

Bírálat

Dr. Nagy Gábor „Szilárd/folyadék határfelületek elméleti leírása, kísérleti vizsgálata és gyakorlati szerepe” címmel benyújtott doktori értekezéséhez

Az elektrokémiai témájú doktori értekezések bírálói általában szerencsésnek mondhatják magukat, mivel az elkészült munkák szakmai szempontból rendkívül érdekes témákkal foglalkoznak, ráadásul nagyfokú szakmai igényesség jellemző rájuk. Mindez a bírálónak az ilyenkor szokásos feladatok elvégzése mellett lehetővé teszi azt is, hogy a benyújtott értekezést elolvasva saját ismereteit is bővítse. Erre nagy szükség is van, hiszen közzismert, hogy az elmúlt néhány évtizedekben főleg az elektronika és a számítástechnika területén végbement rendkívül gyors fejlődés hatására az elektrokémiai kutatásokhoz alkalmazott módszerek terén drámai változások következtek be. A számítógépek, a mérés technika és a kísérleti módszerek fejlődése utat nyitott az elektrokémiai rendszerek olyan tulajdonságainak vizsgálatához is, amelyek tanulmányozására korábban csak korlátozottan volt mód. Sajnos, mindennek megvannak az árnyoldalai is.

Az egyik ilyen probléma, hogy a mérési eredmények értelmezéséhez szükséges elméleti ismeretek nem mindig tartanak lépést a kísérleti technika fejlődésével, a magas színvonalú technika alkalmazását sokszor a fizikai és mérés technikai háttér elbagatellizálása kíséri, olykor a módszerek alkalmazhatósági korlátairól is megfeledkeznek.

Egy másik kritikus pont a kutatások finanszírozásához kapcsolódik. Az utóbbi időben egyre inkább megfigyelhető, hogy a hagyományos értelemben vett “alapkutatásokra” világszerte egyre kevesebb pénz jut, és a kutatás eredményességét egyre többen a befektetett összegek megtérülésével, a pénzügyi értelemben vett “hasznossággal” mérik. Mielőtt valaki azt gondolná, hogy mindez csak az alkalmazott kutatásokra igaz, meg kell jegyezni, hogy a “kilogrammmra mért tudomány” fogalmának megjelenése ugyanennek az éremnek a másik oldalát jelenti csupán. A tudomány, a valóban új ismeretek megszerzése iránt elkötelezett kutató így két tűz közé kerül. Egyfelől meg kell felelnie az irányában támasztott “tudományos” elvárásoknak, másrészt “pénzt kell keresnie” ahhoz, hogy egyáltalán tudománnyal foglalkozhasson. Eközben éppen az veszik el, ami a dolog lényege lenne, nevezetesen, hogy a tudományos kutatás nem csak a műszaki-technikai ismeretek alkalmazása, hanem intellektuális tevékenység is. Azonban a valóságban, sajnos, egyre kevésbé az, gyakran napi rutinná és kényszerpályává válik. A kutató ráadásul kénytelen a megrendelő (és talán/valószínűleg a társadalom)

számára is esetleg fontos eredményekből valamiféle “publikálható” tudományos anyagot bar-kácsolni, már ha egyáltalán kap rá engedélyt.

Mindezek fényében nagy érdeklődéssel vettem kézbe Dr. Nagy Gábor MTA doktori értekezését. Erre több okom is volt. Az egyik, hogy Nagy Gábort régóta ismerem, mindig a természettudomány iránt rendkívül elkötelezett kutatónak tartottam. Mély benyomást tett rám azzal is, hogy néhány évvel ezelőtt az MTA alkalmazottjaként elvállalta egyetemi hallgatói laboratóriumi gyakorlatok szervezését és vezetését, és azzal is, amilyen lelkesen és hozzáértően ezt a munkát végezte. Erre csak a tudományos pályát élethivatásnak tekintő, a tudását átadni kívánó ember képes. Később meglepetéssel értesültem arról, hogy távolabb került a klasszikus értelemben vett tudományos kutatástól. Nem tisztem azt megítélni, hogy ebben mekkora szerepe volt az MTA egyes tisztségviselőinek, de mindenképpen sajnálatosnak tartottam, ami történt.

Egy másik ok, hogy a kezdetektől fogva nagyon érdekelték azok az elméleti és kísérleti módszerek, amelyeket Nagy Gábor a szilárd/folyadék határfelületek szerkezetének vizsgálatához alkalmazott. A folyadék (víz vagy elektrolitoldat) határfelületi viselkedése illetve az elektrokémiai kettősréteg szerkezete alapvető fontosságú a határfelületen lejátszódó elektrokémiai folyamatok szempontjából. A kapott kísérleti eredmények között szép számmal voltak olyanok is, amelyekhez hasonlókat abban az időben senki más nem publikált, azaz munkássága ezen a területen úttörő volt. Mindezek alapján Nagy Gábort a területhez legjobban értő elméleti szakértők közé sorolom. Tudomásom volt viszont arról is, hogy az elméleti jellegű kutatások mellett gyakorlati szempontból rendkívül fontos problémákkal is foglalkozik, amelyek munkahelyének profiljába vágóan a nukleáris erőművi technológiákkal kapcsolatosak. E kutatásokról például az MTA Elektrokémiai Munkabizottság ülésein több alkalommal is szó volt. Rendkívül kíváncsi voltam ezek után arra, hogy e két, meglehetősen eltérő területet hogyan lehetséges egyetlen értekezés keretei között összefoglalni.

Kérdéseimre a dolgozat elolvasása során megkaptam a választ: Nagy Gábor doktori értekezése jól példázza, hogy a korszerű mérési módszerekhez kapcsolódó elméleti és mérés-technikai ismereteket a kísérleti módszerekkel egységben is lehet tárgyalni. Nem kétséges továbbá, hogy a dolgozat olyan kutatási eredményeket foglal össze, amelyek kérdésköre a tudományos közvélemény részéről nagy érdeklődésre tartott és tarthat számot.

Az összesen 126 oldalas dolgozat a köszönetnyilvánítás, a tartalomjegyzék, a rövidítések jegyzéke és a másfél oldalas „Bevezetés” után 2 fő fejezetben ismerteti a legfontosabb eredményeket.

A 2. fejezet (68 oldal) a határfelületek mikroszkopikus tulajdonságaival kapcsolatos eredményeket összegzi. A 4. alfejezet mindegyike szakirodalmi összefoglalóval kezdődik és a saját eredmények összefoglalással zárul. A 2.1. alfejezet a határfelületek tulajdonságainak molekuladinamikai szimulációival foglalkozik, a 2.2. alfejezet adszorbeált rétegek szerkezetének pásztázó alagútmikroszkópiával történő vizsgálatának eredményeit foglalja össze, a 2.3. alfejezet az inhomogén felületekre történő fémleválás kinetikáját, a 2.4. alfejezet pedig az atomreaktorok szerkezeti anyagainak korróziós tulajdonságait tárgyalja. Véleményem szerint azonban a 2.4. alfejezet nem illeszkedik jól a dolgozat szerkezetébe. Mivel önmagában is elég hosszú (30 oldal), talán érdemes lett volna külön fejezetbe szerkeszteni.

A 3. fejezetben (29 oldal) a szilárd/folyadék határfelületekkel kapcsolatos egyes gyakorlati problémák kerülnek terítékre. A 3.1. alfejezet az urán és a hasadási termékek szerkezeti anyagokon bekövetkező akkumulációjával foglalkozik. A 3.2. alfejezet a Paksi Atomerőmű primer körében előforduló korróziós termékek transzportját tárgyalja. A 3.3. alfejezet témája gyakorlati szempontból kiemelkedő fontosságú, nevezetesen az atomreaktorok primer körü viszonyai között is használható referenciaelektrodok vizsgálata és fejlesztése.

A 4. fejezetben (4 oldal) összefoglalja az elmúlt 10 évben végzett kutatásait, nagyjából a tézisfüzetnek megfelelően.

Az értekezés közvetlenül a 32 saját közleményben publikált eredményekre épít, emellett 253 egyéb közleményre hivatkozik.

A Szerző által legfontosabbnak ítélt saját eredményeket a tézisfüzet 4. pontjában találhatjuk meg, 5 csoportba (I-V.) sorolva.

Az I.1.-I.4. tézispontok a határfelületi víz tulajdonságait modellező molekuladinamikai szimulációkkal, illetve a Schrödinger-egyenlet közelítő megoldásával kapott eredményeket összegzik. Az I.1. tézis a hibahely-mentes egykristály Pt(100)/víz határfelületet leíró korábbi kutatások folytatásaként új eredményeket ismertet a nem tökéletes egykristály/víz határfelület szerkezetére vonatkozóan. Az I.2. és I.3. tézis a hidrofób C(0001) grafitfelület közelében található határfelületi víz szerkezetét és elektromos tulajdonságait megadó molekuladinamikai szimulációkkal kapcsolatos eredményeket emeli ki, szobahőmérsékleten és a 20–320 °C tartományban. Az I.4. tézis a határfelületi vízrétegnek a rajta keresztül alagúteffektussal átjutó elektronok áramára gyakorolt hatásával kapcsolatos eredményekre fókuszál.

A II.1.-II.3. tézispontok azokat az eredményeket rendszerezik, amelyeket a Szerző a határfelületi tartományban megfigyelhető adszorpció, előleválás és fémleválás tanulmányozásával ért el. A II.1. tézispont véleményem szerint a dolgozatban összefoglalt kutatások legérdekesebb és legizgalmasabb eredményeire, nevezetesen a folyadék határfelületi tartomány

szerkezete és az alagútáram távolságfüggése közötti összefüggések értelmezésére hivatkozik. Annak igazolása, hogy a pásztázó alagútmikroszkóp az ún. alagútáram-távolságspektroszkópiai üzemmódban alkalmas a szilárd/folyadék határfelületi tartományban meglevő rendezettség kimutatására, a dolgozatban összefoglalt kutatómunka egyik legértékesebb eredménye. A II.2. tézispontban hivatkozott eredmények az Au(111) felületen adszorbeálódott („előlevált”) réz-szulfát rétegben történő szulfátion-kloridion cserére, illetve a folyamat kinetikájára vonatkoznak, míg a II.3. tézispont az inhomogén diffúzióvezérelt fémleválással kapcsolatos eredményeket foglalja össze.

A III.1.-III.3. tézispontok a szilárd/folyadék határfelületeken kialakuló oxidrétegek tulajdonságaira irányuló kutatások eredményeit mutatják be. E kutatások elsősorban az atomenergetikában használatos ötvözetek (a VVER reaktorokban használt fűtőelemek burkolatanyagaként alkalmazott Zr-1%Nb, valamint atomreaktorok szerkezeti anyagaként használt AISI 316L, AISI 304 és 08H18N10T rozsdamentes acélok) korróziója révén kialakuló felületi oxidrétegek elektrokémiai viselkedésének megértésére koncentrálnak. Ismeretes, hogy a vizsgált ötvözeteken már szobahőmérsékleten is stabil oxidréteg alakul ki.

A IV.1.-IV.2. tézispontokban összefoglalt eredmények kifejezetten az atomenergetikában technológiai vagy egyéb gyakorlati szempontból fontos problémák vizsgálatához kapcsolódnak. E problémák közé tartozik a Paksi Atomerőmű primer körében 1993. és 2000. között keletkezett mobilis korróziós termékek mennyiségének megbecslése, illetve annak meghatározása, hogy a 2003. áprilisában történt súlyos üzemzavar következtében mennyi hasadási termék illetve urán válhatott le a blokk szerkezeti anyagaira, illetve az üzemanyag-kazettákra. Az utóbbi esetben a számításokkal kapott értékek jól egyeztek az indítás során keletkezett jódt aktivitásából számított urán mennyiségével.

Az V.1. és V.2. tézispontok mérés-technikai és módszertani fejlesztések eredményeit összegzik. Az V. téziscsoport címe (“A határfelületek tulajdonságainak mérés-technikája”) így számomra kissé zavarosnak és félrevezetőnek tűnik. Szerencsésebb lett volna a konkrét fejlesztésekre (nevezetesen a pásztázó alagútmikroszkópiára, illetve a magas hőmérsékleteken is használható referenciaelektrodokra) jobban utaló címet választani.

A néhány kritikai megjegyzés ellenére megállapítható, hogy valamennyi megadott tézispontban eredeti tudományos eredményeket foglalt össze a Szerző. Amit a dolgozat témakörei közül hiányolok, az a kapott eredmények termodinamikai szempontból történő értelmezése. Nem kétséges, hogy a vizsgált rendszerek tulajdonságainak ilyen irányú tárgyalása tovább emelné az értekezés színvonalát.

A dolgozat gondosan szerkesztett, aránylag kevés helyesírási és nyomtatási hiba található a szövegben. Az értekezés olvasása közben felmerült problémák egy részére az eredeti közleményekben megtaláltam a megfelelő választ. A fennmaradó kérdéseket és kritikai észrevételeket az alábbiakban foglaltam össze:

10. oldal

A (2.1.2.1) egyenlet hibás.

15. oldal

NH_G és NH_E definícióját itt is érdemes lett volna megadni.

18. oldal, 2.1.4.1.1

A $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ mértékegység helyenként részben hiányzik.

19. oldal, 2.1.4.2.1. ábra

Nem teljesen világos, hogyan értendők a g/cm^3 -ben megadott hidrogén és oxigén sűrűségprofilok?

27. oldal:

“Amint az a 2.1.5.2b ábrán látható ... ez a mért görbén (türkizkék vonal) nem jelentkezik.”

Az említett ábrán nincs türkizkék vonal, nyilván a színes nyomtatás hibájából.

29. oldal

A “*kronokulometria*” megnevezést furcsának találom.

35. oldal

Az $\text{Au}(111)/\text{H}_2\text{SO}_4+\text{Cu}^{2+}+\text{Cl}^-$ rendszerben mi a Cu^+ -ionok szerepe?

37. oldal

“Az STM tű jelenléte hatással van a kicserélődésre. ... Ez magyarázható a tű és a minta közötti feszültség lokális hatásaival.”

Milyen szerepe lehet itt a két kettősréteg kölcsönhatásának?

41-45. oldal

Az ábrákon és az egyenletekben célszerű lenne azonos típusú (kurzív) szimbólumokat használni az azonos mennyiségek megjelölésére.

48. oldal, 5. sor alulról

“*használta*” “*használata*” helyett

59. oldal

A másodperc SI jele “s”, nem pedig “sec”. Az ábrákon nincs megadva, hogy milyen referenciaelektrodot használt. Volt-e lehetőség a rendszerben I_2 keletkezésére?

63. oldal (+62. oldal 2.4.4.1.7.b ábra)

A megfigyelések szerint a 2. voltammetriás ciklusban nem figyelhető meg a védőréteg lyukadása. Mi lehet ennek az oka? Mi lehet a keletkező I_2 szerepe? Történtek-e vizsgálatok forgó korongelektródon?

65. oldal

2.4.4.2.1. ábra: A másodperc jele “s”, nem “sec”.

A kapott korróziós potenciál értékeinek (Zr-1%Ni) “klorid-ionok esetében $0,97 \pm 0,18$ V, jodid-ionokra $0,98 \pm 0,45$ V” megadása formailag helytelen, zárójeleket kellene használni. “Kloridion”, “jodidion” egybeírandó.

67. oldal

Hogyan értendő hogy “a lyukadási potenciál értéke jóval nagyobb”? (Nyilván úgy, hogy pozitívabb ...)

69. oldal

Megbecsülték-e a korróziósebesség értékét stacionárius állapotban, pl. a Tafel-merekségek alapján?

97. oldal

Mit kell érteni azon, hogy “a szerkezeti anyagok elektródpotenciálja”?

97. oldal, 9. sor

“folyamotok”

Általános megjegyzés: a fizikai mennyiségeket dőlt betűvel kell jelölni. Ez több helyen nem történt meg.

Összefoglalásként megállapítható, hogy Dr. Nagy Gábor doktori értekezésében értékes eredeti tudományos kutatásokról számol be, amelyeknek egy része alapvető és úttörő munkának számít. A kapott eredmények mind elméleti, mind gyakorlati szempontból hozzájárultak a tudományterület fejlődéséhez.

Mindezek alapján úgy vélem, hogy a doktori munka tudományos eredményei elegendőek az MTA doktori cím megszerzéséhez, ezért javaslom a nyilvános védés kitűzését, és sikeres védés esetén az MTA doktora cím odaítélését.

Budapest, 2011. november 3.

Dr. Láng Győző