.; Janáky, C. Operando Cathode Activation with Alkali Metal Cations for High Current Density Operation of Water-Fed Zero-Gap Carbon Dioxide Electrolysers. *Nature Energy* 2021, 6 (4), 439–448.
- (80) Vass, Á.; Endrődi, B.; Samu, G. F.; Balog, Á.; Kormányos, A.; Cherevko, S.; Janáky, C. Local Chemical Environment Governs Anode Processes in CO₂ Electrolyzers. *ACS Energy Letters* 2021, 6 (11), 3801–3808.
- (81) Waagele, M. M.; Gunathunge, C. M.; Li, J.; Li, X. How Cations Affect the Electric Double Layer and the Rates and Selectivity of Electrocatalytic Processes. *Journal of Chemical Physics* 2019, 151 (16), 160902.
- (82) Ringe, S.; Clark, E. L.; Resasco, J.; Walton, A.; Seger, B.; Bell, A. T.; Chan, K. Understanding Cation Effects in Electrochemical CO₂ Reduction. *Energy Environmental Science* 2019, 12 (10), 3001–3014.
- (83) Ye, Q.; Zhao, X.; Jin, R.; Dong, F.; Xie, H.; Deng, B. Advances and Challenges in Membrane Electrode Assembly Electrolyzers for CO₂ Reduction. *Journal of Materials Chemistry A* 2023, 11 (40), 21498–21515.
- (84) Samu, A. A.; Szenti, I.; Kukovecz, Á.; Endrődi, B.; Janáky, C. Systematic Screening of Gas Diffusion Layers for High Performance CO₂ Electrolysis. *Communications Chemistry* 2023, 6 (1).
- (85) Nguyen, T. N.; Dinh, C. T. Gas Diffusion Electrode Design for Electrochemical Carbon Dioxide Reduction. *Chemical Society Reviews* 2020, 49, 7488–7504.
- (86) Lees, E. W.; Mowbray, B. A. W.; Parlane, F. G. L.; Berlinguette, C. P. Gas Diffusion Electrodes and Membranes for CO₂ Reduction Electrolysers. *Nature Reviews Materials* 2022, 7, 55–64.
- (87) Hoof, L.; Thissen, N.; Pellumbi, K.; Junge Puring, K.; Siegmund, D.; Mechler, A. K.; Apfel, U. P. Hidden Parameters for Electrochemical Carbon Dioxide Reduction in Zero-Gap Electrolyzers. *Cell Reports Physical Science* 2022, 3 (4), 100825.
- (88) Lee, J. K.; Lau, G. Y.; Sabharwal, M.; Weber, A. Z.; Peng, X.; Tucker, M. C. Titanium Porous-Transport Layers for PEM Water Electrolysis Prepared by Tape Casting. *Journal of Power Sources* 2023, 559, 232606.
- (89) Vos, R. E.; Kolmeijer, K. E.; Jacobs, T. S.; Van Der Stam, W.; Weckhuysen, B. M.; Koper, M. T. M. How Temperature Affects the Selectivity of the Electrochemical CO₂ Reduction on Copper. *ACS Catalysis* 2023, 13 (12), 8080–8091.
- (90) Küngas, R. Review-Electrochemical CO₂ Reduction for CO Production: Comparison of Low- and High-Temperature Electrolysis Technologies. *Journal of the Electrochemical Society* 2020, 167 (4), 044508.
- (91) Ebbesen, S. D.; Jensen, S. H.; Hauch, A.; Mogensen, M. B. High Temperature Electrolysis in Alkaline Cells, Solid Proton Conducting Cells, and Solid Oxide Cells. *Chemical Reviews* 2014, 114 (21), 10697–10734.
- (92) Iglesias Van Montfort, H. P.; Burdyny, T. Mapping Spatial and Temporal Electrochemical Activity of Water and CO₂ Electrolysis on Gas-Diffusion Electrodes Using Infrared Thermography. *ACS Energy Letters* 2022, 7 (8), 2410–2419.
- (93) Dufek, E. J.; Lister, T. E.; McIlwain, M. E. Bench-Scale Electrochemical System for Generation of CO and Syn-Gas. *Journal of Applied Electrochemistry* 2011, 41 (6), 623–631.
- (94) Chen, B.; Feng, M.; Chen, Y.; Yang, J.; Liu, Y. Performing Electrocatalytic CO₂ Reduction Reactions at a High Pressure. *Carbon Neutrality* 2024, 3 (1).
- (95) Zong, S.; Chen, A.; Wiśniewski, M.; Macheli, L.; Jewell, L. L.; Hildebrandt, D.; Liu, X. Effect of Temperature and Pressure on Electrochemical CO₂ Reduction: A Mini Review. *Carbon Capture Science and Technology* 2023, 8, 100133.
- (96) Gabardo, C. M.; Seifitokaldani, A.; Edwards, J. P.; Dinh, C. T.; Burdyny, T.; Kibria, M. G.; O'Brien, C. P.; Sargent, E. H.; Sinton, D. Combined High Alkalinity and Pressurization Enable Efficient CO₂ Electroreduction to CO. *Energy & Environmental Science* 2018, 11 (9), 2531–2539.

- (97) Dufek, E. J.; Lister, T. E.; Stone, S. G.; McIlwain, M. E. Operation of a Pressurized System for Continuous Reduction of CO₂. *Journal of the Electrochemical Society* 2012, 159 (9), F514–F517.
- (98) Navaee, A.; Salimi, A. Review on CO₂ Management: From CO₂ Sources, Capture, and Conversion to Future Perspectives of Gas-Phase Electrochemical Conversion and Utilization. *Energy and Fuels* 2024, 38 (4), 2708–2742.
- (99) Marcandalli, G.; Monteiro, M. C. O.; Goyal, A.; Koper, M. T. M. Electrolyte Effects on CO₂ Electrochemical Reduction to CO. *Accounts of Chemical Research* 2022, 55 (14), 1900–1911.
- (100) Verma, S.; Lu, X.; Ma, S.; Masel, R. I.; Kenis, P. J. A. The Effect of Electrolyte Composition on the Electroreduction of CO₂ to CO on Ag Based Gas Diffusion Electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2016, 18 (10), 7075–7084.
- (101) Murata, A.; Hori, Y. Product Selectivity Affected by Cationic Species in Electrochemical Reduction of CO₂ and CO at a Cu Electrode. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1991, 64 (1), 123–127.
- (102) Ringe, S.; Clark, E. L.; Resasco, J.; Walton, A.; Seger, B.; Bell, A. T.; Chan, K. Understanding Cation Effects in Electrochemical CO₂ Reduction. *Energy & Environmental Science* 2019, 12 (10), 3001–3014.
- (103) Pan, B.; Wang, Y.; Li, Y. Understanding and Leveraging the Effect of Cations in the Electrical Double Layer for Electrochemical CO₂ Reduction. *Chem Catalysis* 2022, 1267–1276.
- (104) Fenwick, A. Q.; Welch, A. J.; Li, X.; Sullivan, I.; DuChene, J. S.; Xiang, C.; Atwater, H. A. Probing the Catalytically Active Region in a Nanoporous Gold Gas Diffusion Electrode for Highly Selective Carbon Dioxide Reduction. *ACS Energy Letters* 2022, 7 (2), 871–879.
- (105) Disch, J.; Bohn, L.; Metzler, L.; Vierrath, S. Strategies for the Mitigation of Salt Precipitation in Zero-Gap CO₂ Electrolyzers Producing CO. *Journal of Materials Chemistry A* 2023, 11 (14), 7344–7357.
- (106) Subramanian, S.; Yang, K.; Li, M.; Sassenburg, M.; Abdinejad, M.; Irtem, E.; Middelkoop, J.; Burdyny, T. Geometric Catalyst Utilization in Zero-Gap CO₂ Electrolyzers. *ACS Energy Letters* 2023, 8 (1), 222–229.
- (107) Wu, J.; Li, W.; Liu, K.; Kucernak, A.; Liu, H.; Chai, L.; Liu, M. Cation Effects on Electrochemical CO₂ Reduction Reaction. *Next Energy* 2023, 1 (3), 100032.
- (108) Márquez, R. A.; Kawashima, K.; Son, Y. J.; Castelino, G.; Miller, N.; Smith, L. A.; Chukwuneke, C. E.; Mullins, C. B. Getting the Basics Right: Preparing Alkaline Electrolytes for Electrochemical Applications. *ACS Energy Letters* 2023, 8 (2), 1141–1146.
- (109) Álvarez-Gómez, J. M.; Varela, A. S. Review on Long-Term Stability of Electrochemical CO₂ Reduction. *Energy and Fuels* 2023, 37 (20), 15283–15308.
- (110) Min, X.; Kanan, M. W. Pd-Catalyzed Electrohydrogenation of Carbon Dioxide to Formate: High Mass Activity at Low Overpotential and Identification of the Deactivation Pathway. *Journal of the American Chemical Society* 2015, 137 (14), 4701–4708.
- (111) Overa, S.; Ko, B. H.; Zhao, Y.; Jiao, F. Electrochemical Approaches for CO₂ Conversion to Chemicals: A Journey toward Practical Applications. *Accounts of Chemical Research* 2022, 55 (5), 638–648.
- (112) Lazanas, A. C.; Prodromidis, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. *ACS Measurement Science Au* 2023, 3 (3), 162–193.
- (113) Chen, Y. C.; Karageorgiou, C.; Eller, J.; Schmidt, T. J.; Büchi, F. N. Determination of the Porosity and Its Heterogeneity of Fuel Cell Microporous Layers by X-Ray Tomographic Microscopy. *Journal of Power Sources* 2022, 539.
- (114) Nagy, K. A.; Tóth, I. Y.; Ballai, G.; Varga, Á. T.; Szent, I.; Sebök, D.; Kopniczky, J.; Hopp, B.; Kukovecz, Á. Wetting and Evaporation on a Carbon Cloth Type Gas Diffusion Layer for Passive Direct Alcohol Fuel Cells. *Journal of Molecular Liquids* 2020, 304.
- (115) Mortazavi, M.; Tajiri, K. Effect of the PTFE Content in the Gas Diffusion Layer on Water Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFCs). *Journal of Power Sources* 2014, 245, 236–244.
- (116) Kim, B.; Hillman, F.; Ariyoshi, M.; Fujikawa, S.; Kenis, P. J. A. Effects of Composition of the Micro Porous Layer and the Substrate on Performance in the Electrochemical Reduction of CO₂ to CO. *Journal of Power Sources* 2016, 312, 192–198.

- (117) Xing, Z.; Hu, L.; Ripatti, D. S.; Hu, X.; Feng, X. Enhancing Carbon Dioxide Gas-Diffusion Electrolysis by Creating a Hydrophobic Catalyst Microenvironment. *Nature Communications* 2021, 12 (1), 136.
- (118) Wijaya, G. H. A.; Im, K. S.; Nam, S. Y. Advancements in Commercial Anion Exchange Membranes: A Review of Membrane Properties in Water Electrolysis Applications. *Desalination and Water Treatment* 2024, 320, 100605.
- (119) Ng, W. K.; Wong, W. Y.; Rosli, N. A. H.; Loh, K. S. Commercial Anion Exchange Membranes (AEMs) for Fuel Cell and Water Electrolyzer Applications: Performance, Durability, and Materials Advancement. *Separations* 2023, 10 (8), 424.
- (120) Shi, L.; Rossi, R.; Son, M.; Hall, D. M.; Hickner, M. A.; Gorski, C. A.; Logan, B. E. Using Reverse Osmosis Membranes to Control Ion Transport during Water Electrolysis. *Energy & Environmental Science* 2020, 13 (9), 3138–3148.

8. Ábrajegyzék

1. ábra A szén-dioxid légköri koncentrációjának változásának sematikus ábrázolása az elmúlt 300 000 évben. (Saját szerkesztésű ábra, ^{3,4} alapján.)	5
2. ábra A szén-dioxid körforgásos gazdasági modellt felépítő egységek (csökkentés, eltávolítás, újbóli felhasználás és újrahasznosítás) ábrázolása. (Saját szerkesztésű ábra, ⁸ alapján.)	7
3. ábra Az elmúlt 15 év publikációi a szén-dioxid elektrokémiai redukciójának témakörében. (forrás: Web of Science, 2025. január, kulcspárok: „carbon dioxide electrochemical reduction” vagy „CO ₂ RR” vagy „CO ₂ electrochemical reduction”)	11
4. ábra A katalizátor élettartamának vizsgálata során felmerülő általános változások tipikus periódusai az idő függvényében. A kezdeti indukciós szakaszban a gyors teljesítmény csökkenés vagy a növekedés egyaránt gyakran megfigyelhető.	15
5. ábra A katalitikus aktivitás ábrázolása a fém-adszorbátum kötéseerősségének függvényében (Sabatier-féle vulkángörbe).	16
6. ábra Sematikus ábra a szén-dioxid redukció egyszerűsített mechanizmusairól különböző fém katalizátorokon. (Saját szerkesztésű ábra, ⁶⁶ alapján.)	17
7. ábra A szén-dioxid elektrolízisben előforduló H-cella (A), folyamatos áramlású (B) és a rés nélküli folyamatos áramlású elektrolizáló cella (C) sematikus ábrázolása.	19
8. ábra Az ioncserélő membrán szerkezetének néhány lehetséges változata. (Saját szerkesztésű ábra, ⁷³ alapján)	20
9. ábra Az ioncserélő membránok különböző típusaiban lejátszódó mechanizmusok sematikus ábrázolása.	21
10. ábra Anioncserélő membránt tartalmazó elektrolizáló cellán belüli ionmozgások sematikus ábrázolása. (Saját szerkesztésű ábra, ⁷⁹ alapján.)	21
11. ábra Gázdiffúziós elektród felépítésének sematikus ábrázolása.	24
12. ábra A szén-dioxid redukció standard reakcióentalpiája, - entrópiája és -szabadentalpiája a hőmérséklet függvényében. (Irodalmi forrás alapján: ^{90,91})	26
13. ábra A hőmérséklet változtatásának hatása a cellafeszültségre és a termékek képződésére az áramsűrűség függvényében. (Irodalmi forrás alapján: ⁹³)	26
14. ábra Sematikus ábrázolás a nyomás hatásáról a CO ₂ RR-ra. (Saját szerkesztésű ábra, ⁹⁴ alapján.)	27
15. ábra Elektrolitoldat koncentrációjának hatása a CO képződési sebességére, Ag GDE katalizátor alkalmazása esetén. (Irodalmi forrás alapján: ¹⁰⁰)	28
16. ábra Különböző aniontartalmú (OH ⁻ , HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻) elektrolitoldat hatása a CO képződési sebességére, Ag GDE katalizátor alkalmazása esetén. (Irodalmi forrás alapján: ¹⁰⁰)	29
17. ábra Sematikus illusztráció az elektromos kettősrétegben zajló folyamatokról, amelyek szerepet játszanak a CO ₂ – CO-konverzió kinetikájában, Ag katód alkalmazása esetén, (A) KOH vagy (B) KCl elektrolitoldatban. (Irodalmi forrás alapján: ¹⁰⁰)	29
18. ábra Csapadékképződés lehetséges mechanizmusainak sematikus ábrázolása. (Saját szerkesztésű ábra, ⁷⁴ alapján.)	31
19. ábra A szén-dioxid gáz relatív páratartalmának hatása CO képződésére 300 mA cm ⁻² alkalmazott áramsűrűség mellett. (Irodalmi forrás alapján: ⁸⁷)	32
20. ábra Különböző szerkezeti változások a katalizátor nanorészecske esetében. ¹⁰⁹	34
21. ábra A mért EIS eredmények tipikus ábrázolása Bode, illetve Nyquist diagramokon.	39
22. ábra A kísérleteink során alkalmazott tesztállomás sematikus kapcsolási rajza.	43
23. ábra A munka során alkalmazott rés nélküli elektrolizáló cella felépítésének sematikus ábrázolása.	45

- 24. ábra** Az elektrolízis kísérletek értékelésének menete. Állandó áramsűrűsége/cellafeszültségen történő elektrolízis (A), a gázfázisból vett termék analízise (B) és a számolt parciális áramsűrűségek (C). 48
- 25. ábra** A parciális CO (A) és H₂ (B) áramsűrűségek a különböző összenyomásoknál a katalizátorral borított LT 1400W GDL esetében. Alkalmazott cellafeszültségek $\Delta U = 2,8; 3,0$ és $3,2$ V, elektrolitoldat 0,1 M CsOH, nedvesített szén-dioxid áramlási sebesség $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, elektrolizáló cella hőmérséklete 60°C . 50
- 26. ábra** Szén-dioxid elektrokémiai redukciója során mért parciális áramok a 20 kiválasztott, kereskedelmi forgalomban kapható GDL-ből készített GDE alkalmazásával (sárga – H₂, kék – CO). Alkalmazott cellafeszültség $\Delta U = 3,0$ V, elektrolitoldat 0,1 M CsOH, nedvesített szén-dioxid áramlási sebesség $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, elektrolizáló cella hőmérséklete 60°C . 51
- 27. ábra** A szén-dioxid elektrokémiai redukciója során mért parciális áramok a kiválasztott kereskedelmi forgalomban kapható GDL-ből készített GDE-k alkalmazásával (sárga – H₂, kék – CO). Az eredményeket a következő szempontok alapján csoportosítottuk: Mikropórusos réteg jelenléte (A), a CFL PTFE tartalma (B), gázdifúziós réteg vastagsága (C) és a CFL szerkezete (D) Alkalmazott cellafeszültség $\Delta U = 3,0$ V, elektrolitoldat 0,1 M CsOH, nedvesített szén-dioxid áramlási sebesség $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, elektrolizáló cella hőmérséklete 60°C . 52
- 28. ábra** Az összehasonlított gázdifúziós rétegek mikropórusos (sárga négyzet) és makropórusos (kék háromszög) oldalán mért nedvesedési peremszögek. A kísérlet során $10 \mu\text{l}$ 0,1 M CsOH-ot cseppentettünk a felületre. 54
- 29. ábra** A hat kiválasztott gázdifúziós réteg mikropórusos rétegről készített pásztázó elektronmikroszkóp felvételek. 54
- 30. ábra** A vizsgált GDL-ek MPL szerkezetében található repedések minőségi és mennyiségi jellemzése területmeghatározás módszerével. 55
- 31. ábra** A hat kiválasztott gázdifúziós réteg makropórusos rétegről készített pásztázó elektronmikroszkópos felvételek. 56
- 32. ábra** A hat kiválasztott gázdifúziós réteg (A) mikro- és (B) makropórusos rétegről készített mikro-CT felvételek. 57
- 33. ábra** Parciális áramsűrűségek különböző cellafeszültségen a hat kiválasztott GDL-ből készült GDE használatával, 0,1 M CsHCO₃ elektrolitoldat alkalmazásával (A – B) és 100 órás hosszútávú elektrolízis $\Delta U = 2,8$ V cellafeszültségen, 0,05 M CsHCO₃ elektrolitoldat alkalmazásával (C) SGC39BB és (D) TH60 MPL GDL-ekkel készült GDE-k használatával. A kísérletek során a nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, az elektrolizáló cella hőmérséklete 60°C volt. 58
- 34. ábra** Különböző AEM-ek összehasonlítása (A) állandó cellafeszültségű elektrolízis és (B) EIS mérések során, mindkét esetben $\Delta U = 3,0$ V cellafeszültséget alkalmazva. A kísérletek során a nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, az elektrolizáló cella hőmérséklete 60°C , az alkalmazott elektrolitoldat 0,1 M CsOH volt. 60
- 35. ábra** Különböző vastagságú PiperION AEM tesztelése során mért parciális CO áramsűrűségek a cellafeszültség függvényében ($\Delta U = 2,6 - 3,4$ V). A kísérletek során a nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, az elektrolizáló cella hőmérséklete 60°C volt, az alkalmazott elektrolitoldat 0,1 M CsOH volt. 61
- 36. ábra** HCO₃⁻ és CO₃²⁻ vezetés a hőmérséklet függvényében PiperION és Sustainion anioncserélő membrán esetében. 62
- 37. ábra** Négy kiválasztott kísérleti paraméter hatása a CO₂RR szelektivitására: (A) szén-dioxid gáz áramlási sebessége ($\Delta U = 3,4$ V, $T_{\text{cella}} = 60^\circ\text{C}$, 0,1 M CsOH elektrolitoldat), (B) az elektrolitoldat minőségének hatása ($\Delta U = 3,2$ V, $T_{\text{cella}} = 60^\circ\text{C}$, és $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, nedvesített szén-dioxid áramlási sebesség mellett, Sustainion AEM alkalmazásával). A (C) cellafeszültség (0,1 M CsOH elektrolitoldat, $T_{\text{cella}} = 60^\circ\text{C}$, $32 \mu\text{m}$ PiperION AEM) és (D) a cella hőmérsékletének ($\Delta U = 3,2$ V, 0,1 M KOH

- elektrolitoldat, nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $32 \text{ }\mu\text{m}$ PiperION AEM) hatása. 63
- 38. ábra** Az elektrolizáló cella anód oldalán alkalmazott elektrolitoldat (CsHCO_3) koncentrációjának hatása a szén-dioxid redukciós reakcióra. A kísérletek során a nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, az elektrolizáló cella hőmérséklete 60°C volt, az elektrolizáló cellán átfolyó áramsűrűség 300 mA cm^{-2} . 66
- 39. ábra** (A) Teljes áramsűrűség változása állandó cellafeszültség ($\Delta U = 3,0 \text{ V}$) alkalmazásakor. A kísérlet során a szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, az elektrolizáló cella hőmérséklete 50°C volt. (B) A kísérlet során a GDE hátoldalán keletkezett csapadékról készült fénykép, valamint (C) a képződött csapadék röntgendiffraktogramja. 67
- 40. ábra** A **39. ábrán** bemutatott elektrolízist követően a szétszerelt cella GDE-jéről készült keresztmetszeti SEM (balra) és micro-CT (jobbra) felvételei. 68
- 41. ábra** Az elektrolizáló cella anód-katód irányába átjutott kationmennyiség számszerűsítése 6 óras elektrolízis alatt. A kísérlet során a szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, az alkalmazott cellafeszültség Sustainion anioncserélő membrán esetében $3,1 \text{ V}$, míg PiperION anioncserélő membrán esetében $3,2 \text{ V}$, az elektrolizáló cella hőmérséklete 60°C volt. 68
- 42. ábra** Az általunk fejlesztett kísérleti tesztállomás sematikus ábrája, amely tartalmazza az aktiváló/regeneráló kört is. 69
- 43. ábra** Az elektrolizáló cella katód oldali aktiválásának bemutatása és összehasonlítása lúgos elektrolitoldattal üzemeltetett cella teljesítményével. A desztillált vízzel üzemeltetett elektrolizáló cella katód oldalát a jelölt időpontban 10 cm^3 $0,5 \text{ M KOH}$ oldattal „mostam át”, oldószerként $25 \text{ V/V } \%$ izopropanolt és $75 \text{ V/V } \%$ H_2O -t tartalmazó elegyet alkalmazva. A kísérlet során a $\Delta U = 3,1 \text{ V}$, a cella hőmérséklete 60°C , a szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ volt. 70
- 44. ábra** A kísérleteknél alkalmazott SGC 39BB szénpapír MPL oldalának a nedvesítésének változása különböző összetételű izopropanol-víz oldószerek esetében. 71
- 45. ábra** Parciális CO (kék) és H_2 (sárga) áramsűrűségek különböző oldatokkal történő aktiválás esetében, desztillált vízzel történő üzemeltetéskor. Az aktiváláshoz különböző alkálifém-hidroxidok $0,5 \text{ M}$ -os oldatát (A) és káliumsókkal készített azonos ionerősségű (B) oldatokat alkalmaztunk. A kísérlet során a $\Delta U = 3,1 \text{ V}$, $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ szén-dioxid áramlási sebesség, 60°C -os cellahőmérséklet. 72
- 46. ábra** (A) Parciális CO (kék) és H_2 (sárga) áramsűrűségek, valamint (B) EIS spektrumok különböző koncentrációjú KOH oldatokkal történő aktiválások esetében, desztillált vízzel történő üzemeltetéskor. Az elektrolízist $3,1 \text{ V}$ cellafeszültségen végeztük, $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ szén-dioxid áramlási sebesség és 60°C -os cellahőmérséklet alkalmazásával. 72
- 47. ábra** Hosszútávú üzemeltetés az anód oldalon desztillált vizet áramoltatva és az elektrolizáló cella katód oldalát a kísérlet minden $12. \text{ órájában}$ 5 cm^3 $1,0 \text{ M CsOH}$ -oldattal ($1:3$ izopropanol/víz elegyben) aktiválva. Az elektrolízist $3,2 \text{ V}$ cellafeszültségen végeztük, $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ szén-dioxid áramlási sebesség és 60°C -os cellahőmérséklet alkalmazásával. 73
- 48. ábra** Állandó, $312,5 \text{ (A) és } 300 \text{ (B) mA cm}^{-2}$ áramsűrűségen történő elektrolízis során mért cellafeszültség és parciális áramsűrűségek (sárga – H_2 , kék – CO). A kísérlet során a nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, az elektrolizáló cella hőmérséklete 60°C , az alkalmazott CsHCO_3 elektrolitoldat koncentrációja $0,05 \text{ M}$ volt. Az alkalmazott anioncserélő membrán Sustainion (A), illetve PiperION (B) volt. 74
- 49. ábra** (A) Az általunk definiált dinamikus változó áramprofil és ennek (B) 500 órát meghaladó folyamatos ismétlése során mért cellafeszültség és parciális áramsűrűségek (sárga – H_2 , kék – CO). A termékek parciális áramsűrűségénél az oszlopdiagrammok felett feltüntetett áramsűrűségeken történt az analízis, a *-gal jelölt oszlopok során 375 mA cm^{-2} áramsűrűségen. A kísérlet során a nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, az elektrolizáló cella hőmérséklete 60°C , az alkalmazott CsHCO_3 elektrolitoldat koncentrációja $0,05 \text{ M}$ volt. 75

50. ábra Valós napelemprofili alapján generált, folyamatosan változó áramsűrűsége végrehajtott elektrolízis során mért (A) cellafeszültség és parciális áramsűrűségek, valamint (B) ennek a mérésnek egy kinagyított szakasza. A kísérlet során a nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, az elektrolizáló cella hőmérséklete 60°C , az alkalmazott CsHCO_3 elektrolitoldat koncentrációja $0,05 \text{ M}$ volt. 77

51. ábra Valós napelemprofili (1 hetes időintervallumú), amely általunk alkalmazható áramprofilá (A) lett átkonvertálva és ezen mérés során válaszul kapott cellafeszültség (B). A kísérlet során a nedvesített szén-dioxid áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, az elektrolizáló cella hőmérséklete 60°C , az alkalmazott CsHCO_3 elektrolitoldat koncentrációja $0,05 \text{ M}$ volt. 78

9. Tudományos közlemények

Magyar Tudományos Művek Tára (MTMT) azonosító: 10079048

Az értekezés témájához kapcsolódó, nemzetközi folyóiratban megjelent publikációk:

1. **A. A. Samu**, I. Szent, Á. Kukovecz, B. Endrődi, C. Janáky, *Systematic screening of gas diffusion layers for high performance CO₂ electrolysis*, Communications Chemistry, 2023, 6 (1), 41.

IF₂₀₂₃ = 5,9

2. **A. A. Samu**, A. Kormányos, E. Kecsenovity, N. Szilágyi, B. Endrődi, C. Janáky, *Intermittent Operation of CO₂ Electrolyzers at Industrially Relevant Current Densities*, ACS Energy Letters, 2022, 7 (5), 1859-1861.

IF₂₀₂₂ = 22,0

3. B. Endrődi, **A. A. Samu**, E. Kecsenovity, T. Halmágyi, D. Sebők, C. Janáky, *Operando cathode activation with alkali metal cations for high current density operation of water-fed zero-gap carbon dioxide electrolyzers*, Nature Energy, 2021, 6 (4), 439-448.

IF₂₀₂₁ = 67,4

4. B. Endrődi, E. Kecsenovity, **A. A. Samu**, T. Halmágyi, S. Rojas-Carbonell, L. Wang, Y. Yan, C. Janáky, *High carbonate ion conductance of a robust PiperION membrane allows industrial current density and conversion in a zero-gap carbon dioxide electrolyzer cell*, Energy and Environmental Science, 2020 13 (11), 4098–4105.

IF₂₀₂₀ = 38,4

$$\sum IF_{tézis} = 133,7$$

Az értekezés témájához kapcsolódó teljes terjedelmű, magyar folyóiratban és konferenciakiadványokban megjelent publikációk:

1. **Samu A. A.**, Endrődi B., Jones R. V., Janáky C., *A kísérleti paraméterek hatásainak vizsgálata a CO₂ elektrolizáló cellák hosszú távú, stabil működésének érdekében*, Scientia et Securitas, 2024, 5 (2), 211-217.
2. **Samu A. A.**, Kecsenovity E., Endrődi B., Janáky C., *Kísérleti paraméterek hatása a szén-dioxid elektrolizáló cellák hosszútávú működésére*, XLIV. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2021. október 26-27., (ISBN: 978-615-6018-09-0)
3. **Samu A. A.**, Endrődi B., Janáky C., *A szén-dioxid elektrokémiai átalakítását befolyásoló paraméterek rés nélküli elektrolizáló cellában*, XLVI. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2023. október 17-19., (ISBN: 978-615-6018-22-9)

Az értekezés témájához kapcsolódó poszter bemutatók és konferenciaelőadások:

1. **A. A. Samu**, E. Kecsenovity, B. Endrődi, C. Janáky, *Effect of the Operating Parameters on Electrocatalytic CO₂ Reduction in a Zero-Gap Cell*, 12th European Symposium On Electrochemical Engineering, virtuális, 2021.június 14-17.,
poszter bemutató
2. **A. A. Samu**, B. Endrődi, C. Janáky, *Comparing Commercially Available Gas Diffusion Layers in the Electrochemical CO₂ Reduction Reaction*, 244th ECS Meeting, Göteborg, 2023. október 8-12., poszter bemutató
Poszterdíj
3. **A. A. Samu**, A. Kormányos, E. Kecsenovity, N. Szilágyi, B. Endrődi, C. Janáky, *Employing a Zero Gap Electrolyzer Cell to Convert CO₂ in Electrochemical CO₂RR*, Electrocatalysis in Complex Structures, Nürnberg, 2024. május 22-24.,
poszter bemutató
4. **Samu A. A.**, Kecsenovity E., Endrődi B., Janáky C., *Kísérleti paraméterek hatása a szén-dioxid elektrolizáló cellák hosszútávú működésére*, XLIV. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2021. október 26-27., (ISBN: 978-615-6018-09-0),
előadás

5. **Samu A. A.**, Szenti I., Kukovecz Á., Endrődi B., Janáky C., *Gázdiffúziós rétegek szerkezetének hatása az elektrokémiai CO₂ redukció sebességére és szelektivitására*, XLV. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2022. október 25-27.,

előadás

6. **Samu A. A.**, Endrődi B., Janáky C., *A szén-dioxid elektrokémiai átalakítását befolyásoló paraméterek rész nélküli elektrolizáló cellában*, XLVI. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2023. október 17-19., (ISBN: 978-615-6018-22-9),

előadás

Az értekezés témájához kapcsolódó, benyújtott szabadalmak:

1. **P126285-1998 SZT**, 2019

2. **P130467-1998P SZT**, 2020

Az értekezés témájához szorosan nem kapcsolódó, nemzetközi folyóiratban megjelent publikációk:

1. A. Raya-Imbernón, **A. A. Samu**, S. Barwe, G. Cusati, T. Földi, B. M. Hepp, C. Janáky, *Renewable Syngas Generation via Low-Temperature Electrolysis: Opportunities and Challenges*, ACS Energy Letters, 2023, 9 (1), 288-297.

IF₂₀₂₃ = 19,5

2. A. Kormányos, B. Endrődi, Z. Zhang, **A. A. Samu**, L. Mérai, G. F. Samu, L. Janovák, C. Janáky, *Local hydrophobicity allows high-performance electrochemical carbon monoxide reduction to C₂₊ products*, EES Catalysis, 2023, 1 (3), 263-273.

IF₂₀₂₃ = - (első évfolyam)

3. B. Endrődi, E. Kecsenovity, **A. A. Samu**, F. Darvas, R. V. Jones, V. Török, A. Danyi, C. Janáky, *Multilayer Electrolyzer Stack Converts Carbon Dioxide to Gas Products at High Pressure with High Efficiency*, ACS Energy Letters, 2019, 4 (7), 1770–1777.

IF₂₀₁₉ =19,0

4. D. Hursán, **A. A. Samu**, L. Janovák, K. Artyushkova, T. Asset, P. Atanasov, C. Janáky, *Morphological Attributes Govern Carbon Dioxide Reduction on N-Doped Carbon Electrodes*, *Joule*, 2019, 3 (7), 1719-1733.

IF₂₀₁₉ = 29,2

$$\sum IF_{nem\ tézis} = 67,7$$

$$\sum \sum IF = 201,4$$

Az értekezés témájához szorosan nem kapcsolódó poszter bemutató:

1. D. Hursán, **A. A. Samu**, C. Janáky, *Electrocatalytic CO₂ Reduction on a Copper Decorated Hierarchically Porous Graphitic Carbon*, International Conference from Nanoparticles and Nanomaterials to Nanodevices and Nanosystems, Porto Heli, 2016. június 26-30.

10. Köszönetnyilvánítás

A következő néhány sorban szeretném kifejezni hálámat mindazoknak, akik az elmúlt években a legkülönbözőbb módokon támogatták a doktori disszertációm elkészülését.

Mindenekelőtt a legnagyobb köszönettel és hálával tartozom témavezetőmnek, Dr. Endrődi Balázsnak, egyetemi adjunktusnak, hogy az irányítása alatt végezhettem a kutatói munkám ezen a téma területén. A Környezettudományi Doktori Iskolán belül megkezdett tanulmányaim és kísérleti munkám során nyújtott sokoldalú segítségéért, különös tekintettel a kezdeti munkálataim során tanúsított türelmére és segítőkészségére. A tanácsai, iránymutatása és támogatása nagyban befolyásolta a munkám eredményességét.

Köszönetet szeretnék mondani Dr. Janáky Csabának, egyetemi docensnek, hogy lehetőségem nyílt alapszakos hallgatói tanulmányaimtól kezdődően bekapcsolódni a Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékén működő Fotoelektrokémiai kutatócsoport kutatási tevékenységeibe. A munkám során számos nehézséggel szembesültem, amelyek megoldásához nélkülözhetetlen volt a szakmai segítsége, konstruktív véleménye, javaslata.

Köszönet illeti Dr. Vass Ádámot, Dr. Kormányos Attilát, Hajdu Cintiát, Gyenes Pétert, Czene Sándor Marcellt, Dr. Balog Ádámot, Dr. Hursán Dorottyt és Dr. Kecsenovity Egont, valamint a Fotoelektrokémiai kutatócsoport összes tagját, hogy a kutatásaim során ejtett formális és informális beszélgetések során a véleményeikkel és tanácsaikkal hozzájárultak a doktori értekezésem alakulásához.

Külön köszönet illeti Lénártné Serfőző Andreát, akivel a kezdetektől fogva osztozhattam a munkám mindennapjainak örömeiben és kihívásaiban. Gondoskodó jelenléte mindig átsegített a nehéz pillanatokon.

Köszönettel tartozom Dr. Szent Imrének, amiért a pásztázó elektronmikroszkóp felhasználói szintű elsajátításában segített és a felmerülő kérdéseimmel hozzá mindig fordulhattam. Dr. Sebők Dánielnek a mikrotomográfiai vizsgálatok nagyszakértelmű mérései során nyújtott segítségéért, Dr. Janovák Lászlónak és Dr. Varga Norbertnek a nedvesedési peremszögmérések során nyújtott segítségéért, illetve a műszer alapszintű felhasználói ismeretéhez nyújtott támogatásukért. Szilágyi Norbertnek és Faragó Dénesnek, akik informatikai hozzájárulásuk nélkül nem valósulhattak volna meg a kísérleteim.

Köszönet illeti az Új Nemzeti Kiválósági Program és a Kooperatív Doktori Program keretein belül elnyert pályázati forrásokért a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalnak.

Az eChemicles Zrt. minden tagjának is szeretnék köszönetet mondani, hiszen a doktori munkám jelentős részében támogattak. Nekik köszönhetően beleláthattam a méretnövelési és technológizálási tevékenységek lépéseibe.

Végül, de nem utolsósorban köszönöm szüleimnek, testvéremnek, sógornőmnek, barátaimnak a szeretetüket és a hosszú éveken át nyújtott kifogyhatatlan támogatásukat. Férjemnek, Deák Gábornak különösen hangosan szólnak köszönő szavaim, aki biztosította számomra a nyugodt és kiegyensúlyozott családi háttérrel, és mindvégig stabil viszonyítási pontot jelentett számomra a sugárzó nyugalma az élet megannyi kihívásai közepette. Ők azok, akik azon túl, hogy támogató hátszágom részesei, az írás nehéz hónapjai alatt számos tekintetben nyújtottak tevékeny segítséget.

Végezetül, ezzel a két – számomra igen kedves – fényképpemmel zárom doktori értekezésemet, amelyek az általam oly sokat alkalmazott elektrolizáló cellát ábrázolja.

