

Doktori (Ph.D.) értekezés

Hursán Dorottya

**SZÉN-DIOXID ELEKTROKÉMIAI REDUKCIÓJA
NITROGÉNNEL ADALÉKOLT SZÉN
ELEKTRÓDOKON**

TÉMAVEZETŐ:

Dr. Janáky Csaba

egyetemi docens

Kémia Doktori Iskola



Szegedi Tudományegyetem

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged, 2019

Tartalomjegyzék

Rövidítések listája	III
Ábrajegyzék	IV
Táblázatok jegyzéke	VII
1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	3
2.1. Az elektrokémiai szén-dioxid redukció	3
2.2. A szén-dioxid redukció katalizátorai	7
2.2.1. Fém katalizátorok	7
2.2.2. Nitrogénnel adalékolt szén katalizátorok	9
2.2.2.1. Szerkezet és tulajdonságok	9
2.2.2.2. Előállítási lehetőségek	10
2.2.2.3. Alkalmazás szén-dioxid redukcióban	12
2.2.2.4. Aktív centrumok a szén-dioxid redukcióban	14
2.2.3. Fémmel és nitrogénnel adalékolt szén katalizátorok	15
2.3. Nanoszerkezetű elektrokatalizátorok a CO ₂ redukcióban	17
2.3.1. Morfológiai tényezők hatása a CO ₂ redukcióban	18
2.3.2. Nitrogénnel adalékolt szén elektródok morfológiájának szerepe elektrokémiai redukciós folyamatokban	20
2.4. Az elektrolit szerepe a CO ₂ redukcióban	21
2.4.1. A CO ₂ oldategyensúlya	22
2.4.2. A reagáló részecske kérdése	23
3. Motiváció és célkitűzések	25
4. Felhasznált vegyszerek és alkalmazott kísérleti módszerek	27
4.1. Vegyszerek	27
4.2. Kísérleti módszerek	28
4.2.1. A katalizátorok szintézise	28
4.2.2. Elektródok készítése	31
4.2.3. Anyagvizsgáló módszerek	32
4.2.4. Elektrokémiai módszerek	34
4.2.5. Redukciós termékek analízise	37
4.2.6. Izotópjelzéses kísérletek	39
4.2.7. Heterogén katalitikus mérések	40
5. Eredmények és értékelésük	41
5.1. Szén-dioxid redukció mechanizmusának vizsgálata izotópjelzéses kísérletekkel	41
5.1.1. A katalizátor szintézise és jellemzése	41
5.1.2. A katalizátor aktivitása a CO ₂ redukcióban	42

5.1.3. Szelektív izotópjelzéses kísérletek.....	44
5.1.4. Kontroll kísérletek	46
5.2. Nitrogénnel adalékolt szén elektródok pórusszerkezetének hatása a CO ₂ redukcióban	49
5.2.1. A különböző porozitású katalizátorok előállítása	49
5.2.2. A katalizátorok szerkezeti jellemzése	50
5.2.3. Az elektródok szén-dioxid redukciós tulajdonságai	55
5.2.4. A katalizátor rétegvastagságának hatása a CO ₂ redukcióban.....	58
5.2.5. A morfológiától függő CO ₂ redukciós teljesítmény okai.....	60
5.2.5.1. A katalizátor rétegek nedvesedési tulajdonságai	60
5.2.5.2. Gázfejlődés dinamikájának vizsgálata a CO ₂ redukció során.....	61
5.2.5.3. A szén-dioxid adszorpciós erősségének vizsgálata	64
5.2.6. A szén-dioxid redukciós aktivitás – szelektivitás – stabilitás közötti összefüggések	65
5.3. Felületi funkciós csoportok szerepe nitrogénnel adalékolt szenek CO ₂ redukciós aktivitásában.....	68
5.3.1. A katalizátorok előállítása és szerkezeti jellemzése.....	68
5.3.2. CO ₂ redukciós aktivitás	73
5.3.3. A katalizátorok aktivitása CO ₂ termikus hidrogénezésében	76
5.4. Fémmel és nitrogénnel adalékolt szén katalizátorok vizsgálata CO ₂ redukcióban és H ₂ fejlesztésben.....	78
5.4.1. A katalizátorok előállítása	78
5.4.2. A katalizátorok szerkezeti jellemzése	78
5.4.3. Elektrokémiai tulajdonságok	82
5.4.4. Szén-dioxid redukciós aktivitás	84
6. Összefoglalás.....	90
7. Summary	94
8. Irodalomjegyzék.....	98
Köszönetnyilvánítás	108

Rövidítések listája

BID: kisülési ionizációs detektor (barrier discharge ionization detector)

COF: kovalens szerves térháló

GC-BID: kisülési ionizációs detektorral felszerelt gázkromatográf

GC-MS: tömegspektrometriával kapcsolt gázkromatográfia

MOF: fémorganikus térháló

M–N–C: fémmel és nitrogénnel adalékolt szén

N–C: nitrogénnel adalékolt szén

N–CNT: nitrogén adalékolt szén nanocső

NMR: mágneses magrezonancia spektroszkópia

PANI: polianilin

PoPD: poli(o-feniléndiamin)

PPy: polipirrol

RHE: reverzibilis hidrogénelektrod

RT: szobahőmérséklet

SEM: pásztázó elektronmikroszkóp

SHE: standard hidrogénelektrod

TEM: transzmissziós elektronmikroszkóp

XPS: röntgen fotoelektron- spektroszkópia

XRD: röntgendiffrakció

Ábrajegyzék

1. ábra: A CO ₂ hasznosításának körfolyamata.....	1
2. ábra: Egy laboratóriumi CO ₂ redukciós elektrolízis cella („H-típusú” cella) sematikus rajza.	4
3. ábra: A négy kulcs paraméter, amit a CO ₂ redukciós katalizátorok fejlesztése során szem előtt kell tartani.....	5
4. ábra: Elektrokémiai CO ₂ redukcióban vizsgált katalizátorok típusai.....	7
5. ábra: A CO ₂ redukció egyszerűsített mechanizmusa fém elektródokon vizes közegben.....	8
6. ábra: Egy N-adalékolt szén katalizátor sematikus szerkezete a különböző kémiai környezetű N-atomok feltüntetésével.....	10
7. ábra: Nitrogénnel adalékolt szenek előállításának lehetőségei.....	11
8. ábra: M–N–C katalizátorok előállításának folyamata.	16
9. ábra: Morfológiai tényezők, melyek hatással vannak a nanoszerkezetű katalizátorok CO ₂ redukciós tulajdonságaira.	18
10. ábra: Az oldott CO ₂ eloszlási diagramja vizes közegben 0,5 M és 0,1 M teljes oldott széntartalom esetén.....	23
11. ábra: A CO ₂ transzportja az elektródfelülethez diffúzióval és a hidrogén-karbonát ionok által közvetítve.	24
12. ábra: A doktori munkám célkitűzései.	25
13. ábra: A pórusos N-C katalizátorok szintéziséhez használt szilika nanorészecskék TEM felvételei és a részecskeméret- eloszlás diagramok.....	30
14. ábra: A katalizátor rétegek készítéséhez használt porlasztva fűjő készülék.	31
15. ábra: N-adalékolt szén katalizátorokban leggyakrabban előforduló N- típusok a hozzájuk tartozó kötési energiákkal.....	33
16. ábra: Az elektródok kettősréteg kapacitásának meghatározása ciklikus voltammetriás mérésekből. (A): A ciklikus voltammogramról leolvasható a kettősréteg áram (j_{dl}). (B): A j_{dl} értékeket a pásztázási sebesség függvényében ábrázolva, a pontokra illesztett egyenes meredekségéből a kettősréteg kapacitás számítható.	36
17. ábra: Egy hidrogént, szén-monoxidot, metánt, etilént (mindegyik komponens 5 V / V %, vivőgáz: N ₂) tartalmazó gázelegy kromatogramja Shincarbon ST típusú kolonnán elválasztva GC-BID műszerrel.	38
18. ábra: (A): A HPG-PPy katalizátor pásztázó elektronmikroszkópos képe. (B): A HPG-PPy elektród (2,1 mg cm ⁻² borítottság) és az üvegszén hordozó elektród ciklikus voltammogramja CO ₂ -dal telített 0,5 M KHCO ₃ -oldatban, 50 mV s ⁻¹ pásztázási sebességgel.	41
19. ábra: (A): A HPG-PPy elektród lineáris voltammogramja Ar-nal telített 0,5 M foszfát-pufferben (pH=6,7) és CO ₂ -dal telített 0,5 M KHCO ₃ oldatban 5 mV s ⁻¹ pásztázási sebességgel. (B): A HPG-PPy elektród kronoamperometriás görbéje –0,7 V-on CO ₂ -dal telített 0,5 M KHCO ₃ oldatban. (C): A keletkező CO és H ₂ mennyisége az áthaladt töltés függvényében –0,7 V-on.....	43
20. ábra: (A): A CO ₂ redukció során (–0,7 V vs. RHE) keletkező CO GC-MS jele szelektív ion követés módban a kettős izotópjelzéses kísérlet során. A ¹² CO és a ¹³ CO molekulaionjához köthető m/z=28 és m/z=29 ionokat követtük. (B) A keletkező ¹² CO és ¹³ CO arányának időbeli változása az elektrolízis során.	43
21. ábra: Egy zárt HCO ₃ ⁻ / CO ₂ rendszerben a gázfázisú CO ₂ izotópösszetételének időbeli változása szelektív izotópjelzéses körülmények között, amennyiben a kiindulási hidrogén-karbonát só volt a ¹³ C jelzett.	44
22. ábra: A ¹³ CO és a ¹² CO koncentrációaránya –0,7 V-on szelektív izotópjelzéses körülmények között, amikor a NaHCO ₃ (A), illetve a CO ₂ (B) volt az izotópjelzett komponens.....	45
23. ábra: A H ₂ - és CO-fejldés Faraday-hatásfoka –0,6 V-on (vs. RHE) az elektrolízis 75. percében különböző elektrolitokban: (i): CO ₂ -dal telített 0,1 M foszfát-puffer (pH=3,8); (ii): Ar-nal buborékoltatott 0,13 M KHCO ₃ (pH=8,8); CO ₂ -dal telített 0,1 M KHCO ₃ (pH=6,6).	46
24. ábra: A pórusos N–C katalizátorok előállításának folyamata.....	49

25. ábra: A vizsgált N–C katalizátorok transzmissziós (felső sor) és pásztázó (alsó sor) elektronmikroszkópos felvételei.	50
26. ábra: A vizsgált N–C katalizátorok nagyfelbontású TEM képei.	51
27. ábra: A pórusos N–C katalizátorok N ₂ adszorpciós / deszorpciós izotermái (A-C) és azokból a BJH módszerrel számított pórusméret-eloszlás görbék (D-F).	52
28. ábra: (A): Az NC–27 elektród (1,00 mg cm ⁻² borítottság) ciklikus voltammogramjai különböző pásztázási sebességekkel Ar-nal buborékoltatott 1 M Na ₂ SO ₄ oldatban. (B): A vizsgált N–C elektródok ciklikus voltammogramjaiból meghatározott kettősréteg áramok pásztázási sebességtől való függése és az illesztett egyenesek meredekségéből meghatározott kettősréteg kapacitás értékek. (C): Összefüggés a katalizátor rétegek relatív érdessége és a BET-felületük között.	53
29. ábra: A különböző porozitású N–C katalizátorok röntgendiffraktogramjai (A) és Raman-spektrumai (B).	53
30. ábra: Az NC–90 katalizátor nagy felbontású N1s (A) és C1s (B) XPS spektrumai.	54
31. ábra: A vizsgált N–C katalizátorok különböző kémiai környezetű N- (A) és C- (B) atomjainak aránya.	55
32. ábra: (A): Az N–C elektródok k lineáris voltammogramjai CO ₂ -dal telített 0,5 M KHCO ₃ oldatban 5 mV s ⁻¹ pásztázási sebességgel. Az áramsűrűségek az elektródok geometriai felületeire vonatkoznak. (B): A pórusos N–C elektródok lineáris voltammogramjai, amennyiben az áramokat az elektródok valós elektrokémiai felületeivel normáltuk. (C): A lineáris voltammogramok potenciál szerinti derivált görbéi, melyekből a redukciós áramok indulási potenciáljait határoztuk meg.	56
33. ábra: (A) A potenciosztatikus elektrolízisek 40. percében mért teljes redukciós áramsűrűségek CO ₂ -dal telített 0,1 M KHCO ₃ oldatban. (B) A moláris CO/ H ₂ arány a különböző pórusméretű katalizátorok esetén a potenciosztatikus elektrolízisek 40. percében.	57
34. ábra: Az N–C katalizátorok hidrogénfejlődésre (A) és CO-fejlődésre vonatkozó parciális áramsűrűségei a potenciosztatikus elektrolízisek 40. percében 0,1 M KHCO ₃ / CO ₂ elektrolitban. Az áramsűrűségek a geometriai felületre vonatkoznak.	58
35. ábra: Az NC–27 katalizátor különböző borítottságú rétegeinek CO ₂ redukciós aktivitása. (A): Teljes áramsűrűségek, (B): CO / H ₂ mólarány, (C): Hidrogénfejlődés parciális áramsűrűsége, (D): CO fejlődés parciális áramsűrűsége. Az áramsűrűségek a geometriai felületekre vonatkoznak.	59
36. ábra: (A): Dinamikus peremszög mérések az NC és az NC–27 katalizátorok esetén. (B): A vizsgált N–C katalizátorok peremszög hiszterézisekből számított látszólagos felületi energiái.	61
37. ábra: Az NC–27 elektródon potenciosztatikus elektrolízis közben fejlődő buborékok digitális mikroszkópos képe.	62
38. ábra: Buborékképződés dinamikájának tanulmányozása az N–C elektródokon potenciosztatikus elektrolízis közben. (A): A távozó buborékok átmérője és tartózkodási ideje az NC–27 elektródon a potenciál függvényében. (B): A távozó buborékok átmérője és tartózkodási ideje a különböző pórusméretű minták esetén –0,7 V (vs. RHE) potenciálon. (C): A buborékméret eloszlása a pórusos minták esetén –0,7 V-on (vs. RHE). (D): A buborékok tartózkodási idejének eloszlása a pórusos minták esetén –0,7 V-on (vs. RHE).	63
39. ábra: Az N–C katalizátorok hőmérséklet programozott CO ₂ deszorpciós profiljai.	64
40. ábra: Az N–C elektródok rövidtávú stabilitásának vizsgálata. (A): A CO-fejlődés parciális áramának stabilitása a CO parciális áram függvényében. (B): A CO-fejlődés parciális árama és annak stabilitása az elektródpotenciál függvényében. (C): A CO-fejlődés parciális áramának stabilitása a CO / H ₂ mólarány függvényében. (D): A H ₂ -fejlődés parciális áramának stabilitása a H ₂ parciális áram függvényében. (E): A H ₂ parciális áram és annak stabilitása az elektródpotenciál függvényében. (F): a H ₂ -fejlődés parciális áramának stabilitása a CO / H ₂ mólarány függvényében függvényében.	66
41. ábra: Az NC–27 elektród SEM felvételei –0,6 V potenciálon végzett négy órás elektrolízis előtt (A) és után (B). Az átlagos pórusméret elektrolízis előtt 20,4 ± 3,2 nm, míg elektrolízis után 22,7 ± 3,9 nm	

volt. A teljes és parciális áramok (C), valamint a CO- és a H ₂ -fejlődés Faraday-hatásfokai (D) –0,6 V-on CO ₂ -dal telített 0,1 M KHCO ₃ oldatban a négyórás elektrolízis során.....	67
42. ábra: A különböző prekursorokból előállított és az utólagos kémiai kezeléseknél alávetett N–C katalizátorok TEM felvételei.....	69
43. ábra: A vizsgált katalizátorok N ₂ adszorpció / deszorpció izotermái.	70
44. ábra: Az adszorpció izotermákból a BJH módszerrel számított pórusméret eloszlás görbék a PoPD-C (A), PANI(30)-PoPD(70)-C, PoPD-C-NH ₃ (C) és a PoPD-C-KOH (D) minták esetén.	70
45. ábra: A PoPD-C (A); PoPD-C-NH ₃ (B) és a PoPD-C-KOH (C) katalizátorok ciklikus voltammogramjai Ar-nal buborékoltatott 1 M Na ₂ SO ₄ oldatban különböző pásztázási sebességekkel.	71
46. ábra: (A) Összefüggés az elektródok relatív érdessége és BET felületük között. (B): A PoPD-C és a PoPD-C-NH ₃ elektródok elektrokémiai impedancia spektrumai Ar gázzal buborékoltatott 1 M Na ₂ SO ₄ oldatban.	72
47. ábra: A vizsgált N-C katalizátorok különböző kémiai környezetű N-atomjainak az aránya. (A: PoPD-C, B: PPy-C, C: PANI-C, D: PANI(70)-PoPD(30)-C, E: PANI(30)-PoPD(70)-C, F: PoPD-C-NH ₃ , G: PoPD-C-KOH).	73
48. ábra: A potenciosztatikus elektrolízisek során mért teljes áramsűrűségek (A,B), valamint a képződő CO és H ₂ molaránya (C,D) a különböző prekursorokból előállított (A,C) és utólagos kémiai kezeléseknél alávetett minták esetén (B,D).....	74
49. ábra: A relatív érdesség értékekkel normált CO-fejlődésre vonatkozó parciális áramsűrűségek az elektrolízis kísérletek 40. percében a különböző prekursorokból előállított N-C katalizátorok (A), valamint az utólagos kémiai kezeléseknél alávetett PoPD-C minták esetén (B). Az elektródok borítottsága 1 mg cm ⁻² volt, a méréseket CO ₂ -dal telített 0,1 M KHCO ₃ oldatban végeztük.	75
50. ábra: A képződő metán Faraday-hatásfoka a különböző katalizátorokon –0,9 V-on, az elektrolízisek 75. percében. (B): A képződő CH ₄ és CO molaránya.	76
51. ábra: A CO és a CH ₄ képződési sebessége a CO ₂ termikus hidrogénezési reakciójában a különböző prekursorból előállított N–C katalizátorok esetén.	77
52. ábra: A vizsgált M–N–C katalizátorok röntgendiffraktogramjai.....	79
53. ábra: A Cu–N–C katalizátor SEM felvétele.	79
54. ábra: Az M–N–C katalizátorok TEM-felvételei. (A): Ce–N–C, (B): Cu–N–C, (C): Mo–N–C, (D): Pr–N–C.	80
55. ábra: Az M–N–C katalizátorok nagyfelbontású XPS spektrumai. (A): A Cu–N–C Cu 2p spektruma. (B): A Cu–N–C N 1s spektruma. (C): A Mo–N–C Mo 3d spektruma.	82
56. ábra: (A): A Cu–N–C elektródok ciklikus voltammogramjai három különböző borítottság esetén CO ₂ -dal telített 0,5 M KHCO ₃ -oldatban, 50 mV s ⁻¹ pásztázási sebességgel. (B): A három különböző borítottságú Cu–N–C elektród lineáris voltammogramjai CO ₂ -dal telített 0,5 M KHCO ₃ -oldatban 5 mV s ⁻¹ pásztázási sebességgel.	83
57. ábra: A vizsgált (M)–N–C katalizátorok és egy üvegszén elektród ciklikus voltammogramjai CO ₂ -dal telített 0,5 M KHCO ₃ -oldatban 50 mV s ⁻¹ pásztázási sebességgel. Az (M)–N–C elektródok borítottsága 1,5 mg cm ⁻² volt. A ciklikus voltammogramokból meghatározott kettősréteg-kapacitás értékekből becsültük az elektródok elektrokémiai aktív felületét.	84
58. ábra: (A): A vizsgált (M)–N–C elektródok lineáris voltammogramjai CO ₂ -dal telített 0,5 M KHCO ₃ oldatban 5 mV s ⁻¹ pásztázási sebességgel. (B): A Cu–N–C elektród, egy rézlemez és egy üres üvegszén elektród lineáris voltammogramja CO ₂ -dal telített 0,5 M KHCO ₃ oldatban 5 mV s ⁻¹ pásztázási sebességgel. (C): A Cu–N–C lineáris voltammogramjai CO ₂ jelenlétében (0,5 M KHCO ₃ / CO ₂) és annak hiányában (0,5 M foszfát-puffer /N ₂) 5 mV s ⁻¹ pásztázási sebességgel.	85
59. ábra: Az (M)–N–C elektródok kronoamperometriás görbéi CO ₂ -dal telített 0,5 M KHCO ₃ -oldatban három különböző potenciálon (–0,46 V; –0,66 V; –0,86 V vs. RHE).....	86
60. ábra: (A,B): Az N–C elektródon képződő CO GC–MS jele szelektív ionkövetés (m/z = 28 és m/z = 29) módban, amennyiben <i>nem</i> izotópjelzett NaH ¹² CO ₃ (A), és amennyiben <i>izotópjelzett</i> (B) NaH ¹³ CO ₃	

elektrolit alkalmazásával végeztük a redukciót. (C, D): A képződő ^{13}CO és ^{12}CO , amennyiben *nem izotópjelzett* $\text{NaH}^{12}\text{CO}_3$ (C) és amennyiben *izotópjelzett* (D) $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ elektrolitot használtunk. 87

61. ábra: Az M–N–C elektródok katalitikus aktivitása a CO_2 redukcióban és a hidrogénfejlesztésben. (A): Teljes redukciós áramsűrűségek a potenciosztatikus elektrolízisek 30. percében három különböző elektródpotenciálon. (B): A CO_2 redukció és a hidrogénfejlődés parciális áramsűrűségei a potenciosztatikus elektrolízisek 30. percében -0,66 V potenciálon. 88

62. ábra: Összefüggés a redukciós aktivitás (parciális áramsűrűségek) és a katalizátorok felületi összetétele között. 89

Táblázatok jegyzéke

1. táblázat: CO_2 redukciós félcella reakciók és a hozzájuk tartozó standard potenciál értékek (25 °C, pH=7). 3

2. táblázat: CO_2 redukcióban alkalmazott N-C katalizátorok összefoglalása. 12

3. táblázat: A kontroll kísérletek során használt elektrolitok becsült $\text{CO}_{2,\text{aq}}$ koncentrációja és pH-értéke elektrolízis előtt és után. 47

4. táblázat: Az N-C katalizátorok XPS mérésekből meghatározott elemi összetétele relatív atomszázalékban. 54

5. táblázat: A katalizátorok N_2 adszorpcióis izotermáiból meghatározott BET felületek, illetve az 1 mg cm^{-2} borítottságú elektródok ciklikus voltammogramjaiból becsült relatív érdesség értékek. 71

6. táblázat: A különböző prekursorokból előállított és utólagos kémiai kezelésnek alávetett N-C katalizátorok felületének elemi összetétele. 72

7. táblázat: A vizsgált katalizátorok elemi összetétele relatív atomszázalékban. 81

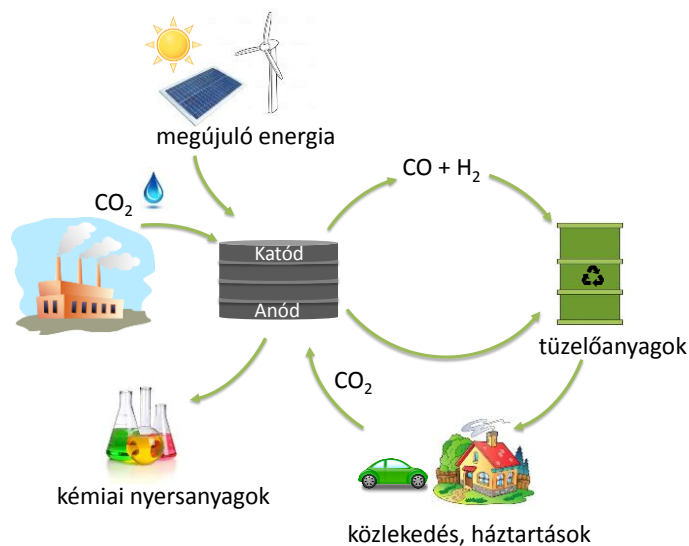
8. táblázat: A különböző kémiai környezetű N-atomok eloszlása a vizsgált katalizátorokban relatív atomszázalékban kifejezve. 81

9. táblázat: Az (M)–N–C elektródok (1,5 mg cm^{-2} borítottság) elektrokémiai aktív felületei 1 cm^2 geometriai felületre vonatkoztatva. 84

1. Bevezetés

A Föld népessége az 1960-as évek óta napjainkra több, mint kétszeresére növekedett. Ezzel párhuzamosan az emberiség energiaigénye is évről-évre egyre nagyobb ütemben nő. Ennek több mint kétharmadát azonban ma is fosszilis energiahordozók (kőolaj, földgáz, szén) felhasználásával biztosítjuk¹, melyek használata nagy mennyiségű szén-dioxidot juttat a légkörbe. Jelentős részben ezek az energiahordozók felelősek azért, hogy 2019-re ennek az üvegházhatású gáznak a légköri koncentrációja átlépte a korábban még soha nem tapasztalt 410 ppm-et.² Bár a megújuló energiaformák részesedése is fokozatosan növekszik, áruk pedig jelentősen csökkent az utóbbi években; időszakos jellegük és egyenetlen területi eloszlásuk miatt az energiátárolás újszerű megoldása szükséges.³

A szén-dioxid elektrokémiai redukciója ígéretes módszer lehet tüzelőanyagok és kémiai nyersanyagok előállítására (1. ábra),⁴ melyhez a szükséges energiát megújuló energiaforrásokkal (pl. Nap, szél) biztosíthatjuk. Ezáltal, mintegy újrahasznosítva a szén-dioxidot kémiai kötések formájában tárolhatjuk az energiát, mérsékelve a fosszilis tüzelőanyagoktól való függést és a hagyományos módszerek használata során jelentős CO₂ emissziót.⁵ A folyamatban többek között olyan hasznos anyagokat állíthatunk elő, mint különböző alkoholok, szénhidrogének vagy szintézis gáz (CO / H₂ elegy). Ezeket közvetlenül felhasználhatjuk például tüzelőanyag-cellákban, vagy kémiai prekursoroként tovább alakíthatjuk őket (pl. az etilén a műanyagipar egyik legfontosabb alapanyaga).^{6,7}



1. ábra: A CO₂ hasznosításának körfolyamata.

A szén-dioxid elektrokémiai redukciója azonban csak akkor versenyezhet a fosszilis energiahordozók használatán alapuló termikus eljárásokkal (Fischer-Tropsch szintézis, Sabatier-eljárás, vízgőz reformálás), ha gazdaságilag is versenyképes lesz velük.⁶ Ehhez olcsó elektromos energiára és a folyamat energiahatékonyságának növelésére van szükség.⁵ Az utóbbi években jelentős előrelépést sikerült elérni a CO₂ redukciós katalizátorok szelektivitásának, hatásfokának, és az elérhető reakciósebességek tekintetében, különösen a CO-fejlesztésre szelektív elektródok esetén.⁸ Valós ipari technológia megvalósulásához azonban további fejlesztések szükségesek nagy mennyiségben olcsón előállítható, nagy stabilitású katalizátor anyagok és hatékony cellakonstrukciók irányába.^{4,9}

A nitrogénnel adalékolt szenek ígéretes alternatívái lehetnek a hatékony, azonban drága nemesfém katalizátoroknak különböző elektrokémiai folyamatokban, többek között a CO₂ redukciójában is.¹⁰⁻¹² Sok tekintetben azonban még nem ismerjük pontosan ezeknek az új generációs katalizátoroknak a CO₂ redukciós teljesítményét meghatározó tényezőket. További szisztematikus vizsgálatok szükségesek, hogy átfogó ismereteket szerezzünk a működési mechanizmusukról és a megállapított szerkezet-hatás összefüggések nyomán potenciális ipari katalizátorokká fejlesszük őket.

2. Irodalmi áttekintés

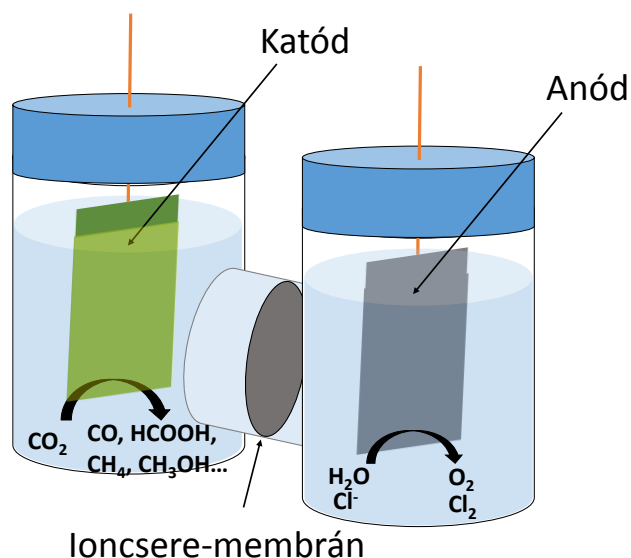
2.1. Az elektrokémiai szén-dioxid redukció

A CO₂ egy termodinamikailag stabil ($E(\text{C}=\text{O}) = 750 \text{ kJ/mol}$)¹³, inert molekula, kémiai átalakításához jelentős energiabefektetés szükséges. Az elektrokémiai redukció során az elektrolízis cella katódján (2. ábra) az elektród anyagától, az alkalmazott elektródpotenciáltól és a kísérleti körülményektől függően különböző termékek képződhetnek (1. táblázat).^{11,14} Látható, hogy ezen *proton csatolt elektrontranszfer* reakciók standard potenciál értékei (E°) igen közel esnek egymáshoz, ami miatt gyakran termékek elegye keletkezik a folyamatban. Ez azonban többnyire nem kívánatos, hiszen a további felhasználás érdekében a termék komponenseket el kell választani.¹⁵ A CO₂ redukciója legtöbb esetben – környezetvédelmi szempontokat szem előtt tartva – vizes közegben történik. A vizes közeg használata egyrészt előnyös, mivel ez biztosítja a reakcióhoz szükséges hidrogénionokat, azonban a hidrogénfejlődés gyakorlatilag elkerülhetetlen ebben az esetben. Emiatt a hidrogén tekinthető a folyamat legfőbb melléktermékének. Fontos megjegyezni azonban, hogy éppen a versengő hidrogén fejlődés teszi lehetővé azt, hogy CO / H₂ elegyet, vagyis szintézisgázt állítsunk elő, ami fontos vegyipari termékek alapanyaga (pl. Fischer-Tropsch szintézis).¹⁶ Ebben az esetben a kihívást a CO és H₂ arányának szabályozása jelenti.

1. táblázat: CO₂ redukciós félcella reakciók és a hozzájuk tartozó standard potenciál értékek (25 °C, pH=7).^{11,14,17}

Félcella reakció	E° (vs. SHE) / V
$\text{CO}_2 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-0,24
$2 \text{CO}_2 + 12 \text{H}^+ + 12 \text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-0,33
$2 \text{CO}_2 + 12 \text{H}^+ + 12 \text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$	-0,34
$\text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,38
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$	-0,41
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,50
$\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,53
$\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{HCOOH}$	-0,61
$\text{CO}_2 + \text{e}^- = \text{CO}_2^-$	- 1,9 V

A valóságban az egyensúlyi értékekhez képest sokszor lényegesen negatívabb potenciálon mennek végbe a fenti reakciók a folyamatok aktiválási sajátosságai miatt. Ez az aktiválási túlfeszültség főként abból adódik, hogy az első elektron átlépése a lineáris CO_2 molekulára – miközben egy hajlott szerkezetű gyökánion keletkezik – jelentős energiát igényel a strukturális átrendeződés miatt.¹⁴ Ehhez hozzáadódhat még a reakció során az elektród közelében a lokális CO_2 koncentráció és pH változása miatt kialakuló koncentrációs túlfeszültség és többlépéses mechanizmus esetén reakció túlfeszültség is.



2. ábra: Egy laboratóriumi CO_2 redukciós elektrolízis cella („H-típusú” cella) sematikus rajza.

A CO_2 redukció során az anódreakció legtöbbször az oxigénfejlesztés, de egyre több alternatív reakciót vizsgálnak annak érdekében, hogy mindkét elektródon technológiailag hasznos termék képződjön. Jó megoldás lehet az anódos klórfejlesztés vagy a glicerín oxidációja hangyasavvá. Előbbi esetben a katódon keletkező *tiszta* CO és a Cl_2 reakciójával foszgént lehetne előállítani, amely értékes alapanyag különböző vegyületek és polimerek előállításában.¹¹ A glicerín (mely a biodízel és a szappangyártás mellékterméke) oxidációjával továbbá a CO_2 elektrolízisének teljes energiaigényét is csökkenteni lehetne.¹⁸



3. ábra: A négy kulcs paraméter, amit a CO₂ redukciós katalizátorok fejlesztése során szem előtt kell tartani.

Az említett termodinamikai és kinetikai nehézségek kiküszöbölése, csökkentése érdekében a CO₂ redukciós kutatások új *elektrokatalizátorok* fejlesztésére, a kísérleti körülmények optimalizálására és a megfelelő cellakonstrukció kialakítására törekszenek. Egy ideális katalizátornak (technológiának) összességében a következő szempontoknak kell megfelelnie (3. ábra):¹⁹

- Szelektivitás:

Előnyös, ha CO₂ redukciójában egy, esetleg néhány termék keletkezik. A szelektivitás jellemzésére a Faraday-hatásfokot (FE vagy FE %) használhatjuk, ami megmutatja, hogy az elektrolízis során áthaladt összes töltés hányad része vagy hány százaléka fordítódott az adott termék képződésére:

$$FE(P) = \frac{z \cdot n(P) \cdot F}{Q}, \quad (1)$$

ahol z a P termék képződéséhez szükséges elektronok száma, n a reakcióban képződött P termék anyagmennyisége, F a Faraday-állandó, Q a reakció során áthaladt összes töltés.

A Faraday-hatásfok meghatározásához a reakcióban keletkező összes termék minőségi és mennyiségi analízise szükséges (kromatográfiai módszerek, NMR-spektroszkópia, tömegspektrometria, stb.). Pontos termékanalízis esetén, egyéb mellékreakciók (pl. felületi oxid redukció) és nem Faraday-folyamatok (pl. adszorpció) hiányában a Faraday-hatásfokok összege 1 (100%).

- Aktivitás:

A katalizátor aktivitásán a termékek képződésének sebességét értjük, ami elektrokémiai folyamat esetén kifejezhető az áramsűrűséggel. Adott termék képződési sebességét a parciális áramsűrűség adja meg:

$$j(\mathbf{P}) = j_{tot} \cdot FE(\mathbf{P}), \quad (2)$$

ahol $j(\mathbf{P})$ a \mathbf{P} termék képződésére vonatkozó parciális áramsűrűség, j_{tot} a redukciós folyamat során mér teljes áramsűrűség, $FE(\mathbf{P})$ a \mathbf{P} termék Faraday-hatásfoka.

Az áramsűrűséget megadhatjuk az elektród geometriai felületére, valós elektrokémiai felületére, valamint a hordozó elektródra felvitt katalizátor tömegére vonatkoztatva is. Míg a geometriai felülettel és a tömeggel való normálás technológiai szempontból fontos, az elektrokémiai felületre vonatkozó áramsűrűség a katalizátor *saját* aktivitásáról nyújt információt.

- Stabilitás:

Ipari alkalmazás során egy elektrokatalizátornak akár több száz / ezer órás működés során is stabilnak kell maradnia, mind az áramsűrűség, mind pedig a szelektivitás tekintetében.²⁰ Ezért katalizátorok fejlesztése során törekedni kell a mechanikai, kémiai, kristályszerkezeti és morfológiai stabilitásra is. Fontos továbbá, hogy az aktív helyek ne mérgeződjenek a termékek, köztitermékek hatására.

- Energiahatásfok:

Az energiahatásfok a keletkező termékekben tárolt kémiai energia és a felhasznált elektromos energia aránya. Ezt első sorban a reakció túlfeszültsége ($\eta = E - E^\circ$) határozza meg. Redukció esetén minél kevésbé negatív az alkalmazott elektródpotenciál, annál gazdaságosabban valósítható meg a reakció. Az energiahatékonyság tekintetében fontos jellemző az a legkisebb túlfeszültség, amelynél először tapasztaljuk a vizsgált termék képződését (η_{on}), valamint amelynél a parciális áramsűrűség elér egy meghatározott értéket (pl. 10 mA cm⁻²). Az energiahatásfok (\mathcal{E}) kiszámítható a következő összefüggéssel²¹:

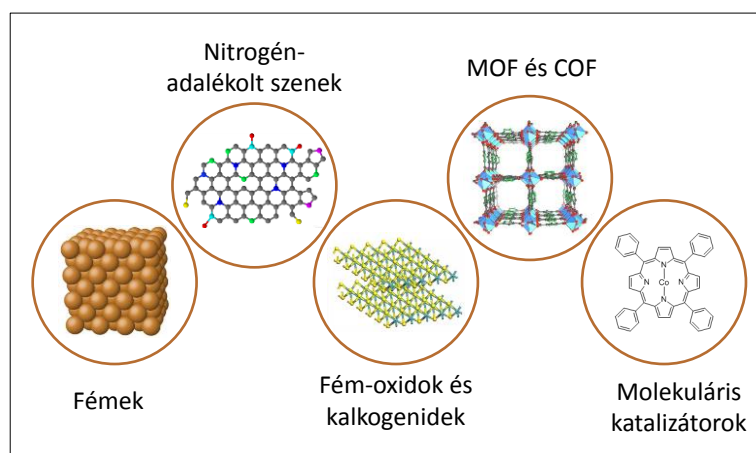
$$\mathcal{E} = \sum_P \frac{E_{cell,P}^0 \cdot FE(\mathbf{P})}{E_{cell,P}^0 + \eta_{cell}}, \quad (3)$$

ahol $E^{\circ}_{cell,P} = E^{\circ}_{P, katód} - E^{\circ}_{anód}$, vagyis az egyensúlyi cellafeszültség P termék képződése esetén, és $\eta_{cell} = \eta_{anód} + \eta_{katód}$, a cella túlfeszültsége. Látható, hogy nagy energiahatásfok nagy Faraday-hatásfok és kis túlfeszültség esetén érhető el.

Végül fontos megjegyezni, hogy különböző katalizátorok teljesítményének összehasonlításakor kiemelt figyelmet kell fordítani a kísérleti körülmények (elektrolit koncentráció, összetétel, tisztaság) és a cellaelrendezés azonosságára. Ezáltal lehetünk biztosak abban, hogy a tapasztalt különbségek valóban az elektrokatalizátorok *saját* aktivitásbeli különbségeikből adódnak, nem pedig egyéb nem kívánt hatásokból.²²

2.2. A szén-dioxid redukció katalizátorai

Az elektrokémiai CO₂ redukcióban jelenleg a legelterjedtebben alkalmazott és legnagyobb teljesítményű katalizátorok a fémek.^{23–26} Ezen túl fém-oxidokat és kalkogénideket, fém-komplexeket (molekuláris katalizátorok), fémorganikus térhálókat (MOF) is széles körben vizsgálnak a folyamatban (4. ábra).¹⁴ Az utóbbi tíz évben a heteroatomokkal adalékolt szén az érdeklődés középpontjába kerültek a CO₂ redukcióban is.^{11,27–31} Ez az újgenerációs katalizátor csoport valós alternatívát jelenthet a hatékony, azonban drága nemesfém katalizátorokkal szemben.



4. ábra: Elektrokémiai CO₂ redukcióban vizsgált katalizátorok típusai.

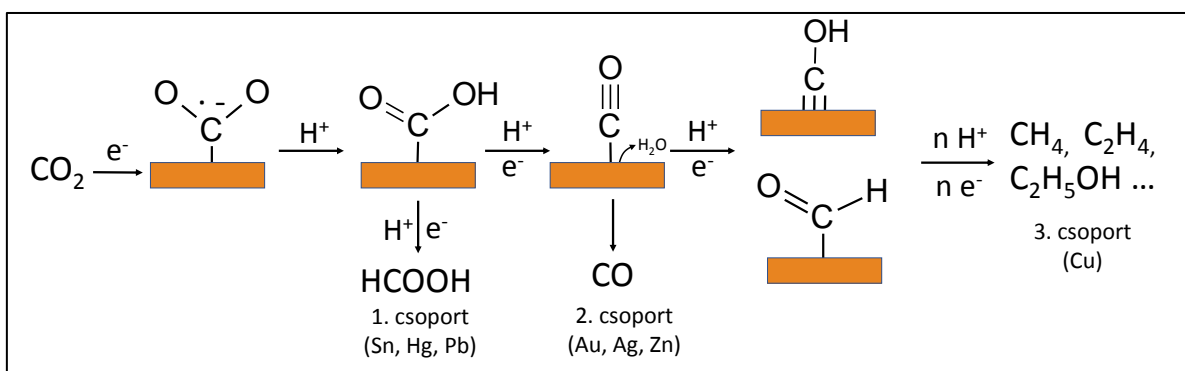
2.2.1. Fém katalizátorok

A fémek vizsgálata az 1980-as évektől kezdődően (Yoshio Hori úttörő munkája)³² napjainkig központi helyet foglal el a CO₂ redukciós katalizátorok kutatásában. Jelenleg a leghatékonyabb CO₂ redukciós elektrokatalizátorok arany, ezüst, réz és ón

nanoszerkezetek.^{14,24,25,33} A folyamat mechanizmusára vonatkozó ismereteink is legnagyobb mértékben ezeknek a fémeknek a vizsgálatából származnak.

A fémeket szelektivitásuk alapján három fő csoportba oszthatjuk.³⁴ Az első csoportba tartozik az Sn, Hg, Pb, In, melyeken hangyasav (vagy formiát ion) keletkezik fő termékként. A második csoport fémjei (pl. Au, Ag, Zn) a CO képződését katalizálják. A réz, melyen különleges módon szénhidrogének és alkoholok képződése kedvezményezett, egyedül alkotja a harmadik csoportot. Bizonyos fémek CO₂ redukciós aktivitása elhanyagolható, hidrogénfejlesztésben azonban igen aktívnak bizonyulnak (pl. Ni, Fe, Pt, Ti).

A katalizátorok szelektivitását elsősorban a köztitermékek katalizátor felülethez való kötődésének erőssége határozza meg (5. ábra).¹⁴ Az első lépés minden esetben a CO₂ kemiszorpciója, amit további proton- és elektrontranszfer lépések követnek. Az első csoport fémjein a COOH* köztitermék egy további proton és elektron felvétele közben hangyasavként deszorbeálódik. A második csoport esetén a COOH* köztitermék erősen kötődik, ami lehetőséget biztosít egy további proton csatolt elektrontranszfer lépés megvalósulásához a katalizátor felületén. Az ekkor képződő CO* azonban gyengén kötődik, ami CO képződéséhez vezet. A réz és a CO* közötti kölcsönhatás erős, így az tovább alakulhat nagyobb energiataralmú (többelektronos és / vagy több szénatomos) termékekké. A hidrogénfejlesztést elősegítő fémek esetén a CO* kötődése olyan erős, hogy sem a CO képződése (deszorpciója), sem pedig további redukció nem lehetséges, hanem a versengő hidrogénfejlesztés lesz meghatározó.



5. ábra: A CO₂ redukció egyszerűsített mechanizmusa fém elektródokon vizes közegben.

Fémek esetén a szükséges túlfeszültséget a sebességhatározó lépésben résztvevő, a felületen kötődő két köztitermék adszorpciós energiájának a különbsége határozza meg, mely a d-elektronok konfigurációjával van összefüggésben. Mivel lineáris összefüggés áll fent a (i)

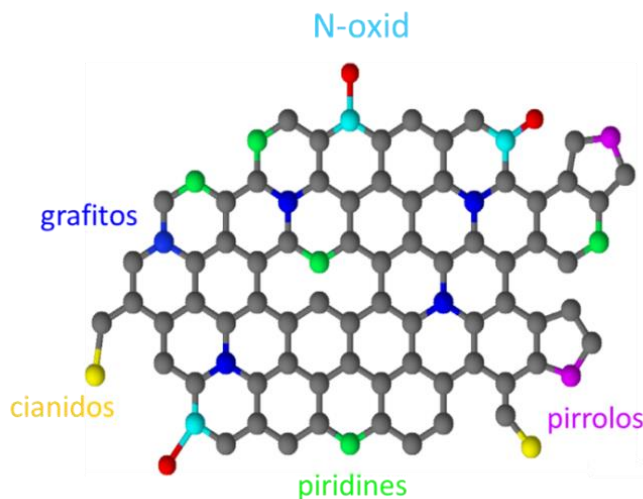
köztitermékek adszorpciós energiái (pl. CO* és COOH*) között, valamint (ii) egy adott elemi lépésben a reaktáns intermedier adszorpciós energiája és az aktiválási energia között, a túlfeszültséget nem lehet egy bizonyos értéknél kisebbre csökkenteni.³⁵ Ehhez az adszorpciós energiák között fennálló korreláció megszüntetésére lenne szükség, ami fémek esetén többek között nanoszerkezetek vagy többfémű rendszerek kialakításával, adalékolással, kompozitok képzésével vagy adszorpciós helyek beépítésével lehetséges.³⁶ Tekintettel arra, hogy a szén-alapú katalizátorok nem rendelkeznek *d* elektronokkal, katalitikus teljesítményüket nem limitálják a fentebb említett lineáris összefüggések. Ez új lehetőséget jelent a CO₂ redukciós katalizátorok kutatásában.

2.2.2. Nitrogénnel adalékolt szén katalizátorok

A heteroatomokkal (N, S, B) adalékolt szenek az utóbbi években egy intenzíven vizsgált katalizátorcsoporttá vált számos elektrokémiai folyamatban. A szén vázba beépített különböző kémiai környezetű heteroatomok módosítják a szén atomok töltés- és spinsűrűségét, ami aktív centrumok kialakulásához vezet.³⁵ A N-adalékolt szén (N–C) katalizátorokat először a polimer elektrolit membrán (PEM) tüzelőanyagcellák nemesfém katód katalizátorainak kiváltására kezdték fejleszteni (oxigén redukciós reakció).^{37–39} Miután bebizonyosodott, hogy valóban alternatívát jelenthetnek a Pt-alapú katalizátorokkal szemben, más reakciókban, mint a vízoxidáció, hidrogénfejlesztés és a CO₂ redukció is vizsgálni kezdték őket.^{40,41}

2.2.2.1. Szerkezet és tulajdonságok

Az N–C katalizátorokban a N-atomok különböző kémiai környezetekben helyezkedhetnek el a szénvázban, melyek eltérő mértékben és módon járulnak hozzá a katalitikus aktivitáshoz. A leggyakoribb konfigurációk a piridines, a pirrolos, a grafitos, a cianidos, valamint az oxidált nitrogén (**6. ábra**). A különböző N-atomok mennyiségének és típusának felderítésében legfontosabb módszer a nagy felbontású röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS).⁴²



6. ábra: Egy N-adalékolt szén katalizátor sematikus szerkezete a különböző kémiai környezetű N- atomok feltüntetésével.

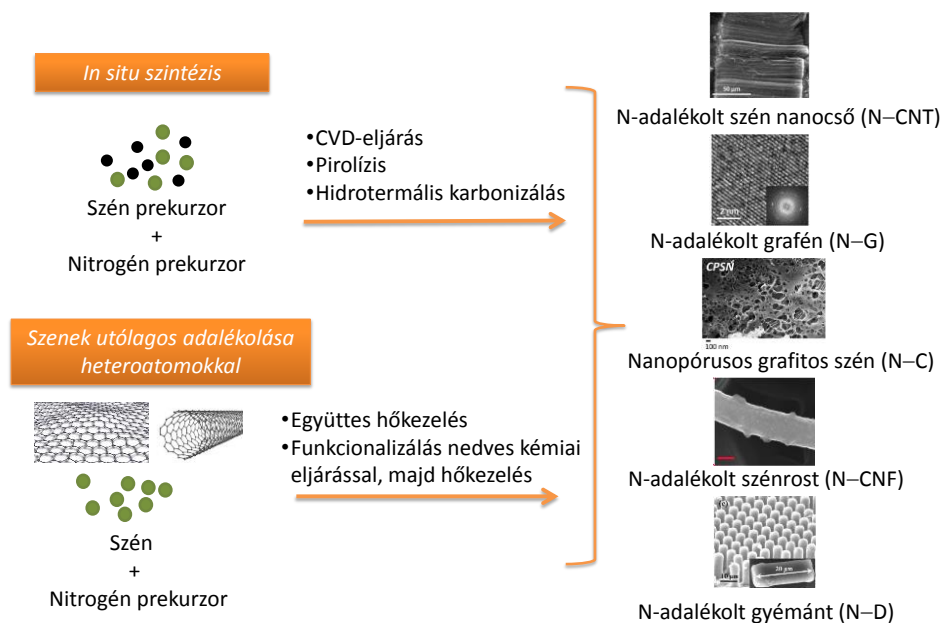
Az N–C katalizátorok számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek a fémekhez képest.^{14,35}

- Viszonylag egyszerű módszerekkel, költséghatékonyan előállíthatók, mely során tulajdonságaik hangolhatók;
- Nagy fajlagos felületük és pórusos szerkezetük miatt nagy lehet az *elérhető* aktív centrumok száma, valamint a CO₂ adszorpciós kapacitásuk;
- A grafitosság mértékétől függően kiváló elektromos vezetők lehetnek;
- A bázikus N-atomok kémiai kölcsönhatásba lépve a reaktáns CO₂ molekulával, segíthetik annak aktiválódását;⁴³
- A szénváz kémiaiilag inert, a fémeknél előforduló kristályszerkezeti átrendeződések vagy a nanorészecskék esetén tapasztalt aggregálódás nem jellemző;
- Jó a mechanikai-, hő-, és pH-stabilitásuk.

2.2.2.2. Előállítási lehetőségek

Az N–C katalizátorok előállítása két alapvető módon lehetséges: ¹⁰ (i) *in situ* szintézissel és (ii) szén utólagos nitrogén adalékolásával (7. ábra). Az *in situ* szintézis során egy szén- és egy nitrogén tartalmú prekursorból például kémiai gőzfázisú leválasztással (CVD), hidrotermális karbonizálással vagy magas hőmérsékletű pirolízissel kaphatjuk a N–adalékolt szénket. Gyakori szén prekursor az acetilén; nitrogén prekuzorként többek között ammóniát, melamint, N-tartalmú polimereket használnak.^{44–46} Gyakori, hogy a szén- és a nitrogén

prekursor megegyezik. A második módszer során már meglévő szenekből (pl. grafén, szén nanocső) valamely nitrogén prekuzorral (ammónia, karbamid) történő utólagos adalékolással (együttes hőkezelés vagy nedves kémiai eljárást követő hőkezelés) állíthatjuk elő a kívánt katalizátort.^{10,44}



7. ábra: Nitrogénnel adalékolt szenek előállításának lehetőségei.⁴⁷⁻⁵⁰

A szintézis során a pírolízis / utólagos hőkezelés hőmérsékletének és a prekuzorok minőségének megválasztásával egyszerűen hangolhatjuk a fajlagos felületet, porozitást, grafitosság mértékét és N-tartalmat.⁵⁰ Utóbbi általában 1 és 10 atom% között változik. Ezekkel az eljárásokkal különböző N-adalékolt szén allotrópokot kaphatunk, melyek még azonos N-tartalom esetén is jelentősen különböző katalitikus aktivitással bírhatnak. Fontos továbbá, hogy a szintézis során használt esetleges fém katalizátorok (pl. CVD-szintézis) maradványait teljes mértékben eltávolítsuk, hiszen a fém szennyezések is hozzájárulhatnak a CO₂ redukciós aktivitáshoz.⁵¹ Teljesen fémmentes szintézissel kapott N-C katalizátorok CO₂ redukciós aktivitása azonban azt igazolja, hogy a katalitikus aktivitás nem elsősorban az esetleges fém szennyezéseknek tudható be, hanem sokkal inkább a heteroatomok jelenlétének.⁵²

Az elektrokémiai vizsgálatokhoz az előállított katalizátorokból elektródot kell készíteni. Ennek során hordozó elektródra (pl. üvegszén lemez, gázdifúziós réteg) visszük fel a szén

katalizátort, többek között sprézással, cseppentéssel vagy festéssel. Az elektród készítésének módja szintén jelentős hatással lehet a katalitikus aktivitásra morfológiai különbségek miatt.⁵³

2.2.2.3. Alkalmazás szén-dioxid redukcióban

A legtöbb vizsgált N–C katalizátor CO vagy HCOOH képződését katalizálja a CO₂ redukciójában. Sok tekintetben megközelítik, vagy akár felülmúlják a fém katalizátorok teljesítményét azonos kísérleti körülmények között. A heteroatomokkal való adalékolás szükségszerűségét mutatja, hogy a tiszta (nem adalékolt) szenek csupán marginális aktivitást mutatnak a reakcióban.^{52,54} A következőkben a teljesség igénye nélkül kiemelném a N–C elektródokon a CO₂ redukciójában elért legfontosabb eredményeket (**2. táblázat**).

2. táblázat: CO₂ redukcióban alkalmazott N-C katalizátorok összefoglalása.

Katalizátor	Hordozó elektród	Elektrolit	Maximális CO ₂ redukciós FE / %	Elektród potenciál	Áramsűrűség	Ref.
N-adalékolt mezopórusos szén	szénpapír	0,1 M KHCO ₃	80 % CO	–0,6 V vs. RHE	$j_{\text{CO}} = -2,9 \text{ mA cm}^{-2}$	55
N-adalékolt pórusos szén	üvegszén	0,1 M KHCO ₃	84 % CO	–0,6 V vs. RHE	$j_{\text{CO}} = -1,2 \text{ mA cm}^{-2}$	46
N-adalékolt grafén nanoszalag	szénpapír	0,5 M KHCO ₃	87% CO	–0,4 V vs. RHE	$j_{\text{CO}} = -6,1 \text{ mA cm}^{-2}$	45
N,P-adalékolt mezopórusos szén	szénpapír	0,1 M KHCO ₃	62 % CO, nyomnyi metán	–0,7 V vs. RHE	$j_{\text{CO}} = -3,0 \text{ mA cm}^{-2}$	56
N-adalékolt szén nanorost	–	EMIM-BF ₄ ionos folyadék	98 % CO	–0,57 V vs. SHE (pH=5,54)	$j_{\text{CO}} = -3,4 \text{ mA cm}^{-2}$	52
Polietiléniminnel bevont N-CNT	üvegszén	0,1 M KHCO ₃	87 % HCOOH	–1,8 V vs. SCE	$j_{\text{CO}} = -6,3 \text{ mA cm}^{-2}$	31
N-adalékolt grafén	szénpapír	0,5 M KHCO ₃	73 % HCOOH	–0,84 V vs. RHE	$j_{\text{HCOOH}} = -5,5 \text{ mA cm}^{-2}$	57
N-adalékolt mezopórusos szén	szénpapír	0,1 M KHCO ₃	77 % C ₂ H ₅ OH	–0,56 V vs. RHE	$j_{\text{tot}} = -0,2 \text{ mA cm}^{-2}$	27
N-adalékolt grafén	szénpapír	[Bmim]BF ₄ ionos folyadék	93,5 % CH ₄ 4,2 % CO	–1,4 V vs. Ag / Ag ⁺	$j_{\text{CH}_4} = -1,3 \text{ mA cm}^{-2}$	29

A CO₂ redukcióban alkalmazott *első* fémmentes N–C katalizátor egy N-adalékolt szén nanorost volt.⁵² Ionos folyadékban 98%-os szelektivitással, elhanyagolható túlfeszültség mellett képződött a CO. Az áramsűrűség több mint egy nagyságrenddel meghaladta az összehasonlításként használt Ag katalizátoron mértet. Egy N-adalékolt szén nanocsövön

(N–CNT) a maximális CO Faraday-hatásfok (80%) eléréséhez mindössze $-0,26$ V túlfeszültség kellett, ami kisebb volt, mint a legtöbb Ag és Au katalizátor esetén.⁵⁴ Ez továbbá nagy stabilitással párosult, mind az áramsűrűség, mind pedig a szelektivitás tekintetében. Egy N-adalékolt szén / többfalú szén nanocső kompoziton 98 %-os CO szelektivitást és *kiemelkedő*, 90 mA cm^{-2} CO parciális áramsűrűséget sikerült elérni folyamatos áramlásos cellában.⁵⁸ A szén nanocsövek mellett N-adalékolt grafén és mezopórusos szén katalizátorok is aktívnak bizonyultak CO fejlesztésében, előnyük a fémekhez képest szintén első sorban a kis túlfeszültségekben nyilvánult meg.^{45,46,57,59} A közelmúltban azt is megmutatták, hogy a nitrogénatomok mellett szekunder heteroatomok (F,S) jelenléte szinergikus hatás révén tovább növelheti a CO₂ redukciós aktivitást.^{60,61}

A CO mellett a *hangyasav* a másik leggyakoribb termék fémmentes N–C katalizátorokon. Többek között N-adalékolt grafén-oxidon⁵⁷, ammónia plazmával kezelt szén nanocsövön vagy polietiléniminnel bevont szén nanocsövön³¹ is ez volt a fő termék. Érdekes, hogy a hasonló N-tartalmú és konfigurációjú N–CNT katalizátorokon, az előállítás módjától függően változott a szelektivitás: az ammóniával kezelt nanocsövön formiát³¹, míg a CVD eljárással előállított N–CNT katalizátoron CO keletkezett.⁵⁴ Jó mechanikai stabilitású, *hierarchikusan pórusos* N–C membránt gázdiffúziós elektródként alkalmazva jó aktivitást, szelektivitást és hosszútávú stabilitást értek el hangyasav fejlesztésében, amit részben a kedvező pórusszerkezetnek tulajdonítottak.⁵⁹ Ezek a tapasztalatok arra utalnak, hogy a heteroatomokon túl egyéb faktorok is (mint a szénváz szerkezete) jelentős hatással bírhatnak a redukciós tulajdonságok meghatározásában.

A kételektronos C₁ termékeken túl néhány esetben szénhidrogének és alkoholok képződését is megfigyelték N-adalékolt szeneken. Ionos folyadékban közel 93%-os szelektivitással keletkezett metán, 3-piridinkarbonitril prekursorból előállított N–C katalizátoron.⁶² N- adalékolt grafén kvantumpöttyökön metán, etilén, metanol, acetát és propanol is képződött. Folyamatos áramlásos cellában az etilénre és az etanolra mért parciális áramsűrűségek összemérhetőek voltak Cu nanorészecskék esetén tapasztalattal.⁶³ A C–C kötés kialakulásának mechanizmusát kísérletileg nem bizonyították, de az éleken akkumulálódó piridines nitrogénatomok részvételét valószínűsítették.⁶³ A kvanumpöttyökön képződő sokféle termékkel szemben hengeres pórusokkal rendelkező N-tartalmú széneken közel 100%-os

szelektivitással etanol keletkezett.²⁷ Ebben az esetben feltételezték, hogy a CO köztitermékek dimerizálódását a katalizátor csatornaszerű morfológiája segítette elő.

Összességében a N-adalékolt szének ígéretes katalizátorok lehetnek hangyasav és CO (vagy szintézisgáz) előállítására, azonban a redukciós áramsűrűségek további növelése szükséges potenciális ipari alkalmazás eléréséhez. Erre lehetőség nyújthat például kiemelkedően nagy fajlagos felületű anyagok alkalmazása, az aktív centrumok sűrűségének és elérhetőségének növelése, illetve fém heteroatomok beépítése az N–C struktúrába. Szén-alapú katalizátorok esetén továbbá kiemelten fontos, hogy a CO₂ redukciós termékek eredetét ¹³C izotópjelzéses kísérletekkel igazoljuk.^{27,45,62} Ezáltal megbizonyosodhatunk arról, hogy a keletkező termékek valóban a CO₂ átalakításából származnak, nem pedig a katalizátor esetleges degradálódásából. Izotópjelzéses kísérletek továbbá reakciómechanizmus felderítésére is alkalmasak lehetnek.^{64,65}

2.2.2.4. Aktív centrumok a szén-dioxid redukcióban

Az aktív centrumok felderítése kulcskérdés katalizátorok fejlesztése során. Ez a N-adalékolt szének esetén igen nagy kihívást jelent tekintettel arra, hogy ezeknek az anyagoknak a szerkezete sokszor nem jól definiált. Ráadásul gyakran többféle aktív centrum található *egyetlen* anyagban és az előállítási körülmények változtatása nemcsak a N-tartalmat módosíthatja, hanem a grafitosságot, porozitást és a morfológiát is. Ezek viszont szintén hatással lehetnek a katalitikus tulajdonságokra.

A CO₂ redukcióban aktív centrumokként a különböző típusú nitrogénatomokat és / vagy az azokkal szomszédos parciális pozitív töltésű szénatomokat valószínűsítik. Legtöbb esetben az előállítás során próbálják szisztematikusan szabályozni a N-tartalmat és típust,^{45,66} de az általános szintetikus stratégiákkal nem lehet elérni, hogy csupán egyféle kémiai környezetben lévő nitrogénatomot tartalmazzon egy anyag. Találhatunk példát arra is, hogy bizonyos N-konfigurációk szelektív eltávolításával vagy blokkolásával hangolták a N-tartalmat.^{55,67} Ezt követően általában a röntgen-fotoelektron spektroszkópiával meghatározott N-tartalom és a CO₂ redukciós parciális áramok között keresnek korrelációt.⁴⁷ Ezt kiegészítheti az elektródokról CO₂ redukció előtt és után felvett XPS spektrumok összehasonlítása, melynek során a N-konfigurációk változását vizsgálják. Ezen túl gyakran elméleti számítások segítségével

magyarázzák a tapasztalt trendeket (köztitermékek kötési energiáinak számítása a különböző típusú N-atomokon).⁴⁵

A katalizátorok N-tartalmát és a különböző típusú N atomok arányát (i) a prekursorok arányával, (ii) a karbonizálás hőmérsékletével valamint (iii) H₂-nel és foszforsavval való utólagos reakcióval is hangolták egy munkában.⁴⁵ (A H₂ különböző hőmérsékleteken más-más típusú N-atommal reagál, míg a foszforsav szelektíven adszorbeálódik a piridines N-atomokon). Minden esetben a piridines nitrogénatomok mennyisége korrelált a CO₂ redukciós aktivitással. Egy másik munkában azt figyelték meg, hogy nagyobb piridines N-tartalmat lehet elérni a szintézis során ammónia atmoszférában történő hőkezelés által az inert atmoszférához képest. Ez pedig szintén a CO₂ redukciós aktivitás növekedésével járt együtt.⁴⁶

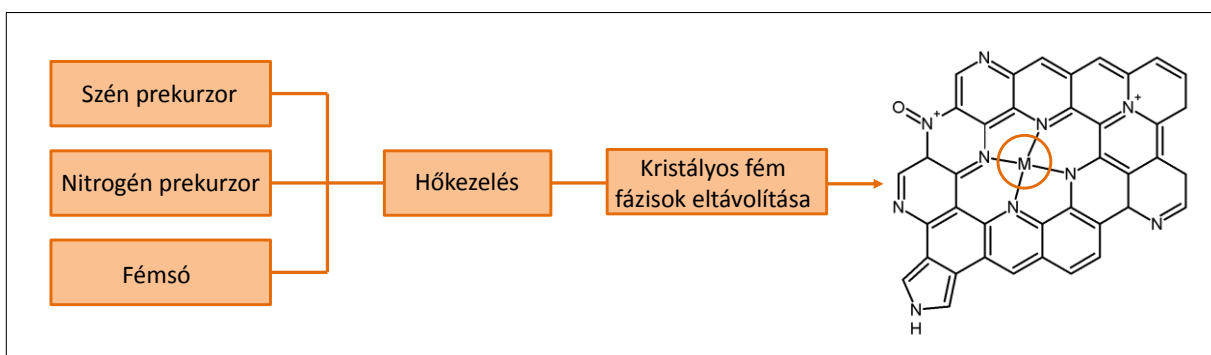
Jelenleg leginkább elfogadott álláspont, hogy a piridines N-atomok az aktív helyek a CO₂ redukcióban, de van példa arra is, hogy a grafitos-, a pirrolos nitrogént, vagy a nitrogénatomokkal szomszédos szénatomokat valószínűsítik.^{57,67,68} Az sem kizárt továbbá, hogy különböző típusú anyagokban más-más centrumok felelősek a redukcióért. Direkt kísérleti bizonyíték hiányában, illetve a fentebb is említett kémiai és strukturális inhomogenitások miatt azonban ez továbbra is nyitott kérdés az N–C katalizátorok CO₂ redukciós mechanizmusának felderítésében.

2.2.3. Fémmel és nitrogénnel adalékolt szén katalizátorok

Fémcentrumok beépítése a N-adalékolt szén vázba eredményes stratégiának bizonyult a katalitikus áramsűrűségek növelésében.^{17,69} Ezekben a fémmel és nitrogénnel adalékolt szenekben (M–N–C) a fémek izoláltan, atomosan elosztatva találhatóak, így átmenetet képeznek a molekuláris katalizátorok és a heterogén katalizátorok között.¹¹ Előnyük, hogy nem szükséges drága nemesfémeket alkalmazni: olcsóbb átmenetifémekkel (Fe, Ni, Co, Cu, Mn) is nagy katalitikus teljesítmény érhető el. Az angol nyelvű szakirodalomban gyakran használják erre a katalizátorcsoportra az „atomi katalizátor” („single atom catalyst”) vagy a „nem-nemesfém katalizátor” („non-precious metal catalyst”) elnevezéseket.

Előállításuk hasonlóan a fémmentes N–C katalizátorokhoz pirolízissel történhet (**8. ábra**); ekkor a prekursor elegendően tartalmaznia kell valamilyen fémtartalmú kiindulási anyagot is. Fém prekursorok lehetnek makrociklusos fémkomplexek, MOF-ok, vagy egyszerűen a beépíteni kívánt fém valamely alkalmas sója.¹¹ Utóbbi esetben, ha a nitrogén és szén prekursor

is olcsó, a katalizátor előállítása valóban költséghatékony lehet. A prekursor elegy pirolízisét követően sokszor kristályos fémfázisok (nanorészecskék) is maradnak az anyagban, melyeket savas kezeléssel szoktak eltávolítani. Ez kulcsfontosságú lépés, mivel a nanorészecskék jelenléte merőben eltérő katalitikus hatáshoz vezethet; sokszor a versengő hidrogénfejlesztést segítik a CO₂ redukciójával szemben.^{70,71}



8. ábra: M–N–C katalizátorok előállításának folyamata.

Az M–N–C katalizátorok jellemzése és aktív helyeinek vizsgálata sokszor kihívást jelent éppen azok atomi jellege miatt. Aktív centrumként legtöbb esetben az M–N_x centrumokat valószínűsítik, amik a fémkomplexekben szintén megtalálható egységek.^{70,72} Fontos szerepet játszik továbbá a fémcentrum oxidációs állapota és a kapcsolódó N-atomok kémiai környezete is a katalitikus aktivitás / szelektivitás meghatározásában.^{30,72} A fématomok aktivitásához ezen túl hozzájárulhatnak a szénváz egyéb N-funkciói is, melyek hatását nehéz egymástól elkülöníteni.³⁰ Több esetben is megmutatták azonban, hogy a megfelelő fémmentes N–C katalizátor teljesítménye messze elmaradt az M–N–C katalizátorétól, így a fémcentrumok szerepe vitathatatlan.^{71,73,74}

Számos átmenetifém hatását (pl. Fe, Mn, Cu, Co, Ni) vizsgálták már a CO₂ redukciójában.^{28,70,71,75–77} A képződő termék legtöbb esetben a CO, legaktívabbnak a Ni- és a Fe- centrumok bizonyultak.^{69,76,78} Míg a Fe általában a CO képződéséhez szükséges túlfeszültséget csökkentette nagyobb mértékben, a Ni jelenléte nagyobb CO szelektivitást és áramsűrűséget biztosított, bár ehhez néhány száz mV-tal nagyobb túlfeszültség volt szükséges.^{30,69,76} Ez jó példa arra, hogy sokszor kompromisszumot kell kötni az aktivitás – szelektivitás – energiahatékonyság hármasságának tekintetében. Érdekes, hogy atomi katalizátorként azoknak a fémeknek (Fe, Ni) a legnagyobb CO₂ a redukciós teljesítményük,

melyek tömbfázisban a H₂ fejlesztésben aktívak. Fe–N–C katalizátorokon továbbá CO képződése mellett nyomnyi mennyiségű metán fejlődését is megfigyelték.^{69,79} Kiemelkedő eredménynek számít, hogy egy Ni–N–C katalizátoron folyamatos áramlásos elektrolizáló cellában 90% körüli Faraday hatásfok mellett 200 mA cm⁻² parciális áramsűrűséggel képződött a CO, stabilan 20 órán keresztül.⁷³ Ez a teljesítmény megközelítette a legjobb CO-szelektív nemesfém katalizátorok hatékonyságát.

Az elmúlt mintegy tíz év során jelentős eredményeket sikerült elérni a heteroatomokkal adalékolt szén katalizátorok vizsgálatában, azonban számos lehetőség és kihívás áll előttünk a katalitikus teljesítményük és *stabilitásuk* javítása terén. Például a szénvázba beépíthető vizsgált fématomok köre még messze nem teljes, ráadásul többfemes rendszerek kialakításával még tovább bővülnek a lehetőségek. Új szintézismódszerek kidolgozása is szükséges, melyekkel szabályozott szerkezetű katalizátorokat lehet előállítani a kívánt heteroatom konfigurációkkal és az aktív centrumok nagyobb koncentrációjával. Az aktív centrumok mellett a szénváz (morfológia, porozitás, stb.) is jelentős szerepet tölthet be a CO₂ redukciós aktivitás meghatározásában, ez azonban még kísérletileg kevésbé vizsgált terület. Ahogy más katalizátorok esetén is, a kísérleti körülmények, mint az elektrolit koncentrációja és összetétele is jelentős hatással bírhat a folyamatban.³⁰ Azonban például a fémek vizsgálata során kapott eredmények nem feltétlenül igazak más katalizátorcsoport esetén is, ezek vizsgálata elkerülhetetlen szénalapú katalizátorok esetén is.

2.3. Nanoszerkezetű elektrokatalizátorok a CO₂ redukcióban

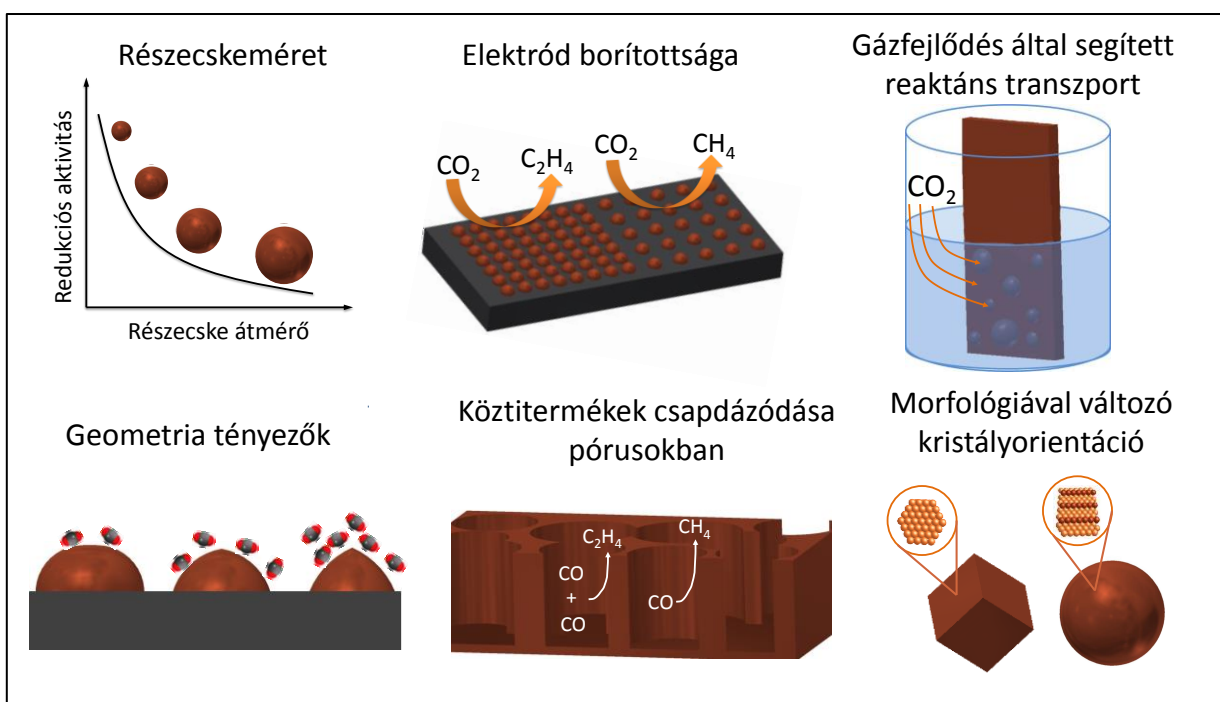
Az elektrokatalizátorok fejlesztésének hatékony és gyakran alkalmazott módja a nanostruktúrák kialakítása.^{71,80–84} A nanoszerkezetű anyagok nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, ennek következtében nagy arányban tartalmazznak éleket, sarkokat, alacsony koordinációjú helyeket a tömbfázisú anyaghoz képest, ami megváltoztathatja a köztitermékek kötési energiáját. Ez sokszor kedvezőbb CO₂ redukciós tulajdonságokkal jár együtt. Nanoszerkezetű anyagok esetén jelentős szerepet játszik a katalitikus aktivitás meghatározásában a részecskeméret, a morfológia és a pórusszerkezet, a kristályorientáció, az oxidációs állapot, hibahelyek jelenléte, valamint az esetleges hordozó hatása.

2.3.1. Morfológiai tényezők hatása a CO₂ redukcióban

A katalizátor morfológiája és pórus szerkezete különböző hatásokon keresztül befolyásolhatja a katalitikus aktivitást (9. ábra):

- Részecskeméret:

Fém nanorészecskék CO₂ redukciós aktivitása általában függ a részecskemérettől.^{80–82} Általánosan elmondható, hogy a teljes redukciós aktivitás a részecskeméret csökkentésével nő, azonban ez a hatás különböző fémeknél eltérő módon jelentkezik a szelektivitás változásában. Réz nanorészecskék vizsgálata során azt tapasztalták, hogy 5 nm részecskeátmérő alatt a katalitikus aktivitás drasztikusan megnőtt a tömbfázisú katalizátorhoz képest.⁸⁰ Az aktivitásnövekedés a CO és H₂ fejlődés előtérbe kerülésének volt köszönhető, míg a metán és az etilén képződése jelentősen visszaszorult a részecskeméret csökkentésével. Mindezek tükrében a szelektivitás részecskemérettől való függése felhasználható a termékarány szabályozására azonos anyagi minőségű katalizátorokon.



9. ábra: Morfológiai tényezők, melyek hatással vannak a nanoszerkezetű katalizátorok CO₂ redukciós tulajdonságaira.

- Köztermékek csapdázódása:

A pórusokon belül a redukciós termékek és / vagy köztermékek csapdázódhatnak, tartózkodási idejük az aktív helyek közelében növekszik a sima felületű (nempórusos) katalizátorhoz képest.^{85,86} A csapdázódás elősegítheti további redukciójukat és a dimerizációt

is. Részben ennek a hatásnak köszönhetően pórusos Cu elektródon a termékeloszlás eltolódott a többszénatomos termékek (C_2H_4 , C_2H_6) képződésének irányába a sima réz lemezhez képest.⁸⁵

- Kristályorientáció változása:

Fém elektródok esetén a morfológia szabályozása érdekében alkalmazott módszerek befolyásolhatják a különböző orientációjú kristályok számát, elérhetőségét és az atomok koordinációs számát. Ezek a tényezők viszont jelentős hatással bírhatnak a katalitikus jellemzők meghatározásában,⁸³ így közvetetten morfológiai tényezőknek tekinthetjük őket. Oxigén plazmával kialakított ezüst nanoszerkezetek kb. 300 mV-tal csökkentették a CO_2 , CO-dá való alakításához szükséges túlfeszültséget, 90%-os szelektivitás mellett. A megnövekedett aktivitást a plazmakezelés során létrejött nagy számú hibahelynek és alacsony koordinációjú atomnak tulajdonították.²⁵

- Geometriai tényezők:

Geometriai faktorok, mint a görbület mértéke is szerepet játszhatnak a redukciós tulajdonságok meghatározásában. Különböző alakú arany nanorészecskék (nanotű, nanopálcika, nanogömb) vizsgálata során megmutatták, hogy a nagyobb görbületű (kisebb átmérőjű) felületen kedvezményezettebb a CO_2 redukciója.⁸⁷ Ezt azzal magyarázták, hogy nagyobb görbületű felület közelében megnőtt az elektromos térerősség, ami az elektrolit kationjainak lokális koncentráció-növekedését okozta. Ez viszont együtt járt a CO_2 lokális koncentrációjának növekedésével, ami miatt növekedett a CO_2 redukciós aktivitás. A görbület mértéke továbbá a reaktánsok és köztitermékek kötési energiájának változásán keresztül is hatással lehet a szelektivitásra.^{88,89}

- Gázfejlődés hatása a reaktáns transzportra:

Az elektród nanomorfológiája közvetetten befolyásolhatja a reaktáns fluxusát is az aktív helyek felé. Gáztermékek képződése során az elektród felületén növekvő, majd távozó buborékok konvekciót idéznek elő, ami segíti a CO_2 transzportját és növeli a redukciós áramokat. Minél kisebbek a távozó buborékok (vagyis minél nagyobb gyakorisággal távoznak), annál erősebb ez a hatás. A távozó buborékok méretének meghatározásában jelentős szerepet játszik a katalitikus áramsűrűség, az elektród hidrofil-hidrofób jellege és a morfológiája is. Arany katalizátor esetén a túszerű morfológia elősegítette a kisebb buborékok távozását, ami növelte a maximális elérhető CO parciális áramsűrűséget.⁹⁰

- Elektród borítottsága:

A morfológia mellett az elektród borítottsága is befolyásolhatja a redukciós aktivitást. Különböző vastagságú arany inverz opál struktúrák vizsgálata során megfigyelték, hogy a hidrogénfejlődés sokkal érzékenyebb volt a rétegvastagság változtatására (nagyobb rétegvastagságnál csökkent), mint a CO₂ redukciója. A hidrogénfejlődésre és a CO₂ redukcióra vonatkozó eltérő anyagtranszport követelmények tehát lehetővé tették, hogy csupán a rétegvastagság módosításával szabályozzuk a H₂ / CO arányt.⁹¹ A borítottság továbbá a részecskék közötti távolság változásán keresztül is módosíthatja a termékeloszlást. Réz nanorészecskék esetén a részecskék közötti távolság csökkenésével nőtt az etilén szelektivitása, mivel a sűrűbben elhelyezkedő aktív centrumokon a keletkező CO *readszorpciója* elősegítette a dimerizálódást.^{92,93}

Amint a fenti példákból látható, az elektród morfológiája több szempontból is lényeges hatással bírhat a CO₂ redukciójában. Emiatt az is elengedhetetlen, hogy a reakció során esetlegesen bekövetkező morfológiai változásokat is nyomon kövessük, hiszen ez együtt járhat a katalitikus aktivitás változásával.²⁰ Réz nanorészecskék dinamikus morfológiai és kémiai változásait is megfigyelték CO₂ redukció során. A réz nanokockák mérete csökkent, az élek és sarkok lekerekedtek, valamint pórusok alakultak ki a redukció során. Ennek következtében a katalizátorok CO₂ redukciós aktivitása időben csökkent.⁹⁴

2.3.2. Nitrogénnel adalékolt szén elektródok morfológiájának szerepe elektrokémiai redukciós folyamatokban

A fémekhez hasonlóan szén alapú katalizátoroknál is kulcsszerepet játszhat a morfológia és a porozitás, azonban ezeket a tényezőket sokszor figyelmen kívül hagyják az N–C elektródok vizsgálatánál. Nehézséget jelent, hogy ezeknek az anyagoknak a pórusszerkezete sokszor nem szabályozott, csupán a szintézis során véletlenszerűen alakul ki a prekursorok minőségétől és az előállítási körülményektől függően. Ebben az esetben ráadásul a morfológia nehezen kontrollálható és egy anyagon belül sem mindig egyforma, ami tovább nehezíti a szerkezet-hatás összefüggések megállapítását. N–C katalizátorok morfológiájának a szabályozására lehetőséget nyújthat a pirolízis során soft- és hard templátok alkalmazása, illetve utólagos kémiai kezelések (NH₃, KOH, CO₂) végrehajtása.^{95–98}

Elektrokémiai oxigén redukciós reakcióban makro-, mezo- és mikropórusos N-adalékolt szenek esetén is vizsgálták a pórusszerkezet hatását. A kisebb makropórusok (150 nm) és

közepes mezopórusok (22 nm) bizonyultak optimálisnak a folyamatban.⁹⁵⁻⁹⁷ Továbbá egy mezopórusos szénben utólagos ammóniás kezeléssel kialakított mikropórusok még tovább növelték az oxigén redukciós aktivitást a hierarchikus pórusszerkezet és a felületi csoportok együttes hatásának köszönhetően.⁹⁹

A CO₂ redukciót tekintve csupán néhány munkában vizsgálták érintőlegesen a morfológia és pórusszerkezet hatását szén elektródokon. Mikropórusos szén hordozó (aktivált szén rost) növelte a fém nanorészecskék (Pd, Ni, Fe) redukciós aktivitását a mikropórusokat nem tartalmazó hordozóhoz képest.¹⁰⁰ Ezt a mikropórusokban kedvezményezett CO₂ adszorpcióval hozták összefüggésbe. Hengeres mezopórusokat tartalmazó N–C katalizátoron 77%-os szelektivitással, egyedüli CO₂ redukciós termékként etanol keletkezett.²⁷ A különleges szelektivitást a pórusok felületén stabilizálódó CO* köztitermékek dimerizációjával magyarázták. Az inverz morfológiájú katalizátoron egy versengő reakcióúton CO is képződött az etanol mellett, ami rámutatott a szénváz kulcsszerepére.

A hierarchikus pórusszerkezet nemcsak az oxigén, hanem a CO₂ redukcióban is előnyösnek mutatkozott. Mezo-mikropórusos N- és S-adalékolt szén katalizátor hasonló szelektivitás mellett, azonban jelentősen nagyobb katalitikus áramsűrűséggel redukálta a CO₂-ot a csupán mikropórusokat tartalmazó elektródhoz képest.¹⁰¹ Míg a makro- és a nagyobb mezopórusok a reaktáns transzportot segítik, a mikropórusok nagy fajlagos felületet eredményeznek, növelve ezzel az aktív centrumok elérhetőségét. Elméleti számítások arra is rámutattak, hogy az N–C katalizátorokban a görbület mértéke (pl. szén nanocső átmérője) is hatással van a köztitermékek adszorpció energiájára, ami befolyásolhatja a szelektivitást és a szükséges túlfeszültséget.⁸⁸

2.4. Az elektrolit szerepe a CO₂ redukcióban

Az elektrokatalizátor mellett az elektrolit is meghatározó szerepet tölt be a CO₂ redukciós folyamatban. Amellett, hogy megfelelő ionvezetést biztosít, ez szolgáltatja a reakcióhoz szükséges hidrogénionokat és a reaktáns is ezen keresztül (ebben oldva) jut el az elektród felületéhez. Az elektrolit továbbá részt vehet a köztitermékek stabilizálásában is vagy specifikus kölcsönhatások következtében új reakcióutakat nyithat meg. Az optimális *elektrokatalizátor-elektrolit pár* megválasztásával jelentős teljesítménynövekedést és / vagy a termékeloszlás változását lehet elérni elektrokémiai folyamatokban. Az elektrolit összetétele és

koncentrációja többek között a pufferkapacitás és a töltésátviteli ellenállás változásán keresztül, valamint bizonyos ionok specifikus adszorpciójának hatása által befolyásolhatja a CO₂ redukciós folyamatot.^{102–104}

A CO₂ redukció során általában közel semleges pH-jú vizes elektrolitokat alkalmaznak, leggyakrabban nátrium- vagy kálium-hidrogénkarbonát sót. Ennek előnye, hogy az oldott hidrogén-karbonát ionok további CO₂ forrásként szolgálhatnak,⁶⁵ illetve a CO₂/HCO₃⁻ puffer a redukció során bekövetkező lokális pH-változást tompítja.¹⁰⁵ A CO₂ vízben való kis oldhatósága miatt (kb. 33 mM)¹⁰⁶ azonban már viszonylag kis áramsűrűségeknél is transzport-limitálttá válhat a redukciós folyamat.¹⁰⁷ Ennek kiküszöbölésére áramlásos elektrolizáló cellákban gázdiffúziós elektródokat használhatunk.^{9,108}

2.4.1. A CO₂ oldategyensúlya

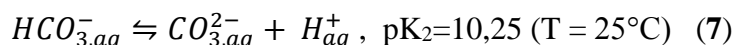
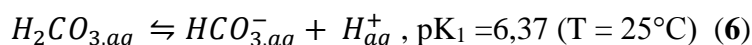
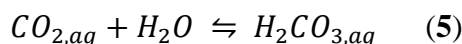
Az elektrolit összetételének és / vagy koncentrációjának a változtatása az oldott CO₂ (CO_{2,aq}) koncentrációját is befolyásolja. A CO₂ vízben való oldódása során az alábbi egyensúlyokat kell figyelembe venni¹⁰⁹:

- A CO₂ oldódási egyensúlya:

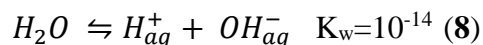


ami függ a hőmérséklettől, nyomástól és az ionerősségtől.

- Az oldatban a különböző részecskék eloszlását meghatározó egyensúlyok:

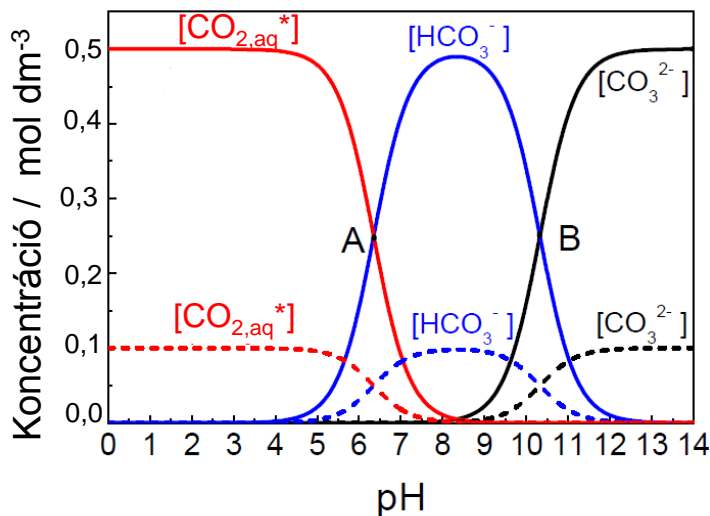


- A víz disszociációs egyensúlya:



Mivel a H₂CO_{3,aq} koncentrációja körülbelül egy ezred része a CO_{2,aq} koncentrációjának¹⁰⁹, ezért a továbbiakban nem teszünk különbséget közöttünk, hanem együttesen a CO_{2,aq}* jelölést használom.

A fenti folyamatok nem függetlenek egymástól; a rendszernek két szabadsági foka van. Megválaszthatjuk szabadon például a pH-t és a teljes oldott széntartalmat, ekkor az egyes komponensek koncentrációja igazodik az egyensúlyi viszonyokhoz (**10. ábra**).

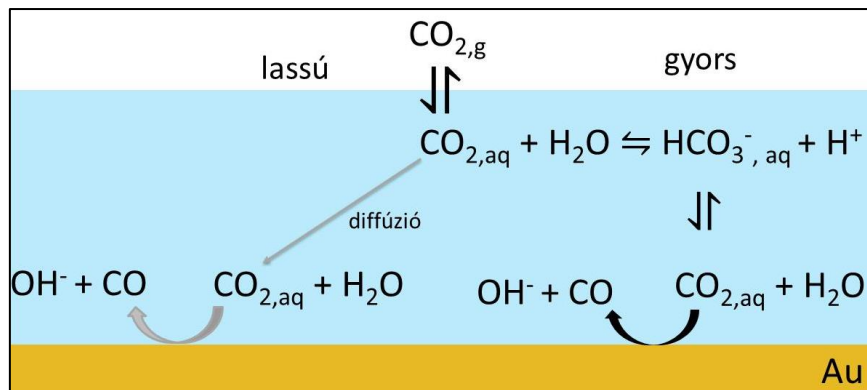


10. ábra: Az oldott CO₂ eloszlási diagramja vizes közegben 0,5 M és 0,1 M teljes oldott széntartalom esetén.¹⁰⁹

Az eloszlási diagramon látható, hogyha az oldat pH-ja kisebb, mint 5, a domináns oldott részecske a CO_{2,aq}*, míg pH 7,5 és 9 között szinte kizárólag hidrogén-karbonát ion van jelen. A CO₂ redukciós vizsgálatoknál általánosan alkalmazott elektrolit a CO₂-dal telített 0,1 M KHCO₃-oldat, melynek pH-ja 6,7. Ezen körülmények között az oldat összemérhető mennyiségben tartalmazza az oldott CO_{2,aq}*-t és a HCO₃⁻,aq ionokat.

2.4.2. A reagáló részecske kérdése

Központi kérdés, hogy CO₂ redukció során az elektródon *közvetlenül* a CO_{2,aq}*-t vagy a HCO_{3,aq}⁻-t redukáljuk-e. Ennek megválaszolása döntő lehet az elektrolit és a cellaelrendezés helyes kiválasztásában. Különböző fém elektródokon mindkét részecskét feltételezték reaktánsként. Több esetben azonban még ugyanazon fém vizsgálata esetén is ellentmondásos eredményre jutottak. Pb elektródon *in situ* infravörös spektroszkópiás mérések és Cu elektródon különböző pufferekben végzett *on-line* elektrokémiai tömegspektroszkópiás vizsgálatok által a hidrogén-karbonát iont azonosították reagáló részecskéként.^{110,111} Ezzel szemben kísérletekben, ahol a CO_{2,aq}* és a HCO_{3,aq}⁻ koncentrációját (vagy arányukat) változtatták valamilyen módon Hg, Pd vagy Cu elektródokon, az oldott CO₂-ot, vagy a hidrogén-karbonát ionból *in situ* képződő CO₂-ot valószínűsítették reaktánsként.^{112–114}



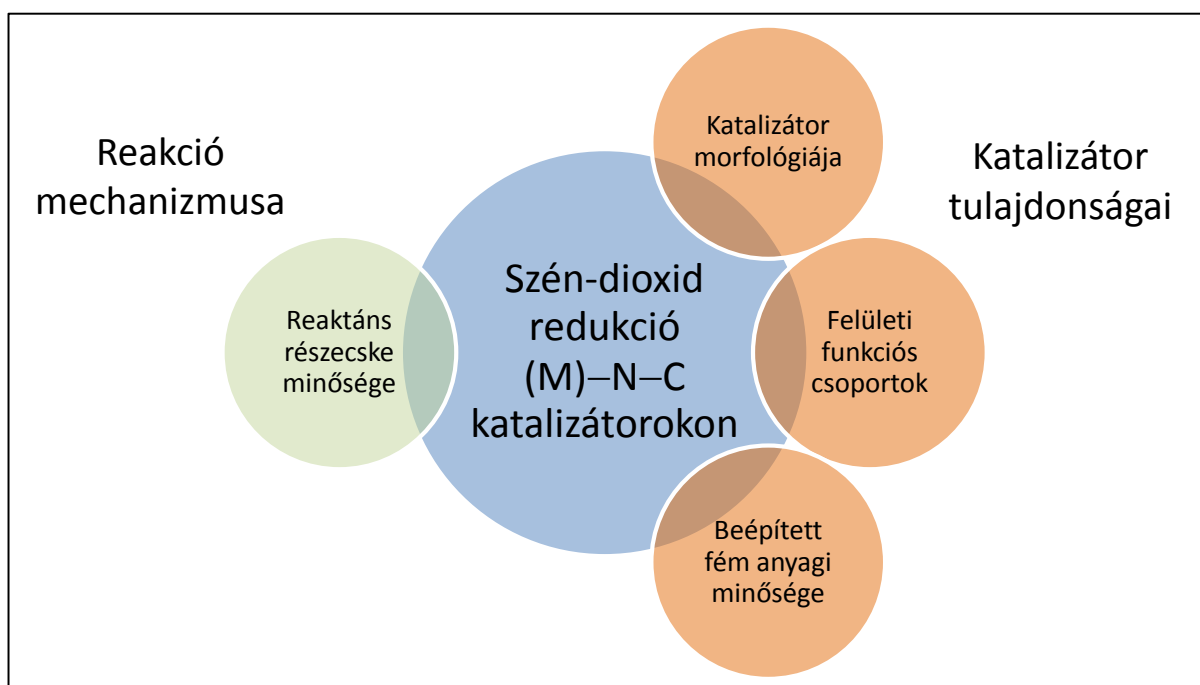
11. ábra: A CO₂ transzportja az elektródfelülethez diffúzióval és a hidrogén-karbonát ionok által közvetítve.

A közelmúltban *in situ* felület érzékenyített infravörös spektroszkópiás méréseket ¹³C izotópjelzéssel és potenciálugrásos technikával kombinálva, Au és Cu elektródokon vizsgálták a fentebb említett kérdést.^{65,115} Megmutatták, hogy az elektród felületén közvetlenül reagáló részecske a CO_{2, aq}^{*}, azonban a hidrogén-karbonát elektrolitnak kulcs szerepe van a nagy CO₂ redukciós áramsűrűségek elérésében (11. ábra). A hidrogén-karbonát elektrolit, amellet, hogy pH-puffer, biztosítja a CO_{2, aq}^{*} nagy effektív koncentrációját is a reakciózónában a gyors HCO_{3, aq}⁻ + H⁺ ⇌ CO_{2, aq}^{*} + H₂O egyensúly által. Ez a javasolt mechanizmus összhangban van azzal a megfigyeléssel is, miszerint a CO₂ redukció sebessége lényegesen nagyobb hidrogén-karbonát elektrolitban, mint azonos pH-jú egyéb pufferekben.¹¹⁶

3. Motiváció és célkitűzések

A Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékén működő Fotoelektrokémiai Kutatócsoport egyik fő kutatási iránya a szén-dioxid elektrokémiai és fotoelektrokémiai redukciója tüzelőanyagokká és kémiai nyersanyagokká. Napjainkban ez egy igen széles körben és intenzíven vizsgált terület, hiszen hozzásegítheti társadalmunkat egy fenntartható energiagazdaság megteremtéséhez.

A CO₂ redukció gyakorlati megvalósításának kulcsa hatékony elektrokatalizátorok fejlesztése. Ezt célozta doktori munkám is az újgenerációs katalizátor csoport, a (fém-mel-) és nitrogénnel adalékolt szenek ((M)–N–C) elektrokatalitikus tulajdonságainak vizsgálatával. Tekintettel arra, hogy mindössze tizenöt év telt el az első N–C katalizátort CO₂ redukcióban vizsgáló tudományos publikáció megjelenése óta, számos nyitott kérdés áll fent a témában. Doktori munkám során célunk volt vizsgálni az (M)–N–C katalizátorok szén-dioxid redukciós teljesítményét meghatározó különböző tényezőket, mind a katalizátor, mind pedig a folyamat mechanizmusának szempontjából (**12. ábra**).



12. ábra: A doktori munkám célkitűzései.

Először arra kerestük a választ, hogy **vajon mi a reaktáns részecske a szén-dioxid redukciójában az N–C katalizátorok felületén**. Régóta vitatott kérdés különböző fém

katalizátorok esetén, hogy közvetlenül az oldott szén-dioxid molekula vagy a hidrogén-karbonácion alakul-e át a redukciós folyamatban. Célunk volt izotópjelzéses kísérletek segítségével választ adni erre a kérdésre, hiszen ennek ismerete segíthet az elektrolit és a reakciókörülmények helyes megválasztásában.

Következő lépésként az **N–C katalizátorok morfológiájának hatását vizsgáltuk**. Célunk volt olyan katalizátorokat előállítani, melyek a morfológián kívül minden fizikai-kémiai jellemzőiben közel megegyeztek. Vizsgálni kívántuk, hogyan változik a CO₂ redukciós aktivitás az elektródok porozitásának változtatásával, és hogy mi állhat a morfológiától függő redukciós viselkedés hátterében.

A pórusméret hatásának vizsgálatát követően további célunk volt az **N–C elektródok felületi funkciós csoportjainak a szerepét** is vizsgálni. Ennek érdekében adott pórusméret mellett különböző prekursorokból állítottuk elő a katalizátorokat, miáltal a kémiai összetételük változott. Ezen túl különböző, a morfológia szabályozása érdekében gyakran alkalmazott utólagos kémiai kezelések hatását is vizsgálni kívántuk a redukcióban. A röntgen-fotoelektron spektroszkópiával meghatározott felületi összetétel és a redukciós aktivitás közötti összefüggést vizsgáltuk.

Végül **M–N–C katalizátorokban a fématomok anyagi minőségének** a CO₂ redukcióra és hidrogénfejlesztésre gyakorolt hatásának a tanulmányozását tűztük ki célul. Ismert, hogy jelentős aktivitásnövekedést lehet elérni a CO₂ redukcióban, ha bizonyos fématomokat építünk be az N–C vázba. Olyan fémtartalmú katalizátorokat kívántunk vizsgálni, melyeket ezt megelőzően a CO₂ redukcióban nem, vagy kevéssé vizsgáltak.

4. Felhasznált vegyszerek és alkalmazott kísérleti módszerek

4.1. Vegyszerek

Katalizátor szintézis és elektród készítés:

- Pirrol (C_4H_5 ; 98 %; Sigma-Aldrich; $67,09 \text{ g mol}^{-1}$)
- Anilin ($C_6H_5NH_2$; > 99,5 %; Sigma-Aldrich; $93,13 \text{ g mol}^{-1}$);
- o-fenilén-diamin ($C_6H_8N_2$; VWR; $108,14 \text{ g mol}^{-1}$)
- Fitinsav ($C_6H_{18}O_{24}P_6$; 50 w%; Sigma-Aldrich; $660,04 \text{ g mol}^{-1}$)
- Ammónium-peroxo-diszulfát ($(NH_4)_2S_2O_8$; 98%, Acros Organics; $228,18 \text{ g mol}^{-1}$)
- Kálium-hidroxid (KOH; 85,8%; Fluka; $56,11 \text{ g mol}^{-1}$)
- 4-aminoantipirin ($C_{11}H_{13}N_3O$; Sigma-Aldrich; $203,24 \text{ g mol}^{-1}$)
- Réz-nitrát trihidrát ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$; > 99%; Sigma-Aldrich; $241,60 \text{ g mol}^{-1}$)
- Praeodímium-nitrát hexahidrát ($Pr(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$; 99,9%; Sigma-Aldrich; $435,01 \text{ g mol}^{-1}$)
- Cérium-nitrát hexahidrát ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$; 99%; Sigma-Aldrich; $434,22 \text{ g mol}^{-1}$)
- Ammónium-heptamolibdát tetrahidrát ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$; 99,98 %; Sigma-Aldrich ; $1235,86 \text{ g mol}^{-1}$)
- CAB-O-SIL LM150 szilika (SiO_2 ; CABOT; $60,08 \text{ g mol}^{-1}$)
- LEVASIL-CT3 szilika kolloid (SiO_2 ; 50 w%; AkzoNobel; $60,08 \text{ g mol}^{-1}$)
- LUDOX-TM50 szilika kolloid (SiO_2 ; 50 w%; Aldrich; $60,08 \text{ g mol}^{-1}$)
- LUDOX HS40 szilika kolloid (SiO_2 ; 40 w%; Aldrich; $60,08 \text{ g mol}^{-1}$)
- Hidrogén-klorid oldat (HCl; 37 w%; VWR; $36,46 \text{ g mol}^{-1}$)
- Hidrogén-fluorid oldat (HF; 40 w%; VWR; $20,01 \text{ g mol}^{-1}$)
- Nafion-diszperzió (10%, FuelCell Store)
- Etanol (C_2H_5OH ; 99%; VWR; $46,07 \text{ g mol}^{-1}$)
- Aceton (C_3H_6O ; 100%; VWR; $58,08 \text{ g mol}^{-1}$)
- Alumínium - oxid polírozó por (Al_2O_3 , MicroPolish Alumina; Buehler; $0,5 \mu\text{m}$)
- szintetikus levegő (20,5 % O_2 , 79,5% N_2 ; Messer)
- nitrogén gáz (N_2 ; 99,995%; $28,02 \text{ g mol}^{-1}$; Messer)
- ammónia gáz (NH_3 ; $17,03 \text{ g mol}^{-1}$; Linde)

Elektrokémiai vizsgálatok:

- Kálium-hidrogén-karbonát (KHCO_3 ; > 99 %; VWR; $100,11 \text{ g mol}^{-1}$)
- Kálium-szulfát (K_2SO_4 ; >98%; Reanal; $174,26 \text{ g mol}^{-1}$)
- Nátrium-szulfát (Na_2SO_4 ; vízmentes, 99%; Alfa Aesar; $142,04 \text{ g mol}^{-1}$)
- Szén-dioxid gáz (CO_2 ; 99.995%; $44,01 \text{ g mol}^{-1}$; Messer)
- Argon gáz (Ar; 99,999%; $39,95 \text{ g mol}^{-1}$; Messer)

Redukciós termékek analízise:

- Deutérium-oxid (D_2O ; 99,9 atom% D; Sigma Aldrich; $20,03 \text{ g mol}^{-1}$)
- Fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$; 99,5 %; Sigma Aldrich; $94,11 \text{ g mol}^{-1}$)
- Dimetil-szulfoxid ($\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$; >99%; Alfa Aesar, $78,13 \text{ g mol}^{-1}$)

Izotópjelzéses kísérletek:

- ^{13}C jelzett nátrium-hidrogénkarbonát ($\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$; 98 atom% ^{13}C ; < 2 % ^{18}O ; Sigma Aldrich; $85,01 \text{ g mol}^{-1}$)
- ^{13}C jelzett szén-dioxid ($^{13}\text{CO}_2$; 99 atom% ^{13}C ; Sigma Aldrich; $45,01 \text{ g mol}^{-1}$)

A pirrol és anilin monomereket felhasználás előtt desztillációval tisztítottuk. A többi vegyszert tisztítás nélkül használtuk fel. A vizes oldatok készítéséhez ioncserélt vizet használtunk (Millipore Direct Q3-UV), melynek fajlagos ellenállása $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$.

4.2. Kísérleti módszerek

4.2.1 A katalizátorok szintézise

A vizsgált elektrokatalizátorokat a megfelelő szén-, nitrogén-, és fém prekursorokból magas hőmérsékletű pirolízissel állítottuk elő.

Az izotópjelzéses kísérletek során használt katalizátor szintézise:

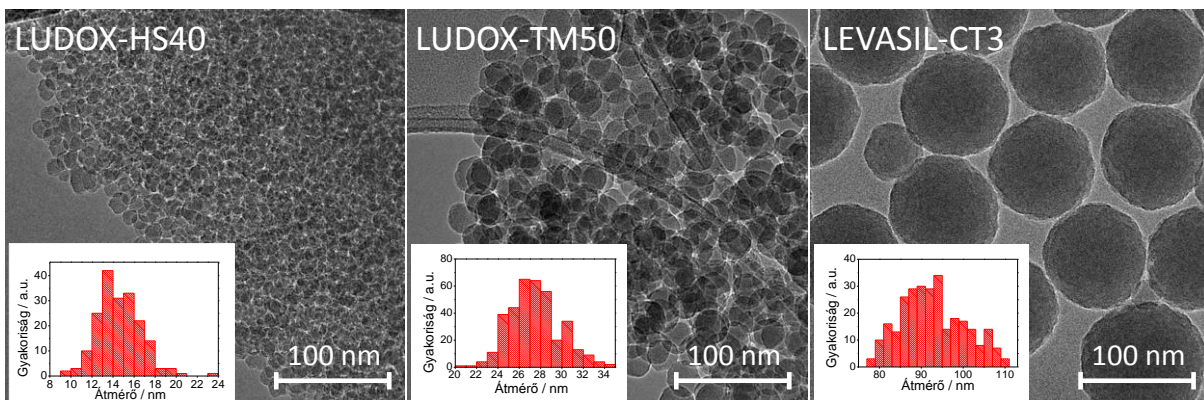
Az izotópjelzéses kísérletek során alkalmazott HPG-PPy katalizátor szintézise során nitrogén- és szén prekuzorként egy polipirrol hidrogélt használtunk. A szintézis során 13 mL $2,8 \text{ M}$ frissen desztillált pirrolt és $0,58 \text{ M}$ fitinsavat tartalmazó vizes oldathoz 10 mL $1,5 \text{ M}$ ammónium-peroxo-diszulfát oldatot csepegtettünk $0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on (jeges vizes fürdő), folyamatos kevertetés közben. A polimerizációs folyamat az oxidálószer hozzáadása után azonnal megkezdődött, amit egy sötétkék színű hidrogél megjelenése jelzett. Ezt követően 50 mL ioncserélt vizet adtunk a polimerizációs elegyhez, melyet egy órán keresztül tovább

kevertettük a jeges vizes fürdőben, majd 24 órára hűtőbe helyeztük. A kapott polimert liofilizálással szárítottuk. Szárítás után a polipirrol aerogélt csökemencében, N₂ áramban karbonizáltuk (900 °C, 2 óra, 110 cm³ min⁻¹ áramlási sebesség). A fűtési program a következő volt: RT – 2 °C min⁻¹ – 600 °C (0 min) – 5 °C min⁻¹ – 900°C (2h). A pirolízis során kapott szén 7 M KOH oldatban (m (KOH) / m (C) = 3) szuszpendáltuk, egy órán keresztül kevertettük és 60 °C-on vákuumban szárítottuk. Végül a mintát 800°C-on egy órán keresztül N₂ áramban hőkezeltük (110 cm³ min⁻¹ áramlási sebesség, cső átmérője: 3,18 cm; hossza: 102 cm; 5 °C min⁻¹ felfűtési sebesség). Az így kapott HPG-PPy katalizátort a szennyezések eltávolítása céljából ultratiszta vízzel mostuk közel semleges pH (< 8) eléréséig.

A pórusos szén katalizátorok szintézise:

A pórusos szén katalizátorokat polipirrol (PPy), polianilin (PANI) és poli(o-feniléndiamin) (PoPD) polimerekből hard-templát módszerrel állítottuk elő. A pórusok kialakítása céljából templátként monodiszperz szilika nanorészecskéket használtunk. A szintézis során 0,58 M monomert és 0,72 M HCl-t tartalmazó oldatban 0,19 g cm⁻³ szilika nanorészecskét diszpergáltunk folyamatos intenzív keveréssel 15 percen keresztül, hogy a monomer molekulák a szilika részecskék felületén adszorbeálódjanak. Ezt követően 2,7 M ammónium-peroxodiszulfátot (APS) és 1,0 M HCl-t tartalmazó vizes oldatot csepegtettünk a monomert tartalmazó szuszpenzióhoz (n (monomer) / n (APS) = 0,8) jeges vizes fürdőben való folyamatos kevertetés mellett. A polimerizációs folyamat megindulását a polimerizációs elegy színváltozása jelezte (PANI: zöld, PoPD: vörös, PPy: sötétkék/fekete). Az oxidálószer hozzáadása után az elegyek kevertetését 24 órán keresztül folytattuk a jeges vizes fürdőben. A kapott polimer / SiO₂ kompozitokat liofilizálással szárítottuk és 900 °C-on N₂ áramban (110 cm³ min⁻¹) karbonizáltuk. A fűtési program a következő volt: RT – 5 °C min⁻¹ – 180 °C (1h) – 5 °C min⁻¹ – 900°C (2h). Az N–C / szilika kompozitokból a szilika nanorészecskéket feleslegben alkalmazott 15 w% HF-oldattal szobahőmérsékleten oldottuk ki. Végül a pórusos N–C katalizátorokat ioncserélt vízzel való alapos mosással és vákuumszűréssel tisztítottuk közel semleges (> 5) pH eléréséig.

A morfológia hatásának vizsgálatához a katalizátor mintákat PoPD prekursor polimerből három különböző átmérőjű (13 nm, 27 nm és 90 nm nominális átmérő) szilika nanorészecske (**13. ábra**) alkalmazásával állítottuk elő. Továbbá egy nem pórusos mintát is készítettünk szilika templát alkalmazása nélkül.



13. ábra: A pórusos N-C katalizátorok szintéziséhez használt szilika nanorészecskék TEM felvételei és a részecskeméret- eloszlás diagramok.

A felületi csoportok hatásának felderítését célzó munka során öt különböző prekursorból állítottunk elő N–C katalizátorokat 27 nm átmérőjű szilika templát részecskék jelenlétében. A prekursor polimerek a PANI, a PPy, a PoPD valamint a PANI és PoPD 30 : 70 és 70 : 30 arányú keverékei voltak. A keverék prekursorok előállításánál a liofilizálást követően a PANI / SiO₂ és a PoPD / SiO₂ kompozitokat dörzsmozsárban porítottuk és megfelelő tömegarányban összekevertük.

A PoPD-C-27 minta esetén vizsgáltuk utólagos kémiai kezelések hatását is a CO₂ redukcióban. A KOH-os kezelés (PoPD-C-27-KOH) során a HPG-PPy szintézisének ismertett eljárását alkalmaztuk. Az ammóniás kezelés során (PoPD-C-27-NH₃) a PoPD-C-27 katalizátort csökemencében ammónia gáz áramában (70 cm³ min⁻¹; cső átmérője: 2,37 cm, hossza: 70 cm) egy órán keresztül 900 °C-on hőkezeltük. A felfűtési és kihűlési lépések N₂ áramban (70 cm³ min⁻¹) történtek. Ezt követően ioncserélt vízzel alaposan mostuk a mintát.

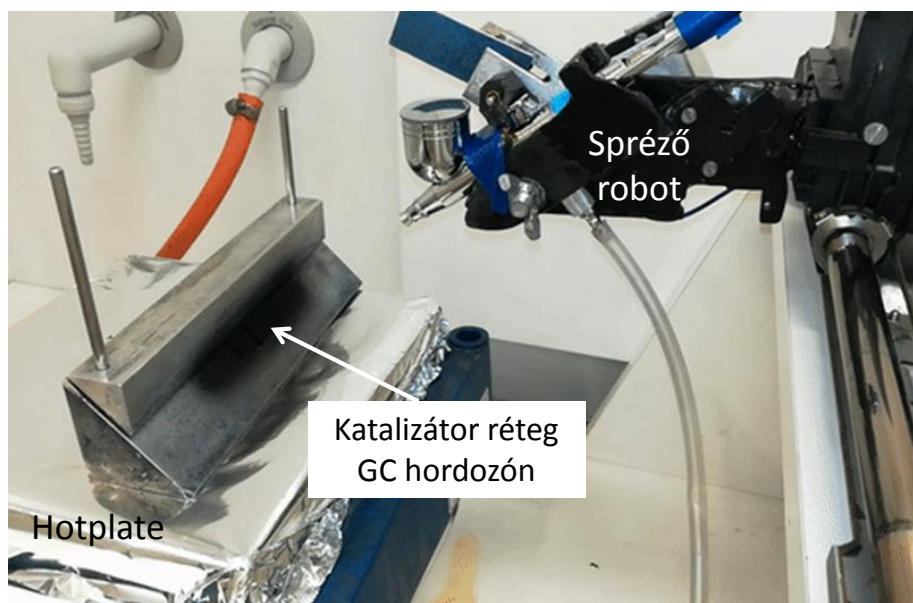
A fém- és nitrogén adalékolt szén katalizátorok szintézise:

A fém- és nitrogén adalékolt szén elektródokat (Cu–N–C; Mo–N–C; Ce–N–C; Pr–N–C) Prof. Plamen Atanassov kutatócsoportjában (University of New Mexico; Center for Micro-Engineered Materials) hard templát módszerrel állították elő. A szén- és nitrogén prekursor 4-aminoantipirin volt, fém prekursorokként réz-nitrátot, praeodímium-nitrátot, cérium-nitrátot és ammónium-heptamolibdátot használtak. A szintézis során első lépésként 10 g aminoantipirinből, 5 g szilika nanorészecskéből (~150 m² g⁻¹) és a megfelelő fémsóból szuszpenziót készítettek. A fémsók tömegei a következők voltak: 1,5 g Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O; 1,75 g Pr(NO₃)₃ · 6 H₂O; 1,6 g Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O és 0,75 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O. A szuszpenzió víztartalmát 85 °C-on (8 h) elpárologtatták, a porkeveréket dörzsmozsárban porították és 945

°C-on N₂ áramban karbonizálták (45 min, 100 cm³ min⁻¹, 10 °C min⁻¹ felfűtési sebesség). A pirolízis során kapott szénből a szilikát feleslegben alkalmazott 40 w%-os HF-oldattal oldották ki, majd a szeneket ioncserélt vízzel semleges pH eléréséig mosták. Levegőn történő szárítást követően (85 °C; 8 h) egy újabb hőkezelésnek vetették alá a katalizátor mintákat 10 % ammóniát tartalmazó nitrogén áramban (15 min; 100 cm³ min⁻¹; 25 °C min⁻¹ felfűtési sebesség). A fémmentes N–C katalizátort ugyanezzel a módszerrel állították elő, fém prekursor alkalmazása nélkül.

4.2.2. Elektródok készítése

Az elektrokémiai vizsgálatokhoz az előállított katalizátorokból elektródokat készítettünk. Ehhez üvegszén hordozóra porlasztással vittük fel a kívánt anyagot. A porlasztáshoz a katalizátort 5 mg mL⁻¹ koncentrációban 0,1 w% Nafion ionomert tartalmazó etanol-víz elegyben (50 V/ V %) diszpergáltuk. A porlasztást egy egyedileg készített automata porlasztva fújó berendezéssel végeztük (14. ábra). A hordozó üvegszén elektródokat a katalizátorok felvitelét megelőzően 0,05 µm részecskeméretű alumínium-oxid porral políroztuk, majd 3-3 percen keresztül acetóban, etanolban és ioncserélt vízben való ultrahangos rázatással tisztítottuk. Az üvegszén lemezeket a porlasztáshoz 110 °C-ra fűtöttük, elősegítve ezzel az oldószer elpárolgását. A katalizátor rétegek pontos tömegét minden esetben egy Mettler Toledo XPE-26 típusú analitikai mikromérleggel ellenőriztük.



14. ábra: A katalizátor rétegek készítéséhez használt porlasztva fújó készülék.

4.2.3. Anyagvizsgáló módszerek

Raman-spektroszkópia:

Raman-spektroszkópiával vizsgáltuk az N–C katalizátorok szén szerkezetét. A szenek Raman-spektrumán megjelenő G-sáv ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$), az sp^2 hibrid állapotú szenek nyújtórezgéséhez rendelhető, míg a D-sáv ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) hibahelyek jelenlétére utal a szénvázban.¹¹⁷ A két sáv intenzitásaránya (I_D / I_G) információt nyújt a grafitosság fokáról és a hibahelyek mennyiségéről. A Raman-spektrumokat Senterra II Compact Raman mikorszóppal (Bruker) vettük fel 532 nm hullámhosszú lézer gerjesztéssel, $\leq 2,5 \text{ mW}$ teljesítménnyel és 50 x objektívvel.

Röntgendiffraktometria (XRD):

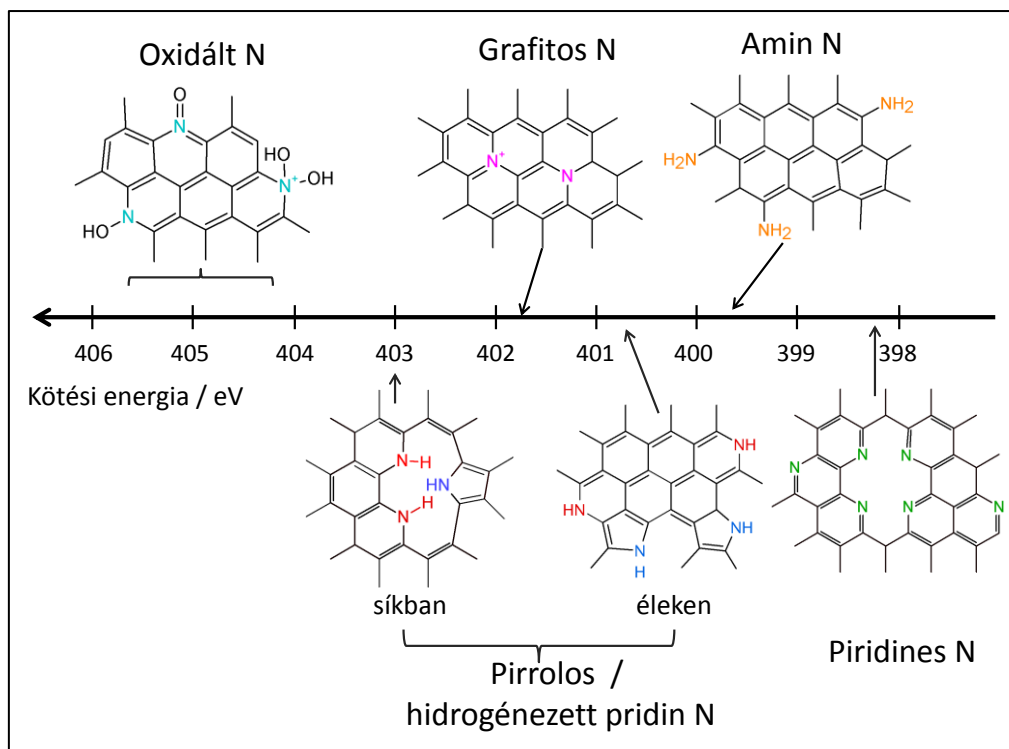
A fém- és nitrogén-adalékolt szenek vizsgálata során röntgendiffraktometriával a szén kristályosságának mértékéről, kristályos fémfázisok és esetleges szennyezések jelenlétéről kaphatunk információt. Kristályos szén esetén éles reflexiók jelennek meg, míg amorf minta vizsgálatánál széles, dombszerű jelet kapunk kb. 25° és $41^\circ 2\Theta$ értékeknél, melyek a grafit (002) és (100) Miller-indexű kristálysíkjaihoz rendelhetők.¹¹⁸

A röntgendiffraktogramokat egy Rigaku Miniflex II műszerrel vettük fel $2\Theta = 10^\circ - 80^\circ$ tartományon 1° min^{-1} pásztázási sebességgel Cu K_α sugárzás alkalmazásával ($\lambda=0,1541 \text{ nm}$).

Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS):

A röntgen-fotoelektron spektroszkópia kiemelten fontos felületvizsgálati módszer a N-adalékolt szenek vizsgálatában. Információt kaphatunk a katalizátor felületének elemi összetételéről (pl. relatív C, N, O tartalom), valamint a különböző kémiai környezetben lévő atomok arányáról (nagy felbontású N1s és C1s spektrumok). A leggyakrabban előforduló N-típusokat a hozzájuk tartozó kötési energia értékekkel a **15. ábra** foglalja össze.^{38,119}

Az XPS spektrumok felvételéhez egy Kratos Axis Ultra DID spektrométert használtunk monokromatikus Al K_α sugárzással (300 W). Töltés kompenzációra nem volt szükség. A spektrumok analízise CasaXPS szoftver segítségével történt. Az analizátor középvonalaán áthaladó elektronokra jellemző energia („pass energy”) az áttekintő spektrumok felvétele során 80 eV, míg a nagyfelbontású C1s és N1s spektrumok felvételénél 20 eV volt. A nagyfelbontású spektrumokat 70% Gauss / 30% Lorentz görbékkel illesztettük, a félérték szélességeket (FWHM) a C esetén 1,0–1,2 eV között, míg a N esetén 1,3–1,5 eV között fixáltuk.^{38,119}



15. ábra: N-adalékolt szén katalizátorokban leggyakrabban előforduló N- típusok a hozzájuk tartozó kötési energiákkal.

N₂ adszorpció / deszorpció vizsgálatok:

N₂ adszorpció / deszorpció mérésével a katalizátor minták fajlagos felületét és pórusszerkezetét vizsgáltuk. Az adszorpció / deszorpció izotermákat egy Quantachrome Nova 3000e műszerrel vettük fel 77,4 K-en. Az izotermák felvétele előtt a mintákat két órán keresztül 200°C-on vákuumban kezeltük elő az adszorbeált gázok eltávolítása céljából.

A fajlagos felületet többpontos Brunauer-Emmett-Teller (BET) analízissel az adszorpció ágból határoztuk meg $0,05 < p / p^{\circ} < 0,3$ relatív nyomás tartományon. A pórusméret eloszlás görbéket a mezopórusok tartományában az izotermák adszorpció ágból a Barret-Joyner-Halenda (BJH) módszerrel számítottuk. Ennek során a $p / p^{\circ} < 0,35$ pontokat figyelmen kívül hagytuk.¹²⁰

Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM):

Transzmissziós elektronmikroszkópiával a templát szintézis során használt szilika nanorészecskék méretét és méreteloszlását, valamint a vizsgált katalizátorok morfológiáját és pórusszerkezetét vizsgáltuk. A TEM felvételeket egy FEI Tecnai G2 20X-Twin elektronmikroszkóppal készítettük 200 kV gyorsító feszültség mellett.

Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM):

Pásztázó elektronmikroszkópiával a katalizátorok morfológiáját tanulmányoztuk. A SEM felvételeket egy Hitachi S4700 téremissziós elektronmikroszkóppal készítettük 10 kV gyorsítófeszültség alkalmazásával.

Peremszög mérés:

A katalizátor vékonyrétegek nedvesedési tulajdonságait dinamikus haladó (Θ_{adv}) és hátráló (Θ_{rec}) peremszögek mérésével vizsgáltuk. Tesztfolyadékként desztillált vizet használtunk (25 °C, atmoszférikus nyomás, állandó páratartalom), a peremszöget egy Krüss GmbH EasyDrop műszer és DSA100 szoftver segítségével határoztuk meg. A katalizátor rétegek teljes látszólagos felületi energia értékeit ($\gamma_{s,tot}$) a dinamikus peremszög értékekből számoltuk a **9. egyenlet** alapján, a víz felületi feszültségének ismeretében ($\gamma_l = 72,1 \text{ mN m}^{-1}$; 25 °C).¹²¹

$$\gamma_s^{tot} = \left(\frac{\gamma_l(1 + \cos \theta_{adv})^2}{(2 + \cos \theta_{rec} + \cos \theta_{adv})} \right). \quad (9)$$

Hőmérséklet programozott CO₂ deszorpció (TPD):

A CO₂ redukció során a reaktáns és a közti-termékek katalizátorhoz való kötődésének erőssége döntő szerepet játszik a katalitikus aktivitás és szelektivitás meghatározásában. A CO₂ kötése erősségét hőmérséklet programozott deszorpció mérésével vizsgáltuk egy BELCAT-A típusú készülékkel. A méréseket megelőzően a vizsgálandó mintákat egy órán keresztül N₂ atmoszférában 500 °C-on kezeltük elő az adszorbeált komponensek eltávolítása céljából. Ezt követően a katalizátorokat He áramban 50 °C-ra fűtöttük, majd ugyanezen a hőmérsékleten 30 percen keresztül adszorbeáltattuk a CO₂-ot. A nem adszorbeált CO₂-ot egy 15 perces héliumos öblítéssel távolítottuk el. Ezekben a lépésekben a gázok áramlási sebessége 50 mL min⁻¹ volt. A deszorpció lépésben a katalizátor mintákat He áramban (30 mL min⁻¹) 10 °C min⁻¹ felfűtési sebességgel 500 °C-ra fűtöttük és a deszorbeált CO₂-ot egy hővezetőképességi detektorral (TCD) analizáltuk.

4.2.4. Elektrokémiai módszerek

Az elektrokémiai méréseket egy AUTOLAB PGSTAT 204 potenciosztát-galvanosztát műszerrel végeztük háromelektrodos elrendezésben. A munkaelektrod az üvegszén hordozóra

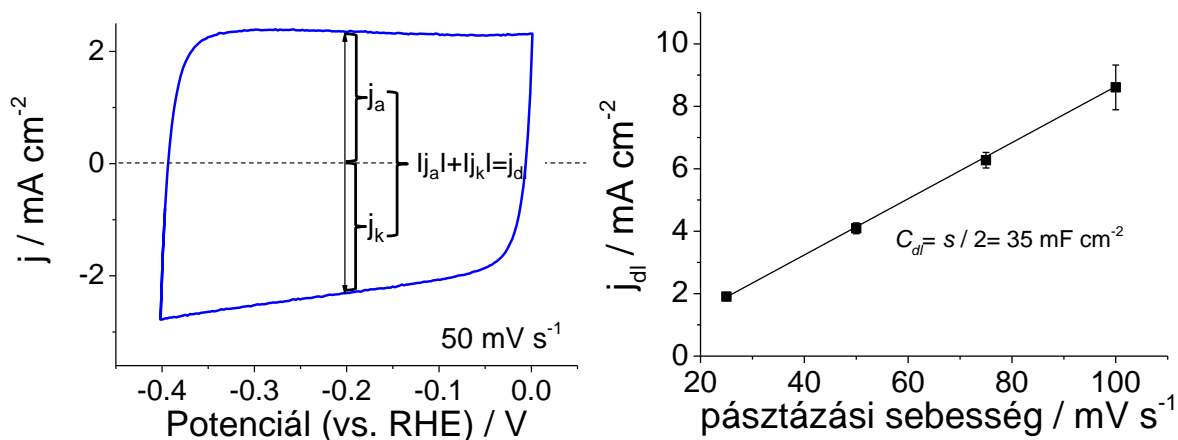
felvitt katalizátor minta volt, ellenelektrodként egy Pt lemezt, míg referencia elektrodként egy Ag/ AgCl /3 M NaCl elektródot használtunk, melynek elektródpotenciálja + 0,210 V a standard hidrogénelektrodhoz képest (SHE), 25 °C-on. A mért elektródpotenciál értékeket az értekezésben minden esetben a reverzibilis hidrogén elektródhoz (RHE) képest adtam meg:

$$E \text{ (vs. RHE)} = E \text{ (vs. Ag /AgCl / 3 M NaCl)} + 0,059 \cdot pH + 0,210 \text{ V. (10)}$$

Ciklikus voltammetria:

Az üvegszén elektródra felvitt katalizátor vékonyrétegek elektrokémiaailag aktív felületét ciklikus voltammetriás mérésekből becsültük. Amennyiben a vizsgált potenciál tartományon Faraday-folyamat nem játszódik le, az elektrokémiai kettősréteg feltöltéséhez és kisütéséhez rendelhető kapacitív áram nagysága (és a kettősréteg kapacitás, C_{dl}) arányos a vizsgált elektród elektrokémiai aktív felületével. Az elektrokémiai felület meghatározására két módszert alkalmaztunk:

- (1) A katalizátor rétegek adott pásztázási sebességgel felvett ciklikus voltammogramjainak idő szerinti integrálásával meghatároztuk az áthaladt töltés abszolút értékét (Q_{dl}), ami arányos az elektrokémiai felülettel. Összehasonlításként egy sima felületű üvegszén elektród azonos körülmények között felvett ciklikus voltammogramjából meghatározott töltést ($Q_{dl,ref}$) használtuk. Feltételezve, hogy az üres üvegszén elektród geometriai felülete megegyezik az elektrokémiai felületével, a vizsgált katalizátor réteg elektrokémiaailag aktív felületét / érdességét a két töltés hányadosaként kaptuk ($r = Q_{dl} / Q_{dl,ref}$).
- (2) Amennyiben különböző pásztázási sebességekkel vesszük fel a ciklikus voltammogramokat, majd a kettősréteg áramokat (j_{dl}) a pásztázási sebességek függvényében ábrázoljuk, a pontokra illesztett egyenes meredekségéből (s) a kettősréteg kapacitás (C_{dl}) számítható (**16. ábra**). A katalizátorok kettősréteg kapacitás értékeit összevetve egy ismert elektrokémiai felületű elektród kettősréteg kapacitásával ($C_{dl,ref}$), megkaphatjuk a vizsgált elektród elektrokémiaailag aktív felületét / érdességét (r): $r = C_{dl} / C_{dl,ref}$.



16. ábra: Az elektródok kettősréteg kapacitásának meghatározása ciklikus voltammetriás mérésekből. (A): A ciklikus voltammogramról leolvasható a kettősréteg áram (j_{dl}). (B): A j_{dl} értékeket a pásztázási sebesség függvényében ábrázolva, a pontokra illesztett egyenes meredekségéből a kettősréteg kapacitás számítható.

Lineáris voltammetria:

A katalizátorok elektroredukciós tulajdonságainak gyors tesztelését lineáris voltammetriával végeztünk. A voltammogramokat CO₂-dal telített oldatban (0,5 M KHCO₃ / CO₂), illetve CO₂ hiányában is (0,5 M K₂SO₄ / Ar) felvettük. A redukciós áramok nagysága és indulási potenciálja által összevethettük a különböző katalizátorok redukciós teljesítményét. A voltammogramok felvételét kis pásztázási sebességekkel végeztük (5 mV s⁻¹) annak érdekében, hogy a kapacitív áramot minél kisebb értéken tartsuk. A kapacitív áramnak azonban ennek ellenére is jelentős hozzájárulása lehet a mért áramokhoz, különösen nagy elektrokémiai felületű elektródok esetén. A CO₂ jelenlétében és annak hiányában felvett voltammogramok összehasonlítása alapján valószínűsíthettük azt a potenciáltartományt, ahol a CO₂ redukció történik. Fontos azonban, hogy ez a módszer szelektivitásról nem ad információt, ehhez potenciosztatikus elektrolízis során keletkező termékek analízise szükséges.

Potenciosztatikus elektrolízis:

A katalizátorok szelektivitását a potenciosztatikus elektrolízis közben keletkező termékek analízisével vizsgáltuk. Az elektrolízis kísérleteket a -0,5 - -0,9 V (vs. RHE) potenciáltartományon végeztük. A kísérleteket megelőzően CO₂-dal telítettük az elektrolit oldatot, majd légmentesen lezártuk a cellát és az elektrolízist statikus körülmények között hajtottuk végre. Az alkalmazott cella katód és anódterét egy Nafion-117 protoncsere membránnal választottuk el, hogy elkerüljük a két cellatérben keletkező termékek keveredését

és a másik elektródon való reakciójukat. Adott időközönként mintát vettünk a gáz- és a folyadékfázisból a termékek analíziséhez. A Faraday-hatásfokok számításához az adott időpontig áthaladt összes töltést az áram idő szerinti integrálásával határoztuk meg. Potenciosztatikus mérésekkel a szelektivitás mellett az elektródok stabilitását is vizsgáltuk. A kísérleteket minden esetben háromszor végeztük el.

Elektrokémiai impedancia spektroszkópia:

Az elektrokémiai impedancia spektrumokat Ar-nal buborékolgatott 1 M Na₂SO₄-oldatban vettük fel egy zárt elektrokémiai cellában, nyitott áramköri potenciálon a 0,01 Hz – 100 kHz frekvenciatartományon, szinuszos gerjesztőjelet használva (10 mV RMS amplitúdó).

Buborékfejlődés dinamikájának vizsgálata:

A CO₂ redukció folyamán keletkező gáztermékek buborékok formájában távoznak az elektród felszínéről. A buborékok mérete és távozási gyakoriságuk szintén hatással lehet a redukciós folyamatra a reaktáns transzport elősegítésén keresztül és a katalitikus helyek elérhetőségének változása által. Az elektród felületről távozó buborékok méretét és tartózkodási idejüket egy digitális mikroszkóp (500 x nagyítás) és az ImageJ képanalízis szoftver segítségével vizsgáltuk potenciosztatikus elektrolízis közben.

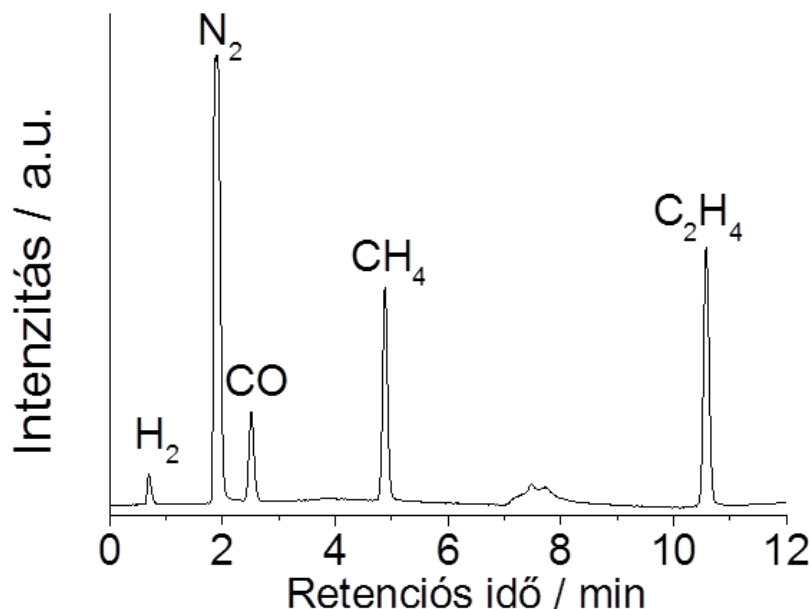
4.2.5. Redukciós termékek analízise

Gázkromatográfia:

A CO₂ redukció során keletkező gázfázisú termékeket *on-line* gázkromatográfiával vizsgáltuk egy kisülési ionizációs detektorral (BID) felszerelt Shimadzu 2010 Plus Tracera műszerrel. Az elektrolízis cella a gázkromatográfal közvetlen összeköttetésben volt. Mintavétel előtt a cella katódterének gázteréből egy perisztaltikus pumpa segítségével a mintahurokba juttattuk a vizsgálandó gázelegyet, ahonnan a minta egy hatutas szelep átfordításával került gázkromatográf injektorába.

Az analizálandó gázelegy elválasztására Shincarbon ST típusú kolonnát használtunk, mely alkalmas a H₂, O₂, N₂, CO, CO₂ és könnyű szénhidrogének elválasztására (**17. ábra**). Az általunk használt BID detektor nagy érzékenységű, univerzális detektor. A héliumon és a neonon kívül minden komponens érzékelhető vele, amivel elkerülhettük egy összetettebb, két detektoros (TCD + FID) rendszer használatát. Szervetlen gázokra és könnyű szénhidrogénekre a kimutatási határ a ppm tartományban van. A kalibrációt H₂-t, CO-t, CH₄-t és C₂H₄-t tartalmazó

gázelegyekkel végeztük az 1 – 10 V / V % koncentráció tartományban. Az optimalizált analízis paraméterek a következők voltak: vivőgáz: hélium; hőmérséklet program: 35 °C (2,5 min) – 20 °C min⁻¹ – 270 °C (3 min); injektor hőmérséklet: $T = 150$ °C; nyomásprogram: 250 kPa (2,5 min) – 15 kPa min⁻¹ – 400 kPa (7,5 min); split arány: 10.



17. ábra: Egy hidrogént, szén-monoxidot, metánt, etilént (mindegyik komponens 5 V / V %, vivőgáz: N₂) tartalmazó gázelegy kromatogramja Shincarbon ST típusú kolonnán elválasztva GC-BID műszerrel.

A keletkező termékek mennyiségi meghatározását követően az áthaladt töltés ismeretében a Faraday-hatásfokot (FE), valamint a parciális áramokat (j_p) az (1)-es és (2)-es egyenletek szerint számítottuk.

NMR-spektroszkópia:

A folyadékfázisú CO₂ redukciós termékeket *ex situ* ¹H NMR spektroszkópiával analizáltuk egy 500 MHz-es Bruker Avance készülékkel, vízelnyomásos módszerrel. A mennyiségi meghatározáshoz belső standard-es kalibrációt alkalmaztunk. Az analízis során 450 μL vizsgálandó elektrolithoz 50 μL D₂O-t adtunk, amely belső standardként 1,3 mM fenolt és 0,8 mM dimetil-szulfoxidot (DMSO) tartalmazott. A kalibrációhoz a termékek és a belső standard komponensek jeléhez tartozó csúcsterületek arányait használtuk. A víz jelétől jobbra

található komponensek esetén a DMSO, míg az attól balra található komponensek esetén a fenol jeléhez viszonyítottunk. Az alkalmazott módszer kimutatási határa 5 – 10 μM (256 scan).

4.2.6. Izotópjelzéses kísérletek

Kettős izotópjelzéses kísérletekkel igazoltuk, hogy a redukció során keletkező CO valóban a CO₂ átalakításából származott. Ennek során mind a hidrogén-karbonát elektrolit, mind pedig a szén-dioxid gáz ¹³C jelzett volt. *Szelektív izotópjelzéses* módszert használtunk a redukció mechanizmusának megismerésére. Ebben az esetben vagy csak a hidrogén-karbonát elektrolit, vagy csak a CO₂ gáz volt ¹³C jelzett, míg a másik komponens jelöletlen volt.

A szelektív izotópjelzéses kísérletek a következőképpen zajlottak:

(A) A jelölt komponens a NaHCO₃:

1. Az elektrokémiai cella katódterében 35 cm³ ioncserélt vizet ¹²CO₂ gázzal telítettünk;
2. A megfelelő mennyiségű NaH¹³CO₃ sót (0,1 M) kis mennyiségű, a katódtérből kivett ioncserélt vízben oldottuk, és az oldatot egy szeptumon keresztül visszajuttattuk a cellába;
3. A ¹²CO₂ buborékoltatását megszüntettük és légmentesen zártuk a cellát.

(B) A jelölt komponens a CO₂:

1. A katódtérben lévő 35 cm³ ioncserélt vizet Ar gázzal telítettük, hogy minden oldott gázt eltávolítsunk belőle;
2. 1 l percen keresztül 42 cm³ min⁻¹ áramlási sebességgel a katódtérben lévő vizet ¹³CO₂-dal telítettük;
3. A megfelelő mennyiségű NaH¹²CO₃ sót feloldottuk a cellából kivett kis mennyiségű ¹³CO₂-dal telített vízben és a cellát lezártuk.

A szelektív izotópjelzéses kísérleteket egyensúlyi és nemegyensúlyi körülmények között is elvégeztük. Egyensúlyi esetben az elektrolízist a hidrogén-karbonát só cellába való juttatását követően két órával kezdtük, vagyis amikor a hidrogén-karbonát ionok és a CO₂ gáz között a dinamikus egyensúly már beállt. A kétórás várakozás alatt az elektrolitot folyamatosan kevertettük. Nemegyensúlyi esetben az elektrolízist a hidrogén-karbonát só hozzáadása után azonnal indítottuk; ekkor a CO₂ gáz izotópösszetétele eltért a hidrogén-karbonátétól.

A CO₂ redukció során keletkező CO izotópösszetételét egy Shimadzu QP2010 S típusú GC-MS készülékkel vizsgáltuk szelektív ionkövetés módban. A jelöletlen és a jelölt CO

molekulaionjához tartozó $m/z = 28$ és $m/z = 29$ jeleket használtuk az analízishez. A katódter gázteréből $200 \mu\text{L}$ mintát injektáltunk a GC-MS-be egy gáztömör fecskendő segítségével, minden tizedik percben. Az elválasztáshoz egy RT Molsieve 5 \AA kolonnát használtunk, ami képes volt a CO_2 , a CO és a N_2 elválasztására, így a CO_2 és a N_2 ionizációjából származó $m/z = 28$ és $m/z = 29$ jelek zavaró hatását kiküszöböltük. A GC-MS analízis paraméterei a következők voltak: hőmérsékletprogram: $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (0 min) – $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ – $110 \text{ }^\circ\text{C}$ (0 min) – $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ – $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (3 min); injektor hőmérséklet: $200 \text{ }^\circ\text{C}$; a lineáris áramlási sebességet a nyomás szabályozta ($p = 50 \text{ kPa}$); split arány: 50.

A szelektív izotópjelzés során a katód gázterében lévő CO_2 izotópösszetételének időbeli változását (elektrolízis nélkül) vizsgáló kísérlet során a GC-MS analízishez egy ZB-WAX Plus kolonnát használtunk. Ezen az oszlopon a CO_2 nem kötődik, az $m/z = 44, 45, 13, 12$ ionok követésével a CO_2 izotópösszetétele meghatározható.

4.2.7. Heterogén katalitikus mérések

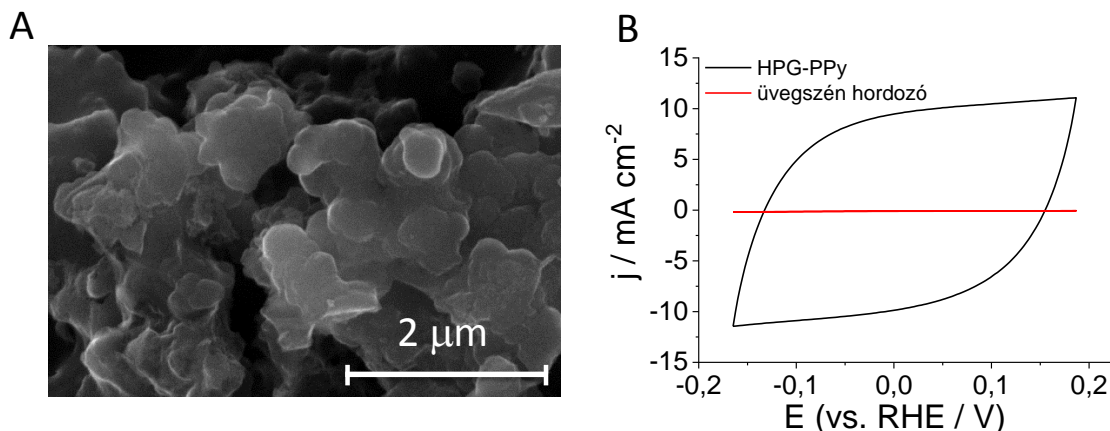
A CO_2 termikus hidrogénezését egy állóágyas reaktorban vizsgáltuk $300 \text{ }^\circ\text{C}$ és $700 \text{ }^\circ\text{C}$ között. A méréseket megelőzően a mintákat ($0,150 \text{ g}$) Ar áramban (60 mL min^{-1}) $300 \text{ }^\circ\text{C}$ -on kezeltük elő. A reakció során 1:4 arányú CO / H_2 gázelegyet használtunk (50 mL min^{-1}) és a képződő termékeket gázkromatográfiával analizáltuk.

5. Eredmények és értékelésük

5.1. Szén-dioxid redukció mechanizmusának vizsgálata izotópjelzéses kísérletekkel

5.1.1. A katalizátor szintézise és jellemzése

Az izotópjelzéses kísérletek során alkalmazott HPG-PPy katalizátort egy polipirrol-fitinsav hidrogél prekursorból állítottuk elő egy szakirodalomban megtalálható szintézismódszer adaptálásával.⁹⁸ Első lépésként a pirrol monomert fitinsav jelenlétében kémiaailag polimerizáltuk és a kapott polipirrol hidrogélt liofilizálással szárítottuk. Ezt követően a polimert 900 °C-on nitrogénáramban karbonizáltuk és az így képződött N-adalékolt szenet kémiaailag aktiváltuk. Ennek során a szenet tömény KOH-oldatban szuszpendáltuk, vákuumban szárítottuk és 800 °C-on N₂-áramban hőkezeltük. A HPG-PPy katalizátort ioncserélt vízzel való alapos mosást és vákuumszárítást követően kaptuk. Az előállított HPG-PPy katalizátor szivacszerű, pórusos morfológiájú (**18. A ábra**), fajlagos (BET) felülete 2430 m² g⁻¹. A fitinsav a szintézis során soft-templátként a pórusos szén struktúra kialakításában játszott szerepet. Polimerizáció során a protonált anilinnel elektrosztatikus kölcsönhatásba lép és a kialakuló polimer láncok között keresztkötéseket létrehozva egy háromdimenziós térhálós polimer hidrogél alakul ki.⁹⁸ Viszonylag magas bomlási hőmérséklete (~380 °C) miatt a karbonizálás során továbbá megakadályozza a polimerben kialakult pórusok összeesését, segítve ezzel a pórusos szerkezet kialakulását. A KOH-os kezelés a porozitás és a fajlagos felület további növelésében segített.

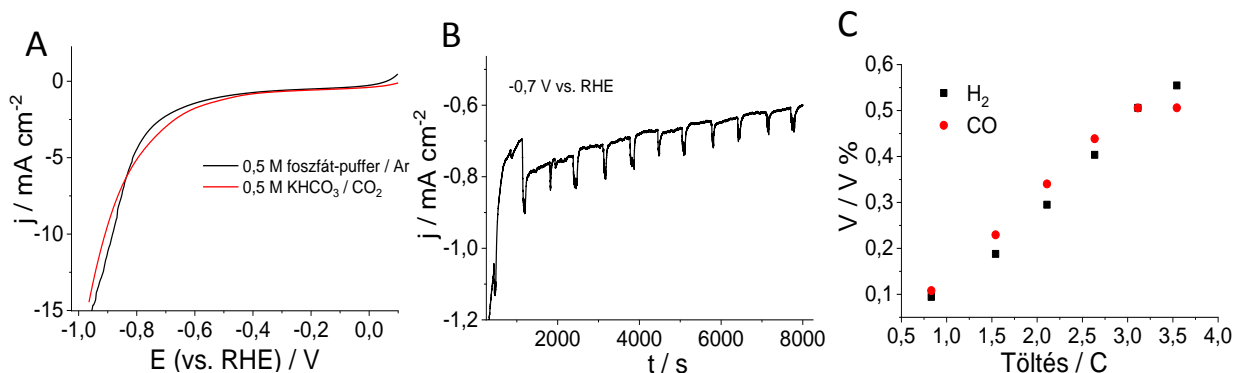


18. ábra: (A): A HPG-PPy katalizátor pásztázó elektronmikroszkópos képe. (B): A HPG-PPy elektród (2,1 mg cm⁻² borítottság) és az üvegszén hordozó elektród ciklikus voltammogramja CO₂-dal telített 0,5 M KHCO₃-oldatban, 50 mV s⁻¹ pásztázási sebességgel.

Az elektrokémiai vizsgálatokhoz a HPG-PPy katalizátorból üvegszén elektródra porlasztással vékonyrétegeket hoztunk létre. A felvitt katalizátor tömege minden esetben $2,1 \pm 0,1 \text{ mg cm}^{-2}$ volt. A **18. B ábrán** látható az így készített elektród ciklikus voltammogramja $-0,16$ és $0,18 \text{ V}$ (vs. RHE) közötti potenciáltartományon, ahol Faraday-folyamat nem történik. A voltammogram csak kismértékű torzulást mutatott az ideális téglalap alakhoz képest, ami az elektród jó elektromos vezetését jelezte. A nagy kapacitív áram (összevetve egy üres üvegszén elektród ciklikus voltammogramjával) nagy elektrokémiai felületre utal, összhangban a N_2 adszorpció / deszorpció mérésekkel (BET-felület).

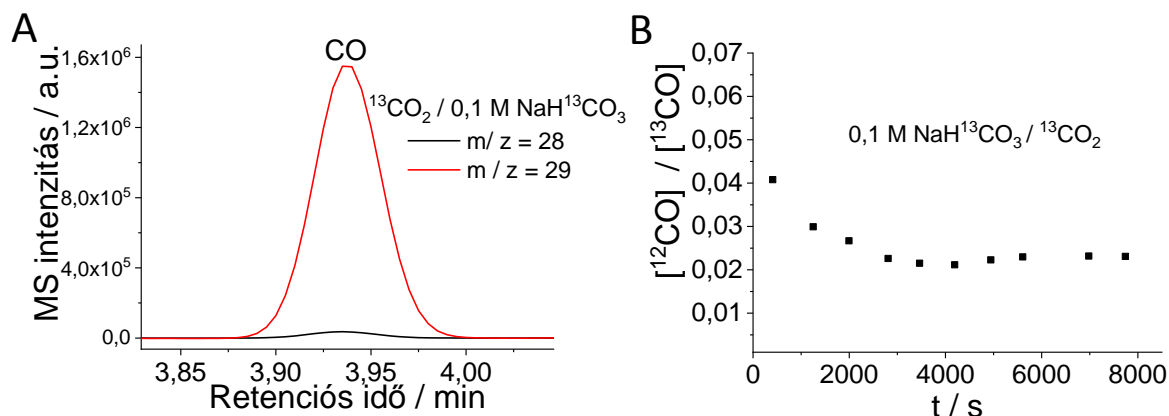
5.1.2. A katalizátor aktivitása a CO_2 redukcióban

A HPG-PPy elektród CO_2 redukciós aktivitását lineáris voltammetriával és a potenciosztatikus elektrolízis során keletkező termékek analízisével vizsgáltuk. CO_2 jelenlétében ($0,5 \text{ M KHCO}_3 / \text{CO}_2$) a redukciós áram kb. 100 mV -tal pozitívabb potenciálon indult a CO_2 hiányában mérthez képest ($0,5 \text{ M}$ foszfát-puffer / Ar), továbbá a $-0,43$ és $-0,8 \text{ V}$ közötti tartományon áramtöbblet jelentkezett (**19. A ábra**). Ez nagy valószínűséggel a CO_2 redukciójához köthető, ezért a további vizsgálatokat $-0,6 \text{ V}$ és $-0,7 \text{ V}$ potenciálokra végeztük. A $-0,7 \text{ V}$ -on felvett kronoamperometriás görbe a **19. B ábrán** látható. Az elektrolízis kezdetén az áram meredeken csökkent, ami nagymértékben a kapacitív áram lecsengéséhez rendelhető. Ezt követően $-0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ érték körül stabilizálódott és csupán kis mértékben csökkent az elektrolízis további ideje alatt (2 h). A redukció során termékként CO és H_2 keletkezett, a vizsgált túlfeszültségen közel $1:1$ arányban. Mennyiségük az áthaladt töltéssel lineárisan nőtt (**19. C ábra**).



19. ábra: (A): A HPG-PPy elektród lineáris voltammogramja Ar-nal telített 0,5 M foszfát-pufferben (pH=6,7) és CO₂-dal telített 0,5 M KHCO₃ oldatban 5 mV s⁻¹ pásztázási sebességgel. (B): A HPG-PPy elektród kronoamperometriás görbéje -0,7 V-on CO₂-dal telített 0,5 M KHCO₃ oldatban. (C): A keletkező CO és H₂ mennyisége az áthaladt töltés függvényében -0,7 V-on.

Kettős izotópjelzéses kísérlettel igazoltuk, hogy a képződő CO valóban a CO₂ redukciójából származott. Ekkor a potenciosztatikus elektrolízis során mind a CO₂ gáz, mind pedig NaHCO₃ só ¹³C jelzett volt. A képződő CO izotóppozitívumát GC-MS segítségével vizsgáltuk az $m/z = 28$ és 29 ionok szelektív követésével, melyek rendre a ¹²CO és a ¹³CO molekulaionjaihoz köthetők. Ezen körülmények között a keletkező CO 98%-ban ¹³C jelzett volt és a ¹²CO / ¹³CO koncentrációarány közel állandó volt a kétórás elektrolízis során (20. ábra). A kb. 2% ¹²CO ($m/z = 28$) a CO₂ gáz és a hidrogén-karbonát só ¹²C tartalmából származott. Ezzel a kísérlettel tehát igazoltuk, hogy a CO a CO₂ / hidrogén-karbonát rendszer átalakításából származott, nem pedig a katalizátor esetleges degradációjából.

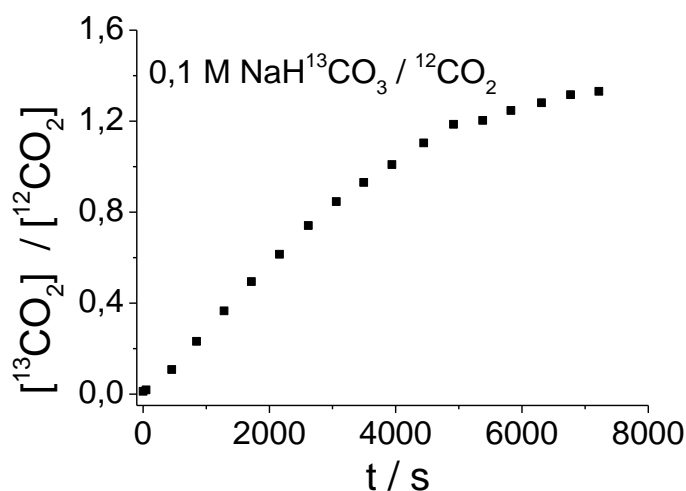


20. ábra: (A): A CO₂ redukció során (-0,7 V vs. RHE) keletkező CO GC-MS jele szelektív ion követés módjában a kettős izotópjelzéses kísérlet során. A ¹²CO és a ¹³CO molekulaionjához köthető $m/z=28$ és $m/z=29$ ionokat követtük. (B) A keletkező ¹²CO és ¹³CO arányának időbeli változása az elektrolízis során.

5.1.3. Szelektív izotópjelzéses kísérletek

Szelektív izotópjelzéses kísérletek segítségével vizsgáltuk az N–C elektródokon lejátszódó CO₂ redukció mechanizmusát. Célunk volt fényt deríteni arra, hogy az oldott széndioxid (CO_{2, aq}) vagy a hidrogén-karbonát ionok-e a közvetlenül reagáló részecskék az elektród felületén. Ennek érdekében elektrolízis kísérleteket végeztünk olyan körülmények között, hogy vagy csak a CO₂ gáz, vagy csak a hidrogén-karbonát só volt a ¹³C jelzett komponens (míg a másik nem jelzett). A CO₂, illetve a keletkező CO izotópösszetételét GC-MS segítségével követtük.

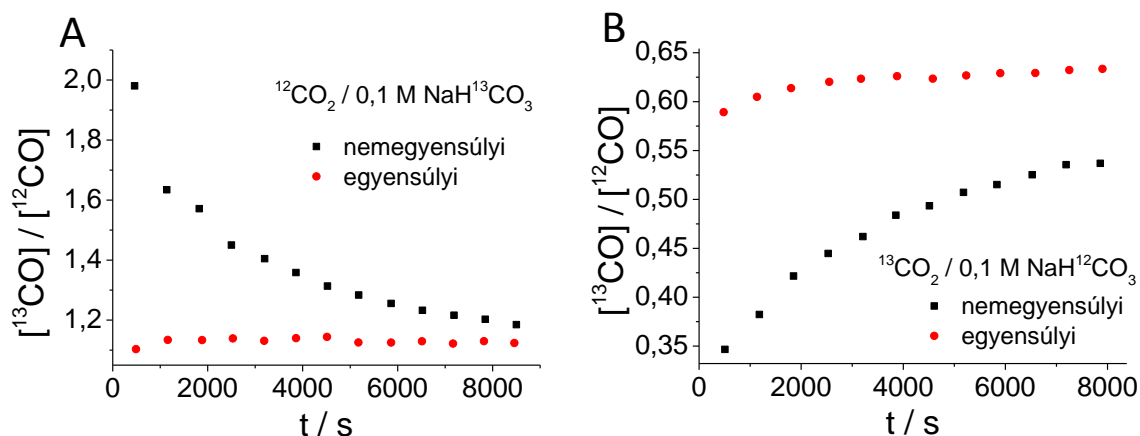
A kísérlet alapját az a tény adta, hogy a hidrogén-karbonát ionok (HCO_{3, aq}⁻) és a CO₂ gáz (CO_{2, g}) közötti dinamikus egyensúly elérése nem pillanatszerű, hanem mintegy két óra szükséges az egyensúly beállításához (adott cellageometria esetén). Ennek bizonyítására szelektív izotópjelzéses körülmények között (NaH¹³CO₃ és ¹²CO₂), az elektrolízis cella gázterében lévő CO₂ izotópösszetételét vizsgáltuk az időben *elektrolízis nélkül*. A kísérlet során (i) a cellában ¹²CO₂-dal telítettük az ioncserélt vizet, (ii) egy szeptumon keresztül a cellába juttattuk és oldottuk a NaH¹³CO₃ sót, majd (iii) légmentesen zártuk a cellát. Így elértük azt, hogy a kísérlet kezdetén (a NaH¹³CO₃ hozzáadásának pillanatában) gyakorlatilag az összes HCO_{3, aq}⁻ ¹³C jelzett, míg az összes CO₂ (oldott + gáz) jelöletlen volt. Ezt követően a *gázfázisú* CO₂ izotópösszetételének időbeli változását vizsgáltuk GC-MS segítségével két órán keresztül az oldat folyamatos kevertetése közben (**21. ábra**).



21. ábra: Egy zárt HCO₃⁻ / CO₂ rendszerben a gázfázisú CO₂ izotópösszetételének időbeli változása szelektív izotópjelzéses körülmények között, amennyiben a kiindulási hidrogén-karbonát só volt a ¹³C jelzett.

Kezdetben (1 perccel a NaHCO_3 hozzáadása után) a CO_2 gáz csupán 1,5 % $^{13}\text{CO}_2$ -t tartalmazott. A $^{13}\text{CO}_2 / ^{12}\text{CO}_2$ koncentrációarány ezt követően folyamatosan növekedett, míg kb. 1,5 óra után telítési értéket vett fel, ami közel megegyezett a $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ bemérési aránnyal (~1,5). Ennek tükrében, szelektív izotópjelzéses körülmények között végzett CO_2 redukció során, a keletkező CO izotópösszetételének időbeli követésével, a hidrogén-karbonát só hozzáadását követő mintegy egy órában különbséget tudunk tenni a $\text{CO}_{2,g}$ és a $\text{HCO}_3^-_{,aq}$, mint reaktáns között.

A szelektív izotópjelzéses elektrolízis kísérleteket végrehajtottuk mind a hidrogén-karbonát só, mind pedig a CO_2 gáz jelölése mellett ($^{12}\text{CO}_2 / \text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ és $^{13}\text{CO}_2 / \text{NaH}^{12}\text{CO}_3$), továbbá egyensúlyi és nemegyensúlyi körülmények között is vizsgáltuk a folyamatot. Nemegyensúlyi körülmények között az elektrolízist a hidrogén-karbonát só hozzáadását követően azonnal, míg egyensúlyi körülmények között ezt követően két órával indítottuk.



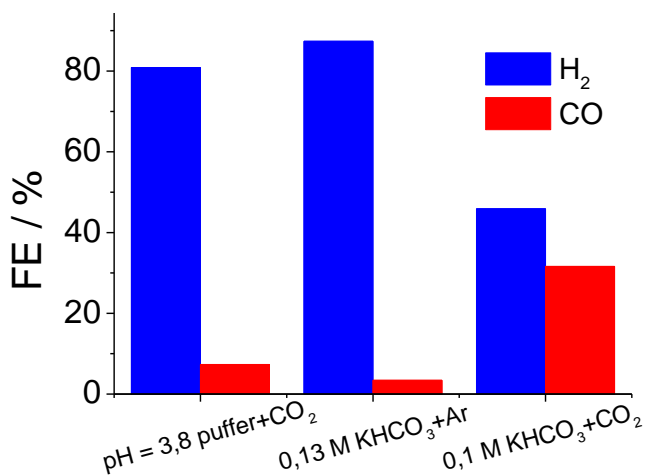
22. ábra: A ^{13}CO és a ^{12}CO koncentrációaránya $-0,7 \text{ V}$ -on szelektív izotópjelzéses körülmények között, amikor a NaHCO_3 (A), illetve a CO_2 (B) volt az izotópjelzett komponens.

Abban az esetben, amikor a $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ volt a jelzett komponens és nemegyensúlyi körülmények között vizsgáltuk a folyamatot (22. A ábra), a kísérlet első órájában a keletkező CO nagyobb része ^{13}C jelzett volt. A $[\text{CO}] / [\text{CO}]$ arány időben fokozatosan csökkent és a kétórás elektrolízis végére megközelítette az egyensúlyi körülmények között tapasztalt, közel állandó értéket ($[\text{CO}] / [\text{CO}] \cong 1,1$). Amikor a $^{13}\text{CO}_2$ volt a jelzett komponens (22. B ábra), ezzel éppen ellentétes trendet figyeltünk meg: a $[\text{CO}] / [\text{CO}]$ koncentrációarány időben fokozatosan nőtt. A nemegyensúlyi oldatok esetén tehát a keletkező CO izotópösszetétele a kiindulási hidrogén-karbonát sóét tükrözte. Ez alapján két lehetséges reakcióutat valószínűsíthettünk:

- (i) a CO közvetlenül a HCO_3^- redukciójából származik;
- (ii) a CO a gyors $\text{CO}_{2,aq} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ egyensúlyon keresztül a hidrogén-karbonát ionokból az elektród közelében pótlódó $\text{CO}_{2,aq}$ átalakításából származik.

5.1.4. Kontroll kísérletek

Annak érdekében, hogy kiderítsük, melyik a valószínűbb a fentebb javasolt reakcióutak közül, kontroll elektrolízis kísérleteket végeztünk a keletkező termékek analízisével együtt. A kísérleteket olyan pH-értékű oldatokban hajtottuk végre, melyekben dominánsan egyféle oldott részecske található (**10. ábra**). Ha a $\text{pH} \leq 4$, a $\text{CO}_{2,aq}$ a domináns részecske, míg $\text{pH} = 7$ és 9 között az oldat gyakorlatilag csak HCO_3^- ionokat tartalmaz.⁶⁵ Az elektrolízist ennek megfelelően (i) egy CO_2 -dal telített $0,1 \text{ M}$ foszfát-pufferben ($\text{pH} = 3,8$); (ii) egy Ar gázzal buborékolgatott $0,13 \text{ M}$ KHCO_3 oldatban ($\text{pH} = 8,8$) és (iii) egy CO_2 -dal telített $0,1 \text{ M}$ KHCO_3 -oldatban hajtottuk végre, a reverzibilis hidrogénelektroddal szemben azonos potenciálon ($-0,6 \text{ V vs. RHE}$). Utóbbi oldatban (mely a CO_2 redukció során gyakran használt elektrolit) a HCO_3^- és a $\text{CO}_{2,aq}$ koncentrációja közel megegyezik. Az ezekben az elektrolitokban mért CO-ra és H_2 -re vonatkozó Faraday-hatásfokok a **23. ábrán** láthatók.



23. ábra: A H_2 - és CO-fejlődés Faraday-hatásfoka $-0,6 \text{ V}$ -on (vs. RHE) az elektrolízis 75. percében különböző elektrolitokban: (i): CO_2 -dal telített $0,1 \text{ M}$ foszfát-puffer ($\text{pH}=3,8$); (ii): Ar-nal buborékolgatott $0,13 \text{ M}$ KHCO_3 ($\text{pH}=8,8$); CO_2 -dal telített $0,1 \text{ M}$ KHCO_3 ($\text{pH}=6,6$).

A CO képződésének Faraday-hatásfoka (FE_{CO}) $31,6 \%$ volt a CO_2 -dal telített $0,1 \text{ M}$ KHCO_3 oldatban, $3,4 \%$ az Ar-nal buborékolgatott $0,13 \text{ M}$ KHCO_3 -oldatban és $7,3 \%$ a CO_2 -dal

telített pH=3,8 pufferben. Az oldott CO₂ becsült koncentrációja a három oldatban rendre 35 mM, 0,8 mM és 33 mM (**3. táblázat**).¹¹⁴A CO₂-dal telített pH=3,8 pufferben a közel kétszeres CO-szelektivitás növekedés a 0,13 M KHCO₃ / Ar oldathoz képest valószínűleg az előbbi oldat lényegesen nagyobb CO_{2,aq} koncentrációjából eredt. Bár a 0,1 M KHCO₃ / CO₂ és a pH=3,8 foszfát-puffer / CO₂ oldatok teljes oldott szén-tartalma (CO_{2,aq} + HCO_{3⁻aq}) közel megegyezik, a CO_{2,aq} koncentráció mintegy 40-szer nagyobb a 0,1 M KHCO₃ / CO₂ rendszerben. Továbbá ebben az oldatban a pH-viszonyok és a nagyobb hidrogén-karbonát koncentráció miatt az elektród közelében a reakció során fogyó CO_{2,aq} a hidrogén-karbonát ionokból gyorsan pótlódhat. Valószínűleg ezen okok vezettek a vizsgált rendszerek között a CO₂-dal telített 0,1 M KHCO₃ oldatban mért legnagyobb CO-szelektivitáshoz.

3. táblázat: A kontroll kísérletek során használt elektrolitok becsült CO_{2,aq} koncentrációja és pH-értéke elektrolízis előtt és után.

Elektrolit	[CO _{2,aq}] / mM	pH elektrolízis előtt	pH elektrolízis után
(i) 0,1 M foszfát-puffer / CO ₂	35	3,81	3,99
(ii) 0,13 M KHCO ₃ / Ar	0,8	8,78	8,81
(iii) 0,10 M KHCO ₃ / CO ₂	33	6,74	6,72

Összegezve az izotópjelzéses és a különböző elektrolitokban végzett elektrolízis kísérletek eredményeit, legvalószínűbb, hogy a CO_{2,aq} a közvetlenül reagáló részecske egy N–C elektródon a CO₂ redukcióban, azonban a hidrogén-karbonát elektrolit is kulcsszerepet játszik a nagy CO-szelektivitás elérésében. A hidrogén-karbonát ionok, mintegy CO₂-pufferként közreműködve vesznek részt a folyamatban: az elektród közelében a CO_{2,aq} a hidrogén-karbonát ionokból pótlódik, mivel ez az egyensúly sokkal gyorsabb, mint a gázfázisú CO₂ oldódása és diffúziója az elektródhoz.⁶⁵ Ezt a mechanizmust támasztja alá az izotópjelzéses kísérletek eredménye, miszerint a képződő CO izotópösszetétele a HCO_{3⁻aq} izotópösszetételét tükrözte, amennyiben az izotópegyensúly még nem állt be. Szintén összhangban van azzal a megfigyeléssel, hogy a legnagyobb CO-szelektivitást a HCO_{3⁻aq} / CO₂ rendszerben tapasztaltuk, míg lényegesen kisebb volt, amikor a CO_{2,aq} mellett nem volt jelentős mennyiségben HCO_{3⁻aq} az oldatban. A hidrogén-karbonát ionok közvetlen redukciója nem valószínű, hiszen csak nagyon kis mennyiségben képződött CO, amikor gyakorlatilag csak hidrogén-karbonát ionok

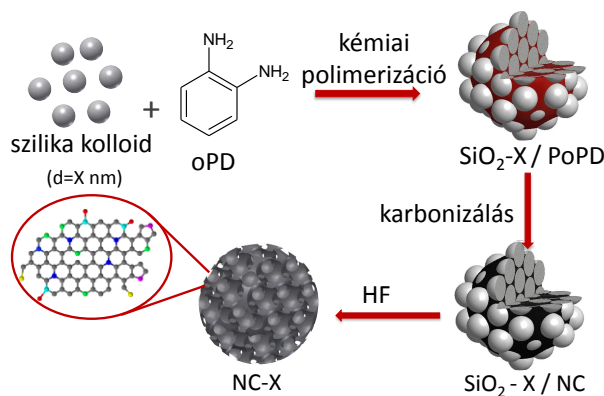
voltak jelen az oldatban. Végül ezt a javasolt reakcióutat valószínűsítették Ni–N–C elektródokon is a CO parciális áramsűrűségének HCO_3^- - koncentrációtól való függésének alapján.¹²²

5.2. Nitrogénnel adalékolt szén elektródok pórusszerkezetének hatása a CO₂ redukcióban

Nitrogénnel adalékolt szén katalizátorok vizsgálatánál a morfológiai tényezők hatását gyakran figyelmen kívül hagyják a CO₂ redukcióban. Holott a katalizátorok előállítása során a N-tartalom hangolása érdekében alkalmazott stratégiák (karbonizálás hőmérsékletének, prekursorok minőségének változtatása), vagy akár a katalizátor készítésének módja jelentős mértékben befolyásolhatja a katalizátor porozitását / morfológiáját. Ez pedig többek között az anyagtranszport, vagy az aktív centrumok elérhetőségének változásán keresztül hatással lehet a redukciós folyamatokra is. A CO₂ redukcióban - ezt megelőzően - azonban még nem vizsgálták szisztematikusan ezt a hatást. Ennek érdekében különböző pórusméretű N–C katalizátorokat állítottunk elő, melyek a morfológián kívül egyéb fizikai-kémiai tulajdonságaikban közel megegyeztek, lehetőséget teremtve a porozitás CO₂ redukcióra gyakorolt hatásának a vizsgálatára.

5.2.1. A különböző porozitású katalizátorok előállítása

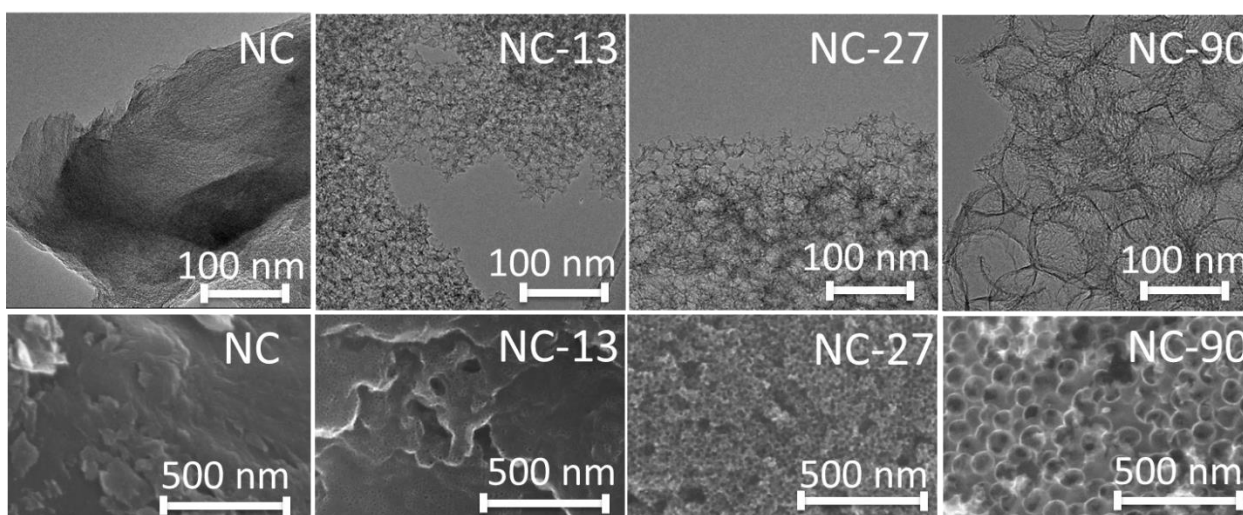
A pórusos N–C katalizátorokat hard-templát módszerrel, PoPD prekursor polimerekből állítottuk elő (24. ábra). Első lépésként az oPD monomert különböző részecskeméretű (13, 27, 90 nm átlagos átmérő) szilika kolloidok jelenlétében kémiailag polimerizáltuk. A kapott szilika / PoPD (SiO₂-X / PoPD) kompozitokat inert atmoszférában 900 °C-on karbonizáltuk, majd a szilika nanorészecskéket hidrogén-fluoriddal oldottuk ki az N–C struktúrákból. A különböző pórusméretű minták előállítása során az oPD / SiO₂ tömegarány megegyezett. A pórusos katalizátorokra a továbbiakban az NC–13, NC–27 és NC–90 neven hivatkozom. Összehasonlításként egy nempórusos katalizátort (NC) is előállítottunk szilika templát alkalmazása nélkül.



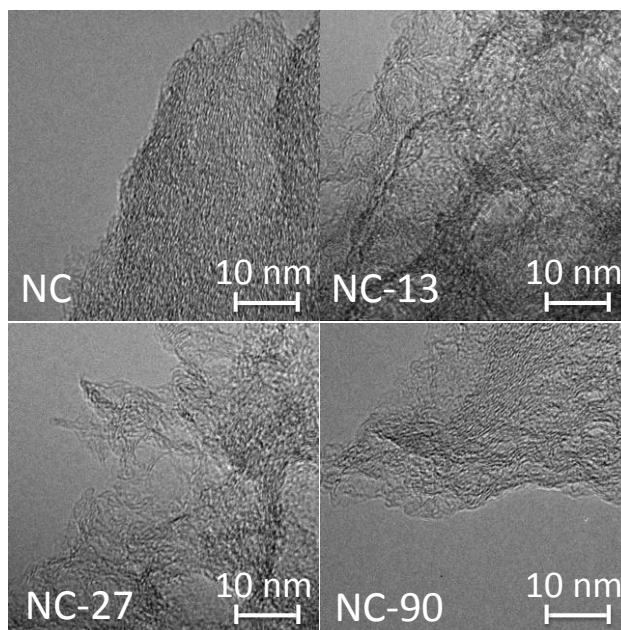
24. ábra: A pórusos N–C katalizátorok előállításának folyamata.

5.2.2. A katalizátorok szerkezeti jellemzése

Az elektronmikroszkópos felvételeken megfigyelhető (25. ábra), hogy minden esetben összefüggő szénváz alakult ki a szintézis során, a pórusos minták esetén egységes méretű pórusokkal. A TEM felvételekből meghatároztuk az átlagos pórusméreteket, amely $12,7 \pm 2,1$; $26,4 \pm 3,9$ és $94,8 \pm 9,4$ nm volt rendre az NC-13, NC-27 és NC-90 mintáknál, tükrözve a szilika templát részecskék méretét. Ezzel szemben a nempórusos NC katalizátor szerkezetében a TEM felvételek alapján nem voltak láthatók mezo- vagy makropórusok. A nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos felvételeken (HR-TEM) mind a négy minta esetén hasonló grafitos szerkezetet figyeltünk meg (25. ábra).

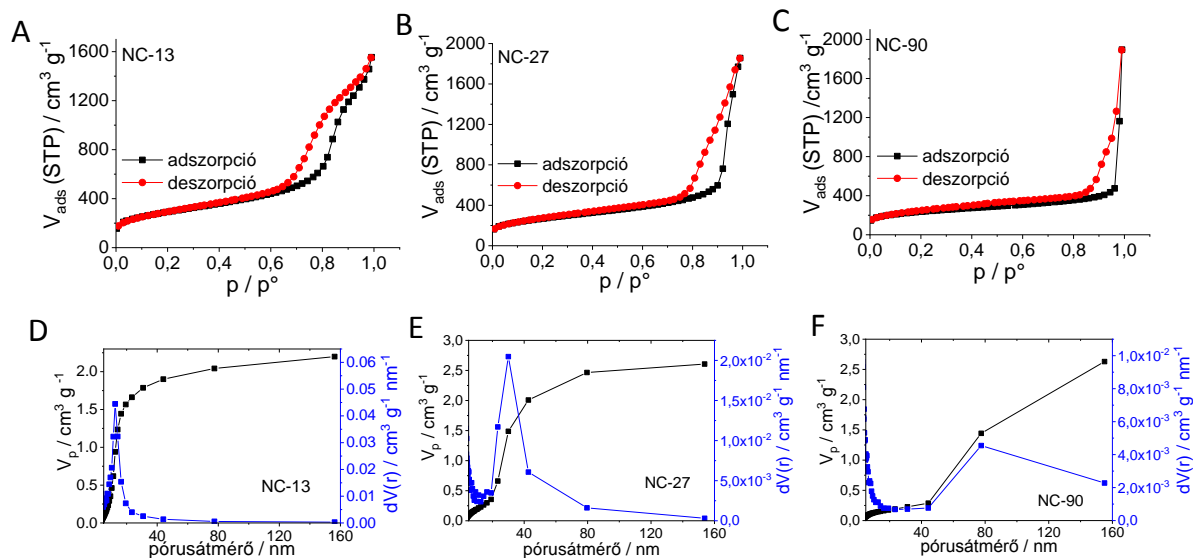


25. ábra: A vizsgált N–C katalizátorok transzmissziós (felső sor) és pásztázó (alsó sor) elektronmikroszkópos felvételei.



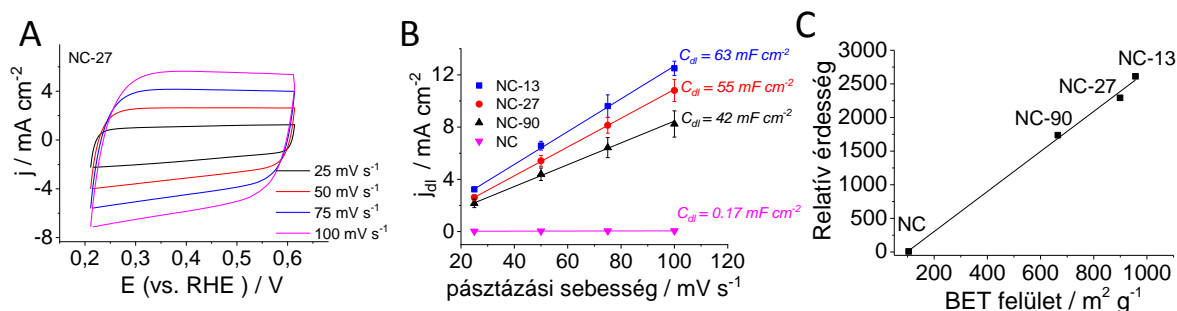
26. ábra: A vizsgált N–C katalizátorok nagyfelbontású TEM képei.

A katalizátorok pórusszerkezetét N_2 adszorpciós / deszorpciós izotermák felvételével vizsgáltuk (27. ábra). Az NC–13 és NC–27 minták izotermái (IV. típusú izoterma) a jellegzetes hiszterézissel mezopórusos jellegre utalnak. Az NC–90 izotermáján a kevésbé kifejezett kapilláris kondenzáció, mely ráadásul nagyobb relatív nyomások felé tolódott, inkább a makropórusos anyagok jellemzője. A Barrett-Joyner-Halenda (BJH) módszerrel számított pórusméret eloszlás görbék maximuma 13 (NC–13), 30 (NC–27) és 78 nm-nél (NC–90) jelent meg, összhangban a TEM felvételekből meghatározott pórusmérettel. (A BJH módszer szigorúan csak a mezopórusok tartományában használandó, valószínűleg emiatt volt jelentősebb eltérés az NC–90 minta esetén a TEM felvételekből meghatározott átlagos pórusmérethez képest.) A fajlagos (BET) felület $957 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ volt az NC–13, $899 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ az NC–27, $665 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ az NC–90, míg mindössze $104 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a nempórusos NC katalizátor esetén.



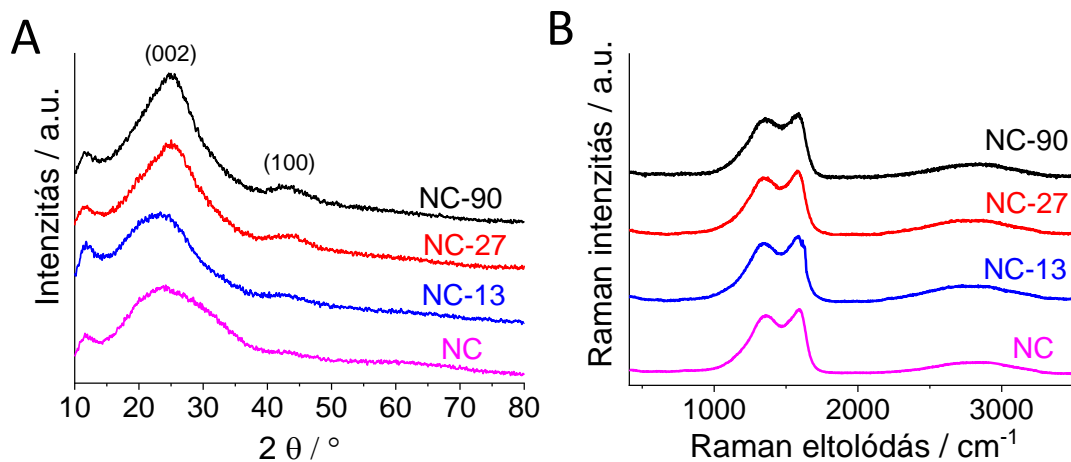
27. ábra: A pórusos N–C katalizátorok N_2 adszorpciós / deszorpciós izotermái (A–C) és azokból a BJH módszerrel számított pórusméret-eloszlás görbék (D–F).

A katalizátorokból porlasztva fújjással készített elektródok ($1,00 \pm 0,07 \text{ mg cm}^{-2}$ borítottság) elektrokémiaailag aktív felületét (relatív érdességét) ciklikus voltammetriával határoztuk meg. Példaként a 28. A ábrán az NC–27 elektród ciklikus voltammogramjait mutatom be. A kettősréteg feltöltéséhez és kisütéséhez rendelhető áramokat a pásztázási sebességek függvényében ábrázoltuk és a pontokra illesztett egyenes meredekségéből számítottuk a kettősréteg kapacitás értékeit, melyek az elektrokémiai felülettel egyenesen arányosak (28. B ábra). Összehasonlításként egy sima felületű (polírozott) üvegszén elektródot használtunk azonos (1 cm^2) geometriai felülettel, melynek érdességét egységnyinek vettük. A katalizátor rétegek relatív érdesség értékei és BET-felületük között lineáris összefüggést állt fent (28. C ábra).



28. ábra: (A): Az NC-27 elektród (1,00 mg cm⁻² borítottság) ciklikus voltammogramjai különböző pásztázási sebességekkel Ar-nal buborékoltatott 1 M Na₂SO₄ oldatban. (B): A vizsgált N-C elektródok ciklikus voltammogramjaiból meghatározott kettősréteg áramok pásztázási sebességtől való függése és az illesztett egyenesek meredekségéből meghatározott kettősréteg kapacitás értékek. (C): Összefüggés a katalizátor rétegek relatív érdessége és a BET-felületük között.

A katalizátorok szén-szerkezetét Raman-spektroszkópiával és röntgendiffrakció mérésével vizsgáltuk (29. ábra). A Raman-spektrumokon látható D (1353 cm⁻¹) és G (1586 cm⁻¹) sávok a szén vázban lévő hibahelyekről és a grafitosság mértékéről nyújtanak információt. A két sáv intenzitás aránya (I_D/ I_G) mind a négy katalizátor esetén 0,89 ±0,01 volt, függetlenül a pórusmérettől, ami azonos mennyiségű hibahely jelenlétére utal. A röntgendiffraktogramokon a 2θ = 25° és 43° értékeknél megjelenő széles reflexiók, melyek a grafit (002) és (100) indexű rácssíkjaihoz rendelhetők, az amorf szerkezetű szenekre jellemzők.

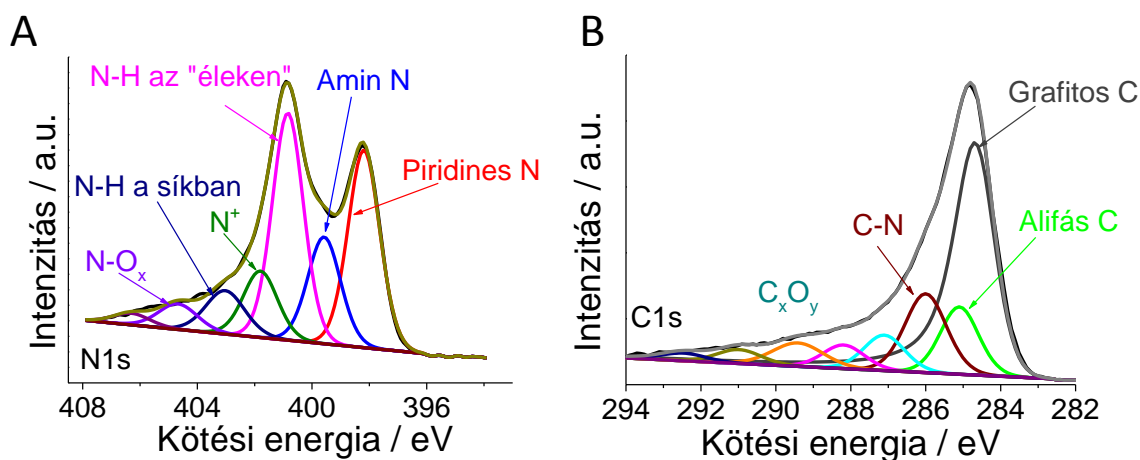


29. ábra: A különböző porozitású N-C katalizátorok röntgendiffraktogramjai (A) és Raman-spektrumai (B).

A katalizátorok felületének kémiai összetételét XPS mérésekkel vizsgáltuk. Az áttekintő spektrumokon szén, nitrogén és oxigén jelét figyelhettük meg, kis mennyiségű kén (< 1 atom%) szennyezés mellett. A vizsgált katalizátorok elemi összetétele nagyon hasonló volt: 80-85% szén, 6-8 % N-t és 6-11% O-t tartalmaztak (4. táblázat).

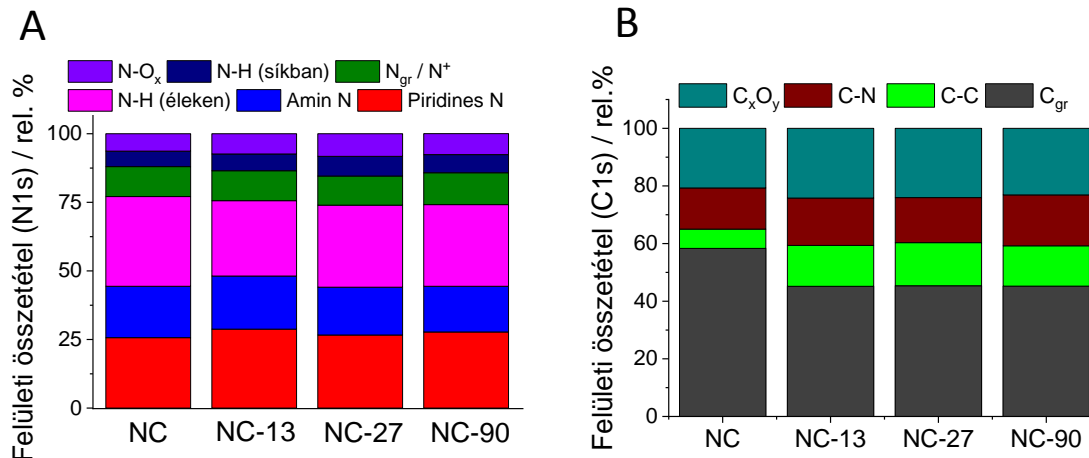
4. táblázat: Az N-C katalizátorok XPS mérésekből meghatározott elemi összetétele relatív atomszázalékban.

Minta	C / rel.%	N / rel.%	O / rel.%
NC	80,91 ± 0,36	6,09 ± 0,07	10,78 ± 0,60
NC-13	83,26 ± 0,15	8,43 ± 0,54	7,83 ± 0,38
NC-27	83,57 ± 0,16	8,16 ± 0,07	7,66 ± 0,24
NC-90	84,89 ± 0,52	7,95 ± 0,46	6,20 ± 0,89



30. ábra: Az NC-90 katalizátor nagy felbontású N1s (A) és C1s (B) XPS spektrumai.

A szén- és nitrogénatomok típusának (kémiai környezet) vizsgálata érdekében a nagyfelbontású C1s és N1s spektrumokat is felvettük (30. ábra). Az N1s spektrum felbontásával (30. A ábra) öt különböző kémiai környezetű N-atomot azonosítottunk (piridines N, amin N, N-H, grafitos N / N⁺ és oxidált N), melyek relatív mennyisége (31. A ábra) közel azonos volt a különböző pórusméretű minták esetén. A C1s spektrumok alapján a nempórusos NC mintában a grafitos szén aránya nagyobb volt a pórusos mintákhoz képest (31. B ábra). Ennek valószínűsíthető oka, hogy egy sima felületű szén kisebb arányban tartalmaz éleket és hibahelyeket, mint a görbült felületek (pórusos minták). A pórusos minták között azonban nem láttunk lényeges különbséget a különböző kémiai környezetű szénatomok eloszlásában.

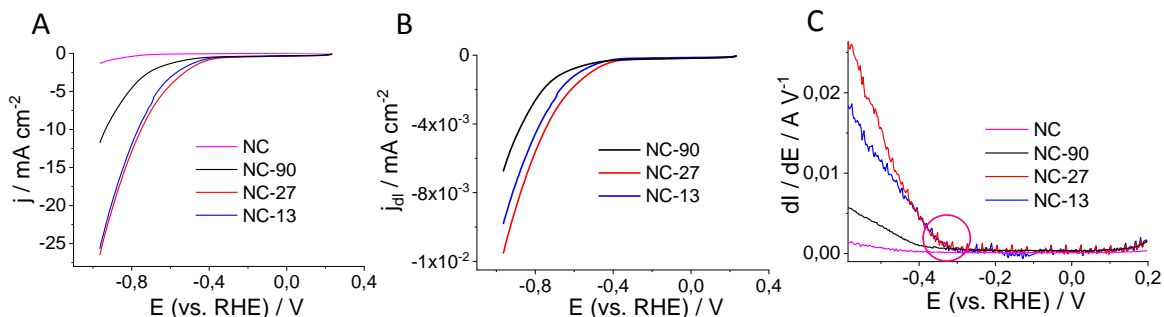


31. ábra: A vizsgált N–C katalizátorok különböző kémiai környezetű N- (A) és C- (B) atomjainak aránya.

Összességében elmondhatjuk, hogy a vizsgált N–C katalizátorok nagyon hasonlóak voltak mind szerkezetük (grafitosság mértéke, hibahelyek száma), mind pedig kémiai tulajdonságaik (felületi csoportok) tekintetében. Ezáltal lehetőséget nyújtottak a morfológiai tényezők szisztematikus vizsgálatára a CO₂ redukcióban, egyéb paraméterek állandósága mellett.

5.2.3. Az elektródok szén-dioxid redukciós tulajdonságai

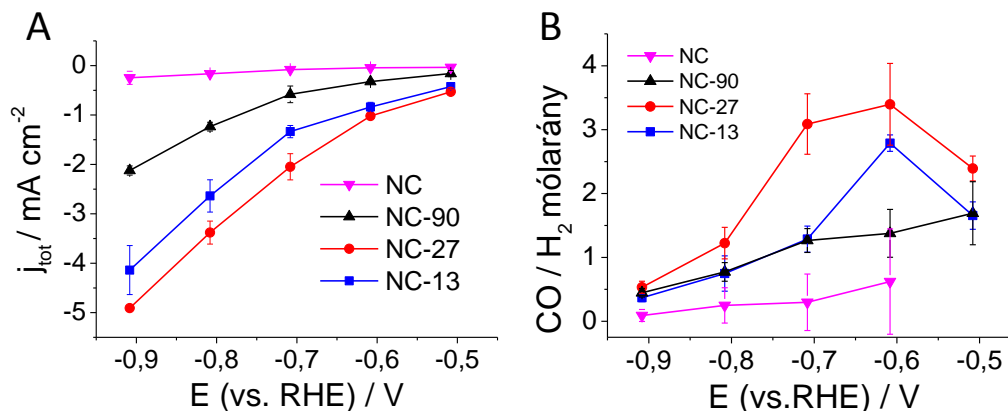
Az üvegszén hordozóra felvitt N–C katalizátorok ($1,00 \pm 0,07 \text{ mg cm}^{-2}$ borítottság) CO₂ redukciós aktivitását először lineáris voltammetriával vizsgáltuk CO₂-dal telített 0,5 M KHCO₃ oldatban (32. ábra). A legnagyobb áramsűrűségeket az NC–27 és az NC–13 minták esetén tapasztaltuk, melyek $-1,0 \text{ V}$ -on meghaladták a -25 mA cm^{-2} -t. Az NC–90 elektród esetén az áramsűrűség ennek körülbelül fele volt, míg a nempórusos NC katalizátoron -5 mA cm^{-2} alatt maradt a vizsgált potenciáltartományon. A redukciós áram (CO₂ redukcióhoz és a H₂ fejlődéshez köthető Faraday-áram) indulásának potenciálját elsősorban a katalizátorok kémiai tulajdonságai határozzák meg (funkciós csoportok). Ez a potenciál, melyet a lineáris voltammogramok potenciál szerinti derivált görbéiből határoztunk meg (31. C ábra), mind a négy elektród esetén $-0,27 \pm 0,03 \text{ V}$ volt. Ez megerősíti a korábbi megállapításunkat, miszerint az aktív centrumok azonosak a vizsgált katalizátorok esetén.



32. ábra: (A): Az N–C elektródok k lineáris voltammogramjai CO₂-dal telített 0,5 M KHCO₃ oldatban 5 mV s⁻¹ pásztázási sebességgel. Az áramsűrűségek az elektródok geometriai felületeire vonatkoznak. (B): A pórusos N–C elektródok lineáris voltammogramjai, amennyiben az áramokat az elektródok valós elektrokémiai felületeivel normáltuk. (C): A lineáris voltammogramok potenciál szerinti derivált görbéi, melyekből a reduktációs áramok indulási potenciáljait határoztuk meg.

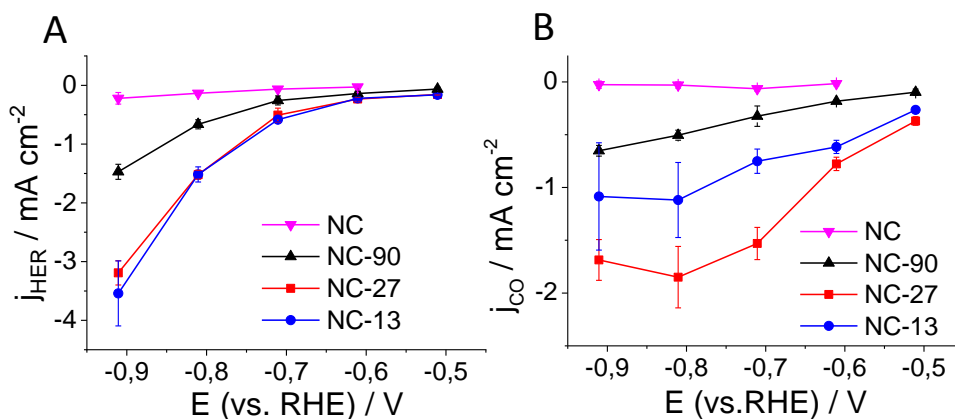
Mivel az áramsűrűségek az elektrokémiai felülettel arányosak, annak érdekében, hogy ennek a hatását kiküszöböljük, a voltammetriás áramsűrűségeket az elektródok relatív érdesség értékeivel is normáltuk (32. B ábra). A pórusos minták között az érdességgel normált áramsűrűségek (j_{dl}) sorrendje ugyanazt a trendet mutatta, mint amit a geometriai felületre vonatkozó áramsűrűségek esetén tapasztaltunk. Ez azt jelenti, hogy a katalitikus áramokban tapasztalt különbségekért elsősorban az elektródok szerkezeti különbségei a felelősek, nem pedig az eltérő fajlagos felületek.

A CO₂ reduktáció szelektivitását a potenciosztatikus elektrolízis során képződő termékek *online* gázkromatográfiás (gázfázis) és *ex situ* NMR spektroszkópiás (folyadékfázis) analízisével vizsgáltuk –0,5 V és –0,9 V (vs. RHE) között. Mindegyik minta esetén CO és H₂ fejlődését tapasztaltuk, bizonyos esetekben nyomnyi mennyiségű hangyasav, metanol és metán képződése mellett. Mivel a CO és a H₂ minden esetben az összes képződő termék több, mint 95%-át tette ki, a továbbiakban csak ezeknek a tárgyalására szorítkozom. A különböző elektródpotenciálokon mért teljes reduktációs áramsűrűségek a 33. A ábrán láthatók. A teljes áramsűrűségekben tapasztalt sorrend a különböző minták esetén megegyezett a lineáris voltammogramok felvétele során tapasztalttal, mind a geometriai felülettel, mind pedig a relatív érdesség értékekkel való normálás esetén.



33. ábra: (A) A potenciostatikus elektrolízisek 40. percében mért teljes redukációs áramsűrűségek CO_2 -dal telített 0,1 M KHCO_3 oldatban. (B) A moláris CO / H_2 arány a különböző pórusméretű katalizátorok esetén a potenciostatikus elektrolízisek 40. percében.

Ami talán a mért áramok nagyságbeli különbségénél is fontosabb, hogy a redukációs áramsűrűségek mellett a szelektivitást is nagymértékben befolyásolta a pórusméret változtatása (33. B ábra). Az NC-13 és az NC-27 minták esetén a CO / H_2 aránynak $-0,6$ V-on maximuma volt, míg az NC-90 és a nempórusos NC katalizátornál a vizsgált tartományon a túlfeszültség növelésével ez folyamatosan csökkent. Összességében elmondhatjuk, hogy a kisebb pórusok esetén (13 és 27 nm) a nagyobb áramsűrűségek nagyobb CO-szelektivitással jártak együtt. A termékeloszlásban látott különbségek azonban kisebb túlfeszültségeken voltak kifejezettebbek, amikor a CO_2 redukció dominált a hidrogénfejlődéssel szemben ($E < -0,8$ V; $\text{CO} / \text{H}_2 > 1$). A legnagyobb CO-szelektivitást az NC-27 minta mutatta $-0,6$ V potenciálon 76 %-os Faraday-hatásfokkal.



34. ábra: Az N-C katalizátorok hidrogénfejlődésre (A) és CO-fejlődésre vonatkozó parciális áramsűrűségei a potenciostatikus elektrolízisek 40. percében 0,1 M KHCO₃ / CO₂ elektrolitban. Az áramsűrűségek a geometriai felületre vonatkoznak.

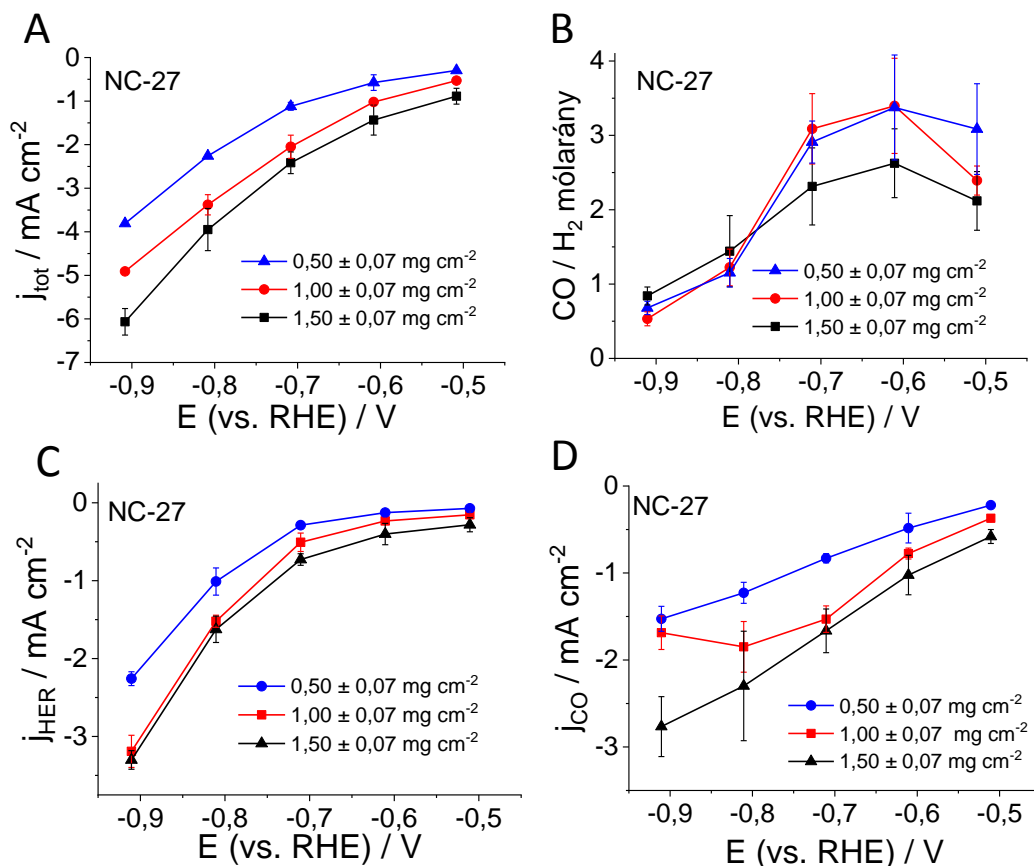
Az elektrokatalitikus folyamatoknak gyakorlati szempontból igen fontos jellemzője a parciális áramsűrűség is a szelektivitás mellett, hiszen ez nyújt információt a termékek képződési sebességéről. A H₂ és a CO képződésének parciális áramsűrűségei (j_{HER} , j_{CO}) a **34. ábrán** láthatók. A hidrogénfejlődés parciális áramsűrűsége mind a négy elektród esetén exponenciálisan növekedett a növekvő túlfeszültséggel, ami tisztán aktiváció kontrollált folyamatra utal. A j_{HER} az NC-27 és az NC-13 elektród esetén gyakorlatilag megegyezett, míg az NC-90 minta esetén ehhez képest mintegy 2-3-szor kisebb volt. A CO fejlődésére vonatkozó parciális áramok az NC < NC-90 < NC-13 < NC-27 sorrendben növekedtek és a különböző porozitású minták esetén eltérő potenciálfüggést mutattak. Az NC-90 és NC elektródoknál a j_{CO} az egyre negatívabb potenciálokkal növekedett, ezzel szemben a CO₂ redukcióban aktívabb NC-13 és NC-27 esetén -0,8 V-ig növekedett, majd kismértékben csökkent. Ez azt sugallja, hogy az NC-13 és NC-27 katalizátoroknál a töltésátlépési folyamaton túl a morfológiától függő egyéb tényezők is szerepet játszanak a CO₂ redukcióban.

Összességében a mezopórusos NC-27 elektród mutatkozott legjobbnak a CO₂ redukcióban a CO-szelektivitás és parciális áramsűrűség tekintetében is. Az NC-13 esetén hasonló mértékű H₂-fejlesztés mellett csökkent a CO₂ redukció sebessége, míg az NC-90 esetén a CO₂ redukció és a H₂-fejlesztés együttesen visszaszorult.

5.2.4. A katalizátor rétegvastagságának hatása a CO₂ redukcióban

Az előző fejezetben bemutatott kísérletek során a különböző porozitású katalizátorok azonos tömegű rétegeinek CO₂ redukciós tulajdonságait hasonlítottam össze. Az eltérő porozitás

miatt azonban a rétegvastagság kismértékben változhat, annak ellenére is, hogy a katalizátorok szintézise során a teljes pórustérfogatot igyekeztünk állandó értéken tartani az azonos $\text{SiO}_2 / \text{oPD}$ tömegarány által. Annak érdekében, hogy kizárjuk azt, hogy a különböző pórusméretű rétegek nagymértékben eltérő CO_2 redukciós aktivitása a rétegvastagság változásából ered, kontroll kísérleteket végeztünk. Ehhez az NC-27 katalizátor három különböző borítottságú (tömegű) rétegeinek CO_2 redukciós aktivitását hasonlítottuk össze (35. ábra).



35. ábra: Az NC-27 katalizátor különböző borítottságú rétegeinek CO_2 redukciós aktivitása. (A): Teljes áramsűrűségek, (B): CO / H_2 molarány, (C): Hidrogénfejlődés parciális áramsűrűsége, (D): CO fejlődés parciális áramsűrűsége. Az áramsűrűségek a geometriai felületekre vonatkoznak.

A teljes és a parciális áramsűrűségek növekedtek a katalizátor növekvő tömegével, azonban a fajlagos aktivitás (relatív érdességgel osztott áramsűrűség) a rétegvastagság növelésével csökkent. Ennek lehetséges oka, hogy a vastagabb rétegek anyagtranszporttal szembeni ellenállása nagyobb. A keletkező CO és H_2 molaránya hasonló volt a $0,50 \text{ mg cm}^{-2}$ és az $1,00 \text{ mg cm}^{-2}$ tömegű rétegek esetén minden vizsgált elektródpotenciálon. A legvastagabb

rétegnél ($1,50 \text{ mg cm}^{-2}$) azonban a CO / H₂ arány körülbelül 30 %-kal visszaesett a $-0,7 \text{ V}$ -nál nagyobb potenciálokon, ahol a CO a domináns termék.

Ezek a kísérletek azt mutatták, hogy a rétegvastagság viszonylag nagymértékű változtatása (két- és háromszoros tömegnövekedés) csupán kismértékű változást okozott a termékeloszlásban, ami messze elmaradt a pórusméret hatásától. Tekintettel arra, hogy a különböző porozitású katalizátor rétegek között nem várható ekkora mértékű különbség a rétegvastagságban, ezt hatást elhanyagolhatónak tekintjük.

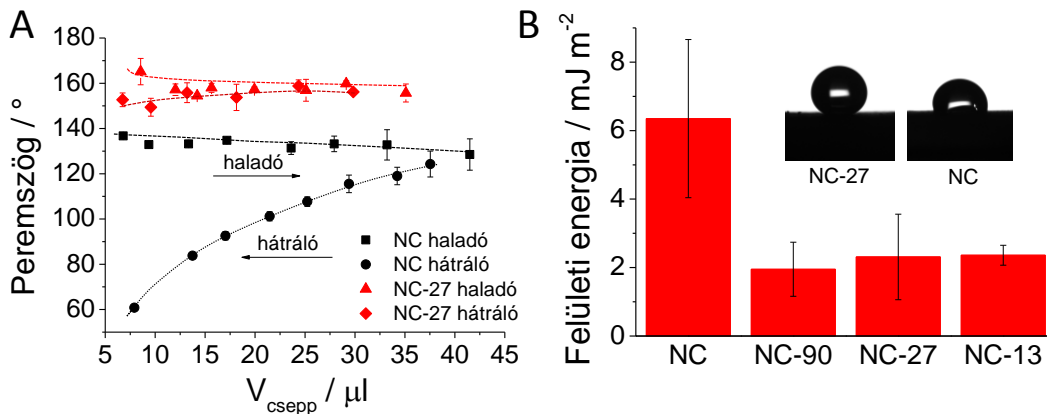
5.2.5. A morfológiától függő CO₂ redukciós teljesítmény okai

Annak érdekében, hogy fényt derítsünk arra, hogy mi állhat a különböző porozitású katalizátorok eltérő CO₂ redukciós aktivitása mögött, vizsgáltuk az N–C minták nedvesedési tulajdonságait, a redukció során a buborékképződés dinamikáját, valamint a CO₂ adszorpciós erősségét.

5.2.5.1. A katalizátor rétegek nedvesedési tulajdonságai

A hatékony CO₂ redukcióhoz a katalizátor felületét (a pórusokon belül is) egy vékony elektrolit rétegnek kell borítania a kellő ionvezetés biztosítása érdekében. Ugyanakkor nem kedvező, ha a pórusok teljesen telítődnek az elektrolittal, hiszen ekkor a CO₂ transzportja az aktív helyek felé gátolttá válik és a hidrogénfejlődés lesz a domináns reakció. Emiatt a katalizátornak megfelelő nedvesedési tulajdonságokkal kell rendelkeznie.¹²³

A katalizátor rétegek hidrofil-hidrofób jellegét dinamikus (haladó és hátráló) peremszögek mérésével tanulmányoztuk, tesztfolyadékként desztillált vizet használva (**36. A ábra**). A vizsgálandó réteg felületén elhelyezett csepp méretét fokozatosan növelve, majd csökkentve minden egyes csepptérfogatnál mértük a peremszöget (Θ). A haladó és hátráló peremszögek nem egyeznek meg, a hiszterézis oka többek között a felület kémiai és topológiai heterogenitása, a tesztfolyadék behatolása a pórusokba (nedvesítés) vagy a felületi molekulák átrendeződése lehet.¹²¹ A peremszög hiszterézisből a réteg látszólagos felületi energiája számítható (**36. B ábra**).

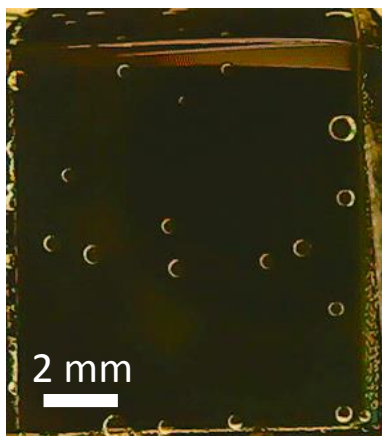


36. ábra: (A): Dinamikus peremszög mérések az NC és az NC-27 katalizátorok esetén. (B): A vizsgált N-C katalizátorok peremszög hiszterézisekből számított látszólagos felületi energiái.

A pórusos katalizátorok szuperhidrofób tulajdonságúak voltak ($\Theta > 150^\circ$) és viszonylag kis hiszterézist mutattak. A számított felületi energia ($\gamma_{s,tot}$) mindhárom katalizátor réteg esetén kb. 2 mJ m^{-2} volt. A nempórusos NC minta szintén hidrofób jellegű volt, azonban peremszöge kisebb volt ($\Theta_{adv} \sim 130^\circ$) és jelentős hiszterézist mutatott. Ennek megfelelően nagyobb felületi energiával rendelkezett a pórusos mintákhoz képest ($\gamma_{s,tot} = 6,35 \pm 2,31 \text{ mJ m}^{-2}$). A pórusok kialakítása a szén vázban tehát csökkentette a felületi energiát (ideális porozitás), összhangban az ismert morfológia-felületi energia korrelációkkal.^{124,125} A pórusos katalizátorok csökkent felületi energiája (a nempórusos NC mintához képest) magyarázat lehet a nagyobb CO₂ redukciós aktivitásukra azáltal, hogy hidrofóbbabb jellegük miatt megakadályozzák a pórusok elektrolittal való telítődését. Ez pedig segíti a CO₂ transzportját az aktív helyek felé miközben visszaszorítja a hidrogénfejlődést.

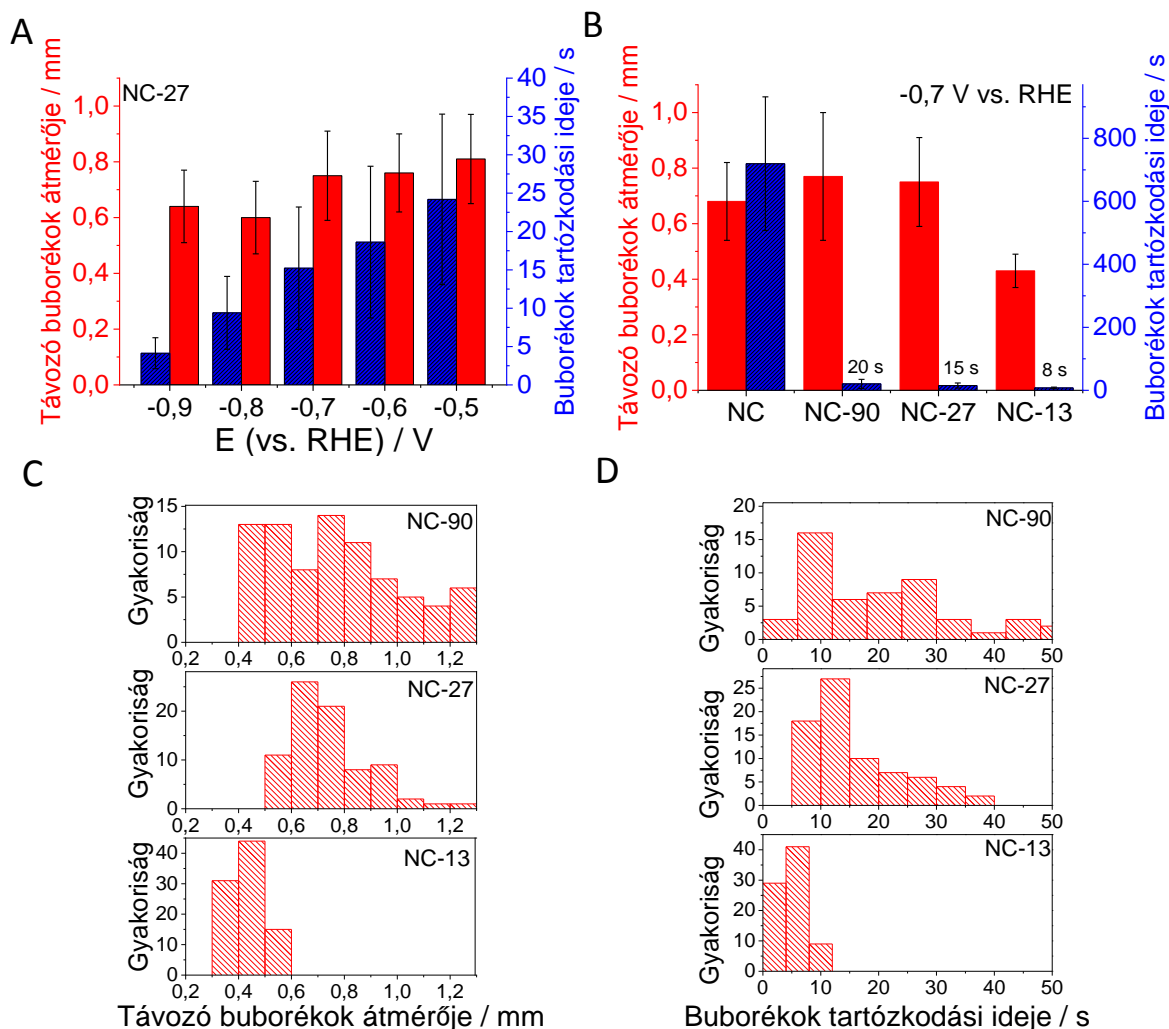
5.2.5.2. Gázfejlődés dinamikájának vizsgálata a CO₂ redukció során

Az elektród morfológiája és nedvesedési jellemzői a redukció során képződő gázbuborékok méretét és tartózkodási idejét is befolyásolják.^{90,126} A buborékfejlődés konvekciót idéz elő az elektród közelében, ami csökkenti a diffúziós rétegvastagságot és nagyobb katalitikus áramsűrűséget eredményezhet (anyagtranszport elősegítése). Ezzel szemben, az elektród felületén hosszabb ideig tartózkodó, nagyobb méretű buborékok időlegesen csökkentik az aktív felületet, ami a katalitikus aktivitás csökkenéséhez vezet. Ezen okok miatt vizsgáltuk az elektrolízis során keletkező gázbuborékok (H₂ és CO) távozási méretét és tartózkodási idejét egy digitális mikroszkóp segítségével (37. ábra).



37. ábra: Az NC–27 elektródon potenciosztatikus elektrolízis közben fejlődő buborékok digitális mikroszkópos képe.

A képződő buborékok viszonylag nagyméretűek voltak (néhány száz μm) feltehetően a katalizátorok hidrofób jellege miatt. A túlfeszültség növelésével a buborékok mérete és tartózkodási ideje is csökkent mind a négy pórusátmérő esetén (NC–27-re bemutatva a **38. A ábrán**), nagy valószínűséggel az áramsűrűségek növekedése miatt. Adott potenciálon (**38. B ábra**) a pórusos elektródokon fejlődő buborékok tartózkodási ideje drasztikusan csökkent a nempórusos elektródhoz képest. Továbbá a pórusos mintákat összevetve, a pórusméret csökkentésével a buborékok távozási mérete és tartózkodási ideje egyaránt csökkent. Ez a tapasztalat összhangban van azzal a korábbi megfigyeléssel, miszerint a buborékok nagyobb gyakorisággal távoznak kisebb nanostruktúrák esetén.⁹⁰ Azt is megfigyeltük ezen túl, hogy a buborékméret és tartózkodási idők polidiszperzitása a pórusméret növelésével nőtt, ami folyamatos nukleációra utal (**38. C és D ábra**).

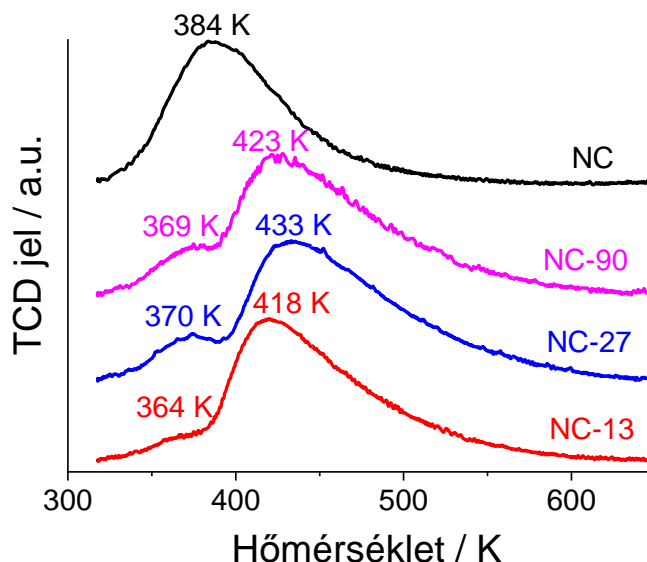


38. ábra: Buborékképződés dinamikájának tanulmányozása az N–C elektródokon potenciosztatikus elektrolízis közben. (A): A távzó buborékok átmérője és tartózkodási ideje az NC–27 elektródon a potenciál függvényében. (B): A távzó buborékok átmérője és tartózkodási ideje a különböző pórusméretű minták esetén $-0,7$ V (vs. RHE) potenciálon. (C): A buborékméret eloszlása a pórusos minták esetén $-0,7$ V-on (vs. RHE). (D): A buborékok tartózkodási idejének eloszlása a pórusos minták esetén $-0,7$ V-on (vs. RHE).

A tapasztalt különbségek a buborékfejlődés dinamikájában további magyarázatként szolgáltak a pórusos minták kedvezőbb CO_2 redukciós tulajdonságaira a nempórusos NC katalizátorhoz képest. Ezzel szemben nem adtak választ arra, hogy miért az NC–27 rendelkezik a legnagyobb CO_2 redukciós aktivitással, hiszen az NC–13 minta esetén várható a CO_2 transzport legnagyobb mértékű elősegítése a buborékképződés által (buborékok legkisebb tartózkodási ideje).

5.2.5.3. A szén-dioxid adszorpciós erősségének vizsgálata

A reaktánsok és köztitermékek katalizátorfelülethez való kötődésének erőssége fontos tényező a CO₂ redukció szelektivitásának meghatározásában. A CO₂ adszorpciós erősségét az N–C katalizátorokon hőmérséklet programozott deszorpcióval (TPD) vizsgáltuk (**39. ábra**). A nempórusos NC esetén egy deszorpciós csúcsot láttunk 384 K-en. Ezzel szemben a pórusos minták CO₂ deszorpciója két lépésben történt. Feltételezzük, hogy az első lépés (<400 K) a katalizátorok külső felszínén adszorbeálódott CO₂ távozásához, míg a második lépés a pórusok belső felszínén kötődő CO₂ deszorpciójához (ami nincs jelen a nempórusos NC mintánál) köthető. A második lépés hőmérséklete az NC–27 mintánál volt a legnagyobb (433 K), vagyis ebben az esetben a legerősebb a CO₂ kötődése.



39. ábra: Az N–C katalizátorok hőmérséklet programozott CO₂ deszorpciós profiljai.

Figyelembe véve, hogy a vizsgált N–C katalizátorok nagyon hasonló N-funkciós csoportokkal rendelkeznek (így feltételezhetően az aktív centrumok is azonosak), a minták eltérő erősségű CO₂ adszorpciója nagy valószínűséggel a pórusszerkezet különbözőségéből ered. A különböző görbületű felületek (eltérő méretű pórusok) által az adszorpciós centrumokra gyakorolt erőhatás eltérő lehet (szerkezeti feszültség), ami befolyásolhatja az adszorpciós erősséget. Úgy véljük, hogy ez a kötési erősség a 27 nm átmérőjű pórusok esetén a legmegfelelőbb a CO₂ redukció szempontjából. A CO₂ adszorpciós erősségének görbült felületeken való változásának lehetőségét elméleti számítások alapján grafénon és nitrogén-

adalékolt szeneken is felvetették^{88,89} valamint a különböző görbületű adszorpciós helyek hatását az oxigén redukciós reakcióban kísérletileg is vizsgálták.¹²⁷

Fontos továbbá, hogy a vizsgált N–C katalizátorok szerkezete nem tökéletes, hanem hibahelyeket tartalmaznak a szénvázban. Az éleken és a sík belsejében található hibák aránya viszont függhet a pórusmérettől, ami a redukciós aktivitás / szelektivitás változását eredményezheti. A kisebb pórusoknál nagyobb arányban várunk éleken található hibákat a síkbeliekhez képest, ami a redukciós aktivitás növekedéséhez vezethet. A C1s XPS spektrumok alapján a nempórusos minta valóban nagyobb arányban tartalmazott grafitos szénatomot a pórusos katalizátorokhoz képest, valószínűleg a kisebb számú hibahely (élek) miatt. A nagyobb görbület (kisebb pórusátmérő) ezen kívül a lokális elektromos tér változása által a CO₂ koncentrációjának lokális növekedését is okozhatja az aktív helyek környezetében.⁸⁷ Ez egy további oka lehet az NC–13 és az NC–27 kedvezőbb CO₂ redukciós tulajdonságának.

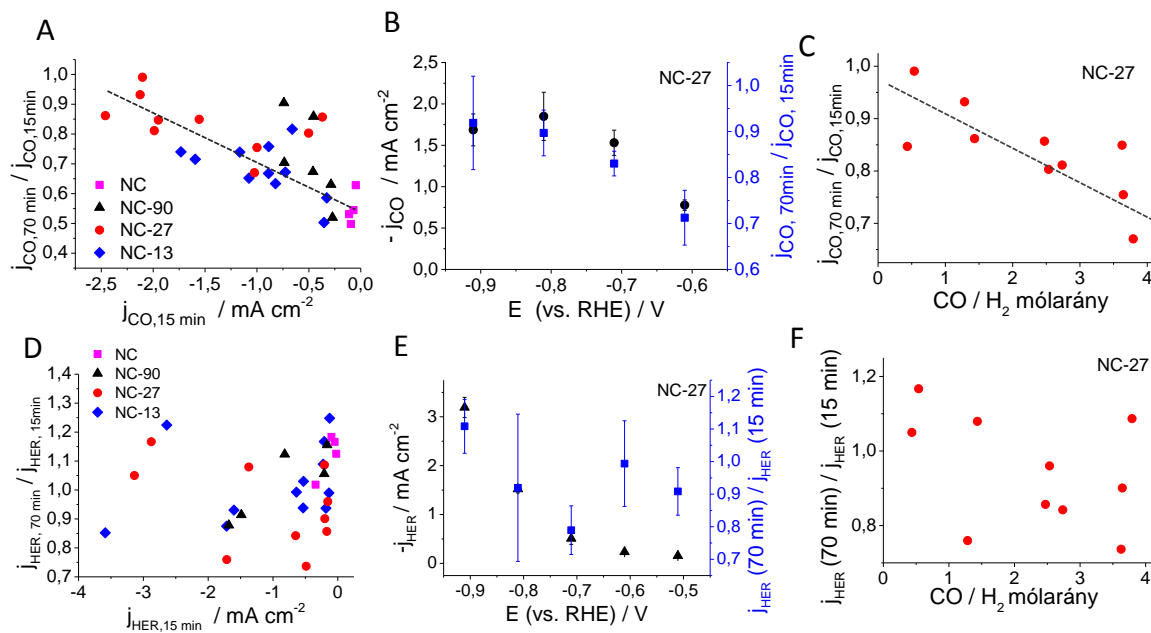
5.2.6. A szén-dioxid redukciós aktivitás – szelektivitás – stabilitás közötti összefüggések

A katalitikus aktivitás és szelektivitás mellett a stabilitás a harmadik kulcsparaméter, amit katalizátorfejlesztés során szem előtt kell tartanunk. Működés közben a nanoszerkezetű katalizátorok morfológiája változhat, ami együtt járhat a katalitikus teljesítmény változásával.⁹⁴ Ennek tükrében tanulmányozni kívántuk az N–C katalizátorok stabilitását meghatározó legfőbb tényezőket.

A rövidtávú működés (70 min) során tapasztalt áramcsökkenést az elektródpotenciál, a parciális áramsűrűségek és a szelektivitás (CO / H₂) függvényében is vizsgáltuk. Érdekes módon a CO₂ redukciós áram stabilitása (a 70. és a 15. percben mért CO parciális áram aránya) a CO fejlődés sebességével (j_{CO}) növekedett (**40. A ábra**). A pórusmérettől függetlenül a pontok ugyanarra a trendvonalra illeszkedtek, a különböző minták stabilitásának sorrendje a CO₂ redukciós aktivitásuk sorrendjét követte. Ugyanezen adatok másféle megjelenítése látható a **40. B ábrán** a legaktívabb NC–27 példáján. Ezzel az ábrázolásmóddal is szembeűnő, hogy a CO₂ redukciós stabilitás összefűgg az aktivitással.

A szelektivitás és a stabilitás közötti összefűggésre is kíváncsiak voltunk, ezért a CO / H₂ mólarány függvényében is ábrázoltuk a CO parciális áramának a stabilitását. Példaként az NC–27-re mutatom be ezeket az eredményeket (**40. C ábra**). A stabilitás ez esetben a CO-szelektivitás csökkenésével növekedett, ami azt jelenti, hogy kompromisszum szükséges a két

paraméter tekintetében. Ugyanezt a stabilitásvizsgálatot a H₂ áramok esetében is elvégeztük, azonban ekkor nem fedeztünk fel hasonló egyértelmű korrelációkat (**40. D-F ábrák**). Ráadásul a H₂ parciális áramok sok esetben az időben növekedtek ($j_{\text{HER},70 \text{ min}} / j_{\text{HER},15 \text{ min}} > 1$), míg a CO-áramok minden esetben csökkentek.

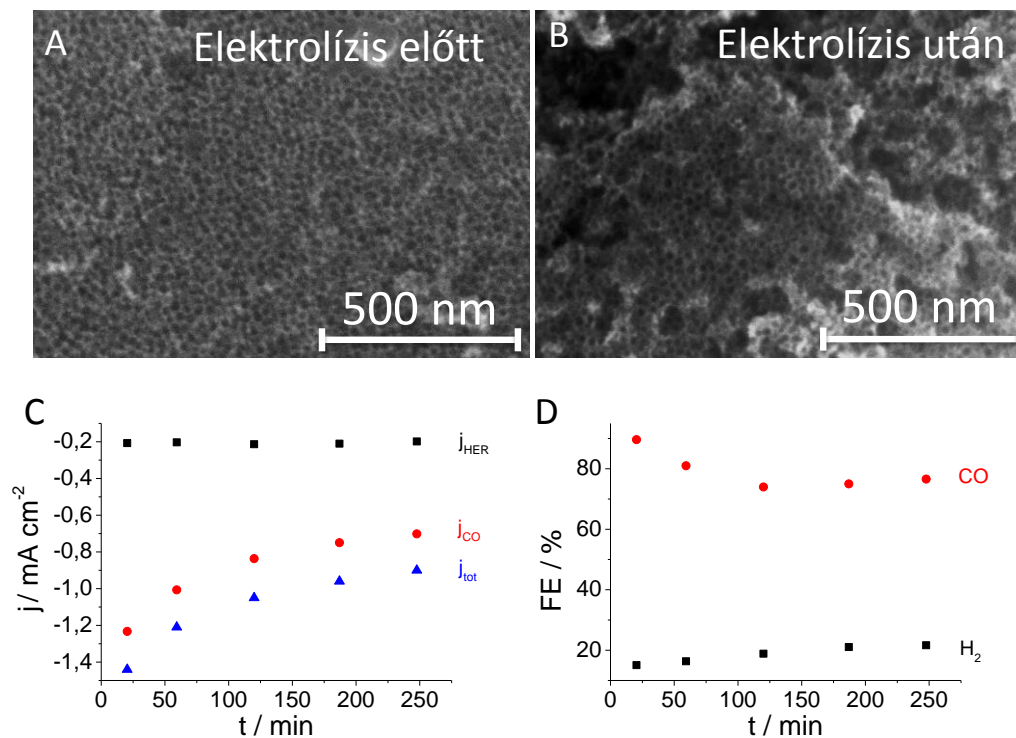


40. ábra: Az N–C elektródok rövidtávú stabilitásának vizsgálata. (A): A CO-fejlődés parciális áramának stabilitása a CO parciális áram függvényében. (B): A CO-fejlődés parciális árama és annak stabilitása az elektródpotenciál függvényében. (C): A CO-fejlődés parciális áramának stabilitása a CO / H₂ molarány függvényében. (D): A H₂-fejlődés parciális áramának stabilitása a H₂ parciális áram függvényében. (E): A H₂ parciális áram és annak stabilitása az elektródpotenciál függvényében. (F): a H₂-fejlődés parciális áramának stabilitása a CO / H₂ molarány függvényében függvényében.

Összefoglalva, a CO₂ redukciós áramok stabilitása a CO-fejlődés sebességének növekedésével és a CO-szelektivitás csökkenésével nőtt. Azonban, hogy kiderítsük mi állhat a háttérben ennek a látszólag ellentmondásos tapasztalatnak (irreverzibilis változás az aktív centrumokban, az aktív centrumok környezetét érintő morfológiai változások, stb.), további vizsgálatok szükségesek.

Végül az NC–27 elektród középtávú morfológiai és aktivitásbeli stabilitását is vizsgáltuk –0,6 V-on, ahol a legnagyobb CO-szelektivitást figyeltük meg (**41. ábra**). Az első két órában a redukciós áram csökkenése 27%-os volt, ezt követően azonban a negyedik óra végéig az áram már csak 14%-kal esett vissza (**41. C ábra**). Ez az aktivitás csökkenés elsősorban a CO parciális áram visszaeséséhez volt köthető, összhangban a fenti stabilitás-szelektivitás korrelációval. A négyórás potenciosztatikus elektrolízist követően a katalizátor

pórusszerkezetében azonban nem láttunk jelentős változást (40. A és B ábrák), vagyis a morfológia a mezopórusok tartományában stabilnak mondható.



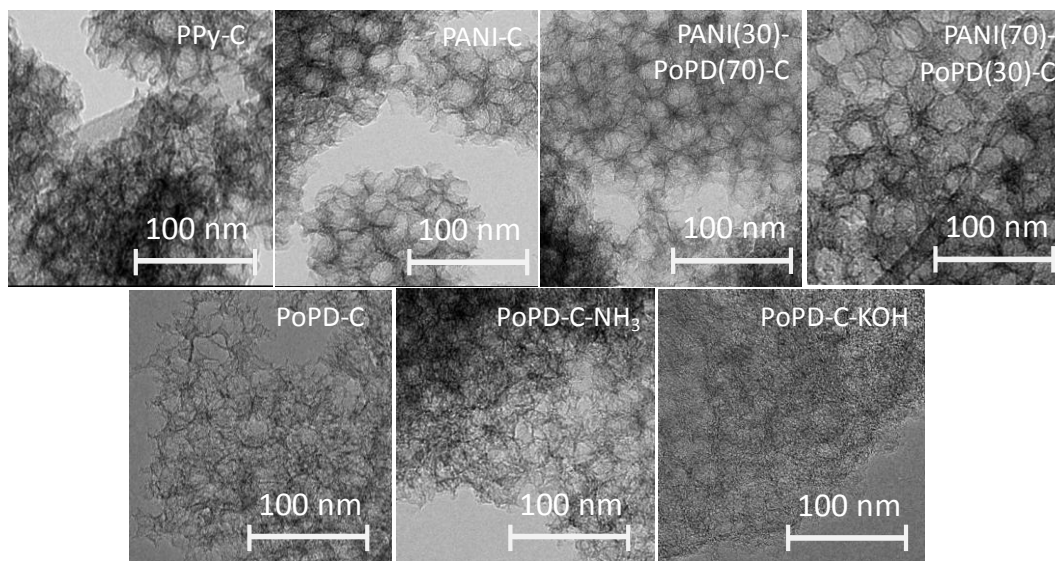
41. ábra: Az NC-27 elektród SEM felvételei $-0,6$ V potenciálon végzett négy órás elektrolízis előtt (A) és után (B). Az átlagos pórusméret elektrolízis előtt $20,4 \pm 3,2$ nm, míg elektrolízis után $22,7 \pm 3,9$ nm volt. A teljes és parciális áramok (C), valamint a CO- és a H₂-fejlődés Faraday-hatásfokai (D) $-0,6$ V-on CO₂-dal telített 0,1 M KHCO₃ oldatban a négyórás elektrolízis során.

5.3. Felületi funkciós csoportok szerepe nitrogénnel adalékolt szenek CO₂ redukciós aktivitásában

5.3.1. A katalizátorok előállítása és szerkezeti jellemzése

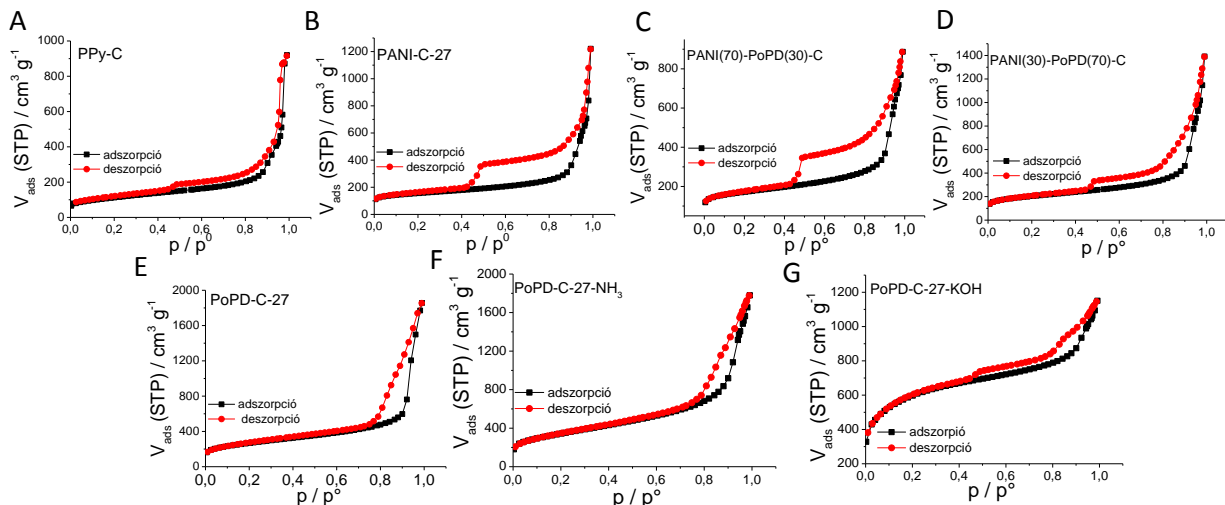
A pórusméret hatásának vizsgálatát követően a katalizátorok felületi kémiai összetételének szerepét kívántuk tanulmányozni a CO₂ redukcióban. Ennek érdekében különböző vezető polimer prekursorokból állítottuk elő az N–C katalizátorokat azonos (27 nm) átlagos pórusmérettel. A szintézis az előző fejezetben ismertetett templát eljárással megegyező módon zajlott. Kiindulási anyagként tiszta PoPD, PANI és PPy polimereket (PoPD-C; PANI-C és PPy-C), valamint a PoPD és a PANI két különböző arányú keverékét alkalmaztuk. Utóbbi katalizátorokra a prekursor polimerek arányának megfelelően a PANI(30)-PoPD(70)-C és PANI(70)-PoPD(30)-C neveken hivatkozom a továbbiakban. A PoPD-C minta esetén továbbá a pórusszerkezet szabályozása érdekében gyakran alkalmazott utólagos kémiai kezelések (NH₃ és KOH) hatását is vizsgáltuk a CO₂ redukcióban. Ezeket a kémiai aktiváló lépéseket elterjedten alkalmazzák szenekben mikropórusok kialakítása által a fajlagos felület növelésére.^{99,128,129} N-adalékolt szén adszorbensek esetén megmutatták, hogy kis mikropórusok jelenléte jelentősen megnövelte a CO₂ adszorpciós kapacitásukat,¹²⁹ azonban ennek a CO₂ redukcióra gyakorolt hatását korábban még nem vizsgálták. A KOH-os kezelés során a PoPD-C mintát tömény KOH oldatban (7 M) szuszpendáltuk, az oldószert vákuum alatt elpárologtattuk, majd a katalizátort 800 °C-on N₂ áramban hőkezeltük. A PoPD-C-KOH katalizátort ioncserélt vízzel való alapos mosást (pH < 8) követően kaptuk. A PoPD-C-NH₃ katalizátort a PoPD-C ammónia áramban 900 °C-on végzett hőkezelésével állítottuk elő.

A TEM felvételeken (**42. ábra**) mind a tiszta, mind pedig a keverék polimer prekursorokból előállított szenek esetén jól láthatók a templát részecskék által kialakított mezopórusok. Ezek átlagos pórusátmérője (PPy-C: (26,2 ± 2,9) nm; PANI-C: (26,7 ± 2,7) nm; PANI(30)-PoPD(70)-C: (26,7 ± 2,5) nm; PANI(70)-PoPD(30)-C: (27,3 ± 2,6) nm; PoPD-C: (26,4 ± 3,9)) jól tükrözi a szilika nanorészecskék méretét. Az ammóniás kezelés megőrizte a PoPD-C mezopórusos jellegét, azonban az átlagos pórusméret kismértékben csökkent ((25,2 ± 3,26) nm) a nem kezelt PoPD-C katalizátorhoz képest. Ezzel szemben a KOH-os kezelés drasztikus hatással volt a pórusszerkezetre. A PoPD-C-KOH TEM felvételén a mezopórusok már alig felfedezhetők, az aktiváló lépésben a szilika nanorészecskék által kialakított pórusok összeestek.

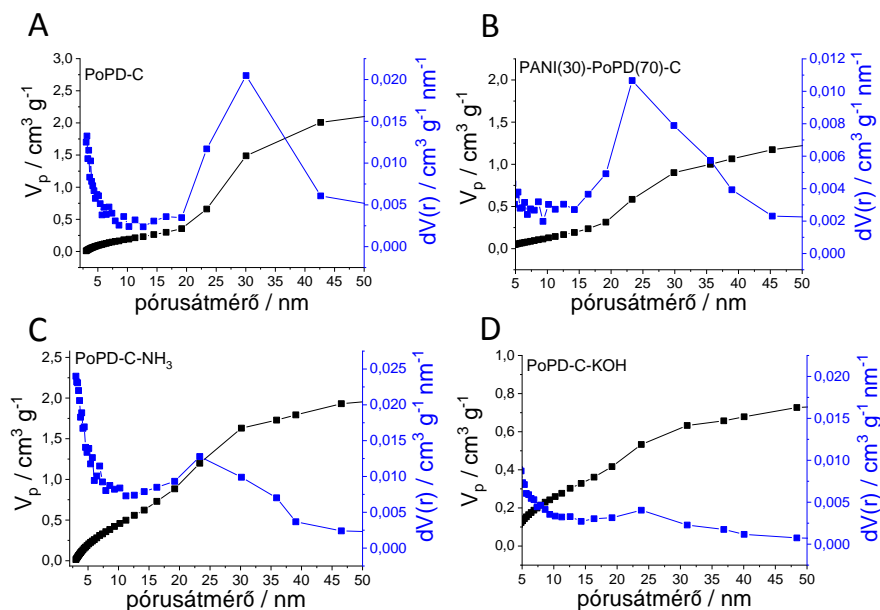


42. ábra: A különböző prekursorokból előállított és az utólagos kémiai kezeléseknek alávett N-C katalizátorok TEM felvételei.

A N₂ adszorpciós / deszorpciós izotermákon (43. ábra) minden katalizátor esetén megfigyelhető a mezopórusos anyagokra jellemző hiszterézis hurok. Ez a PoPD-C-KOH minta esetén azt sugallja, hogy bár a 27 nm átmérőjű pórusok mennyisége jelentősen lecsökkent a PoPD-C katalizátorhoz képest, a mezopórusos jelleg nem szűnt meg teljesen. Ebben az esetben ráadásul a kis relatív nyomásokon jelentős adszorbeált térfogat mikropórusok jelenlétére utal. A BJH-módszerrel az izotermák adszorpciós ágából számított pórusméret eloszlás görbék a 44. ábrán láthatók a PoPD-C, PANI(30)-PoPD(70), a PANI-C-KOH és a PANI-C-NH₃ minták esetén. Mind a tiszta, mind pedig a keverék prekursorok esetén kifejezett maximum látható 20 és 30 nm között, összhangban a TEM felvételekből számított átlagos pórusméretekkel. A PoPD-C-NH₃ mintánál ez a maximum azonban sokkal kevésbé kifejezett a PoPD-C-hez képest, míg a kis mezopórusok tartományában (< 5 nm) megjelenő maximum dominánsabbá vált. A PoPD-C-KOH mintánál a mezopórusok tartományában gyakorlatilag nem látható maximum a pórusméret eloszlás görbén. Összességében tehát az ammóniás kezeléssel kisebb mezopórusok, míg a KOH-os kezeléssel mikropórusok alakultak ki a szénvázban.



43. ábra: A vizsgált katalizátorok N₂ adszorpciós / deszorpciós izotermái.



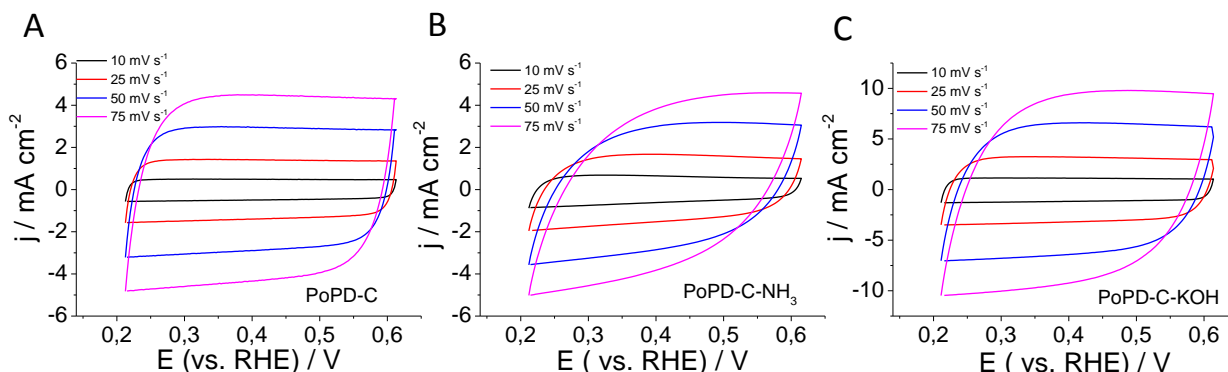
44. ábra: Az adszorpciós izotermákból a BJH módszerrel számított pórusméret eloszlás görbék a PoPD-C (A), PANI(30)-PoPD(70)-C, PoPD-C-NH₃(C) és a PoPD-C-KOH (D) minták esetén.

Az izotermákból a BET módszerrel meghatároztuk a fajlagos felületeket, melyeket az 5. táblázatban foglaltam össze. A nem kezelt minták BET felületei 400–950 m² g⁻¹ között változtak. Bár a katalizátorok szintézise során a monomer / szilika arány azonos volt minden prekursor esetén, az eltérő polimerizációs hatásfokok, illetve a polimerek karbonizációjának eltérő hozama okozhatta a fajlagos felületek különbségét. A keverék prekursorokból előállított

minták fajlagos felületei a PANI-C és PoPD-C minták felülete közé esett. Az ammóniás kezelés kismértékben, míg a KOH-os aktiválás drasztikusan megnövelte a PoPD-C fajlagos felületét, összhangban a fentebb értelmezett póruszerkezeti változásokkal.

5. táblázat: A katalizátorok N₂ adszorpciós izotermáiból meghatározott BET felületek, illetve az 1 mg cm⁻² borítottságú elektródok ciklikus voltammogramjaiból becült relatív érdesség értékek.

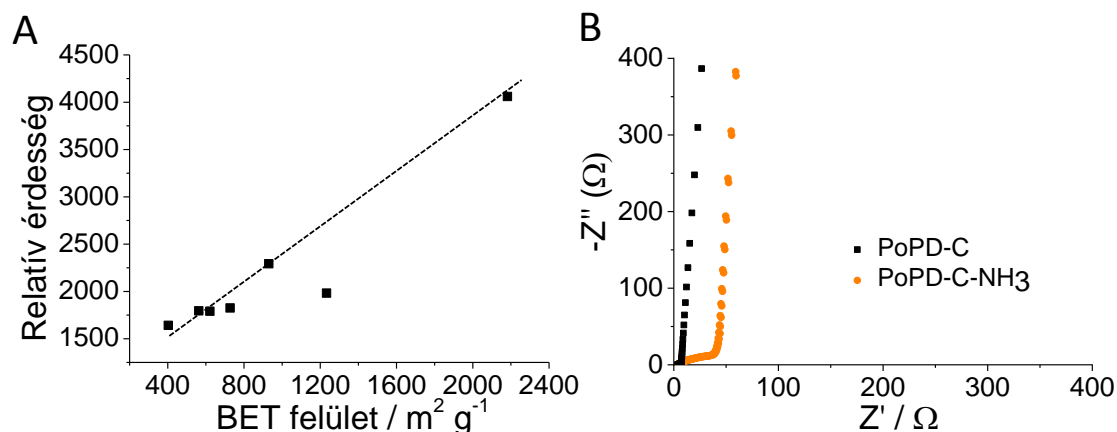
Katalizátor	BET felület / m ² g ⁻¹	Relatív érdesség
PoPD-C	930	2293
PPy-C	403	1642
PANI-C	563	1794
PANI(30)-PoPD(70)-C	727	1825
PANI(70)-PoPD(30)-C	621	1772
PoPD-C-27-NH ₃	1233	1982
PoPD-C-27-KOH	2182	4060



45. ábra: A PoPD-C (A); PoPD-C-NH₃ (B) és a PoPD-C-KOH (C) katalizátorok ciklikus voltammogramjai Ar-nal buborékoltatott 1 M Na₂SO₄ oldatban különböző pásztázási sebességekkel.

Az üvegszén elektródokra felvitt 1 mg cm⁻² borítottságú katalizátor rétegek elektrokémiaailag aktív felületét (relatív érdességét) a ciklikus voltammogramokból (45. ábra) meghatározott töltéskapacitás értékekből becültük. A relatív érdesség értékek és a BET-felületek között lineáris összefüggés állt fent, melytől egyedül a PoPD-C-NH₃ minta tért el (46. A ábra). Ennek oka a PoPD-C-NH₃ többi mintához képesti kisebb elektromos vezetése, melyet a ciklikus voltammogramok ideális téglalap alakhoz képesti jelentősebb torzulása (45. B ábra), és elektrokémiai impedancia spektroszkópiás mérések (46. B ábra) is igazoltak. A PoPD-C-NH₃ töltésátviteli ellenállása a PoPD-C mintához képest mintegy egy nagyságrenddel

növekedett. Nagy valószínűséggel az ammóniás kezelés hatására egy hibahelyekben gazdagabb szén struktúra alakult ki.



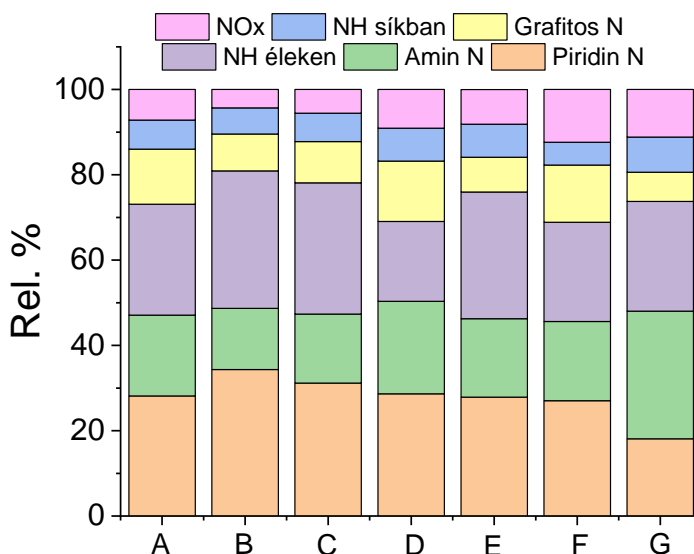
46. ábra: (A) Összefüggés az elektródok relatív érdessége és BET felületük között. (B): A PoPD-C és a PoPD-C-NH₃ elektródok elektrokémiai impedancia spektrumai Ar gázzal buborékolatott 1 M Na₂SO₄ oldatban.

A katalizátorok felületi kémiai összetételét XPS módszerrel tanulmányoztuk. A vizsgált minták nitrogént, oxigént, szenet, valamint nyomnyi mennyiségű kenet tartalmaztak (6. táblázat). A kezeletlen N-C katalizátorok relatív nitrogéntartalma jó egyezést mutatott a kiindulási monomerek N-tartalmával (PoPD-C közel kétszeres nitrogéntartalma a PPy-C és PANI-C mintákhoz képest). Az ammóniás kezelés során mintegy 30%-kal csökkent a N-tartalom a nem kezelt PoPD-C mintához képest, míg a KOH-os kezelés esetén ez a csökkenés több, mint 80%-os volt.

6. táblázat: A különböző prekursorokból előállított és utólagos kémiai kezelésnek alávetett N-C katalizátorok felületének elemi összetétele.

Katalizátor	C / rel. %	N / rel. %	O / rel. %
PoPD-C	82,86	9,57	6,46
PPy-C	80,24	5,75	13,52
PANI-C	83,90	6,65	8,98
PANI(30)-PoPD(70)-C	87,13	8,46	4,41
PANI(70)-PoPD(30)-C	84,25	8,36	7,39
PoPD-C-NH ₃	89,13	6,45	4,42
PoPD-C-KOH	91,70	1,53	6,78

A prekursorok anyagi minőségével nemcsak a katalizátorok elemi összetétele, hanem a különböző típusú N-atomok aránya is változott (**47. ábra**). A tiszta prekursorokból előállított katalizátorok közül a PPy-C tartalmazott legnagyobb arányban piridines N-t, míg a PoPD-C mintának volt a legnagyobb relatív grafitos N-tartalma. Az ammóniás kezelés hatására az oxidált N-atomok, míg a KOH-os kezelés következtében az amin N-atomok aránya növekedett a PoPD-C katalizátorhoz képest.

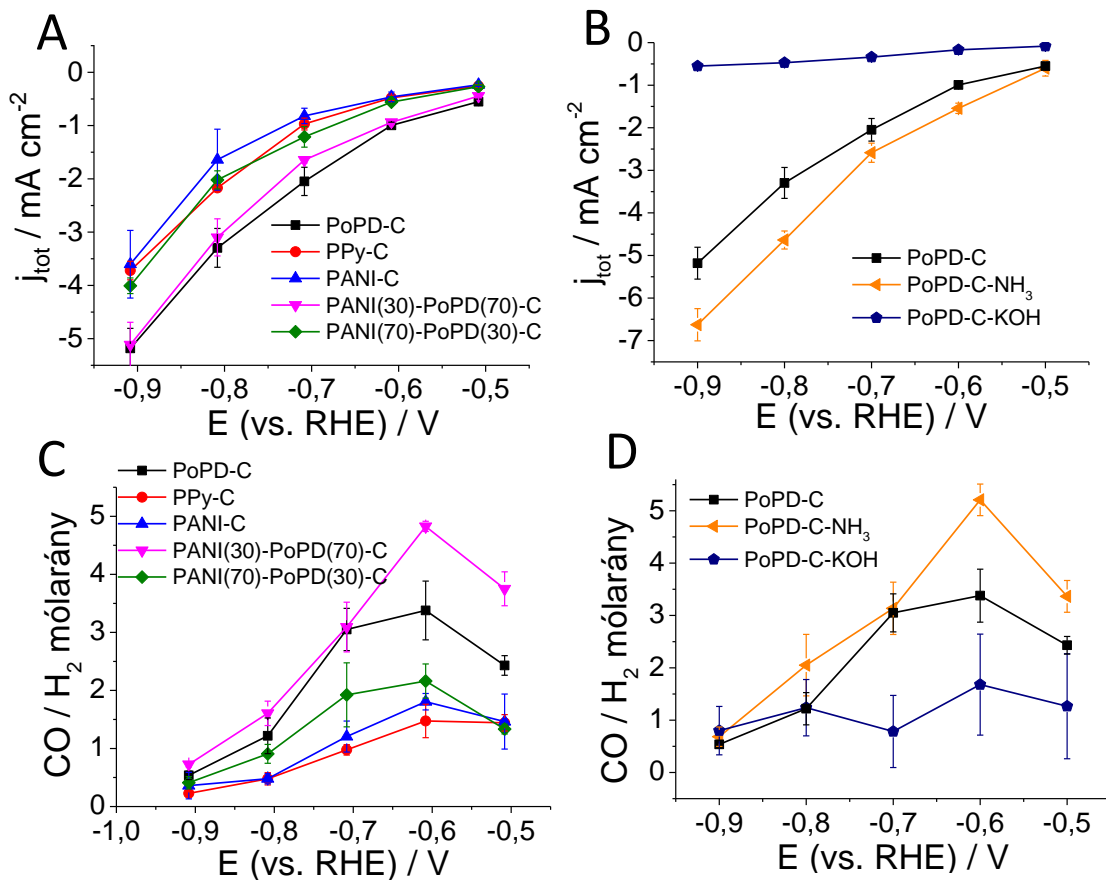


47. ábra: A vizsgált N-C katalizátorok különböző kémiai környezetű N-atomjainak az aránya. (A: PoPD-C, B: PPy-C, C: PANI-C, D: PANI(70)-PoPD(30)-C, E: PANI(30)-PoPD(70)-C, F: PoPD-C-NH₃, G: PoPD-C-KOH).

5.3.2. CO₂ redukciónak aktivitása

Az N-C elektródok CO₂ redukciónak aktivitásának felderítése érdekében a $-0,5$ és $-0,9$ V (vs. RHE) közötti tartományon potenciosztatikus elektrolízis kísérleteket végeztünk a képződő termékek analízisével együtt. Fő CO₂ redukciónak termékként ebben az esetben is CO keletkezett, kis mennyiségű metán képződése mellett. A **48. ábrán** a teljes redukciónak áramok és a képződő CO és H₂ molarányai láthatók az elektrolízisek 40. percében, mind a különböző prekursorokból előállított, mind pedig az utólagos kémiai kezeléseknél alávetett katalizátorok esetén. A különböző prekursorok hatását tekintve a PoPD-C mutatta a legnagyobb teljes áramsűrűséget, melytől csupán kis mértékben maradt el a PANI(30)-PoPD(70)-C minta. A CO / H₂ arány azonban ez utóbbi minta esetén volt a nagyobb, mely szelektivitásnövekedés a kisebb túlfeszültségeken volt kifejezettebb ($-0,6$ V-on közel másfélszeres növekedés). A polipirrolból

és a *tisztán* polianilinból készült minták közel azonos aktivitással és CO szelektivitással bírtak, jelentősen elmaradva a többségében PoPD prekuzorból előállított katalizátorok teljesítményétől. A keverék prekuzorokból előállított katalizátorok aktivitása és szelektivitása is a tiszta prekuzorokból előállított mintáknál tapasztaltak közé esett, a polimerek arányának megfelelően. A PoPD jelenléte a prekuzorban tehát növelte a teljes redukciós aktivitást és a CO szelektivitást, nagy valószínűséggel a nagyobb N-tartalom miatt.

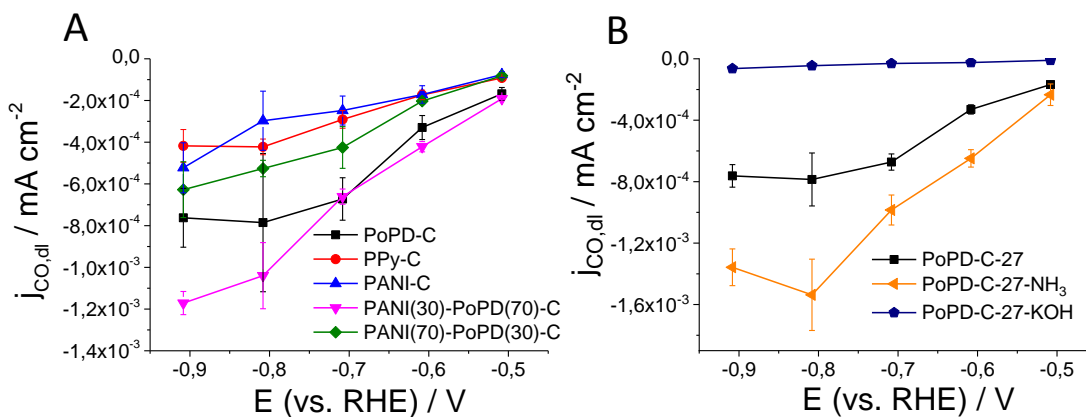


48. ábra: A potenciosztatikus elektrolízisek során mért teljes áramsűrűségek (A,B), valamint a képződő CO és H₂ molaránya (C,D) a különböző prekuzorokból előállított (A,C) és utólagos kémiai kezeléseknek alávetett minták esetén (B,D).

Az ammóniás kezelés kb. másfélszeres növekedést eredményezett a teljes redukciós áramban és a CO szelektivitásban (-0,6 V) is a nem kezelt PoPD-C mintához képest. Ez a katalizátor tehát még a nagyobb töltésátviteli ellenállás és a kisebb N-tartalom ellenére is kedvezőbb CO₂ redukciós tulajdonságokkal rendelkezett. Ezen megfigyelés pontos hátterét még nem ismerjük, ugyanakkor azt mindenképpen jelzi, hogy a funkciós csoport jellegén és mennyiségén, valamint az elektromos tulajdonságokon túl más paraméter is hatással kell, hogy

bírjon az elektrokatalitikus aktivitásra.⁵⁵ Ezzel szemben a KOH-os kezelés hatására drasztikusan lecsökkent a teljes redukciós áram (öt-tízszeres aktivitáscsökkenés) és a CO szelektivitás is (két-háromszoros csökkenés kisebb túlfeszültségeken), aminek a jelentősen kisebb N-tartalom a valószínűsíthető oka.

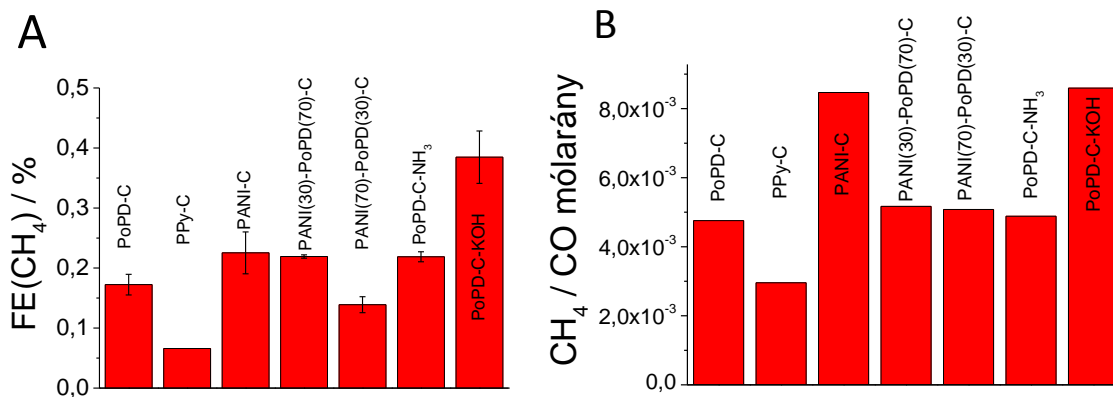
Az N–C elektródok relatív érdesség értékekkel normált parciális CO áramsűrűségei a **49. ábrán** láthatók. Ebben az esetben a különböző prekursorokból előállított katalizátorok között a PANI(30)-PoPD(70)-C minta mutatta a legnagyobb CO parciális áramsűrűséget. A többi minta sorrendje egyezett a geometriai felülettel való normálás esetén tapasztalt trenddel, éppúgy, mint az utólagos kémiai kezeléseknél alávetett minták esetén. Összességében a CO₂ redukciós aktivitás (CO parciális áramsűrűsége) a katalizátorok teljes nitogéntartalmával növekedett. Ez alól csupán a PoPD-C-NH₃ minta volt kivétel, mely pontos okának felderítése további vizsgálatokat igényel.



49. ábra: A relatív érdesség értékekkel normált CO-fejlődésre vonatkozó parciális áramsűrűségek az elektrolízis kísérletek 40. percében a különböző prekursorokból előállított N-C katalizátorok (A), valamint az utólagos kémiai kezeléseknél alávetett PoPD-C minták esetén (B). Az elektródok borítottsága 1 mg cm^{-2} volt, a méréseket CO₂-dal telített 0,1 M KHCO₃ oldatban végeztük.

A vizsgált N–C katalizátorokon nagyon kis mennyiségben metán is keletkezett (**50. ábra**). A kis Faraday-hatásfokok ellenére (<1%) mégis érdemes említést tenni erről, hiszen szénhidrogének képződését néhány kivételtől eltekintve,^{29,54,79} szinte kizárólag csak réz^{130–132} és molekuláris katalizátorok¹³³ esetén tapasztalták. Emiatt igen érdekes lenne fényt deríteni arra, hogy mi a mechanizmusa, illetve milyen tényezők játszanak szerepet a metán képződésében *fémmentes* N–C katalizátorokon. Érdekes módon a legnagyobb CO Faraday-hatásfokot a

legkisebb teljes aktivitással és CO-szelektivitással bíró PoPD-C-KOH minta mutatta. A CH₄ / CO arány szintén ebben az esetben és a PANI-C mintánál volt a legnagyobb.

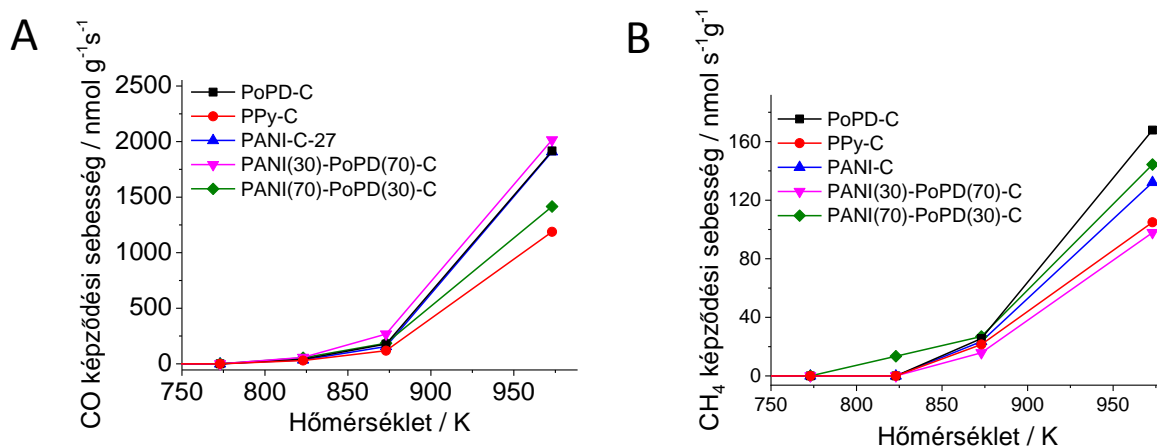


50. ábra: A képződő metán Faraday-hatásfoka a különböző katalizátorokon $-0,9$ V-on, az elektrolízisek 75. percében. (B): A képződő CH₄ és CO molaránya.

5.3.3. A katalizátorok aktivitása CO₂ termikus hidrogénezésében

Az elektrokémiai CO₂ redukció heterogén katalitikus megfelelője a CO₂ termikus hidrogénezése.^{134,135} Ebben az esetben a folyamat energiaigényét elektromos energia helyett termikus energia biztosítja. Azt kívántuk vizsgálni, hogy azonos katalizátorok alkalmazása során a folyamat szelektivitását befolyásolja-e, illetve miként befolyásolja az, hogy a szükséges energia milyen forrásból származik. Ennek érdekében egy állóágyas reaktorban 300 °C és 700 °C között vizsgáltuk a különböző prekursorokból előállított katalizátoroknak a CO₂ termikus hidrogénezési reakciójában mutatott aktivitását.

A termikus hidrogénezési reakcióban CO és CH₄ képződött termékként (51. ábra), hasonlóan az elektrokémiai redukcióhoz. A CO képződése 825 K-en indult mindegyik minta esetén. A CH₄ képződése a PANI(70)-PoPD(30)-C minta esetén 825 K-en, míg a többi katalizátoron 875 K-en kezdődött. A CO képződési sebessége a PPy-C < PANI(70)-PoPD(30)-C < PoPD-C \cong PANI-C < PANI(30)-PoPD(70)-C sorrendben növekedett. Ez a sorrend a PANI-C minta kivételével összhangban volt az elektrokémiai redukció során a CO parciális áramok sorrendjével, ami azt jelzi, hogy a két folyamatban az aktív centrumok anyagi minősége azonos. A termikus hidrogénezés során a képződő CH₄ és CO aránya kb. egy nagyságrenddel nagyobb volt az elektrokémiai redukcióban tapasztaltnál képest. Ennek valószínű oka, hogy az elektrokémiai redukció során a H₂-fejlődés visszaszorította a CH₄ képződését.



51. ábra: A CO és a CH₄ képződési sebessége a CO₂ termikus hidrogénezési reakciójában a különböző prekursorból előállított N-C katalizátorok esetén.

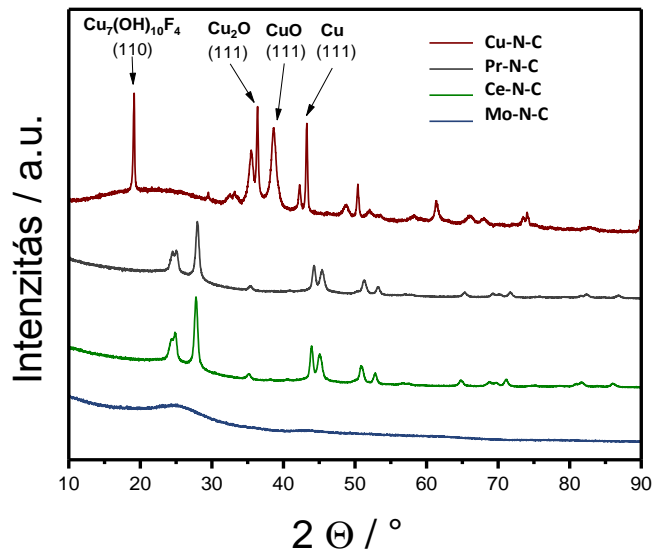
5.4. Fémmel és nitrogénnel adalékolt szén katalizátorok vizsgálata CO₂ redukcióban és H₂ fejlesztésben

5.4.1. A katalizátorok előállítása

Négy különböző fémtartalmú M–N–C és egy fémentes N–C katalizátort állítottunk elő hard templát módszerrel. Nitrogén és szén prekuzorként 4-aminoantipirint (AAPyr), fém prekuzorokként réz-nitrátot, praeodímium-nitrátot, cérium-nitrátot és ammónium-heptamolibdátot használtunk. Első lépésként szuszpenziót készítettünk az aminoantipirinből, az adott fém sójából és a szilika templát részecskékből (50-70 nm átmérő). A szuszpenziót bepároltuk, majd a kapott porkeveréket N₂ áramban karbonizáltuk. A hőkezelés során visszamaradt szénből a szilika templát részecskéket hidrogén-fluorid oldattal oldottuk ki, majd közel semleges pH eléréséig ioncserélt vízzel alaposan mostuk a mintákat. Az M–N–C katalizátorokat levegőn történő szárítást és egy 10% ammóniát tartalmazó nitrogénáramban történő második hőkezelést (945 °C) követően kaptuk. A fémentes N–C katalizátort fém prekuzor alkalmazása nélkül, de azonos módon állítottuk elő.

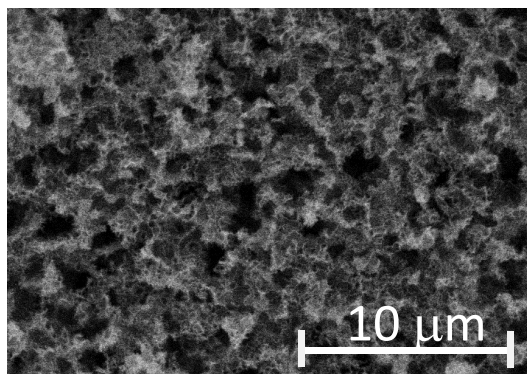
5.4.2. A katalizátorok szerkezeti jellemzése

Az M–N–C katalizátorokban a kristályos fázisok jelenlétét XRD mérésekkel vizsgáltuk (52. ábra). A Pr–N–C és a Cr–N–C esetén megjelenő éles reflexiók kizárólag a megfelelő fluoridok (PrF₃ és CrF₃) jelenlétéhez voltak köthetők, míg a Cu–N–C katalizátorban a domináns Cu₇(OH)₁₀F₄ fázis mellett kisebb arányban CuO, Cu₂O és Cu is azonosítható volt.¹³⁶ Az Mo–N–C mintában ezzel szemben az XRD vizsgálat kristályos fázisokat nem mutatott. A hidrogén-fluoridos kioldás során ezeket valószínűleg eltávolítottuk, hiszen a molibdén-fluoridok és oxi-fluoridok vízoldható vegyületek. Fontos továbbá, hogy az alkalmazott szintézis módszer a kristályos fémfázisokon túl rendszerint atomosan elosztatott fémcentrumok kialakulásához is vezet, melyek bizonyítottan aktív centrumok lehetnek elektrokatalitikus folyamatokban.³⁸

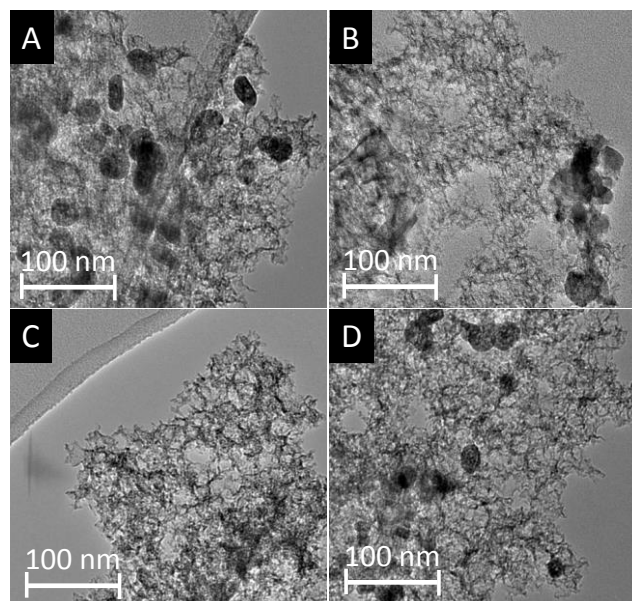


52. ábra: A vizsgált M–N–C katalizátorok röntgendiffraktogramjai.

A katalizátorok morfológiáját és a fém részecskék eloszlását a szénvázban transzmissziós- és pásztázó elektronmikroszkópiával vizsgáltuk. A SEM képen (53. ábra) megfigyelhető, hogy az M–N–C katalizátorok pórusos szerkezetűek, ami az elősegíti az aktív centrumok elérhetőségét. A pórusok kialakulása egyrészt a szintézis során a szilika templát részecskék jelenlétének (majd eltávolításának), másrészt a szerves prekursor hőbomlásának volt a következménye. A Ce–N–C, Cu–N–C és Pr–N–C minták TEM felvételén (54. ábra) jól láthatók a 20-50 nm átmérőjű nanorészecskék, összhangban az XRD eredményekkel. Ezek mellett néhány nanométeres részecskék is megfigyelhetők voltak a nagyfelbontású felvételeken (ezek nem szerepelnek a disszertációban). Az Mo–N–C mintában ezzel szemben csak kis nanorészecskék (néhány nm) voltak láthatók, melyek kis méretük miatt nem adtak XRD jelet. A néhány nm átmérőjű részecskék legnagyobb mennyiségben a Cu–N–C és a Mo–N–C mintákban voltak jelen.



53. ábra: A Cu–N–C katalizátor SEM felvétele.



54. ábra: Az M–N–C katalizátorok TEM-felvételei. (A): Ce–N–C, (B): Cu–N–C, (C): Mo–N–C, (D): Pr–N–C.

A katalizátorok felületének kémiai összetételét XPS mérésekkel vizsgáltuk (7-8. táblázat és 55. ábra). Az egyes minták elemi összetételét és a különböző típusú N-atomok relatív arányát a 7. és 8. táblázatok foglalják össze. A katalizátorok N-tartalma 3 és 6 atom% között változott, a fémmentes N–C tartalmazta a legkevesebb nitrogént. Ez azt sugallja, hogy a fém prekursorok jelenléte a pirólízis körülményeit is befolyásolta. A különböző fém prekursorok az elemi összetétel mellett a különböző kémiai környezetű N-atomok eloszlására is hatással voltak (55. B ábra). Utóbbiak közül a piridines- és a hidrogénezett nitrogénnek volt a legnagyobb a hozzájárulása, kivéve a Ce–N–C esetén. A fémmentes katalizátorban volt legnagyobb mennyiségben jelen hidrogénezett N, míg az Mo–N–C és a Cu–N–C katalizátorokban volt a legtöbb piridines N. A Pr–N–C mintának, amellett, hogy a legkisebb volt a N- és a fémtartalma, a legnagyobb mennyiségben tartalmazott hidrogénezett nitrogént. Végül a Ce–N–C mintában volt a legkevesebb piridines N, azonban a legnagyobb mennyiségben tartalmazott oxidált és protonált N-t a vizsgált M–N–C katalizátorok közül.

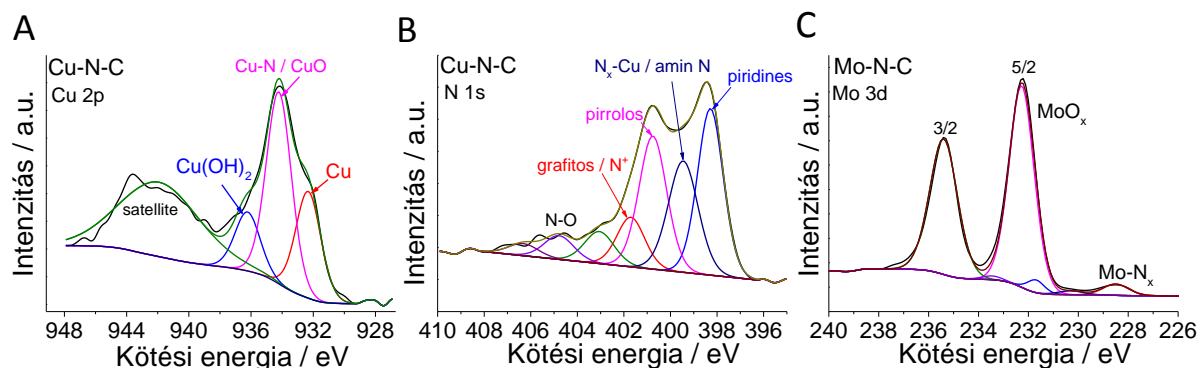
7. táblázat: A vizsgált katalizátorok elemi összetétele relatív atomszázalékban.

	C / %	O / %	N / %	M / %
Mo-N-C	84,2	7,7	4,9	3,2
Ce- N -C	83,2	10,4	5,4	1,0
Pr- N -C	85,5	10,9	3,4	0,2
Cu- N -C	77,3	14,0	5,8	3,0
N-C	93,9	3,6	2,6	0,0

8. táblázat: A különböző kémiai környezetű N-atomok eloszlása a vizsgált katalizátorokban relatív atomszázalékban kifejezve.

	Piridines N / %	N _x -M / amin N / %	N-H / %	N _{gr} + N ⁺ / %	N ⁺ / NO / %
Mo-N-C	42	9	27	17	5
Ce- N -C	15	16	24	12	33
Pr- N -C	27	16	33	9	15
Cu- N -C	31	19	26	10	14
N-C	15	11	30	21	23

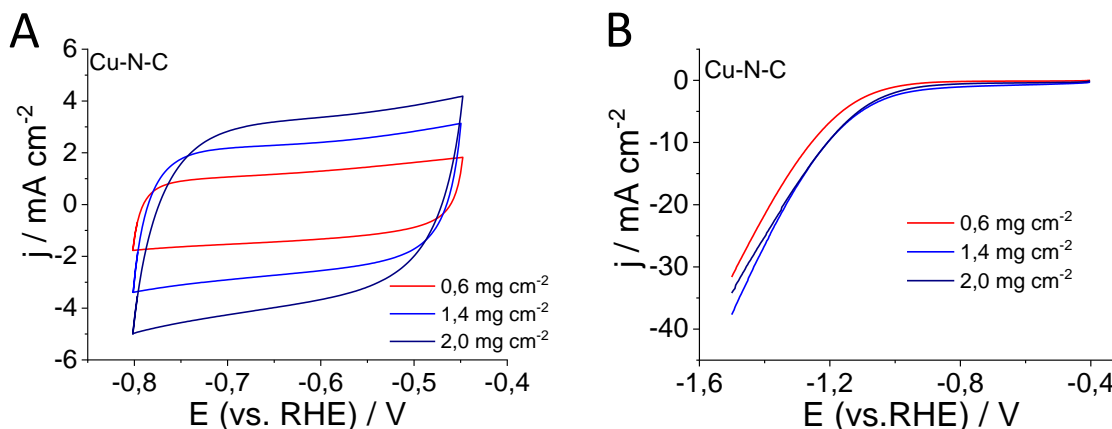
Míg a Cu-N-C és Mn-N-C minták viszonylag nagy fémtartalommal rendelkeztek (kb. 3%), a Pr-N-C csupán nyomnyi praeodímiiumot tartalmazott. Azonban nemcsak a szénvázban lévő fém mennyisége, hanem annak minősége is kiemelkedően fontos az elektrokatalitikus aktivitás meghatározásában (55. A és C ábra). Az XPS spektrumok alapján a Ce-tartalmú mintában fémes Ce és fém-oxidok voltak jelen, míg a Pr-N-C katalizátorban leginkább Pr-oxid. A Cu-N-C esetén a jelentős mennyiségű fém réz mellett réz-oxidok és Cu-N kötések jelenlétét is felfedte az XPS analízis, a Mo-N-C mintában pedig fém-oxidok és N-hez koordinálódott Mo volt található.



55. ábra: Az M–N–C katalizátorok nagyfelbontású XPS spektrumai. (A): A Cu–N–C Cu 2p spektruma. (B): A Cu–N–C N 1s spektruma. (C): A Mo–N–C Mo 3d spektruma.

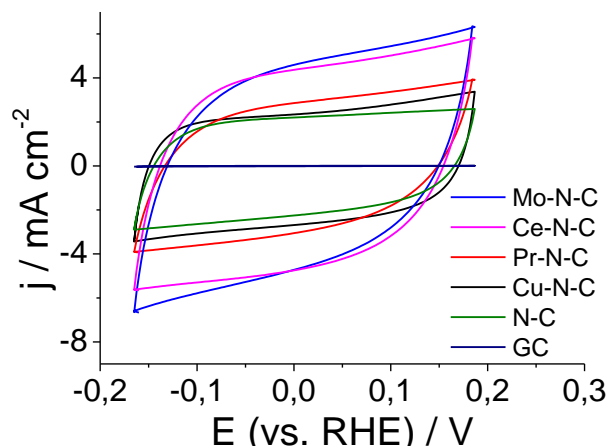
5.4.3. Elektrokémiai tulajdonságok

Az elektrokatalitikus aktivitás vizsgálatát megelőzően ciklikus és lineáris voltammetriás méréseket végeztünk a katalizátor rétegvastagságának optimalizálása és az elektrokémiaailag aktív felületek meghatározása érdekében. A Cu–N–C minta esetén három különböző borítottságú ($0,6 \text{ mg cm}^{-2}$; $1,4 \text{ mg cm}^{-2}$ és $1,9 \text{ mg cm}^{-2}$) elektródot készítettünk és felvettük az elektródok ciklikus voltammogramjait egy olyan potenciáltartományon, ahol Faraday-folyamat nem történik (**56. A ábra**). A ciklikus voltammogramok alakja csak kismértékű eltérést mutatott az ideális négyzetes alaktól és a kapacitív áramsűrűségek lineárisan növekedtek a felvitt katalizátor tömegével. Ez a vizsgált minták jó elektromos vezetésére utal. A CO₂ jelenlétében felvett lineáris voltammogramokon (**56. B ábra**) a Faraday-áram ($E < -0,4 \text{ V}$) az $1,4 \text{ mg cm}^{-2}$ borítottságú Cu–N–C elektród esetén volt a legnagyobb. Ennél nagyobb rétegvastagságnál nem volt további áramnövekmény, ezért a további vizsgálatok során ezt a rétegvastagságot alkalmaztuk.



56. ábra: (A): A Cu–N–C elektródok ciklikus voltammogramjai három különböző borítottság esetén CO₂-dal telített 0,5 M KHCO₃-oldatban, 50 mV s⁻¹ pásztázási sebességgel. (B): A három különböző borítottságú Cu–N–C elektród lineáris voltammogramjai CO₂-dal telített 0,5 M KHCO₃-oldatban 5 mV s⁻¹ pásztázási sebességgel.

Az azonos borítottságú M–N–C elektródok elektrokémiai aktív felületét a ciklikus voltammogramokból meghatározott kettősréteg kapacitás értékekből becsültük (57. ábra). Összehasonlításként egy sima felületű üvegszén elektródot használtunk, melynek feltételeztük, hogy elektrokémiai felülete egységnyi. A 9. táblázatban látható, hogy a fématomok jelenléte hatással volt az aktív felületre is. Mind a négy fémtartalmú minta esetén nagyobb volt a valós elektrokémiai felület a fémmentes mintához képest. Továbbá az Mo–N–C és a Ce–N–C felülete több, mint másfélszer nagyobb volt a Pr–N–C és a Cu–N–C felületénél. Ez szintén alátámasztja a korábbi megfigyelésünket, miszerint a pirolízis körülményeit a fém prekursor minősége befolyásolja.



57. ábra: A vizsgált (M)–N–C katalizátorok és egy üvegszén elektród ciklikus voltammogramjai CO₂-dal telített 0,5 M KHCO₃-oldatban 50 mV s⁻¹ pásztázási sebességgel. Az (M)–N–C elektródok borítottsága 1,5 mg cm⁻² volt. A ciklikus voltammogramokból meghatározott kettősréteg-kapacitás értékekből becsültük az elektródok elektrokémiaailag aktív felületét.

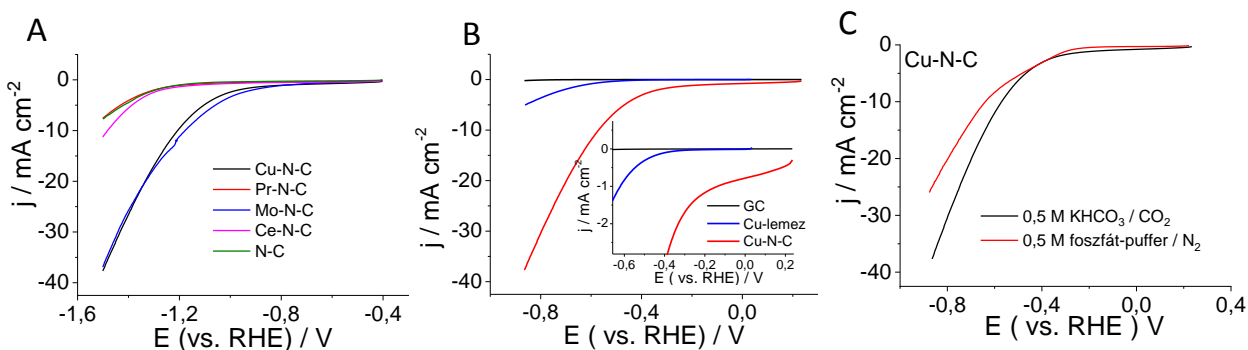
9. táblázat: Az (M)–N–C elektródok (1,5 mg cm⁻² borítottság) elektrokémiaailag aktív felületei 1 cm² geometriai felületre vonatkoztatva.

Katalizátor	Elektrokémiaailag aktív felület (cm ² / 1 cm ² geometriai felület)
Mo–N–C	302
Ce–N–C	291
Pr–N–C	190
Cu–N–C	170
N–C	145

5.4.4. Szén-dioxid redukciós aktivitás

Az M–N–C katalizátorok CO₂ redukcióban és hidrogénfejlesztésben mutatott elektrokatalitikus aktivitásának gyors feltérképezése érdekében lineáris voltammogramokat vettünk fel CO₂-dal telített 0,5 M KHCO₃ oldatban (58. A ábra). A Pr–N–C és az N–C elektródok viselkedése gyakorlatilag azonos volt mind a Faraday-áram indulásának potenciálja, mind pedig az elért áramsűrűségek tekintetében. A Ce–N–C elektród ehhez képest kis áramtöbbletet mutatott a –0,7 V-nál negatívabb potenciálokon. A Mo- és Cu-tartalmú minta esetén azonban szembeűnő eltérést láttunk: a CO₂ redukcióhoz és a hidrogénfejlesztéshez köthető áram mintegy 300 mV-tal pozitívabb potenciálon indult és drasztikusan nagyobb volt a fémmentes N–C katalizátorhoz képest (kb. háromszoros áramnövekmény –0,9 V-on).

Fontos megjegyezni azonban, hogy nem láttunk egyértelmű összefüggést az elektrokémiai felületek és a redukciós áramok nagysága között (pl. Cu–N–C). Ez arra utal, hogy az eltérő redukciós aktivitás nem csupán az elektrokémiai felületek különbözőségéből adódik, hanem valószínűbb, hogy ez az egyes minták közötti kémiai különbségek eredménye. További összehasonlításként felvettük egy sima üvegszén elektród és egy rézlemez lineáris voltammogramját is, melyeket az **58. B ábrán** mutatok be, összehasonlítva a Cu–N–C voltammogramjával. A Cu–N–C esetén jelentősen nagyobb áramokat mértünk mindkét kontroll elektródhoz képest, továbbá a katalitikus áram indulása is a kevésbé negatív potenciálok felé tolódott (kb. 300 mV különbség a rézlemezhez képest). Ez a tapasztalat arra utal, hogy az áramnövekmény nem csupán az M–N–C katalizátorok tömbi fémekhez képest megnövekedett felületéhez köthető, hanem ennek valóban a katalitikus centrumok eltérő kémiai minősége az oka.

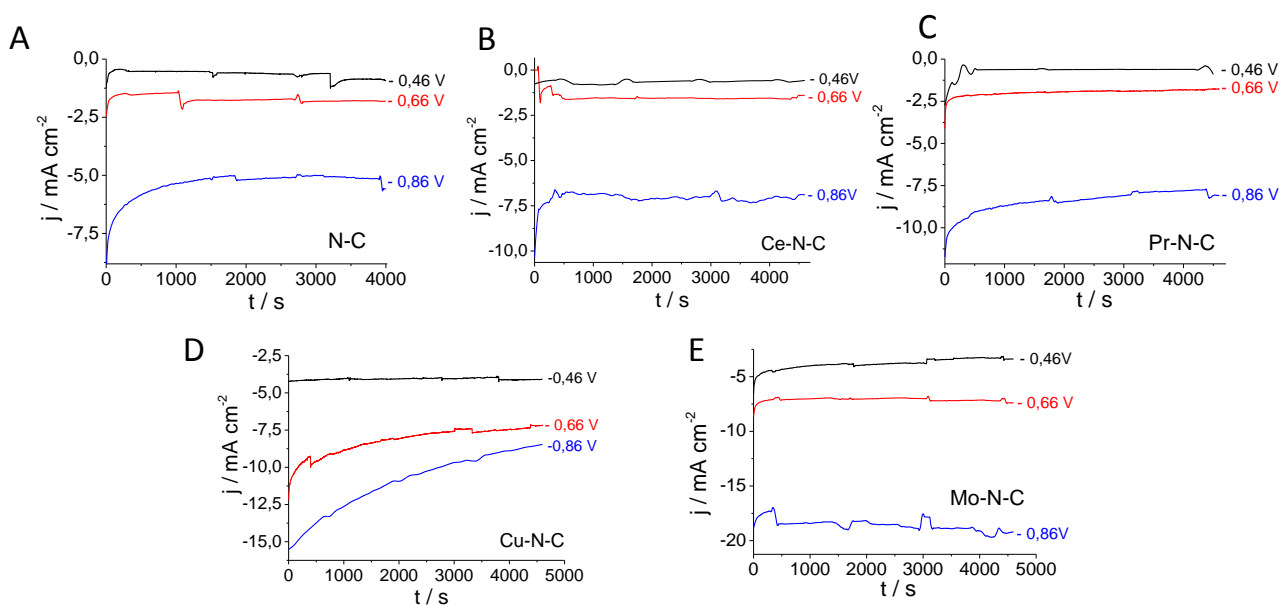


58. ábra: (A): A vizsgált (M)–N–C elektródok lineáris voltammogramjai CO_2 -dal telített $0,5 \text{ M KHCO}_3$ oldatban 5 mV s^{-1} pásztázási sebességgel. (B): A Cu–N–C elektród, egy rézlemez és egy üres üvegszén elektród lineáris voltammogramja CO_2 -dal telített $0,5 \text{ M KHCO}_3$ oldatban 5 mV s^{-1} pásztázási sebességgel. (C): A Cu–N–C lineáris voltammogramjai CO_2 jelenlétében ($0,5 \text{ M KHCO}_3 / \text{CO}_2$) és annak hiányában ($0,5 \text{ M}$ foszfát-puffer / N_2) 5 mV s^{-1} pásztázási sebességgel.

Mivel CO_2 jelenlétében a voltammetriás áramsűrűség a CO_2 redukciójához és a hidrogénfejlesztéshez köthető áramsűrűségek szuperpozíciója, kontroll kísérleteket végeztünk CO_2 hiányában, hogy különbséget tegyünk a két folyamat között és kiválasszuk azt a potenciáltartományt, ahol érdemes a termékek analízisét elvégezni. Az **58. C ábrán** a Cu–N–C elektród példáján mutatom be ezeket az eredményeket. A CO_2 hiányában és annak jelenlétében felvett voltammogramok alakja nagyon hasonló volt, azonban CO_2 jelenlétében mintegy 100 mV -tal kevésbé negatív volt a redukciós áram indulásának potenciálja. Továbbá a $-0,45 \text{ V}$ -nál negatívabb potenciálokon áramnövekmény volt megfigyelhető. Ez a CO_2 redukció jelenlétére

ultalt az említett potenciálnál negatívabb értékeken, ezért a folyamat szelektivitását ezen a tartományon vizsgáltuk.

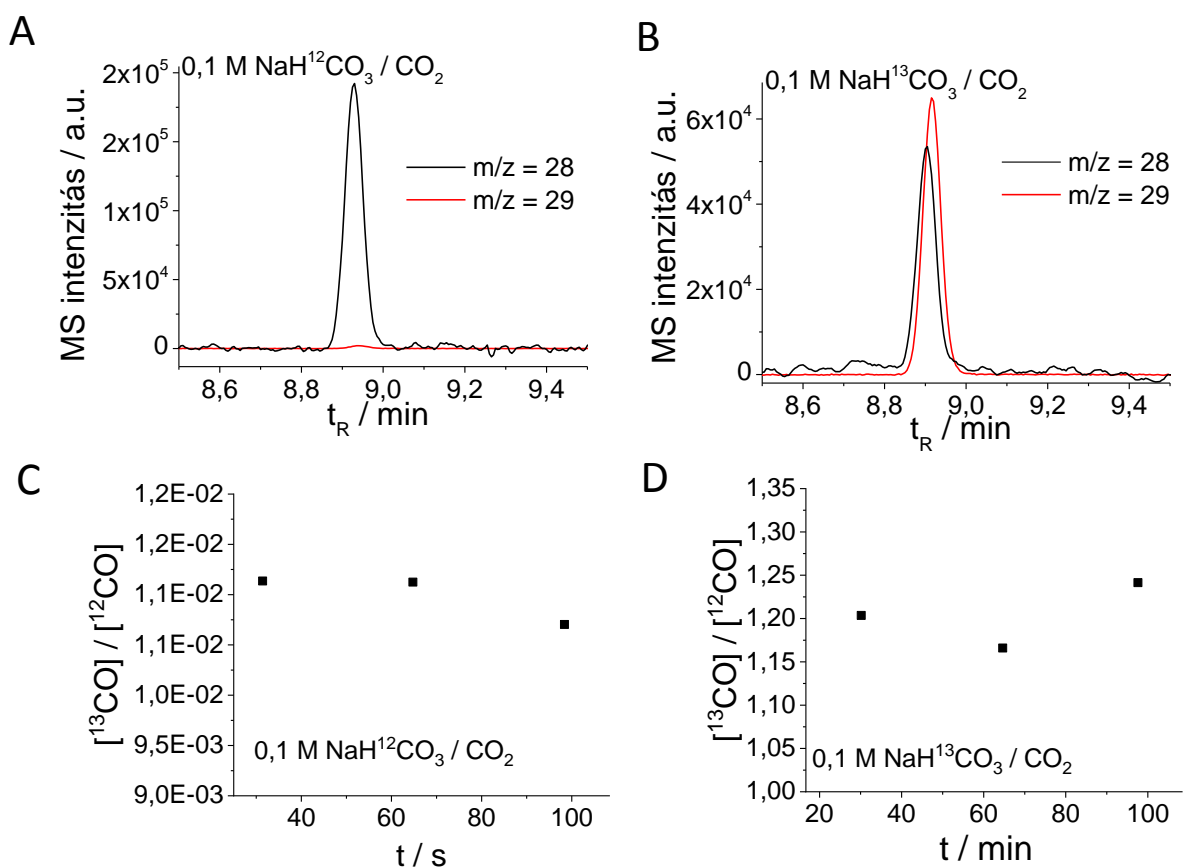
Mindegyik katalizátor esetén három potenciálon végeztünk elektrolízist (**59. ábra**), miközben a keletkező termékeket GC (gázfázis) és GC-MS (folyadékfázis) segítségével vizsgáltuk. A redukció során a gázfázisban CO és H₂ fejlődését figyeltük meg, folyadékfázisú termékek képződését nem tapasztaltuk. A különböző minták között a stacionárius redukációs áramsűrűségek sorrendje ugyanaz volt, mint amit a lineáris voltammetriás mérések során tapasztaltunk. Szembetűnő azonban a redukációs áram instabilitása a Cu–N–C esetén. Bár kezdetben nagy áramokat mutatott, negatívabb potenciálokon (–0,66 és –0,86 V) ez igen gyorsan lecsökkent. Ez nagy valószínűséggel a nagyobb méretű nanorészecskék redukáció közbeni részleges kioldódásának a következménye. Ezzel szemben a Ce–N–C és a Mo–N–C mintáknál a stacionárius állapot elérését követően (kb. 180 s) gyakorlatilag nem volt áramcsökkenés, ami az egyes fémek stabilitásra gyakorolt hatását is jól mutatja.



59. ábra: Az (M)–N–C elektródok kronoamperometriás görbéi CO₂-dal telített 0,5 M KHCO₃-oldatban három különböző potenciálon (–0,46 V; –0,66 V; –0,86 V vs. RHE).

A CO / H₂ molaránya a fémmentes N–C minta esetén volt a legnagyobb. Kevésbé negatív potenciálokon (–0,46 V-on) ez körülbelül 50-50 % volt, ami a túlfeszültség növelésével (–0,86 V) 30% CO - 70% H₂ értékre változott. A potenciosztatikus elektrolízist ennél az elektródnál ¹³C jelzett NaHCO₃ elektrolit alkalmazásával is megismételtük (**60. ábra**), miközben a keletkező CO izotópösszetételét GC-MS segítségével vizsgáltuk (a CO₂ gáz ebben

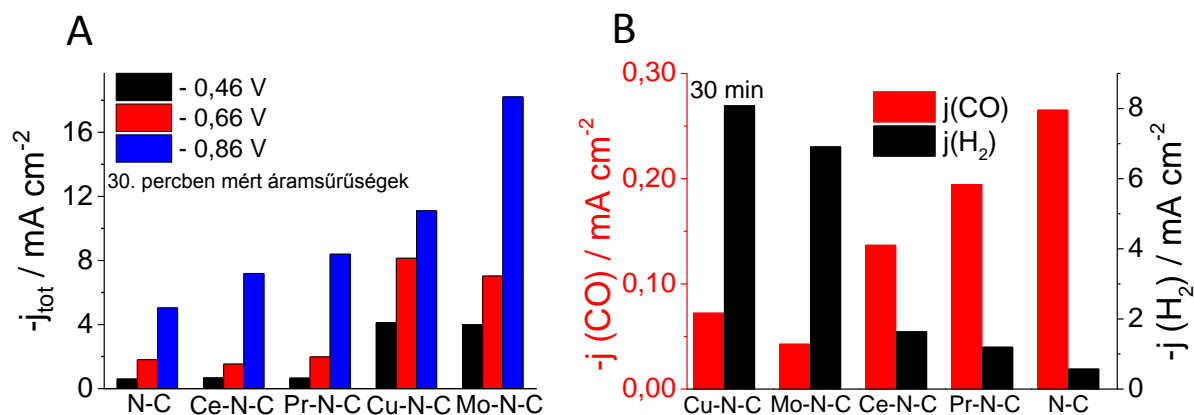
az esetben nem volt izotópjelzett). Ennek során a ^{13}CO és a ^{12}CO molekulaionjaihoz tartozó $m/z=28$ és $m/z=29$ ionokat követtük. Míg a nem jelzett $\text{NaH}^{12}\text{CO}_3$ elektrolit alkalmazásakor az összes keletkező CO mindössze 1%-ka volt ^{13}CO , ami megfelel a ^{13}C természetes gyakoriságának, jelzett $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ használatakor ez 55% volt. Ez az érték megközelíti a ^{13}C bemérési arányát a cellában (60%). A $[\text{CO}] / [\text{CO}_2]$ koncentrációarány továbbá az elektrolízis ideje alatt közel állandó volt mind a jelzett mind pedig a nem jelzett esetben is (**59. C és D ábrák**). Ezek a kísérletek igazolták, hogy az N–C elektródon képződő CO valóban a CO_2 redukciójából származott.



60. ábra: (A,B): Az N–C elektródon képződő CO GC–MS jele szelektív ionkövetés ($m/z = 28$ és $m/z = 29$) módban, amennyiben *nem* izotópjelzett $\text{NaH}^{12}\text{CO}_3$ (A), és amennyiben *izotópjelzett* (B) $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ elektrolit alkalmazásával végeztük a redukciót. (C, D): A képződő ^{13}CO és ^{12}CO , amennyiben *nem* izotópjelzett $\text{NaH}^{12}\text{CO}_3$ (C) és amennyiben *izotópjelzett* (D) $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ elektrolitot használtunk.

A Ce- és a Mo-tartalmú katalizátorokon, melyek a legnagyobb áramsűrűségeket mutatták, mindössze nyomnyi mennyiségű (<1%) CO fejlődött, az áthaladt töltés nagy része a hidrogénfejlesztésre fordítódott. A Pr–N–C és a Ce–N–C mintákon ehhez képest a CO-szelektivitás kis mértékben nagyobb volt (6 és 14 % –0,66 V-on), azonban nem érte el a

fémmentes katalizátor teljesítményét. A CO₂ redukcióra (CO-képződés) és a hidrogénfejlődésre vonatkozó parciális áramsűrűségek az **61. ábrán** láthatók az egyes minták esetén -0,66 V potenciálon. Megfigyelhető, hogy a fématomok beépítése a szén struktúrába növelte a teljes katalitikus aktivitást (**61. A ábra**), azonban ez a megnövekedett hidrogénfejlődés eredménye volt, különösen a Mo és a Cu centrumok esetén (**61. B ábra**). Ugyanakkor, mivel a fémmentes katalizátor mutatta a legnagyobb CO-szelektivitást, valószínű, hogy ezekben az anyagokban a CO₂ redukcióért elsősorban a különböző nitrogénatomok a felelősek, míg a hidrogénfejlődés nagyobb mértékben a fémcentrumokhoz köthető. A fémcentrumok aktivitása viszont felülmúlja a nitrogén centrumok aktivitását.

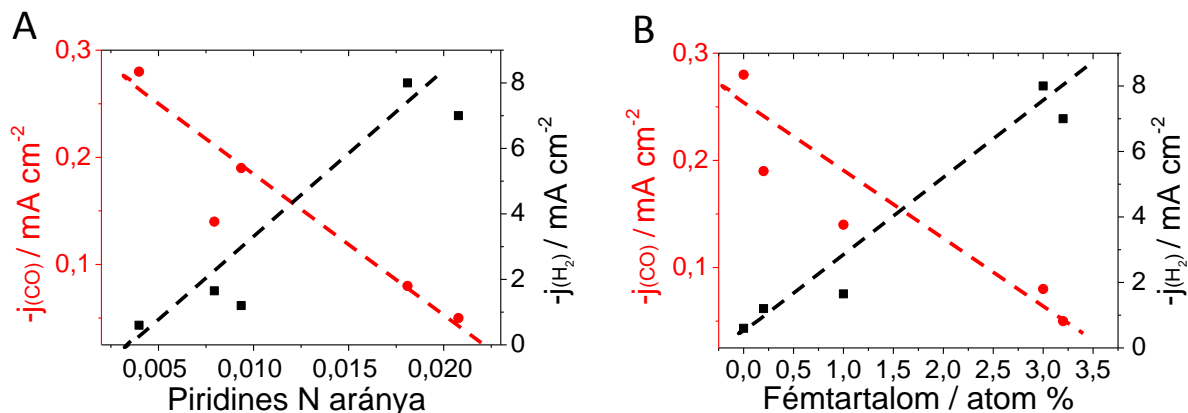


61. ábra: Az M–N–C elektródok katalitikus aktivitása a CO₂ redukcióban és a hidrogénfejlesztésben. (A): Teljes redukciós áramsűrűségek a potenciostatikus elektrolízisek 30. percében három különböző elektródpotenciálon. (B): A CO₂ redukció és a hidrogénfejlődés parciális áramsűrűségei a potenciostatikus elektrolízisek 30. percében -0,66 V potenciálon.

Próbáltunk összefüggést találni a katalizátorok kémiai összetétele és redukciós teljesítményük között. Ennek érdekében a CO₂ redukciójára és a hidrogénfejlődésre vonatkozó parciális áramokat a különböző típusú N-atomok koncentrációja és a fémtartalom függvényében ábrázoltuk (**62. ábra**). Egyértelmű összefüggést csupán két esetben tudtunk megállapítani: (i) a teljes fémtartalom növekedése a hidrogénfejlődésnek kedvezett, azonban ezzel párhuzamosan a CO₂ redukció visszaszorult; (ii) a piridines nitrogén atomok mennyiségének növekedése szintén a hidrogénfejlődést segítette a CO₂ redukcióval szemben.

A vizsgált katalizátorok redukciós teljesítményét meghatározó tényezők azonban összetettek, hiszen a különböző fém prekursorok a szintézis során nemcsak a fémtartalmat, hanem magát az N–C váz fizikai-kémiai szerkezetét is módosították. Emiatt a kémiai összetétel,

a morfológia vagy a grafitos szerkezet változásának hatását nehéz elkülöníteni, ehhez további szisztematikus vizsgálatok szükségesek. Összességében azonban elmondhatjuk, hogy a Cu–N–C és a Mo–N–C katalizátorok hidrogénfejlesztésben ígéretes alternatívái lehetnek a nemesfém katalizátoroknak.



62. ábra: Összefüggés a redukációs aktivitás (parciális áramsűrűségek) és a katalizátorok felületi összetétele között.

6. Összefoglalás

Doktori munkám során első lépésként a CO₂ redukció mechanizmusát vizsgáltuk N-adalékolt szén elektródokon. Szelektív izotópjelzéses és pH-függő elektrolízis kísérletek segítségével megmutattuk, hogy a katalizátor felületén a közvetlenül reagáló részecske az oldott CO₂ molekula, azonban az oldatban lévő hidrogén-karbonát ionoknak is kulcsszerepük van a folyamatban. Ezt követően az N–C katalizátorok különböző anyagi tulajdonságainak a CO₂ redukcióra gyakorolt hatását tanulmányoztuk. Elsőként hajtottunk végre a pórusméret hatásának tanulmányozását célzó *szisztematikus* vizsgálatokat ezen katalizátorcsoporton. Megmutattuk, hogy csupán pórusok kialakításával egy N–C katalizátorban drasztikusan növekedés érhető el a CO₂ redukciós aktivitásban és szelektivitásban. A pórusszerkezet hatásának vizsgálatát követően az N–C katalizátorok felületi kémiai összetételének a redukciós aktivitásra gyakorolt hatását is tanulmányoztuk. Végül különböző fémeket tartalmazó M–N–C katalizátorok CO₂ redukcióban és hidrogénfejlesztésben mutatott aktivitását vizsgáltuk.

Doktori munkám legfontosabb eredményei a következő pontokban foglalhatók össze:

1. Megmutattuk, hogy a dinamikus egyensúlyi állapot elérése CO_{2,g} és a HCO_{3⁻,aq} között nem pillanatszerű, esetünkben (adott cellageometria) mintegy két óra volt szükséges ehhez. Ez lehetőséget adott arra, hogy szelektív izotópjelzéses körülmények között a CO₂ redukció során képződő CO izotópösszetételének időbeli követésével információt nyerjünk az elektródon közvetlenül reagáló részecske minőségéről.
2. A szelektív izotópjelzéses kísérletek során keletkező CO izotópösszetétele nemegyensúlyi körülmények között a hidrogén-karbonát ionokét tükrözte. Tekintettel arra, hogy ezt kétféle reakcióút is eredményezhette (közvetlen HCO_{3⁻,aq} redukció vagy a HCO_{3⁻} ionok által közvetített CO_{2,aq} redukciója), pH-függő elektrolízis kísérletekkel egészítettük ki ezeket a vizsgálatokat. Különböző összetételű oldatokban végeztük a CO₂ redukciót (és vizsgáltuk a szelektivitást), ahol a pH viszonyoknak megfelelően dominánsan csak egyféle oldott részecske (vagy csak CO_{2,aq} vagy csak HCO_{3⁻,aq}) volt jelen. A kétféle vizsgálati módszer eredményeinek összevetésével megállapítottuk, hogy közvetlenül a CO_{2,aq}-t redukáljuk a folyamatban, azonban csak akkor érhetünk el szelektív CO-képződést, ha az oldatban jelentős mennyiségű HCO_{3⁻,aq} is jelen van. Ebben az esetben ugyanis ez utóbbi képes nagy effektív CO₂ koncentrációt biztosítani az elektród közelében a fennálló HCO_{3⁻,aq} + H⁺ ⇌ CO_{2,aq} + H₂O egyensúly által.

3. Sikeresen állítottunk elő egy modellkatalizátor-családot, mely lehetőséget nyújtott arra, hogy szisztematikusan tanulmányozzuk az N–C katalizátorok morfológiájának hatását a CO₂ redukcióban. A különböző pórusméretű katalizátorokat vezető polimer prekursorokból magas hőmérsékletű pirolízissel állítottuk elő, templátként különböző átmérőjű szilika nanorészecskéket alkalmazva. A szabályozott morfológia kialakításának sikerességét elektronmikroszkópiás és N₂ adszorpciós / deszorpciós vizsgálatokkal igazoltuk: a katalizátorok átlagos pórusmérete jól tükrözte a templát részecskék méretét. Raman-spektroszkópiás, röntgendiffraktometriás és röntgen-fotoelektron spektroszkópiás mérésekkel megmutattuk, hogy a katalizátorok fizikai szerkezetükben és kémiai tulajdonságaikban elfogadható hibahatáron belül azonosak voltak. Ezáltal minden egyéb paraméter állandósága mellett tanulmányozhattuk a morfológia szerepét.

4. A CO₂ redukciós aktivitás vizsgálata során jelentős eltéréseket tapasztaltunk a redukciós áramsűrűségek és a szelektivitás tekintetében is a különböző pórusméretű minták között. A CO-szelektivitásban mintegy háromszoros növekedést sikerült elérni csupán azáltal, hogy pórusokat alakítottunk ki az anyagban. A CO Faraday - hatásfoka és a redukciós áramsűrűségek egyaránt az NC < NC–90 < NC–13 < NC–27 sorrendben növekedtek. Fontos, hogy a redukciós áramokban mért különbségek nem csupán az eltérő elektrokémiai felületek eredménye volt, hiszen amennyiben a relatív érdesség értékekkel normáltuk a mért áramokat, ugyanezt a trendet figyeltük meg.

5. Azonosítottuk a katalizátorok morfológiájától függő, a redukciós aktivitást befolyásoló fő tényezőket. A pórusos minták szuperhidrofób jellege magyarázatként szolgált nagyobb CO-szelektivitásukra a kevésbé hidrofób nempórusos katalizátorral szemben, a pórusok vízzel való telítődésének megakadályozása által. A pórusméret csökkentésével továbbá a redukció során képződő gázbuborékok mérete és tartózkodási ideje is csökkent, ami további oka lehetett az NC–27 és az NC–13 nagyobb CO₂ redukciós aktivitásának. Az NC–27 minta legnagyobb aktivitásának okát az ebben az esetben legerősebb CO₂ adszorpcióval hoztuk összefüggésbe. Ezekon túl morfológiától függő geometriai tényezők (görbület mértéke, síkban és éleken lévő hibahelyek aránya) is szerepet játszhattak a különböző pórusméretű minták változó redukciós aktivitásában.

6. Összefüggést találtunk a CO₂ redukciós aktivitás, stabilitás és szelektivitás között a pórusos N–C katalizátorok kapcsán. A CO₂ redukciós áram stabilitása – függetlenül a pórusmérettől– a CO fejlődés sebességével növekedett, azonban a szelektivitás növekedésével csökkent. Ezen érdekes megfigyelés okának felderítése azonban további vizsgálatokat igényel. Az NC–27 középtávú stabilitásvizsgálata során, bár a CO parciális áram fokozatosan csökkent, a pórusszerkezet nem változott lényegesen, vagyis a stabilitás csökkenéséért első sorban nem a morfológia változása volt a felelős.

7. A pórusméret hatásának vizsgálatát követően a felületi csoportok szerepét tanulmányoztuk a CO₂ redukcióban. Ennek érdekében különböző vezető polimer prekursorokból állítottunk elő N–C katalizátorokat azonos (27 nm) pórusmérettel. Egy minta esetén utólagos kémiai kezeléseknél (KOH és NH₃) a redukciós aktivitásra gyakorolt hatását is tanulmányoztuk. A különböző prekursorok eltérő felületi összetételt eredményeztek, mely befolyásolta a CO₂ redukciós teljesítményt is. Nagyobb redukciós aktivitást és szelektivitást azoknál a mintáknál tapasztaltunk, melyeknél a kiindulási prekursor többségében PoPD-t tartalmazott. Az ammóniás kezelés kismértékben növelte mind a redukciós áramokat, mind pedig a CO-szelektivitást, nagy valószínűséggel a hibahelyekben gazdagabb szerkezet miatt. Ezzel szemben a KOH-os kezelés gyakorlatilag megszüntette a CO₂ redukció irányába mutatott aktivitást és szelektivitást is még a kétszeres felületnövekedés ellenére is. A különböző katalizátorok CO-képződésre vonatkozó parciális árama a szén struktúrába épült N-atomok mennyiségével korrelált, kivéve az ammóniával kezelt minta esetén. Ez azt jelezte, hogy a funkciós csoportok jellegén és mennyiségén, valamint az elektromos tulajdonságokon túl más paraméterek is hatással vannak a CO₂ redukciós tulajdonságokra.

8. A különböző prekursorokból előállított N–C minták katalitikus aktivitását a CO₂ termikus hidrogénezési reakciójában is tanulmányoztuk. A termikus reakció során ugyanúgy CO és kisebb mértékben CH₄ képződött, mint az elektrokémiai redukcióban és a különböző katalizátorok aktivitásának a sorrendje nagyon hasonló volt a két folyamatban. Ez azt jelzi, hogy függetlenül attól, hogy honnan származik a CO₂ átalakításához szükséges energia, a két folyamat sebességmeghatározó elemi lépése nagyon hasonló.

9. Végül négy különböző fémet tartalmazó (Mo, Cu, Pr, Ce) M–N–C katalizátor CO₂ redukcióban és H₂ fejlesztésben mutatott aktivitását vizsgáltuk. Az XRD és az elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján a szénvázban atomosan elosztatott fémeken túl, mintánként eltérő mennyiségben, de kristályos fém fázisok is jelen voltak. A különböző fémek jelenléte a pirolízis során hatással volt az N–C váz fizikai-kémiai szerkezetére is, ezáltal változott a katalizátorok kémiai összetétele (C-, N-tartalom és típus) és aktív felületük.

10. A fémmentes mintához képest a teljes katalitikus aktivitás csupán kis mértékben növekedett a Pr–N–C és a Ce–N–C esetén, míg a Mo–N–C és a Cu–N–C mintáknál jelentős aktivitásnövekedést tapasztaltunk. A fématomok beépítése a szén vázba a szelektivitást azonban minden esetben a hidrogénfejlődés irányába tolta el. A kémiai összetétel és a redukciós aktivitás között két összefüggést tudtunk felállítani: (i) a teljes fémtartalom és a (ii) piridines nitrogénatomok mennyiségének növekedése elősegítette a hidrogénfejlődést.

7. Summary

The first step of my doctoral work was to study the CO₂ reduction mechanism on N-doped carbon (N–C) electrodes. By carrying out selective isotopic labeling and pH-dependent electrolysis experiments, we demonstrated that the dissolved CO₂ (CO_{2,aq}) is converted directly at the surface of these electrodes. The presence of bicarbonate ions in the electrolyte, however, is vital in achieving high CO-selectivity. As a next step, we studied the effect of different materials properties of N–C catalysts on the CO₂ reduction reaction. We *systematically* investigated, for the first time, the role of porosity on the CO₂ reduction performance of these materials. We showed that the catalytic activity and selectivity can drastically increase only by introducing pores in the carbon structure. We also studied the effect of surface chemical composition on the reduction performance of these metal-free catalysts. Finally, we studied the catalytic activity of metal-nitrogen doped carbon catalysts in the CO₂ reduction and H₂ evolution reactions.

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

1. We demonstrated that in a closed electrochemical cell with certain dimensions it takes around two hours to reach the dynamic equilibrium between the dissolved HCO_{3⁻,aq and the CO_{2,g}. This fact allowed us to find out what is the actual reacting species in the CO₂ reduction at the surface of these N–C catalysts, by following the isotopic composition of the produced CO in time, under selective isotopic labeling conditions.}
2. In the selective isotopic labeling experiments, when we were operating under *nonequilibrium* conditions, the isotopic composition of the produced CO mirrored that of bicarbonate ions. As this could be the result of two different reaction pathways (direct bicarbonate reduction or reduction of CO_{2,aq} supplied through the bicarbonate equilibrium), we performed pH-dependent electrolysis experiments as a control. We carried out the CO₂ reduction employing electrolytes with different pH values in which only one carbonaceous species was dominantly present (CO_{2,aq} or HCO_{3⁻,aq). Taken together the results of the isotopic labeling and the pH-dependent experiments, we concluded that the reacting species at the surface on an N–C electrode is most likely the CO_{2,aq}. We can only achieve high CO-selectivity, however, if bicarbonate ions are also present in the electrolyte, because they quickly supply CO_{2,aq} near the electrode through the HCO_{3⁻,aq + H⁺ ⇌ CO_{2,aq} + H₂O equilibrium.}}

3. We successfully synthesized a model catalyst system which allowed us to systematically study the effect of morphology on the CO₂ reduction performance of N–C catalysts. The catalysts with different pore sizes were synthesized by a sacrificial support method, starting from conducting polymer precursors. The controlled morphology of the obtained materials was verified by electron microscopic analysis and N₂ adsorption / desorption measurements. Raman spectroscopic, XRD and XPS measurements revealed that the catalysts were very similar in their physical-chemical properties other than the porosity. This gave us a platform to study the effect of morphology in the CO₂ reduction reaction, while keeping all other parameters unchanged.

4. We could see a massive alteration in the CO₂ reduction activity and selectivity of the catalysts with varying pore sizes. The CO-selectivity increased by a factor of three only by introducing pores in the carbon structure. Both the CO Faradaic efficiencies and the reduction current densities increased in the order of NC < NC–90 < NC–13 < NC–27. The differences in the current densities were not the results of the varying electrochemical surface areas, as when we normalized the currents by the roughness factors, we observed the same general trend.

5. We identified the main factors dictating the catalytic performance of the electrodes with different porosity. The superhydrophobic nature of the *porous* samples was one reason for their increased CO₂ reduction performance compared to the nonporous catalyst, because of the absence of water flooding. The size and residence time of the gas bubbles formed during electrolysis decreased with the decreasing pore size, resulting in enhanced CO₂ transport. This could be a further reason for the better CO₂ reduction activity of NC–13 and NC–27. The strongest CO₂ adsorption in case of NC–27 explained its highest CO₂ reduction performance among the studied catalysts. Finally, morphology-dependent geometric factors (degree of curvature, ratio of edge vs. in-plane defects) could also play a role in the varying reduction activity.

6. We found a correlation between the CO₂ reduction activity, selectivity and stability regarding the studied N–C catalysts. The stability of the CO₂ reduction currents increased with the rate of CO production, but decreased with the increasing CO-selectivity, independently of the pore size. The reason for this interesting observation, however, is still unknown. The CO partial currents of NC–27 continuously decreased during the medium-term (4h) stability test, however, the morphology remained stable during this timeframe.

7. After studying the effect of porosity, we also investigated the role of different surface functional groups of the N–C materials in the CO₂ reduction reaction. We synthesized N–C catalysts from different conducting polymer precursors with the same pore size (27 nm). For one sample we also studied the effect of different post-chemical treatments (KOH and NH₃) on the CO₂ reduction performance. By employing different precursors, the surface chemical composition of the resulting N–C materials changed, which resulted in varying reduction activity. Samples prepared from precursors containing higher amounts of PoPD showed higher reduction performance. The NH₃-treatment slightly increased both the reduction activity and selectivity, most probably because of the formation of a more defect-rich structure. In contrast, the KOH-treatment drastically decreased the CO₂ reduction activity and selectivity, despite the two-fold increase in the specific surface area. The CO partial current densities increased with the total N-contents, except for the NH₃-treated sample. This indicated, that besides the surface composition and the electric properties of the materials, there are other factors dictating the catalytic performance of these catalysts.

8 The catalytic activity of the N–C materials synthesized from different precursors was also studied in the thermally activated hydrogenation of CO₂. In this reaction CO and in a smaller amount CH₄ were formed as reduction products, such as in the case of the electrochemical CO₂ reduction. The trend in the activity of the different catalysts was also very similar in the two cases, indicating that rate-determining steps of the two processes are very similar, independently of the source of energy.

9. Finally, we studied four M–N–C catalysts in the electrochemical CO₂ reduction and H₂ evolution reactions. XRD and electronmicroscopic analysis revealed that besides the atomically dispersed metals, crystalline metal phases were also present in the materials. The presence of different metals during the synthesis resulted in changes in chemical composition (C, N-content and type) and the surface area of the catalysts.

10. Compared to the metal-free sample, the catalytic activity only slightly increased in case of Pr–N–C and Ce–N–C, while we could see a drastic activity-improvement for the Mo–N–C and Cu–N–C samples. This activity improvement was, however, the result of the increased H₂ evolution in each case (and not the increased CO₂ reduction). We identified a correlation

between the H₂ evolution activity and the metal- and pyridinic N-contents of the catalyst samples.

8. Irodalomjegyzék

- (1) Hannah Ritchie; Max Roser. Energy production & changing energy sources. <https://ourworldindata.org/energy-production-and-changing-energy-sources> (Megtekintve: 2019. 09. 19.).
- (2) Monthly average Manua Loa CO₂. https://www.esrl.noaa.gov/gmd/webdata/ccgg/trends/co2_trend_mlo.pdf (Megtekintve: 2019. 09. 09.).
- (3) Fleischer, M.; Jeanty, P.; Wiesner-Fleischer, K.; Hinrichsen, O. Industrial approach for direct electrochemical CO₂ reduction in aqueous electrolytes. In *Zukünftige Kraftstoffe*; Maus, W., Ed.; Springer Berlin Heidelberg, **2019**, 224–250.
- (4) 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. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1807166
- (5) Kätelhön, A.; Meys, R.; Deutz, S.; Suh, S.; Bardow, A. Climate change mitigation potential of carbon capture and utilization in the chemical industry. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, *116*, 11187
- (6) De Luna, P.; Hahn, C.; Higgins, D.; Jaffer, S. A.; Jaramillo, T. F.; Sargent, E. H. What would it take for renewably powered electrosynthesis to displace petrochemical processes? *Science*, **2019**, *364*, eeav3506
- (7) Bushuyev, O. S.; De Luna, P.; Dinh, C. T.; Tao, L.; Saur, G.; van de Lagemaat, J.; Kelley, S. O.; Sargent, E. H. What should we make with CO₂ and how can we make it? *Joule*, **2018**, *2*, 825
- (8) Zheng, T.; Jiang, K.; Wang, H. Recent advances in electrochemical CO₂-to-CO conversion on heterogeneous catalysts. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1802066
- (9) Endródi, B.; Bencsik, G.; Darvas, F.; Jones, R.; Rajeshwar, K.; Janáky, C. Continuous-flow electroreduction of carbon dioxide. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2017**, *62*, 133
- (10) Daems, N.; Sheng, X.; Vankelecom, I. F. J.; Pescarmona, P. P. Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 4085
- (11) Varela, A. S.; Ju, W.; Strasser, P. Molecular nitrogen–carbon catalysts, solid metal organic framework catalysts, and solid metal/nitrogen-doped carbon (MNC) catalysts for the Electrochemical CO₂ reduction. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703614
- (12) Lai, J.; Nsabimana, A.; Luque, R.; Xu, G. 3D porous carbonaceous electrodes for electrocatalytic applications. *Joule* **2018**, *2*, 76
- (13) Properties of atoms, chemicals and bonds. In *Lange's handbook of chemistry*; John A. Dean, Ed.; McGRAW-HILL, Inc., **1985**, 4.41-4.53.
- (14) Zhu, D. D.; Liu, J. L.; Qiao, S. Z. Recent advances in inorganic heterogeneous electrocatalysts for reduction of carbon dioxide. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3423.
- (15) Greenblatt, J. B.; Miller, D. J.; Ager, J. W.; Houle, F. A.; Sharp, I. D. The technical and energetic challenges of separating (photo)electrochemical carbon dioxide reduction

- products. *Joule* **2018**, 2, 381.
- (16) Ross, M. B.; Dinh, C. T.; Li, Y.; Kim, D.; De Luna, P.; Sargent, E. H.; Yang, P. Tunable Cu enrichment enables designer syngas electrosynthesis from CO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9359.
- (17) Cheng, Y.; Yang, S.; Jiang, S. P.; Wang, S. Supported single atoms as new class of catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide. *Small Methods* **2019**, 1800440
- (18) 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. *Nat. Energy* **2019**, 4, 466.
- (19) Pander III, J. E.; Ren, D.; Yeo, B. S. Practices for the collection and reporting of electrocatalytic performance and mechanistic information for the CO₂ reduction reaction. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 5820.
- (20) Bergmann, A.; Roldan Cuenya, B. Operando insights into nanoparticle transformations during catalysis. *ACS Catal.* **2019**, 9, 10020.
- (21) Jhong, H.-R. “Molly”; Ma, S.; Kenis, P. J. A. Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2013**, 2, 191.
- (22) Clark, E. L.; Resasco, J.; Landers, A.; Lin, J.; Chung, L.-T.; Walton, A.; Hahn, C.; Jaramillo, T. F.; Bell, A. T. Standards and protocols for data acquisition and reporting for studies of the electrochemical reduction of carbon dioxide. *ACS Catal.* **2018**, 8, 6560.
- (23) Zhu, W.; Michalsky, R.; Metin, Ö.; Lv, H.; Guo, S.; Wright, C. J.; Sun, X.; Peterson, A. A.; Sun, S. Monodisperse Au nanoparticles for selective electrocatalytic reduction of CO₂ to CO. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16833.
- (24) Chen, Y.; Li, C. W.; Kanan, M. W. Aqueous CO₂ reduction at very low overpotential on oxide-derived Au nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19969.
- (25) Mistry, H.; Choi, Y.-W.; Bagger, A.; Scholten, F.; Bonifacio, C. S.; Sinev, I.; Divins, N. J.; Zegkinoglou, I.; Jeon, H. S.; Kisslinger, K.; et al. Enhanced carbon dioxide electroreduction to carbon monoxide over defect-rich plasma-activated silver catalysts. *Angew. Chemie* **2017**, 129, 11552.
- (26) Ismail, A. M.; Samu, G. F.; Balog, Á.; Csapó, E.; Janáky, C. Composition-dependent electrocatalytic behavior of Au–Sn bimetallic nanoparticles in carbon dioxide reduction. *ACS Energy Lett.* **2019**, 4, 48.
- (27) Song, Y.; Chen, W.; Zhao, C.; Li, S.; Wei, W.; Sun, Y. Metal-free nitrogen-doped mesoporous carbon for electroreduction of CO₂ to ethanol. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, 56, 10840.
- (28) Pan, Y.; Lin, R.; Chen, Y.; Liu, S.; Zhu, W.; Cao, X.; Chen, W.; Wu, K.; Cheong, W.-C.; Wang, Y.; et al. Design of single-atom Co–N₅ catalytic site: A robust electrocatalyst for CO₂ reduction with nearly 100% CO selectivity and remarkable stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 4218.

- (29) Sun, X.; Kang, X.; Zhu, Q.; Ma, J.; Yang, G.; Liu, Z.; Han, B. Very highly efficient reduction of CO₂ to CH₄ using metal-free N-doped carbon electrodes. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2883.
- (30) Leonard, N.; Ju, W.; Sinev, I.; Steinberg, J.; Luo, F.; Varela, A. S.; Roldan Cuenya, B.; Strasser, P. The chemical identity, state and structure of catalytically active centers during the electrochemical CO₂ reduction on porous Fe–nitrogen–carbon (Fe–N–C) materials. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5064.
- (31) Zhang, S.; Kang, P.; Ubnoske, S.; Brennaman, M. K.; Song, N.; House, R. L.; Glass, T.; Meyer, T. J. Polyethylenimine-enhanced electrocatalytic reduction of CO₂ to formate at nitrogen-doped carbon nanomaterials. **2014**, *136*, 7845.
- (32) Hori, Y.; Kikuchi, K.; Suzuki, S. Production of CO and CH₄ in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution. *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 1695.
- (33) Li, Q.; Fu, J.; Zhu, W.; Chen, Z.; Shen, B.; Wu, L.; Xi, Z.; Wang, T.; Lu, G.; Zhu, J.; et al. Tuning Sn-catalysis for electrochemical reduction of CO₂ to CO via the core/shell Cu/SnO₂ structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4290.
- (34) Hori, Y.; Wakebe, H.; Tsukamoto, T.; Koga, O. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1833.
- (35) Wu, J.; Sharifi, T.; Gao, Y.; Zhang, T.; Ajayan, P. M. Emerging carbon-based heterogeneous catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide into value-added chemicals. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1804257.
- (36) Li, Y.; Sun, Q. Recent advances in breaking scaling relations for effective electrochemical conversion of CO₂. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600463.
- (37) Chen, Z.; Higgins, D.; Yu, A.; Zhang, L.; Zhang, J. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3167.
- (38) Workman, M. J.; Dzara, M.; Ngo, C.; Pylypenko, S.; Serov, A.; McKinney, S.; Gordon, J.; Atanassov, P.; Artyushkova, K. Platinum group metal-free electrocatalysts: Effects of synthesis on structure and performance in proton-exchange membrane fuel cell cathodes. *J. Power Sources* **2017**, *348*, 30.
- (39) Guo, D.; Shibuya, R.; Akiba, C.; Saji, S.; Kondo, T.; Nakamura, J. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. *Science* **2016**, *351*, 361.
- (40) Lai, J.; Li, S.; Wu, F.; Saqib, M.; Luque, R.; Xu, G. Unprecedented metal-free 3D porous carbonaceous electrodes for full water splitting. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1210
- (41) Paul, R.; Zhu, L.; Chen, H.; Qu, J.; Dai, L. Recent advances in carbon-based metal-free electrocatalysts. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1806403.
- (42) Artyushkova, K.; Serov, A.; Rojas-Carbonell, S.; Atanassov, P. Chemistry of multitudinous active sites for oxygen reduction reaction in transition metal–nitrogen–carbon electrocatalysts. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25917.

- (43) Kiuchi, H.; Shibuya, R.; Kondo, T.; Nakamura, J.; Niwa, H.; Miyawaki, J.; Kawai, M.; Oshima, M.; Harada, Y. Lewis Basicity of nitrogen-doped graphite observed by CO₂ chemisorption. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11*, 127.
- (44) Liu, T.; Ali, S.; Lian, Z.; Li, B.; Su, D. S. CO₂ electroreduction reaction on heteroatom-doped carbon cathode materials. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 21596.
- (45) Liu, S.; Yang, H.; Huang, X.; Liu, L.; Cai, W.; Gao, J.; Li, X.; Zhang, T.; Huang, Y.; Liu, B. Identifying active sites of nitrogen-doped carbon materials for the CO₂ reduction reaction. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1800499.
- (46) Li, H.; Xiao, N.; Hao, M.; Song, X.; Wang, Y.; Ji, Y.; Liu, C.; Li, C.; Guo, Z.; Zhang, F.; et al. Efficient CO₂ electroreduction over pyridinic-N active sites highly exposed on wrinkled porous carbon nanosheets. *Chem. Eng. J.* **2018**, *351*, 613.
- (47) Sharma, P. P.; Wu, J.; Yadav, R. M.; Liu, M.; Wright, C. J.; Tiwary, C. S.; Jakobson, B. I.; Lou, J.; Ajayan, P. M.; Zhou, X.-D. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays for high-efficiency electrochemical reduction of CO₂: on the understanding of defects, defect density, and selectivity. *Angew. Chemie* **2015**, *54*, 13701.
- (48) Wu, J.; Liu, M.; Sharma, P. P.; Yadav, R. M.; Ma, L.; Yang, Y.; Zou, X.; Zhou, X. D.; Vajtai, R.; Jakobson, B. I.; et al. Incorporation of nitrogen defects for efficient reduction of CO₂ via two-electron pathway on three-dimensional graphene foam. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 466.
- (49) Li, W.; Seredych, M.; Rodríguez-Castellón, E.; Bandoz, T. J. Metal-free nanoporous carbon as a catalyst for electrochemical reduction of CO₂ to CO and CH₄. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 606.
- (50) Liu, Y.; Chen, S.; Quan, X.; Yu, H. Efficient electrochemical reduction of carbon dioxide to acetate on nitrogen-doped nanodiamond. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11631.
- (51) Lum, Y.; Kwon, Y.; Lobaccaro, P.; Chen, L.; Clark, E. L.; Bell, A. T.; Ager, J. W. Trace levels of copper in carbon materials show significant electrochemical CO₂ reduction activity. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 202.
- (52) Kumar, B.; Asadi, M.; Pisasale, D.; Sinha-Ray, S.; Rosen, B. a; Haasch, R.; Abiade, J.; Yarin, A. L.; Salehi-Khojin, A. renewable and metal-free carbon nanofibre catalysts for carbon dioxide reduction. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2819.
- (53) Jhong, H.-R. “Molly”; Brushett, F. R.; Kenis, P. J. A. The effects of catalyst layer deposition methodology on electrode performance. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 589.
- (54) Wu, J.; Yadav, R. M.; Liu, M.; Sharma, P. P.; Tiwary, C. S.; Ma, L.; Zou, X.; Zhou, X.-D.; Jakobson, B. I.; Lou, J.; et al. Achieving highly efficient, selective, and stable CO₂ reduction on nitrogen-doped carbon nanotubes. *ACS Nano* **2015**, *9*, 5364.
- (55) Daiyan, R.; Tan, X.; Chen, R.; Saputera, W. H.; Tahini, H. A.; Lovell, E.; Ng, Y. H.; Smith, S. C.; Dai, L.; Lu, X.; et al. Electroreduction of CO₂ to CO on a mesoporous carbon catalyst with progressively removed nitrogen moieties. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 2292.
- (56) Pan, F.; Liang, A.; Duan, Y.; Liu, Q.; Zhang, J.; Li, Y. Self-growth-templating

- synthesis of 3D N,P,co-doped mesoporous carbon frameworks for efficient bifunctional oxygen and carbon dioxide electroreduction. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 13104..
- (57) Wang, H.; Chen, Y.; Hou, X.; Ma, C.; Tan, T. Nitrogen-doped graphenes as efficient electrocatalysts for the selective reduction of carbon dioxide to formate in aqueous solution. *Green Chem.* **2016**, *18*, 3250.
- (58) Jhong, H.-R. M.; Tornow, C. E.; Smid, B.; Gewirth, A. A.; Lyth, S. M.; Kenis, P. J. A. A nitrogen-doped carbon catalyst for electrochemical CO₂ conversion to CO with high selectivity and current density. *ChemSusChem* **2017**, *9*, 1.
- (59) Wang, H.; Jia, J.; Song, P.; Wang, Q.; Li, D.; Min, S.; Qian, C.; Wang, L.; Li, Y. F.; Ma, C.; et al. Efficient electrocatalytic reduction of CO₂ by nitrogen-doped nanoporous carbon/carbon nanotube membranes: A step towards the electrochemical CO₂ refinery. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56*, 7847.
- (60) Pan, F.; Li, B.; Xiang, X.; Wang, G.; Li, Y. Efficient CO₂ electroreduction by highly dense and active pyridinic nitrogen on holey carbon layers with fluorine engineering. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2124.
- (61) Pan, F.; Li, B.; Deng, W.; Du, Z.; Gang, Y.; Wang, G.; Li, Y. Promoting electrocatalytic CO₂ reduction on nitrogen-doped carbon with sulfur addition. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, 252, 240.
- (62) Wu, J.; Ma, S.; Sun, J.; Gold, J. I.; Tiwary, C.; Kim, B.; Zhu, L.; Chopra, N.; Odeh, I. N.; Vajtai, R.; et al. A metal-free electrocatalyst for carbon dioxide reduction to multi-carbon hydrocarbons and oxygenates. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13869.
- (63) Zou, X.; Liu, M.; Wu, J.; Ajayan, P. M.; Li, J.; Liu, B.; Yakobson, B. I. How nitrogen-doped graphene quantum dots catalyze electroreduction of CO₂ to hydrocarbons and Oxygenates. *ACS Catal.* **2017**, *7* (9), 6245.
- (64) Jouny, M.; Luc, W.; Jiao, F. High-rate electroreduction of carbon monoxide to multi-carbon products. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 748.
- (65) Dunwell, M.; Lu, Q.; Heyes, J. M.; Rosen, J.; Chen, J. G.; Yan, Y.; Jiao, F.; Xu, B. The central role of bicarbonate in the electrochemical reduction of carbon dioxide on gold. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3774.
- (66) Ma, C.; Hou, P.; Wang, X.; Wang, Z.; Li, W.; Kang, P. Carbon nanotubes with rich pyridinic nitrogen for gas phase CO₂ electroreduction. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *250*, 347.
- (67) Cui, X.; Pan, Z.; Zhang, L.; Peng, H.; Zheng, G. Selective etching of nitrogen-doped carbon by steam for enhanced electrochemical CO₂ reduction. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1701456.
- (68) Duan, X.; Xu, J.; Wei, Z.; Ma, J.; Guo, S.; Wang, S.; Liu, H.; Dou, S. Metal-free carbon materials for CO₂ electrochemical reduction. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1701784.
- (69) Ju, W.; Bagger, A.; Hao, G.-P.; Varela, A. S.; Sinev, I.; Bon, V.; Roldan Cuenya, B.; Kaskel, S.; Rossmeisl, J.; Strasser, P. Understanding activity and selectivity of metal-nitrogen-doped carbon catalysts for electrochemical reduction of CO₂. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 944.

- (70) Li, X.; Bi, W.; Chen, M.; Sun, Y.; Ju, H.; Yan, W.; Zhu, J.; Wu, X.; Chu, W.; Wu, C.; et al. Exclusive Ni–N₄ sites realize near-unity CO selectivity for electrochemical CO₂ reduction. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14889.
- (71) Pan, F.; Zhang, H.; Liu, K.; Cullen, D.; More, K.; Wang, M.; Feng, Z.; Wang, G.; Wu, G.; Li, Y. Unveiling active sites of CO₂ reduction on nitrogen-coordinated and atomically dispersed iron and cobalt catalysts. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3116.
- (72) Gu, J.; Hsu, C.-S.; Bai, L.; Chen, H. M.; Hu, X. Atomically dispersed Fe³⁺ sites catalyze efficient CO₂ electroreduction to CO. *Science* **2019**, *364*, 1091.
- (73) Möller, T.; Ju, W.; Bagger, A.; Wang, X.; Luo, F.; Ngo Thanh, T.; Varela, A. S.; Rossmeisl, J.; Strasser, P. Efficient CO₂ to CO electrolysis on solid Ni–N–C catalysts at industrial current densities. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 640.
- (74) Varela, A. S.; Ranjbar Sahraie, N.; Steinberg, J.; Ju, W.; Oh, H. S.; Strasser, P. Metal-doped nitrogenated carbon as an efficient catalyst for direct CO₂ electroreduction to CO and hydrocarbons. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 10758.
- (75) Huan, T. N.; Ranjbar, N.; Rouse, G.; Sougrati, M.; Zitolo, A.; Mougél, V.; Jaouen, F.; Fontecave, M. Electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by Fe–N–C materials: a structure – selectivity study. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1520.
- (76) Pan, F.; Deng, W.; Justiniano, C.; Li, Y. Identification of champion transition metal centers in metal and nitrogen-codoped carbon catalysts for CO₂ reduction. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *226*, 463.
- (77) Su, P.; Iwase, K.; Nakanishi, S.; Hashimoto, K.; Kamiya, K. Nickel-nitrogen-modified graphene: an efficient electrocatalyst for the reduction of carbon dioxide to carbon monoxide. *Small* **2016**, *12*, 6083.
- (78) Hu, X.-M.; Hval, H. H.; Bjerglund, E. T.; Dalgaard, K. J.; Madsen, M. R.; Pohl, M.-M.; Welter, E.; Lamagni, P.; Buhl, K. B.; Bremholm, M.; et al. Selective CO₂ reduction to CO in water using earth-abundant metal and nitrogen-doped carbon electrocatalysts. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6255.
- (79) Ju, W.; Bagger, A.; Wang, X.; Tsai, Y.; Luo, F.; Möller, T.; Wang, H.; Rossmeisl, J.; Varela, A. S.; Strasser, P. Unraveling mechanistic reaction pathways of the electrochemical CO₂ reduction on Fe–N–C single-site catalysts. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 1663.
- (80) Reske, R.; Mistry, H.; Behafarid, F.; Roldan Cuenya, B.; Strasser, P. Particle size effects in the catalytic electroreduction of CO₂ on Cu nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6978.
- (81) Gao, D.; Zhou, H.; Wang, J.; Miao, S.; Yang, F.; Wang, G.; Wang, J.; Bao, X. Size-dependent electrocatalytic reduction of CO₂ over Pd nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (13), 4288.
- (82) Mistry, H.; Reske, R.; Zeng, Z.; Zhao, Z.-J.; Greeley, J.; Strasser, P.; Cuenya, B. R. Exceptional size-dependent activity enhancement in the electroreduction of CO₂ over Au nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (47), 16473.
- (83) Arán-Ais, R. M.; Gao, D.; Roldan Cuenya, B. Structure- and electrolyte-sensitivity in

- CO₂ electroreduction. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2906.
- (84) Wang, Z.-L.; Li, C.; Yamauchi, Y. Nanostructured nonprecious metal catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide. *Nano Today* **2016**, *11*, 373.
- (85) Dutta, A.; Rahaman, M.; Luedi, N. C.; Mohos, M.; Broekmann, P. Morphology matters: Tuning the product distribution of CO₂ electroreduction on oxide-derived Cu foam catalysts. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3804.
- (86) Sen, S.; Liu, D.; Palmore, G. T. R. Electrochemical reduction of CO₂ at copper nanofoams. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3091..
- (87) Liu, M.; Pang, Y.; Zhang, B.; De Luna, P.; Voznyy, O.; Xu, J.; Zheng, X.; Dinh, C. T.; Fan, F.; Cao, C.; et al. Enhanced electrocatalytic CO₂ reduction via field-induced reagent concentration. *Nature* **2016**, *537*, 382.
- (88) Chai, G.-L.; Guo, Z.-X. Highly effective sites and selectivity of nitrogen-doped graphene/CNT catalysts for CO₂ electrochemical reduction. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1268.
- (89) Dutta, D.; Wood, B. C.; Bhide, S. Y.; Ayappa, K. G.; Narasimhan, S. Enhanced gas adsorption on graphitic substrates via defects and local curvature: A density functional theory study. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 7741.
- (90) Burdyny, T.; Graham, P. J.; Pang, Y.; Dinh, C.-T.; Liu, M.; Sargent, E. H.; Sinton, D. Nanomorphology-enhanced gas-evolution intensifies CO₂ reduction electrochemistry. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 4031.
- (91) Hall, A. S.; Yoon, Y.; Wuttig, A.; Surendranath, Y. Mesostructure-induced selectivity in CO₂ reduction catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14834.
- (92) Wang, X.; Varela, A. S.; Bergmann, A.; Kühl, S.; Strasser, P. Catalyst particle density controls hydrocarbon product selectivity in CO₂ electroreduction on CuO_x. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4642.
- (93) Mistry, H.; Behafarid, F.; Reske, R.; Varela, A. S.; Strasser, P.; Roldan Cuenya, B. Tuning catalytic selectivity at the mesoscale via interparticle interactions. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1075.
- (94) Grosse, P.; Gao, D.; Scholten, F.; Sinev, I.; Mistry, H.; Roldan Cuenya, B. Dynamic changes in the structure, chemical state and catalytic selectivity of Cu nanocubes during CO₂ electroreduction: Size and support effects. *Angew. Chemie* **2018**, *130*, 6300.
- (95) Wei, W.; Liang, H.; Parvez, K.; Zhuang, X.; Feng, X.; Müllen, K. Nitrogen-doped carbon nanosheets with size-defined mesopores as highly efficient metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 1570.
- (96) Liang, J.; Zheng, Y.; Chen, J.; Liu, J.; Hulicova-Jurcakova, D.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. Facile oxygen reduction on a three-dimensionally ordered macroporous graphitic C₃N₄/carbon composite electrocatalyst. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 3892.
- (97) Wang, G.; Sun, Y.; Li, D.; Liang, H.-W.; Dong, R.; Feng, X.; Müllen, K. Controlled synthesis of N-Doped carbon nanospheres with tailored mesopores through self-assembly of colloidal silica. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 15191.
- (98) To, J. W. F.; Chen, Z.; Yao, H.; He, J.; Kim, K.; Chou, H.-H.; Pan, L.; Wilcox, J.; Cui,

- Y.; Bao, Z. Ultrahigh surface area three-dimensional porous graphitic carbon from conjugated polymeric molecular framework. *ACS Cent. Sci.* **2015**, *1*, 68.
- (99) Liang, H.-W.; Zhuang, X.; Brüller, S.; Feng, X.; Müllen, K. Hierarchically porous carbons with optimized nitrogen doping as highly active electrocatalysts for oxygen reduction. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4973.
- (100) Yamamoto, T.; Tryk, D. A.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Okawa, M. Electrochemical reduction of CO₂ in the micropores of activated carbon fibers. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 3393.
- (101) Yang, H.; Wu, Y.; Lin, Q.; Fan, L.; Chai, X.; Zhang, Q.; Liu, J.; He, C.; Lin, Z. Composition tailoring via N & S co-doping and structure tuning by constructing hierarchical pores enable metal-free catalysts for high-performance electrochemical reduction of CO₂. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *130*, 15702.
- (102) 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. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 7075.
- (103) Varela, A. S.; Kroschel, M.; Reier, T.; Strasser, P. Controlling the selectivity of CO₂ electroreduction on copper: The effect of the electrolyte concentration and the importance of the local pH. *Catal. Today* **2016**, *260*, 8.
- (104) Varela, A. S.; Ju, W.; Reier, T.; Strasser, P. Tuning the catalytic activity and selectivity of Cu for CO₂ electroreduction in the presence of halides. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2136.
- (105) Hashiba, H.; Weng, L.-C.; Chen, Y.; Sato, H. K.; Yotsuhashi, S.; Xiang, C.; Weber, A. Z. Effects of electrolyte buffer capacity on surface reactant species and the reaction rate of CO₂ in electrochemical CO₂ reduction. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (7), 3719.
- (106) Moura de Salles Pupo, M.; Kortlever, R. Electrolyte effects on the electrochemical reduction of CO₂. *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 2926.
- (107) Burdyny, T.; Smith, W. A. CO₂ reduction on gas-diffusion electrodes and why catalytic performance must be assessed at commercially-relevant conditions. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 1442.
- (108) Endrődi, B.; Kecsenovity, E.; Samu, A. A.; Darvas, F.; Jones, R. V.; Török, V.; Danyi, A.; Janáky, C. Multi-layer electrolyzer stack converts carbon dioxide to gas products at high pressure with high efficiency. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 1770.
- (109) Zhong, H.; Fujii, K.; Nakano, Y.; Jin, F. Effect of CO₂ bubbling into aqueous solutions used for electrochemical reduction of CO₂ for energy conversion and storage. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 55.
- (110) Innocent, B.; Pasquier, D.; Ropital, F.; Hahn, F.; Léger, J.-M.; Kokoh, K. B. FTIR spectroscopy study of the reduction of carbon dioxide on lead electrode in aqueous medium. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *94*, 219.
- (111) Kortlever, R.; Tan, K. H.; Kwon, Y.; Koper, M. T. M. Electrochemical carbon dioxide and bicarbonate reduction on copper in weakly alkaline media. *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *17*, 1843.
- (112) Zhong, H.; Fujii, K.; Nakano, Y. Electroactive species study in the electrochemical

- reduction of CO₂ in KHCO₃ solution at elevated temperature. *J. Energy Chem.* **2016**, 25, 517.
- (113) Hori, Y.; Suzuki, S. Electrolytic reduction of bicarbonate ion at a mercury electrode. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 2387.
- (114) 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. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4701.
- (115) Zhu, S.; Jiang, B.; Cai, W.-B.; Shao, M. Direct observation on reaction intermediates and the role of bicarbonate anions in CO₂ electrochemical reduction reaction on Cu surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 15664.
- (116) Hori, Y. Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes. In *Modern Aspects of Electrochemistry*; Vayenas, C. G., White, R. E., Gamboa-Aldeco, M. E., Eds.; Springer New York, **2008**, 89–189.
- (117) Ferrari, A. C.; Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, 8, 235.
- (118) Li, Z. Q.; Lu, C. J.; Xia, Z. P.; Zhou, Y.; Luo, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon N. Y.* **2007**, 45, 1686.
- (119) Kabir, S.; Artyushkova, K.; Serov, A.; Atanassov, P. Role of nitrogen moieties in N-doped 3D-graphene nanosheets for oxygen electroreduction in acidic and alkaline media. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 11623.
- (120) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) . *Pure and Applied Chemistry* . 2015, 87, 1051.
- (121) Chibowski, E. Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, 103, 149.
- (122) Zhao, C.; Dai, X.; Yao, T.; Chen, W.; Wang, X.; Wang, J.; Yang, J.; Wei, S.; Wu, Y.; Li, Y. Ionic exchange of metal–organic frameworks to access single nickel sites for efficient electroreduction of CO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 8078.
- (123) Weng, L.-C.; Bell, A. T.; Weber, A. Z. Modeling gas-diffusion electrodes for CO₂ reduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 16973.
- (124) Wenzel, R. N. Surface roughness and contact angle. *J. Phys. Colloid Chem.* **1949**, 53, 1466.
- (125) Bico, J.; Thiele, U.; Quéré, D. Wetting of textured surfaces. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, 206, 41.
- (126) Faber, M. S.; Dziejczak, R.; Lukowski, M. A.; Kaiser, N. S.; Ding, Q.; Jin, S. High-performance electrocatalysis using metallic cobalt pyrite (CoS₂) micro- and nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 10053.
- (127) Yadav, R. M.; Wu, J.; Kochandra, R.; Ma, L.; Tiwary, C. S.; Ge, L.; Ye, G.; Vajtai, R.; Lou, J.; Ajayan, P. M. Carbon nitrogen nanotubes as efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions. *ACS Appl. Mater.*

Interfaces **2015**, 7, 11991.

- (128) Sevilla, M.; Valle-Vigón, P.; Fuertes, A. B. N-doped polypyrrole-based porous carbons for CO₂ capture. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 2781.
- (129) Zhang, Z.; Zhou, J.; Xing, W.; Xue, Q.; Yan, Z.; Zhuo, S.; Qiao, S. Z. Critical role of small micropores in high CO₂ uptake. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 2523.
- (130) Mistry, H.; Varela, A. S.; Bonifacio, C. S.; Zegkinoglou, I.; Sinev, I.; Choi, Y.-W.; Kisslinger, K.; Stach, E. A.; Yang, J. C.; Strasser, P.; et al. Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12123.
- (131) Kas, R.; Kortlever, R.; Milbrat, A.; Koper, M. T. M.; Mul, G.; Baltrusaitis, J. Electrochemical CO₂ reduction on Cu₂O-derived copper nanoparticles: controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 12194.
- (132) Zheng, Y.; Vasileff, A.; Zhou, X.; Jiao, Y.; Jaroniec, M.; Qiao, S.-Z. Understanding the roadmap for electrochemical reduction of CO₂ to multi-carbon oxygenates and hydrocarbons on copper-based catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 7646.
- (133) Shen, J.; Kortlever, R.; Kas, R.; Birdja, Y. Y.; Diaz-Morales, O.; Kwon, Y.; Ledezma-Yanez, I.; Schouten, K. J. P.; Mul, G.; Koper, M. T. M. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide to carbon monoxide and methane at an immobilized cobalt protoporphyrin. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8177.
- (134) Wu, J.; Wen, C.; Zou, X.; Jimenez, J.; Sun, J.; Xia, Y.; Fonseca Rodrigues, M.-T.; Vinod, S.; Zhong, J.; Chopra, N.; et al. Carbon dioxide hydrogenation over a metal-free carbon-based catalyst. *ACS Catal.* **2017**, 7, 4497.
- (135) Vogt, C.; Monai, M.; Kramer, G. J.; Weckhuysen, B. M. The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space. *Nat. Catal.* **2019**, 2, 188.
- (136) Janáky, C.; Hursán, D.; Endródi, B.; Chanmanee, W.; Roy, D.; Liu, D.; De Tacconi, N. R.; Dennis, B. H.; Rajeshwar, K. Electro- and photoreduction of carbon dioxide: The twain shall meet at copper oxide / copper interfaces. *ACS Energy Lett.* **2016**, 1, 332.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani **Dr. Tóth Ágotának**, a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék vezetőjének, amiért lehetővé tette, hogy a tanszéken végezzem doktori munkámat.

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, **Dr. Janáky Csabának**, hogy a kutatócsoportban töltött évek során mindvégig segített, támogatott, bármilyen kérdéssel fordultam hozzá. Szeretném továbbá megköszönni, hogy szakmai fejlődésemet szem előtt tartva lehetővé tette és támogatta nemzetközi konferenciákon való részvételeimet.

Köszönettel tartozom **Dr. Janovák Lászlónak** a peremszög mérésekben nyújtott segítségéért, valamint **Dr. Sági Andrásnak** a heterogén katalitikus mérések elvégzéséért.

Köszönöm **Dr. Plamen Atanassovnak** (University of California, Irvine) és csoportjának az együttműködés lehetőségét és az XPS mérések elvégzését.

Köszönöm a Fotoelektrokémiai Kutatócsoport jelenlegi és volt tagjainak, hogy mindenben szívesen segítettek és egy jó hangulatú, baráti munkakörnyezetet teremtettek. Külön köszönettel tartozom **Samu Angelikának**, **Dr. Kormányos Attilának**, **Dr. Endródi Baláznak**, **Kecsenovity Egonnak** és **Balog Ádámnak**, akik a mérések kivitelezésében is gyakran segítettek.

Továbbá köszönettel tartozom **Prof. Visy Csabának**, korábbi témavezetőmnek, hogy megszerettette velem a fizikai kémiát és az elektrokémiát, valamint mindvégig figyelemmel kísérte szakmai fejlődésemet.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm **családomnak**, akik mindvégig támogattak és nyugodt környezetet teremtettek az egyetemi és doktori tanulmányim során.