

A kísérleti paraméterek hatásainak vizsgálata a CO₂ elektrolizáló cellák hosszú távú, stabil működésének érdekében

Samu Angelika Anita^{1,2}, Endrődi Balázs¹, Richard Jones², Janáky Csaba^{1,2*}

¹Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, Szeged, Magyarország

²eChemicles Zrt., Szeged, Magyarország

*Levelező szerző, e-mail: janaky@chem.u-szeged.hu

Beérkezett: 2023. december 7.; elfogadva: 2024. február 15.

Összefoglalás

Korunk társadalmának aktuális, az emberi életet döntően befolyásoló feladatai közé tartozik a levegőben felhalmozódott szén-dioxid koncentrációjának csökkentése. Erre megoldásként szolgálhat a szén-dioxid elektrokémiai redukciója, amelyet különböző pontforrásokon alkalmazva csökkenthető a légkörbe jutó szén-dioxid mennyisége. A Szegedi Tudományegyetemen működő kutatócsoportunkban és az eChemicles Zrt.-nél olyan elektrolizáló cellák fejlesztésével foglalkozunk, amelyek segítségével a szén-dioxid gázfázisú elektrokémiai redukciója valósítható meg. Az elektrolizáló cella komponenseinek és a kísérleti körülmények hatásának feltérképezése érdekében vizsgáltuk a különböző paraméterek hozzájárulását a stabilitás, a cellafeszültség és a termékeloszlás változására. Megállapítottuk, hogy ezek jelentős hatással vannak az elektrolízisfolyamat szelektivitására, sebességére és stabilitására, így optimalizálásuk jelentősen növelheti a folyamat sebességét és energiahatékonyágát.

Kulcsszavak: szén-dioxid elektrokémiai redukció, fenntartható fejlődés

Investigation of the effect of experimental parameters on the long-term, stable operation of CO₂ electrolyzer cells

Angelika Anita Samu^{1,2}, Balázs Endrődi¹, Richard Jones², Csaba Janáky^{1,2}

¹Department of Physical Chemistry and Materials Science, University of Szeged, Szeged, Hungary

²eChemicles Zrt., Szeged, Hungary

Summary

One of the most urgent challenges of our society is the continuously rising level of CO₂ in the atmosphere, caused by anthropogenic emission, including different point sources (e.g., cement factories, automobiles, airplanes). The electrochemical CO₂ reduction reaction (CO₂RR) can be an alternative route for the chemical- and energy industries to convert CO₂ into useful products (e.g., carbon monoxide, methane, ethylene), hence providing a value-added approach for CO₂ emission decrease. A further important benefit of the electrochemical approach, besides that chemical fuels or other recyclable materials can be obtained from the conversion process is that the energy requirement can be directly provided from renewable energy sources (e.g., solar energy). In our research group at the University of Szeged and at eChemicles Zrt., we are working on the development of custom designed zero gap electrolyzer cells that can be used for the gas-phase electrochemical reduction of CO₂.

In our work we employed a zero gap electrolyzer cell with 8 cm² active area. In this, we used catalyst coated electrodes, that are separated by only an anion exchange membrane (AEM) with no liquid layers in between. As the cathode, we used silver nanoparticle (< 100 nm) coated gas diffusion layers, while as anode iridium black (4–6 nm)

coated porous transport layers were applied. During the experiments, an anolyte was recirculated continuously through the anode side and humidified CO₂ was fed to the cathode. In this work we compared commercially available gas diffusion layers, anion exchange membranes and porous transport layers in the CO₂RR. The structure and morphology of the gas diffusion layers were characterized by scanning electron microscopy, micro-CT and contact angle measurements. Identical electrochemical cells, under the same experimental conditions were used in all experiments, hence providing meaningful conclusions on the effect of different parameters.

Beyond the cell components, we also focused on the effect of the operating parameters on the CO₂RR. Among others, we tested the influence of the applied current density, the CO₂ gas feed rate, the cell- and the gas humidifier temperature. We developed an autonomously operating test station where we can parallelly run experiments on 4 separate electrolyzer cells.

We employed different electrochemical methods such as linear voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and long-term chronoamperometric measurements, to get a deeper understanding on the long-term stability (> 2000 hours) and efficiency of CO₂ electrolyzers.

Our future goal is to scale-up this technology, including the lateral size increase and stacking of the electrolyzer cell, and performing long-term stability tests under different experimental conditions.

Keywords: electrochemical reduction of CO₂, zero gap cell, electroreduction

Előszó

Samu Angelika már doktori tanulmányai megkezdése előtt a kutatócsoportunkban dolgozott a szén-dioxid elektrokémiai redukációjához szükséges elektrolizáló cellák fejlesztésén és azok optimális üzemeltetésének kidolgozásán. Doktori képzése során ezt a munkát folytatja nagy lelkesedéssel, aminek eredményeképpen számos tudományos közlemény és szabadalom társszerzője. Angelika a kezdetektől fogva részt vesz csoportunk ezen alkalmazott kutatási irányában, így gyakorlatilag az itt használt cellákkal és rendszerekkel együtt fejlődött és fejlődik folyamatosan. Személye mindenképpen fontos kapocs az eChemicles Zrt. és a Szegedi Tudományegyetem kutatói között, akiknek közös célja az ipari szereplők számára is értelmezhető méretű szén-dioxid elektrolizáló cellák és rendszerek tervezése és építése.

Endrődi Balázs
témavezető

A szén-dioxid elektrokémiai redukciója utat nyithat különböző pontforrások kibocsátásának mérséklésére, valamint ezzel egy időben hasznos és értékes ipari alapanyagok előállítására. Emiatt komoly érdeklődés mutatkozik ezen technológia fejlesztése iránt. Cégünk a Szegedi Tudományegyetemmel együttműködve, az ott szerzett tapasztalatokra alapozva szén-dioxid elektrolizáló cellák és rendszerek tervezését és építését végzi. Samu Angelika ebben a munkában vesz részt, segítve az egyetemi tudás megfelelő hasznosulását. Ezenkívül laboratóriumi méretben vizsgálja a gazdasági és technológiai szempontból is megfelelőnek tűnő cellakomponensek alkalmazását, ezzel megalapozva a méretnövelt rendszerek kialakítását.

Richard V. Jones
vállalati szakértő

Bevezetés

A légköri szén-dioxid-koncentráció intenzív emelkedése évtizedek óta társadalmunk kihívást jelentő feladatai közé sorolható. Az iparosodás, a robbanásszerű népességnövekedés, illetve a gyárak kibocsátása miatt a légköri szén-dioxid-koncentráció mára meghaladja a 420 ppm-et (*Borzenkova et al. 2023*). A felhalmozódott mennyiségnek és száz évet is meghaladó tartózkodási idejének következtében hozzájárul az üvegházhatás fokozódásához, ezáltal a Föld légkörének felmelegedéséhez (*Inman 2008*). Az elmúlt években létrejöttek olyan kezdeményezések, amelyek a kibocsátást igyekeznek szabályozni. Ilyen kísérlet a Kiotói Egyezmény (*Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change 1997*), illetve a párizsi klímakonferencián kötött megállapodás (*Paris Agreement to the United Nations Framework Convention on Climate Change 2015*). Az aláíró országok vezetőinek célja a szén-dioxid-kibocsátás csökkentése, ennek megvalósítása azonban nem pillanatszerű, hanem éveket, évtizedeket vehet igénybe. Emiatt fontos az olyan fenntartható technológiák kifejlesztése, amelyek rövidebb időtávlaton alkalmasak a légkörbe jutó szén-dioxid mennyiségének csökkentésére.

Manapság már léteznek olyan fejlett technológiák, amelyek lehetővé teszik a szén-dioxid biztonságos tárolását, például a föld vagy óceán alatt (*Ali et al. 2022*). Ezek azonban csak átmeneti megoldások, hiszen elsődleges céljuk a szén-dioxid elvezetése, kivonása, megkötése. Hátrányuk, hogy a megfelelő tárolóhelyek száma véges, így ezek a technológiák csak rövid távú megoldást nyújthatnak. Tényleges megoldást a szén-dioxid kémiai átalakítása jelenthet, ezért jelentős tudományos és kutatás-fejlesztési munka zajlik az ilyen technológiákkal kapcsolatban.

A szén-dioxid elektrokémiai redukciója (CO₂RR) ígéretes módszer annak érdekében, hogy csökkentjük a különböző pontforrások – például cementgyár, erőmű – kibocsátását. Emellett előnye, hogy az ipar számára hasznosítható nyersanyagokat állíthatunk elő egy lépésben (például szénhidrogének, szintézisgáz). Ezenfelül a szükséges energiát közvetlenül megújuló energiaforrásokból biztosíthatjuk (például nap-, szélenergia), ami időszakiságosan a társadalmi igényekhez képest feleslegben áll rendelkezésünkre (De Luna et al. 2019). Ezáltal egy fenntartható és környezettudatos technológia alakítható ki.

A szén-dioxid elektrokémiai redukciója végbemehet 2-, 6-, 8-, 12-elektronos reakciókon keresztül is. Ilyen példareakciók figyelhetők meg az 1. táblázatban a hozzájuk tartozó standard redoxipotenciálok feltüntetésével (Zhang et al. 2018). Látható, hogy a folyamatokhoz tartozó redoxipotenciál-értékek egymáshoz, illetve a hidrogén fejlődésének potenciáljához közel helyezkednek el (Zhu et al. 2016). Ebből következően a szén-dioxid redukciója mindig verseng a protonredukcióval (amely folyamat kinetikailag sokkal kedvezményezettebb). Ennek érdekében, hogy a CO₂RR a hidrogénfejlődéshez képest nagyobb sebességgel menjen végbe, folyamatos áramlásos elektrolizáló cellákat alkalmaznak, amelyekben a szén-dioxidot reaktáns gázfázisban vezetik a katód katalizátorra (így elkerülve a nagy mennyiségű víz jelenlétét). A reakciók eredményei olyan, az ipari hasznosítás szempontjából fontos anyagok lehetnek, mint például a szén-monoxid, a hangyasav, a metán, az etilén vagy az etanol. A különböző értékes termékeké történő átalakítás azonban energiaigényes folyamat, mivel ezek a protoncsatolt elektrontranszfer-reakciók általánosan nagy túlfeszültség alkalmazását igénylik. Ez a szén-dioxid elektrolizáló cellák kis, általában 40 százalékot nem meghaladó energiahatékonyságú működéséhez vezet.

1. táblázat | Példák szén-dioxid elektrokémiai redukciója során végbemenő reakciókra és az ezekhez tartozó standard redoxipotenciál-értékek pH=7-en

Reakció	E ⁰ / V vs. SHE
2 H ⁺ + 2 e ⁻ → H ₂	-0,41
CO ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → CO + H ₂ O	-0,53
CO ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → HCOOH	-0,61
CO ₂ + 8 H ⁺ + 8 e ⁻ → CH ₄ + 2 H ₂ O	-0,24
2 CO ₂ + 12 H ⁺ + 12 e ⁻ → C ₂ H ₄ + 4 H ₂ O	0,06
2 CO ₂ + 12 H ⁺ + 12 e ⁻ → CH ₃ CH ₂ OH + 3 H ₂ O	0,08

Forrás: Zhang et al. 2018

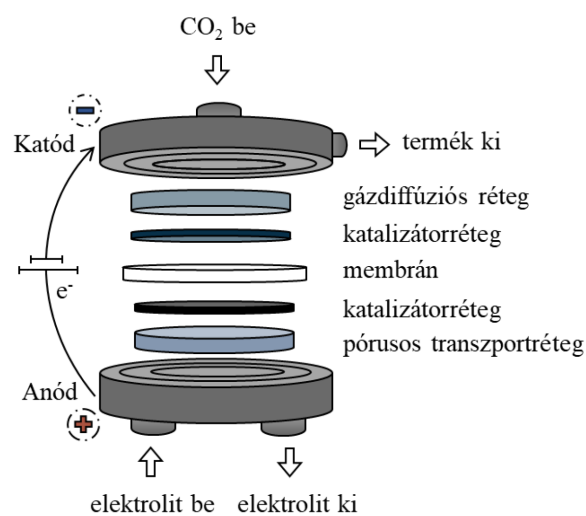
Annak érdekében, hogy csökkentjük az energiaigényt, szükséges a megfelelő katalizátor megválasztása. Ezekben a folyamatokban heterogén katalizátorként jelenleg főként a fémek dominálnak. Ezüst, arany és cink elektródon a szén-dioxid-redukció fő terméke a szén-monoxid. Ezek a katalizátorok viselkednek legeredményesebben

a szén-dioxid szén-monoxiddá alakításában. Előnyük a stabilitásukban, szelektitásukban mutatkozik meg, viszont magas költségük és a természetben való ritka előfordulásuk miatt előtérbe kerültek más típusú fémkatalizátorok is (Hori et al. 1994).

A kísérletek során használt anyagok és alkalmazott eljárások

A kísérleteink során alkalmazott elektrolizáló cella felépítése

A szén-dioxid-redukciót kezdetben olyan klasszikus elektrokémiai cellákban valósították meg, amelyekben a három elektród egy vizes oldatba merült, és a munka- és az ellenelektrod között viszonylag nagy, cm-es nagyságrendű távolság volt. A szén-dioxid vizes oldatba való buborékolatásával telített oldatot alakítottak ki. Az így oldatba juttatott szén-dioxid redukciójára nyílt lehetőség, ami annak kis oldhatósága miatt viszonylag kis redukciós sebesség elérését tette lehetővé (Du et al. 2024). Alternatív, általunk is alkalmazott lehetőség a gázfázisú redukció. Ilyenkor a szén-dioxidot közvetlenül a katalizátor felületére juttatják, és ezáltal jóval nagyobb reakciósebesség érhető el (Endrődi et al. 2019). A Szege-di Tudományegyetemen működő Fotoelektrokémiai kutatócsoportban és az eChemicles Zrt.-vel (korábban ThalesNano Energy Zrt.) kialakított szoros együttműködésben olyan elektrolizáló cellák fejlesztésével foglalkozunk, amelyek segítségével megvalósítható a szén-dioxid gázfázisú elektrokémiai redukciója. Kísérleteink során egy kételektrodos (nincs referenciaelektrod, csak munka- és ellenelektrod), összepréselt cellát alkalmazunk (1. ábra), ahol nincs folyadékrezerv az elektród-membrán-elektrod elemek között.



1. ábra | Az elektrolizáló cella sematikus ábrázolása
Forrás: saját szerkesztés

Az elektrolizáló cellát két cellatest építi fel, amely a katódoldalon tartalmazza a reaktáns gáz bevezetésére szolgáló csatornát, az anódoldalon pedig az elektrolit egyenletes áramlásáért felelős folyadékcsatornát. A cella gáz-, illetve folyadék be- és kivezető csatlakozókból, szigetelőelemekből, katód- és anódoldali áramkollektorokból épül fel. Az általunk fejlesztett elektrolizáló cella további előnye, hogy elektromos ellenállása a rés nélküli megvalósításnak köszönhetően kicsi. Ezekben a cellákban kereskedelmi forgalomban elérhető katalizátorokat, gázdiffúziós rétegeket (GDL), pórusos transzportrétegeket (PTL) és anioncserélő membránokat (AEM) alkalmazunk. Megfelelő összetételű szuszpenzióból egy festékszóró pisztoly segítségével, porlasztva fújás technikával, adott mennyiségű katalizátor GDL-re való felvitelével gázdiffúziós elektródokat (GDE-k) készítünk. Az elektrolizáló cellán belüli katalizátorrétegek aktív felülete 8 cm^2 . A GDL feladata a megfelelő elektromos kontakt biztosítása, a reaktáns gáz katalizátorréteghez történő áramlása, és hidrofób tulajdonságának köszönhetően a vízháztartásban is szerepet vállal. A GDE köré egy változtatható vastagságú szigetelőelem kerül, amelynek feladata a megfelelő távtartás kialakítása, ezáltal befolyásolható a GDE összennyomottsága. Kísérleteink során ezüst ($< 100 \text{ nm}$ részecskeméretű) katalizátorral dolgozunk, így termékként CO , valamint melléktermékként H_2 fejlődik. A katalizátort tartalmazó szuszpenziók az oldószerek mellett egy polimer adalékot, ionomert is tartalmaznak, amelynek szerkezete megegyezik az alkalmazott anioncserélő membránéval. Az ionomer biztosítja a katalizátorrészecskék közötti ionvezetést, valamint ezek fizikai rögzítését. A GDE a katalizátorral bevont felével az ionvezető membránhoz (szilárd elektrolit) van nyomva préselve a cellán belül. Az ioncserélő membrán elválasztja egymástól a katódot és az anódot, biztosítja az ezek közötti ionvezetést, és megakadályozza az elektronátmenetet, valamint a termékek keveredését az anód és a katód között. Ezt követi a katalizátorréteggel borított pórusos transzportréteg, amelyen a szén-dioxid redukciójával azonos sebességgel játszódik le egy oxidációs folyamat – esetünkben a víz elektrokémiai oxidációja, oxigénfejlődés. A PTL szerkezete meghatározó a fejlődő O_2 eltávolítása, a megfelelő folyadéktranszport és az elektromos kontakt szempontjából.

A kísérleteink során alkalmazott tesztállomás

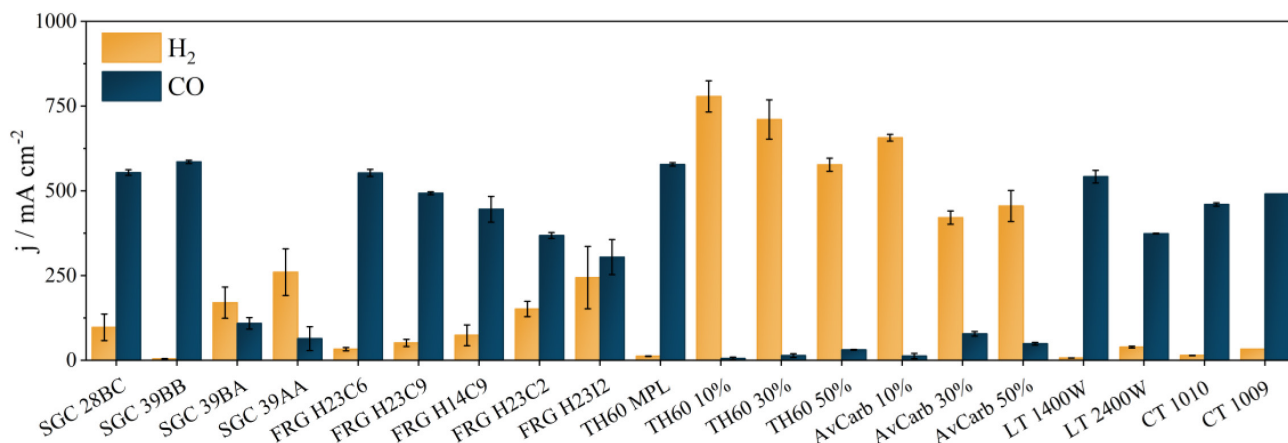
A kísérleteink során alkalmazott tesztállomás megépítése hozzájárul ahhoz, hogy a jövőben gyorsan és automatizált módon végezhesünk el nagyszámú kísérletet. A tesztállomáson párhuzamosan tudunk működtetni négy elektrolizáló cellát, a működési paraméterek egyedi szabályozása mellett. A cellák szén-dioxiddal való ellátását gázpalackokról biztosítjuk, amelyek között egy váltószelep automatikusan vált az éppen használt palack kiürülése esetén – így elkerülve a kísérletek leállítását. Egy perisztaltikus pumpa segítségével a bejuttatott szén-

dioxid gáz nedvesítésére használt egység utántöltése automatikusan valósul meg, a mérések során állandó vízszintet tartva. Az elektrolizáló cellát és a termék detektálására szolgáló analitikai mérőműszert összekötő szakaszon elhelyeztünk egy olyan hűtött vízleválasztó fémtartályt, amely egy mágneses szelep nyitásával általunk meghatározott időközönként leengedi a felgyülemlett folyadékot. Ezek a fejlesztések hozzájárulnak a tesztállomás automatikus és biztonságos működéséhez. Elértük, hogy a kísérletek ezen része emberi beavatkozás nélkül is meg tud valósulni. Ezenfelül a kutatócsoportunkban fejlesztett szoftver segítségével be tudjuk állítani a kísérleti vizsgálatainkhoz szükséges paramétereket, aminek köszönhetően ezek előre programozott sorrendben, automatikusan valósulnak meg. A rendszerben számos szenzor található, amelyek mind a kísérletek eredményeinek pontos megértését, mind pedig a működés biztonságát elősegítik. A vezérlő programban ezekre a szenzorokra biztonsági maximum/minimum-értékeket rögzítettünk, amelyek elérésekor vészleállítás történik. Az elektrolizáló cellára állandó feszültséget vagy áramot kapcsolunk, és a cellán átfolyó áramot vagy cellafeszültséget mérjük. A kísérletek során keletkezett termékek koncentrációját egy infravörös és hővezetési szenzorokat tartalmazó, $\text{CO} : \text{CO}_2 : \text{H}_2$ elegyek elemzésére szolgáló gázanalizátor (Gasboard – 3100) használatával valós időben követtük. A koncentrációból meghatároztuk a termékek anyagmennyiségét. Ezekből az adatokból kiszámoltuk a termékekre a Faraday-hatásfokot, azaz hogy az elektrolízis során áthaladt összes töltés hányadrésze vagy hány százaléka fordítódott az adott termék képződésére. Az ismert Faraday-hatásfokból és az összáram-sűrűségekből pedig parciális áramsűrűségeket számolunk a termékekre.

Vizsgálati eredmények

A cellakomponensek hatása

Annak érdekében, hogy információt kapjunk az elektrolizáló cellák élettartamáról és degradációjáról, az elektrolizáló cella komponensei szerkezetének és/vagy összetételének hatása vizsgálatát tűztük ki feladatként. Különböző gyártóktól (Sigracet, Freudenberg, Toray, AvCarb, ELAT, CeTech) vásároltunk eltérő tulajdonságokkal rendelkező GDL-eket, és ezeket először pásztázó elektronmikroszkóp, illetve számítógépes tomográfia segítségével jellemeztük. Ezenfelül megvizsgáltuk a felületek hidrofób jellegét dinamikus peremszög-mérésekkel, amelyek segítettek az általunk alkalmazott elektrolitoldat penetrációjának megértésében. A gázdiffúziós rétegek széndioxid-redukcióra gyakorolt hatását elektrokémiai mérésekkel jellemeztük (lineáris voltammetria, kronoamperometria, impedancia spektroszkópia), amelyek során vizsgáltuk a vastagság, a teflontartalom, a mikro- és makropórusos réteg befolyásoló hatását. Állandó cellafeszültség alkalmazásával (2. ábra) térképeztük fel a szén-



2. ábra | Kereskedelmi forgalomban elérhető gázdifúziós rétegek (Sigracet – SGC, Freudenberg – FRG, Toray – TH, AvCarb – AvCarb, ELAT – LT, CeTech – CT) összehasonlítása azonos kísérleti körülmények között az elektrokémiai szén-dioxid-redukcióban ($U_{\text{cella}} = 3,0 \text{ V}$, $c_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ M}$, $T_{\text{cella}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$)
 Forrás: Samu et al. 2023

dioxid-redukcióban mutatott aktivitásra gyakorolt hatásukat. Fontos hangsúlyozni, hogy minden esetben azonos összetételű és vastagságú katalizátorrétegeket vittünk fel a különböző GDL-ekre, így a tapasztalt különbségeket egyértelműen a GDL-ek szerkezetéhez rendelhetjük. A mért szén-dioxid-redukciós aktivitás alapján csoportosítani tudtuk a különböző GDL-eket. Ennek alapján megállapítottuk, hogy (1) a legnagyobb hatást a mikropórusos réteg gyakorolja a szelektivitásra. Ennek hiányában szinte kizárólag hidrogén képződött. (2) A GDL vastagságával valamelyest nő a szelektivitás, (3) a GDL makropórusos rétegének teflontartalma nincs jelentős befolyással a szelektivitásra, és (4) a makropórusos réteg szerkezete nem döntő jelentőségű. Ezenfelül hosszú távú (> 100 óra) méréseket is végeztünk a stabilitás vizsgálata érdekében (Samu et al. 2023).

Vizsgáltuk az elektrolizáló cellában elhelyezett ioncserélő membrán hatását, amelynek feladata, hogy elszeparálja egymástól az anód- és a katódteret. Aszerint, hogy milyen töltéssel rendelkező ionokat enged át egyik oldalról a másik oldalra, megkülönböztetünk anioncserélő és kationcserélő membránokat. A szén-dioxid elektrokémiai redukciós kísérletek során főként anioncserélő membránokat alkalmaznak, ezek azonban eltérő funkció csoportokkal rendelkezhetnek, és ennek a szén-dioxid-redukcióban mutatott hatása még nem tisztázott. Kísérleteink során összehasonlítottunk különböző gyártóktól vásárolt, különböző vastagságú, mechanikai tulajdonságokkal és funkció csoportokkal rendelkező anioncserélő membránokat. Az elektrokémiai méréseket azonos kísérleti körülmények között végeztük el, így azonos volt az elektrolizáló cella hőmérséklete, a cellába beáramló szén-dioxid gáz áramlási sebessége és az anódoldalon keringtetett elektrolit koncentrációja. A rövid távú elektrokémiai mérések ($t = 1 \text{ óra}$) során vizsgáltuk a beállított áramsűrűség ($j = 300, 400 \text{ és } 500 \text{ mA cm}^{-2}$) eléréséhez szükséges cellafeszültséget és a termékelosz-

lást. A nagyobb CO-szelektivitást eredményező membránok esetében hosszú távú mérések (> 100 óra) alkalmazásával vizsgáltuk a stabilitást $j = 400 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűsége. Vizsgáltuk az anioncserélő membránok különböző előkezelési módszereinek hatását is, hogy pontosabban feltérképezzük a kationtartalom befolyását. Azt tapasztaltuk, hogy a lúg kationja képes befolyásolni az elektrokémiai mérések kezdeti szakaszát, de a hosszú távú hatás felderítésére szolgáló kísérletek még nem történtek.

A GDL-ek esetében bemutatottakhoz hasonlóan vizsgáltuk az anódoldalon elhelyezkedő pórusos transzportréteg szerkezetének hatását. Kereskedelmi forgalomban elérhető különböző hordozók szerkezetét és szén-dioxid elektrolizáló cella anódjaként mutatott elektrokémiai viselkedését hasonlítottuk össze. Három gyártótól vásároltunk különböző vastagságú hordozókat, majd először a vastagságuk és a szerkezetük alapján kategorizáltuk őket. Eszerint meghatároztunk egy olyan csoportot, amely szálas szerkezettel bírt, és egy olyat, amely szintereléssel tömörített nano-/mikroszemcsékből állt. A szerkezetek jellemzésére optikai mikroszkópos felvételeket is készítettünk. Kontakt profilometriai mérés alkalmazásával információt szereztünk a hordozók felületi porozitásáról. Az elektrokémiai mérések során azonos kísérleti körülmények között hasonlítottuk össze a hordozókat. Az elektrokémiai szén-dioxid-redukció sebességét és szelektivitását állandó áramsűrűség alkalmazása mellett ($j = 400 \text{ mA cm}^{-2}$) vizsgáltuk minden hordozó esetében.

Az elektrolizáló cella működtetési körülményeinek hatása

Az elektrolízis stabilitásának vizsgálatára állandó áramerősség alkalmazása mellett (statikus működtetés) változtattuk az alkalmazott kísérleti körülményeket, és

köveztük a cellafeszültség és a termékösszetétel időbeli változását. Vizsgáltuk a cellán átfolyó elektrolitoldat koncentrációjának, illetve a cella és a gáznedvesítő hőmérsékletének hatását. Ezen a területen szerzett tapasztalataink eredménye, hogy a kutatócsoport és az eChemicles Zrt. közötti folyamatos együttműködésnek köszönhetően olyan körülményeket azonosítottunk, amelyek között kétezer órán keresztül folyamatosan tudtuk működtetni a szén-dioxid-redukciót, az elektrolizáló cella bármilyen változtatása nélkül.

A kísérleteink során alkalmazott külső kísérleti paraméterek – mint például a cellahőmérséklet, a gázáramlási sebesség vagy a gáznedvesítés mértéke – jelentős hatással vannak a folyamat szelektivitására, a stabilitásra, a cellafeszültségre és a termékösszetételre. Az ösztöndíjas időszak alatt célul tűztük ki több kísérleti paraméter együttes hatásának feltérképezését az általunk fejlesztett többcsatornás állomáson, illetve az ehhez szükséges hardveres, szoftveres és metodikai fejlesztések elvégzését. Az általunk kiválasztott paraméterekből különböző paraméterkombinációkat állítottunk össze. Ezek a paraméterkombinációk az általunk fejlesztett, automatikusan működtethető tesztállomáson futottak le, az előre definiált mérési szekvencia alapján. Ezzel az automatizált állomással el tudjuk érni, hogy minden paraméterkombinációt azonos ideig vizsgálhatunk a beállított paraméterek stabilizálódását követően.

További célunk volt annak demonstrálása, hogy az elektrolizáló cella képes üzemelni dinamikus körülmények, azaz folyamatosan változtatott elektrolízis sebesség mellett is – például egy megújuló energiaforrás által termelt energia hasznosításával (Samu et al. 2022). Ennek érdekében egy valós napelem energiaprofilját konvertál-

tuk át általunk alkalmazható áramprofilá, és indítottuk el a kísérleteinket. A napelem energiaprofiljával meg egyezően változó áramprofil hatására időben együtt változó, lefutását tekintve azonos feszültségprofil mértünk (3. ábra). A kísérletek eredményeként elmondható, hogy a CO₂ elektrolizáló cella még ilyen körülmények között is stabilan, állandó termékszelektivitással működik. A cellafeszültség növekedése sem haladta meg az állandó áramon végzett mérések során tapasztalt értéket, így elmondható, hogy a cella degradációját nem gyorsítja fel a dinamikus változtatott áramsűrűség.

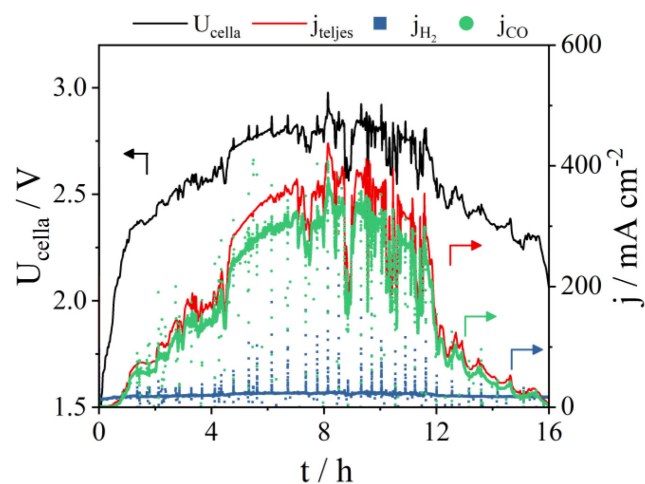
Összefoglalás

Az ösztöndíjas időszakban elvégzett kísérletek alapján megállapítottuk, hogy mind az elektrolizáló cella szerkezeti elemei (gázdiffúziós réteg, anioncserélő membrán és pórusos transzportréteg), mind a kísérlet során alkalmazott körülmények (reaktáns áramlási sebessége, anolitösszetétel, cellafeszültség, cellahőmérséklet) jelentősen befolyásolják az elektrolízis során keletkező termékek arányát, valamint a folyamat stabilitását. Fontos azt is megjegyezni, hogy ezek a paraméterek nagymértékben függenek egymástól is, így hatásuk nehezen különíthető el. Az ösztöndíjas tevékenység alatt vizsgáltuk, hogy a szén-dioxid elektrolizáló cellák hatékonysága és stabilitása hogyan változik dinamikus változó reakciókörülmények során. Ennek érdekében összeállítottunk egy általunk meghatározott paraméterkombinációkból felépülő kísérletsort. A dinamikus működtetésnek köszönhetően közvetlenül kaptunk információt arról, miként működtethető egy ilyen elektrolizáló egy folyamatosan változó teljesítményű megújuló energiaforrás – például napelem – közvetlen felhasználásával. Létrehoztunk egy olyan biztonságosan üzemeltethető, automatizált tesztállomást, amely alkalmas nagyszámú mérés elvégzésére, így elősegítve az optimális kísérleti paraméterek azonosítását. A közeljövőben vizsgálni fogjuk, hogy a korábbi tapasztalatok mennyiben ültethetők át nagyobb méretű elektrolizáló cellákra.

Kísérleteink megvalósulásával olyan rendszer fejleszthető, amely elősegítheti a technológia ipari alkalmazásba kerülését. Így megvalósíthatóvá válhat egy káros üvegházhatású gáz kibocsátásának csökkentése, valamint hasznos vegyipari alapanyagok állíthatók elő.

Köszönetnyilvánítás

Tanulmányunk az Innovációs és Technológiai Minisztérium KDP-2021 kódszámú Kooperatív Doktori Program Doktori Hallgatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.



3. ábra

Az elektrolizáló cella feszültsége és a termékek parciális áramsűrűsége az elektrolízis során folyamatosan változó teljes áramsűrűség mellett

Forrás: Samu et al. 2022



AZ NKFI ALAPBÓL
MEGVALÓSULÓ PROJEKT

Irodalomjegyzék

- Ali, M., Jha, N. K., Pal, N., Keshavarz, A., Hoteit, H., & Sarmadivaleh, M. (2022) Recent advances in carbon dioxide geological storage, experimental procedures, influencing parameters, and future outlook. *Earth-Science Reviews*, Vol. 225, 103895. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103895>
- Borzenkova, I. I., Ershova, A. A., Zhiltsova, E. L., & Shapovalova, K. O. (2023) Arctic sea ice in the light of current and past climate changes. *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, Vol. 59. pp. S35–S46. <https://doi.org/10.1134/S0001433823130042>
- De Luna, P., Hahn, C., Higgins, D., Jaffer, S. A., Jaramillo, T. F., & Sargent, E. H. (2019) What would it take for renewably powered electrosynthesis to displace petrochemical processes? *Science*, Vol. 364, eaav3506. <https://doi.org/10.1126/science.aav3506>
- Du, S., Yang P., Li, M., Tao, L., Wang, S., & Liu, Z.-Q. (2024) Catalysts and electrolyzers for the electrochemical CO₂ reduction reaction: From laboratory to industrial applications. *Chemical Communications*, Vol. 60. pp. 1207–1221. <https://doi.org/10.1039/D3CC05453E>
- Endrődi, B., Kecsenovity, E., Samu, A., Darvas, F., Jones, R. V., Török, V., ... Janáky, C. (2019) Multilayer Electrolyzer Stack Converts Carbon Dioxide to Gas Products at High Pressure with High Efficiency. *ACS Energy Letters*, Vol. 4. pp. 1770–1777. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.9b01142>
- Hori, Y., Wakebe, H., Tsukamoto, T., & Koga, O. (1994) Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. *Electrochimica Acta*, Vol. 39. pp. 1833–1839. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85172-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85172-7)
- Inman, M. (2008) Carbon is forever. *Nature Climate Change*, Vol. 1. pp. 156–158. <https://doi.org/10.1038/climate.2008.122>
- Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change (1997) 2303 U.N.T.S. 162.
- Paris Agreement to the United Nations Framework Convention on Climate Change (2015) T.I.A.S. No. 16-1104.
- Samu, A. A., Kormányos, A., Kecsenovity, E., Szilágyi, N., Endrődi, B., & Janáky, C. (2022) Intermittent Operation of CO₂ Electrolyzers at Industrially Relevant Current Densities. *ACS Energy Letters*, Vol. 7. pp. 1859–1861. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c00923>
- Samu, A. A., Szent, I., Kukovecz, Á., Endrődi, B., & Janáky, C. (2023) Systematic screening of gas diffusion layers for high performance CO₂ electrolysis. *Communications Chemistry*, Vol. 6. p. 41. <https://doi.org/10.1038/s42004-023-00836-2>
- Zhang, W., Hu, Y., Ma, L., Zhu, G., Wang, Y., Xue, X., ... Jin, Z. (2018) Progress and perspective of electrocatalytic CO₂ reduction for renewable carbonaceous fuels and chemicals. *Advanced Science*, Vol. 5, 1700275. <https://doi.org/10.1002/advs.201700275>
- Zhu, D. D., Liu, J. L., & Qiao, S. Z. (2016) Recent advances in inorganic heterogeneous electrocatalysts for reduction of carbon dioxide. *Advanced Materials*, Vol. 28. pp. 3423–3452. <https://doi.org/10.1002/adma.201504766>

A cikk a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) feltételei szerint publikált Open Access közlemény, melynek szellemében a cikk bármilyen médiumban szabadon felhasználható, megosztható és újraközölhető, feltéve, hogy az eredeti szerző és a közlés helye, illetve a CC License linkje és az esetlegesen végrehajtott módosítások feltüntetésre kerülnek. (SID_1)