

## Bírálat

### Dr. Janáky Csaba „Ahol a fotoelektrokémia és az anyagtudomány találkoznak: egyszerű és összetett fotoelektrodok előállítása és tulajdonságai” című MTA Doktori Értekezéséről

A bíráló ugyanazzal a problémával küzdött, mint amivel az értekezés szerzője: a bőség zavarával. A dolgozat 276 oldalt tesz ki, ebből 50 oldal a szerző magyar nyelven megírt értekezése, ami a kétoldalas Előszó után tartalmazza a Bevezetés és szakirodalmi összefoglalónak nevezett részt 8 oldalon (II. fejezet), az elmúlt két évtizedben a maga elé tűzött kutatási célokat (1 oldal) Célkitűzés címmel (III. fejezet). A kutatómunka során alkalmazott kísérleti módszerek részt 10 oldalon tárgyalja (IV. fejezet). Ezeket követhetné a Kísérleti eredmények és értelmezésük rész, de ilyen fejezet nincs. E helyett az alábbi bontásban fejezetekként és nem alfejezetekként a következő fejezetek jönnek: V. Egyszerű fotoelektrodok fotoelektrokémiai tulajdonságai 7 oldalon, VI. Összetett fotoelektrodok fotoelektrokémiai tulajdonságai 3 oldalon, VII. Fotokorróziós vizsgálatok 3 oldalon, VIII. Tüzelőanyagok előállítása fotoelektrokémiai módszerekkel 4 oldalon, IX. In situ mérés technikák 2 oldalon, X. Az eredmények gyakorlati hasznosításának lehetőségei és további kutatási irányok 2 oldalon. Az értekezést az Irodalom és a Köszönetnyilvánítás zárja.

Ezután a szerző felsorolja az 55 legfontosabb közleményét. Az 56. oldaltól a 276 oldalig a 20 kiemelt cikk másolatát olvashatjuk, amelyekből a részleteket tudhatjuk meg (vagy sem, lásd. később).

Már itt előre bocsátom, hogy Janáky Csaba cikkeinek mennyisége és az a tény hogy azok a szakterület legrangosabb folyóirataiban jelentek meg, 66 cikkben első vagy levelező szerző garanciát ad arra, hogy az MTA doktora cím elnyerésének követelményeit teljesítő kutatóról van szó, és azt – ha a védés után a Bizottság is úgy ítéli meg – elnyerje.

Az **Előszó** röviden összefoglalja, hogy miről is van szó, mi a célja a munkájának, és hogy ő maga milyen módon vett részt a kutatásban. Ez utóbbi fontos információ, mert külföldön, külföldi kooperációban született a közlemények zöme, illetve a cikkeknek számos társszerzője van. Igazából egy mondat lényeges: „Kutatómunkám középpontjában minden esetben olyan fotoaktív anyagok álltak, amelyeket akár önmagukban vagy hordozó felületén rögzítve, fotoelektrodokként alkalmazunk.” A történeti összefoglalóban ezt írja: „A különböző félvezető/oldat határfelületen végbemenő folyamatok vizsgálata több évtizedes, ha nem évszázados múltra tekint vissza.<sup>1</sup> Hamar felismerték, hogy a megvilágított félvezetők felületén különböző redoxi reakciók mehetnek végbe. Ezek felhasználhatók környezeti szennyezők ártalmatlanítására (oxidatív és redukzív úton egyaránt), tüzelőanyagok előállítására (pl. vízbontás és szén-dioxid redukció), vagy akár szintetikus reakciók végrehajtására (pl. kapcsolási reakciók).” Az <sup>1</sup>közlemény egy 7 évvel ezelőtt kiadott könyv, ami rendben van, de mivel Edmond Becquerel 1839-es kísérlete később említésre kerül<sup>14</sup> e helyütt lett volna érdemes idézni. Nem írnám azt, hogy hamar felismerték, ha a történet kb. 130 év múlva folytatódott. Mivel a magyar nyelvű összefoglaló értelme az is, hogy a magyar kutatók tájékozódását szolgálja, érdemes lett volna magyar nyelvű irodalmat is megadni. Így például Oláh György és munkatársai könyvét, amely többek között a napenergia hasznosítását, a CO<sub>2</sub>

redukció problémakörét, a hidrogén előállítását, a környezetvédelmi szempontokat stb. tárgyalja részletesen (Qláh Gy., A. Goeppert, G. K. Surya Prakash: Kőolaj és földgáz után: a metanolgazdaság, Better kiadó, Budapest, 2007.) vagy egy magyar nyelvű könyvet a fotoelektrokémiáról (Inzelt Gy.: Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei II., 7.6 fejezet: A fény és az elektrokémia kapcsolata, 202-236. oldal. Nemzeti Tankönyvkiadó, 1999. Nem találtam más könyvet, lehet, hogy nincs is. Remélhetőleg a szerző és munkatársai majd megírják.

**A II. Bevezetés és szakirodalmi összefoglaló** fejezet első alfejezete: „II. 1. Alapfogalmak és főbb kihívások” figyelemre méltó mondattal kezdődik: „Mind az angol, mind a magyar szaknyelvben gyakran gondot jelent a megfelelő szakkifejezések használata a fény által kiváltott, vagy segített folyamatok leírása során.” Bizony így van. Véleményem szerint ez nem minden esetben sikerült a szerzőnek. Pedig ennek fontos szerepe van, hiszen Janáky Csaba és magyar munkatársai lesznek azok, akik nagymértékben meghatározzák a magyar szakszavakat, a fogalmakat ezen a szakterületen.

A „tüzelőanyag vagy üzemanyag” kifejezés nagyjából ugyanabban az értelemben rengetegszer szerepel akkor is, ha a –jobbára szerves– vegyületnek nincs köze semmilyen erőforrás táplálásához. Nem kellene bármilyen anyagot, amely oxidálható ezzel a névvel illetni. Gondolom, hogy ez a „fuel” fordítása. Még furcsább az „az áldozati reagensek” kifejezés. Ez a „sacrificial” fordítása. Magyar nyelvben más, hangulati jelentése van. Természetesen, ha van katódreakció, akkor van anódreakció is, és ebben a reakcióban is van valamilyen anyag, amelyik oxidálódik. Itt, sok esetben angolul / amerikaiul sincs sok értelme a „sacrificial” szónak. A „sacrificial anode” még elmegy ott, ahol értékes, e célra előállított anyagot áldozok fel egy még értékesebb, vagy az adott esetben védendő anyag helyett. Például ilyen a cink, ha nem akarom, hogy a bojler vasköpenye kilyukadjon. De például ha a víz oxigént eredményező oxidációja az adott reakció, akkor a vizet feláldozom? A szerző sokszor ír vízoxidációról és azt a dolgotban is OER-rel rövidíti, ami „Oxygen evolution reaction”-t jelent. Miért nem marad az elektrokémiai vízbontás kifejezés mellett? Főleg azért is érdekes, mert a szerző nagy hangsúlyt fektet, hogy mind az anódon, mind a katódon képződő termékeket hasznosítsa. A szerző rengetegszer használja az „elektrodepozíció” szót, és az egész dolgotban csak egyszer a helyes „elektrokémiai leválasztás” kifejezést. Nyilvánvalóan az „electrodeposition” szolgai fordítása. Nem kellene bevett magyar szakkifejezéseket új, idegen, rosszul hangzókkal felváltani. Főleg mert a „leválasztás, leválás” kifejezésekhez számos más is tartozik, például „leválási potenciál”. Az anodizáció anódos oxidáció vagy elektrooxidáció; ez angolul is alapvetően passzív oxidréteg létrehozása vagy vastagítása esetén használják. Magyarul ekkor eloxálásnak is hívják. A „radiatív” (6. oldal) magyarul sugárzási. A szerző is használja a „külső szférás elektrontranszfer” kifejezést, ami –sajnos– már meghonosodott, mert először már így fordították az „outer sphere electron transfer”-t. Viszont ebből nem lehet rájönni, hogy miről is van szó. Ezekben a reakciókban a molekula (ion) szerkezete nem, csak a hidráttrétegé változik, míg az „inner sphere electron transfer” esetében a molekula szerkezete is átalakul. Tehát célszerűbb lett volna a folyamatra utalni, és az első esetben szerkezetváltozás nélküli elektronátlépésről beszélni.

Az atomi erőmikroszkóp (VI.3) már jobban tetszik, mint az atomerő mikroszkóp, amit sokan használnak az atomic force microscopy fordításaként.

Az alapfogalmak megadott meghatározásán is lehetne még gondolkodni. A fotokatalízis: „fényelnyelő molekula, vagy félvezető segítségével végbemenő, termodinamikailag kedvezményezett (exergonikus,  $\Delta G < 0$ ) folyamatok, ahol a fotokatalizátor megvilágításával létrejövő töltéshordozók lehetővé tesznek olyan reakcióutat, amely annak hiányában nem lehetséges.” *Biztos, hogy csak töltéshordozó létrejöttével játszódhat le? Miért kell többször ugyanazt elismételni? Nem lenne elég, hogy „termodinamikailag lehetséges, de kinetikailag gátolt (nagy aktiválású szabadentalpiájú)” exergonikus ugyanaz, mint  $\Delta G < 0$ , főleg ha megadom, hogy mi a  $\Delta G < 0$  jelentése, dőlten írom a fizikai mennyiséget, és O betű helyett nullát (0) írok. Kérem azt is, hogy biztosan csak ionos mechanizmussal (töltéshordozók) megy végbe a fotokatalízis?* Számos reakciónál fény hatására gyökök és atomok képződnek. Ilyen például a fotokémiai HCl-képződés klórból és hidrogénből (lásd. fentebb fotokémiai reakciók, ahol utalnék ezekre a reakciókra is), de ilyen mechanizmus lehetséges katalizátor közreműködésével is. Ilyen a Na-gőzzel vagy a higanygőzzel történő szenzibilizálás HCl képződésekor, az előző esetben a klórmolekula az utóbbi esetben a H<sub>2</sub> molekula bomlik gyökökre, de szerves vegyületek is átalakíthatók ezen az úton. Még nagyobb gondom van a Fotoszintézis meghatározásával. A klasszikus fotoszintézis folyamatot azért nevezhették el szintézisnek, mert egyszerű molekulákból (víz és szén-dioxid) bonyolult szerves molekulát (cukrot) eredményez. A megadott példa: „ilyen például a szén-dioxid redukciója szénmonoxiddá” nem szintézis. Persze, tisztában vagyok azzal, hogy ezeket az elnevezéseket a nemzetközi irodalomban is zavarosak. Ha a reakciótermék tovább reagál, akkor akár bonyolultabb molekula is létrejöhet, és ekkor beszélhetünk szintézisről.

## II. 2. A fotoelektrokémiáról röviden

Ez valóban egy igen rövid összefoglaló.

„a terület az 1960-as évek közepén indult gyors fejlődésnek, és ezen időszak legfontosabb szereplői Gerischer, Fujishima, Calvin, Fendler voltak.<sup>1,15</sup>” Nem az eredeti munkákra hivatkozik, hanem egy könyvre és egy összefoglaló cikkre. Nagyjából rendben a névsor, de azért nem teljesen. Brattain és Garrett 1955-ös cikkét érdemes lenne megemlíteni, mint kezdetet. Gerischer valóban kiemelkedő szereplő volt a történetben, Fujishima-Honda cikket idézik, de nem itt<sup>3</sup>, és érdemes lenne még Bard és Memming nevét, valamint a szovjet iskolát (Gurevics, Pleszkov és Rotenberg) megemlíteni. Az említett időszakban az ő könyveik, cikkeik forogtak, és ők tartották a plenáris előadásokat a témában.

## II. 3. Tüzelőanyagok előállítása fotoelektrokémiai módszerekkel

A tartalom nem egészen fedi a címet. Itt lényeges dolgokat ismerttet a folyamatok mechanizmusától azok időskálájáig és következésképpen az alkalmazható és általuk is alkalmazott vizsgálati módszerekig. Tüzelőanyagok előállítása (ami leginkább a hidrogénfejlesztést fedi) csak egyik lehetőség. Más anyagok átalakítására éppúgy van példa. E kutatás egyik fő vonulata a szén-dioxid redukciója, aminek támogatottsága, és annak következtében több ezer közlemény megjelenése is a levegő szén-dioxid tartalmának csökkentését célozza, a hasznos termék másodlagos. Ha nem gondolnák úgy, hogy a globális

felmelegedés fő oka a szén-dioxid mennyiségének növekedése a légkörben az érdeklődés minimálisra csökkenne. Kevesen akarnák, mondjuk, a metanoltermelést így megoldani. Itt kell megjegyezni, hogy szokatlan és némileg zavaró, hogy egy szakirodalmi összefoglalóban a pályázó saját cikkei is megjelennek, mert ha a hivatkozás száma alapján nem néz azonnal utána az olvasó, akkor későbbiekben ugyanarról olvas a saját munkák között. Ebben a fejezetben tárgyal olyan dolgokat, amelyek a következő fejezetben lenne a helyük. Például „A fotoelektród anyagok tervezhető előállítására érdekében érdemes összefoglalni azokat a legfontosabb paramétereket, amelyek befolyásolják azok teljesítményét.”

**II. 4. Fotoelektródok fajtái** egy nagyon rövid fejezet és magába foglalja a fotoelektródokkal szembeni követelményeket is. A fajtára az első mondat utal: „Attól függően, hogy oxidációs vagy redukciós folyamatokat kívánunk végrehajtani a fotoelektród felületén, kell fotoanódot vagy fotokatódot alkalmazni. Előbbinek az n-típusú félvezetők, míg utóbbinak a p-típusú félvezetők alkalmasak.”. Ennek oka itt nincs megmagyarázva; a két fejezettel előbb található 4. ábra ad némi eligazítást.

**II. 5. Fotoelektrokémiai cellák fajtái** is egy igen rövid fejezet, és igazából csak a szén-dioxid redukciójához a szerző csoportja által használt cellatípust mutatja be. Ennek megint egy Kísérleti részben lenne a helye, ha lenne ilyen fejezet.

A **III. Célkitűzés** fejezetből megtudjuk, hogy a jelölt munkája a következő célok elérésére irányult:

(i) újgenerációs fotoelektródok (szerves vezető polimerek, perovszkitok, többfémű oxidok) előállítása és vizsgálata;

(ii) összetett elektródok előállítása, ahol a három alapvető folyamat (a fényelnyelés, a töltéshordozó transzport, valamint a felületi elektrontranszfer) el van választva egymástól, és az ehhez szükséges, főként elektrokémiai, szintézismódszerek kidolgozása;

(iii) szerkezet–hatás összefüggések felderítése a tüzelőanyagok fotoelektrokémiai előállítása során;

(iv) in situ elektrokémiai jellemzési technikák fejlesztése.

#### **IV. A kutatómunka során alkalmazott kísérleti módszerek**

„mi magunk fejlesztettünk ki szintézismódszert, vagy akár vizsgálati módszert is, így ezen fejezet számos része már eredménynek is tekinthető.” Bár ez általában kiderül, de azért érdemes lett volna az új módszereket eredményként, egy Eredmények és értelmezésük fejezetben felsorolni. Mindenesetre megtudjuk, hogy a  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NiO}$ , és  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  rétegeket elektrokémiai oxidációval, míg a  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$  és  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  legtöbbször nanoszerkezetű rétegeket elektrokémiai leválasztással alakították ki. (IV.1. alfejezet) Az ún. oldatbelobbantásos eljárással kémiai reakcióval hoztak létre nagyfelületű egy vagy két fémet tartartalmazó oxidokat (IV.2). Kidolgozták fém-halogenidekre alapuló nanokompozitok előállítását is (IV.3). Elektrokémiai polimerizációval állítottak elő vezető polimereket  $\text{CO}_2$  fotoelektrokémiai redukciójához (IV.4).

#### IV. 5. Szerves/szervetlen hibrid fotoelektródok előállítás

Kimutatták azt, hogy a hagyományos elektropolimerizáció mellett a monomer vagy a dimer alapvegyület oxidatív polimerizációját meg lehet oldani úgy is, hogy azt a leválasztott félvezető oxidálja.  $\text{WO}_3$ /polianilin,  $\text{WO}_3$ /polipirrol,  $\text{TiO}_2$ /polianilin,  $\text{TiO}_2$ /polipirrol, -  $\text{TiO}_2$ /PEDOT,  $\text{TiO}_2$ /CdS/PEDOT,  $\text{TiO}_2$ /CdSe/PEDOT,  $\text{TiO}_2$ /perovszkit/PEDOT, - SiC/polianilin, SiC/PEDOT kompozitrendszeret állították elő, és jellemezték. Figyelemre méltó teljesítmény mind a módszerek újdonsága, mind a részletes analízis tekintetében. A bemutatott két példa csak megerősíti a véleményemet. A PEDOT fotoelektrokémiai leválasztása CdS-dal és CdSe-nel érzékenyített  $\text{TiO}_2$  nanocsövek felületére esetében *pontosan hol válik le a PEDOT? Mit jelent a felület, a cső belsejét, a cső aljától kezdve? 14. ábra: inkább a külső felületen látom a polimert.* A második példában, az előző eljárás fordítottját mutatják be, amikor is, egydimenziós szerkezetű poli(3-hexiltiofén) nanoszálak felszínére választottak le fém-kalkogenideket (CdS,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) fotokatalitikus úton a polimer elektrokatalitikus aktivitását sikeresen kihasználva

#### IV. 6. Félvezető/nanoszén elektródok előállítás

Többek között sikerült a szén nanocsöveket homogénean feltölteni réz(I)-oxiddal, a leválasztási idő szabályozásával a  $\text{Cu}_2\text{O}$  kristályok méretét is tudták hangolni az 50-120 nm-es tartományban. Grafén filmekre és 3D grafén nanoszerkezetekre is leválasztottak szabályozott mennyiségű és méretű  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanorészecskéket. Hasonló kompozitokat állítottak elő szerves vezető polimerekkel is.

#### A IV. 7. fejezet Anyagtudományi jellemzés

A ma már rutinszerűen használt mikroszkópiás (TEM, SEM), spektroszkópiai (IR, Raman) és röntgensugaras (XRD, XPS) módszerek és a rutin elektrokémiai technikák mellett kombinált eljárásokat, Kelvin szondát, felületi fotofeszültség spektroszkópot (SPS) és fotoelektron-spektroszkópot (APS) is alkalmaztak, amellyel a kilépési munkát tudták meghatározni különböző gázok, gázkeverékek esetén illetve vákuumban. Ily módon kaptak információt a vegyértéksáv pozíciójáról, a tiltott sáv szélességéről és a vezetési sáv helyzetéről, valamint a Fermi-szintről. In situ Raman spektroelektrokémiai és in situ röntgendiffraktometriás méréseket is tudtak végrehajtani speciális elektrokémiai cellával, amely beszerzését követően a munkaelektrod anyagában bekövetkező változásokra illetve a szén-dioxid redukciójának reakciómechanizmusára is tudtak következtetni.

IV. 8. fejezet A fotoelektrokémiai jellemzés. Ide tartozik a fotovoltammetria, amelynek során a munkaelektrod potenciálját állandó sebességgel pásztázzák egy adott potenciáltartományban, miközben a munkaelektrod felületét periodikusan megvilágítják, például  $\text{CO}_2$  jelenlétében összehasonlítva a  $\text{CO}_2$  mentes állapottal. Ezáltal az alapvető adatok meghatározhatók, így a sötét- és fotoáram potenciálfüggése, a félvezető típusa, a simasáv-potenciál, valamint a rekombináció mértéke. A beeső foton-áram konverziós hatásfok (IPCE) illetve a külső kvantumhatásfok (EQE) meghatározására irányuló vizsgálataink a fotoelektrokémiai rendszerek alapvető tulajdonságaiba enged betekintést.

IV. 9. A képződő termékek detektálása címet viseli, és tárgyalja a termékek összegyűjtésének módját, kromatográfiás, tömegspektrometriás és izotópos nyomjelzéses mennyiségi és minőségi meghatározását gázok esetén, míg folyadékminták analizését ex situ  $^1\text{H}$  NMR spektroszkópia felhasználásával illetve GC-MS-t használva oldották meg. Ezek nagyon fontos vizsgálatok, amelyek nélkül csak felületes következtetések vonhatók le a végbemenő folyamatok mibenlétéről.

IV. 10. Izotópjelzéses mérések annak eldöntésére szolgáltak, hogy a szén-dioxid redukciója során az elektród felületén reagáló komponens az oldott szén-dioxid vagy a hidrogénkarbonát-ion. Szén- $^{13}$  izotópot használtak a  $\text{CO}_2$  illetve a  $\text{HCO}_3^-$  jelzésére. Azt a következtetést vonták le, hogy „az elektród felületén a  $\text{CO}_2$  reagál, azonban a  $\text{HCO}_3^-$  elektrolitnak kulcsszerepe van a  $\text{CO}_2$  pótlásában az elektród felületén. „Ezen túlmenően, szén-tartalmú katalizátorok esetében igazolni tudjuk, hogy a képződő termék valóban a betáplált  $\text{CO}_2$ -ből származik és nem a katalizátorból, vagy a hordozóból.” *Gondolom a „termék” itt a metanolt jelentheti. Komolyan felmerülhet, hogy a katalizátor vagy a hordozóból átalakulásából keletkezik a metanol?*

## V. Egyszerű fotoelektródok fotoelektrokémiai tulajdonságai

### V. 1. Oxid félvezetők fotoelektrokémiai tulajdonságai

Itt elég sok ismétlés van, hiszen a  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  elektród előállításáról és több tulajdonságáról már az előző fejezetekben volt szó. Másrészt nem érthető, hogy az előállítással már korábban foglalkozott, odaváló ábrák miért is kerültek ide? Ehhez a részhez csatlakozik az első két kiemelt publikáció. Megjegyzéseim ott találhatóak. A következőkben a korábbi évtizedben már mások által előállított és alkalmazott  $\text{TiO}_2$ -dal végzett kísérleteiket és újabb felismeréseiket ismerteti, főként a fotoelektródok tulajdonságait az előállítási és kezelési módok függvényében. Számos kétfémes félvezető oxid esetében kimutatták, hogy ezek az oxidok fotokatódokként illetve fotoanódként is felhasználhatók.  $\text{CuMO}_2$  ( $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuRhO}_2$ ) összetételű egyes oxidokat is előállítottak, és vizsgálták a fotoelektrokémiai alkalmazásukat. Ezek tulajdonságai(pl. a stabilitásuk) jobb, mint a  $\text{Cu}_2\text{O}$  fotoelektródé.

### V. 2. Fém-halogenid fotoelektródok vizsgálata

Ezeknek az elektródoknak fő hibája az instabilitásuk a különböző korróziós és fotokorróziós folyamatok következtében. Ezért azt kutatták, hogy milyen elektrolitok és potenciáltartományok alkalmazása mellett lehet velük dolgozni. A kulcskérdés a fotogenerált töltéshordozók elvezetésének a sebessége.

V. 3. Szerves polimer alapú fotoelektródok című rész azt mutatja be, hogy elektromosan vezető polimerek is alkalmas elektródok  $\text{CO}_2$  fotoelektrokémiai redukciójára. Polianilin fotoelektródok esetében egyértelműen elkülönítettük egymástól a protonredukciót és a  $\text{CO}_2$  redukcióját. Megállapítottuk, hogy a  $\text{CO}_2$  atmoszférában megnövekedett fotoáramokat, illetve a  $\text{N}_2$  atmoszférához képest a voltammogramok eltérő alakját egyértelműen a  $\text{CO}_2$  fotoelektrokémiai redukciója okozza. *Mi volt a pufferoldat? A voltammogramok „alakja” hogyan utal a  $\text{CO}_2$  elektrokémiai redukciójára?* „A jelenség jobb megismerése érdekében hullámhosszfüggő fotoáram méréseket végeztünk (IPCE). Ahogy a 25. ábra C részén látható,

az IPCE görbe jó átfedést mutat a PANI UV-látható elnyelési spektrumával, ami egy újabb bizonyíték a fotoelektrokatalitikus hatás eredetére.” *Milyen anyagra választották le a polianilint? Milyen színű volt a polianilin réteg? Ilyen pH-kon és potenciálokon a polianilin nem vezet. A rétegbeli elektromos vezetést mi biztosítja? Ha jól értem, félvezető viselkedést, így ennek megfelelő vezetési mechanizmust képzelnek el.* 19. D. Hursán, A. Kormányos, K. Rajeshwar, C. Janáky: Poly(aniline) films photoelectrochemically reduce CO<sub>2</sub> to alcohols Chemical Communications, 52 (2016) 8858-8861. Hosszú idejű fotoelektrolízist végezve redukciós terméként alkoholokat (metil-alkoholt és etil-alkoholt) sikerült kimutatnunk GC-MS technikával. *Hogyan képződött (képződhet) etanol? Metánt sohasem észleltek?*

Megállapították, hogy a N-tartalmú polimerek jó CO<sub>2</sub> adszorpciós képességgel rendelkeznek, közülük is azok, melyekben a N atomhoz H atom is kapcsolódik. Alapvetően három kritériumnak kell megfelelniük a polimereknek, ahhoz, hogy fotoelektrokémiaailag aktívak legyenek a CO<sub>2</sub> átalakításában:

1. A vezetési sávjuk (LUMO-pályájuk) potenciálja negatívabb legyen a CO<sub>2</sub> redukciós reakciók termodinamikai potenciáljánál. 2. Olyan potenciáltartományban kell dolgozni, ahol a polimer teljesen redukált állapotban van (a vegyértéksávjának potenciálja megfelelően pozitív legyen). Ellenkező esetben a polimer saját elektrokémiai viselkedése fog dominálni. 3. A polimer rendelkezzen jó CO<sub>2</sub> adszorpciós kapacitással, vagyis tartalmazzon primer vagy szekunder amino-csoportot, amely részvételével kemisorpció történhet. Amennyiben ezek közül a feltételek közül valamelyik nem teljesül, az adott vezető polimer nem mutat fotoelektrokatalitikus CO<sub>2</sub> redukciós aktivitást. Mindazonáltal jelenleg e rendszerek stabilitása, illetve aktivitása még nem kielégítő.

#### V. 4. Morfológia szerepének vizsgálata

Részletesen vizsgálták azt, hogy fotoelektrodokat alkotó félvezető részecskék alakja és az előállított elektród morfológiája milyen hatással van azok tulajdonságaira. Nem meglepő módon ez a hatás igen jelentős. Természetesen ilyen vizsgálatokat le kellett folytatni, ha minél jobb elektródok előállítása a cél. Ilyen vizsgálatok eredményeit közölték is WO<sub>3</sub> és TiO<sub>2</sub> elektródok vízbontási folyamatánál illetve szulfid-ion oxidációjakor. Mechanikusan exfoliált MoSe<sub>2</sub> elektródok esetén vizsgálták a rétegvastagságát, valamint az élek, teraszok, lapsíkok szerepét. E vizsgálatokat egy olyan mikropipettával végezték, amely tartalmazta az ellen- és referenciaelektrodot, és lehetővé tette 5-50 µm átmérőjű oldatcseppnek a munkaelektrodként alkalmazott 2D anyag meghatározott részére helyezését. A folyadéksepp/MoSe<sub>2</sub> határfelület nagysága határozta meg az elektrokémiai cellát, amit egy fókuszált száloptikás fényforrással világítottak meg. A fotoelektrokémiai vizsgálatok a tömbfázisú lapok esetében mutatták a legjobb aktivitást. Ezt a hibahelyek számával, a rekombináció hatásosságával hozták kapcsolatba. Bár a módszer igen ügyes, de az eredményeket nagy óvatossággal kell kezelni. *Miért 6 mol dm<sup>-3</sup> oldatban dolgoztak? A referencia- és a segédelektrod közelsége nem okozott problémát? Hogy határozták meg a valódi felületet?*

### VI. Összetett fotoelektrodok fotoelektrokémiai tulajdonságai

VI. 1. Szerves/szervetlen hibrid fotoelektrodok közül elsőként egy PANI/WO<sub>3</sub> kompozit fotoelektrokémiai viselkedését mutatja be, ami azért is tanulságos, mert a két komponens

tulajdonságaival már korábban foglalkozott. A hibridben megjelenik a polianilinnak tulajdonítható – jelentősen megnövekedett – katódos, illetve a  $\text{WO}_3$ -dal kapcsolatos anódos fotoáram. Az előbbi jelenséget azzal magyarázták, hogy a polianilin a nanoszerkezetű volfrámtrioxidon egyenletesen oszlik el, és így nem szükséges a töltéshordozók transzportja a polimer tömbfázison keresztül. *Ez egy ésszerű magyarázat, ami – gondolom, hogy – minden más rendszerre is igaz, amikor a polimer réteg vastagsága kicsi és a felület nagy.* Üvegszénre felvitt PANI/szilícium-karbid (PANI/SiC) kompozitok esetén a fotoáramok meghaladták az egyes komponensek esetében mértéket, és a polianilin mediátorként vesz részt a folyamatban. Meghatározták a legkedvezőbb összetételt is. Huzamosabb ideig végezve a fotoelektrolízis termékként  $\text{H}_2$ -t, CO-t, metanolt és etanolt mutattak ki. *Más rendszereknél metanol volt a fő termék és hidrogént észleltek. A termékeloszlás hogyan változott az időben? Más rendszereknél is észlelték a termékeloszlás változását az elektrolízis folyamán?*

#### *VI. 2. Félvezető/nanoszén elektródok tulajdonságai*

A nanoszén / poli(3,4-etiléndioxitiofén) (PEDOT) esetén is az bizonyosodott be, ami várható volt a nagy felület, kis polimer vastagság esetén, és amiről már fentebb szóltunk. Itt hidrogéngáz volt az egyedüli termék, más nem is volt várható az adott kísérleti körülmények között.

#### *VI. 3. Nanofém/félvezető elektródok*

A fotoelektrokémiai hidrogénfejlődési reakciót vizsgálták p-WSe<sub>2</sub> nanolapokon, amire Pt nanorészecskéket választottak le. Ezekon a fotokatódokon kivételesen nagy fotoáram-sűrűséget mértek. A hibahelyek passziválásában találták meg az okot. A méréseket a 34. ábra aláírása szerint 1 M HCl/6 M LiCl oldatban végezték. *Miért? A klorid jelenléte ilyen nagy koncentrációban nem befolyásolta a Pt aktivitását illetve az oldódását? A Pt elég vékony 'rétegben' volt, hogy gyakorlatilag áteresztette még a fényt?*

#### *VI. 4. Szervetlen/szervetlen félvezető elektródok*

Az összetett oxid félvezetők előállítása nanokompozitok formájában a Janáky és munkatársai egyik sikeres vállalkozása hatásos fotoelektródok előállítására, amit hidrogénfejlődés és a szén-dioxid redukciója példáján is bizonyítottak. Ezek viselkedését értelmezni is tudták. A CuI-PbI<sub>2</sub> ötvözet fotokatód alkalmas a  $\text{NO}_3^-$ -ionok fotoelektrokémiai redukciójára, aminek eredményeként  $\text{NO}_2^-$  és  $\text{N}_2$  keletkezik.

### **VII. Fotokorróziós vizsgálatok**

A fotoelektródok használatának egyik korlátja a fotokorrózió. Mivel e kutatás fő célja sokféle, a gyakorlatban használható fotoelektródok előállítása, a stabilitás az egyik fő szempont, ennek pedig a fotoelektrokémia reakció miatti korrózió a fő oka. Ugyanis a keletkező töltéshordozók oxidálhatják vagy redukálhatják magát az elektródot. Ez bizonyos mértékig termodinamikai alapon megbecsülhető. A dolgozat szerzője és munkatársai azonban kimutatták, hogy lehet olyan körülményeket kidolgozni, amelyeknél esély van a rendszer hosszabb távú működtetésére. Az agresszív töltéshordozók gyors elvezetése, az elektrolit célszerű megválasztása, tulajdonképpen a kémiai-elektrokémiai reakciók sebességének csökkentése az elektród élettartama meghosszabbításának záloga. Ezt két, perovszkit típusú elektródnál



mutatták be. Érdekes példájuk az, hogy egy nagyon jó elektronakceptor, a tetracián-kinodimetán (TCNQ), azért nem alkalmazható, mert felgyorsítja a CsPbBr<sub>3</sub> és a diklór-metán oldószer közötti halogenidcsere reakciót.

### VIII. Tüzelőanyagok előállítása fotoelektrokémiai módszerekkel

Ez a fejezet így kezdődik: „A korábban bemutatott szintézismódszerek, fotoelektrokémiai, és fotokorróziós vizsgálatok azt a célt szolgálták, hogy olyan fotoelektródokat állítsunk elő, amelyek sikerrel alkalmazhatók energiakonverziós fotoelektrokémiai folyamatokban, különösen a CO<sub>2</sub> redukciójában. Ebben a fejezetben arra mutatok példákat, hogy miként lehet ezen tapasztalatokat kihasználni a fotoelektrokémiai teljesítmény javítása céljából.” *Ebben egyetértek, hogy e vizsgálatok fő célját ez a mondat fogalmazza meg. Éppen ezért ez a munka messze nem a tüzelőanyagokról szól, mint azt a cím sejteti.*

#### VIII. 1. A fényelnyelési tartomány növelése

Kimutatták, hogy a szélesebb tartományon való fényelnyelés nem feltétlenül eredményez jobb fotoelektrokémiai tulajdonságokat, különösen akkor ha az új elnyelés hibahelyhez kötődik, ami rekombinációs centrumként funkcionálhat. Megállapították, hogy a keletkező töltéshordozók teljesebb kinyerése érdekében sávpozícióknak megfelelően kell elhelyezkedniük, az elektródnak pedig megfelelő geometriával kell rendelkeznie. Ily módon a rekombinációt lehet minimalizálni. Többfémű vegyes oxidoknál, ahol a fémionok, például a CuFe<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> esetében a tiltottsáv szélessége a megfelelő kétfémű oxidokra jellemző értékek között hangolható.

#### VIII. 2. A töltéshordozó transzport javítása

A töltéshordozó mobilitás növelhető, és ezzel a fotoáram is. Ezt el lehet érni a félvezetők jól vezető, nanoszerkezetű szubsztrátra való leválasztásával.

*Megjegyzem, hogy ennek részleteiről már korábbi pontok szóltak (így az itt tárgyalt Cu<sub>2</sub>O/CNT filmek is), és még mindig nem egészen értem, hogy a tüzelőanyagok előállítása miért a fejezetcím, mikor ezek a megállapítások általános érvényűek.*

#### VIII. 3. A katalízis elősegítése

„A félvezető fotoelektród felületét elérő kisebbségi töltéshordozók (fotokatódok esetében elektronok) ideális esetben redukálják az oldott CO<sub>2</sub>-ot. Ezzel az elektrontranszferrel versengő folyamat a töltéshordozók rekombinációja, amely a felületi hibahelyeken nagy valószínűséggel végbe mehet.” *Szerencsére ezt már korábban megtudtuk! Korábban is azt láttam, hogy jobb lett volna témakörökhöz és nem a cikkekhez ragaszkodni, így elég sok ismétlés megtakarítható lett volna.*

Példát is bemutat a megoldásra, vagyis segédkatalizátor felvitelére, amikor is „Elektrokémiai anodizációval állítottunk elő nanopórusos NiO rétegeket, és vittünk fel rá Pt kokatalizátorokat”. „...vizsgáltuk, hogy a ko-katalizátor mérete miként befolyásolja a katalitikus aktivitást fotoelektrokémiai redukciós folyamatokban (H<sub>2</sub> fejlesztés, CO<sub>2</sub>

redukció)” *A megjegyzésem ugyanaz, mint az előző pontnál. Van nem-elektrokémiai anódizáció is?*

Még egy rendszert bemutat és megállapítja, hogy „különböző morfológiájú  $\text{WO}_3$  fotoanódokon a  $\text{RuO}_2$  elektrokatalizátor lényegesen megnövelte az anódos fotoáramokat. A katalitikus hatás az áram megindulási potenciáljának elcsúszásában is megnyilvánult a fotovoltammogramon. Szép kísérletről van szó, de szerintem ugyanaz a helyzet, mint a korábbi pontoknál. Az „áram megindulási potenciáljának elcsúszásában...” – *Nem lehet, hogy ez nem annyira katalitikus, mint inkább vagy egyúttal felületnövelő hatás?*

#### VIII. 4. Háromkomponensű rendszerek

Bemutadják, hogy lehetséges olyan háromkomponensű rendszert tervezni, amelyben külön-külön összetevők felelősek a fényelnyelésért, a töltéshordozó transzportjáért illetve a katalitikus reakcióért. Ilyen például a  $\text{FeNiOOH}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ /grafén nanohibrid, amiben a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a fényelnyelő, a grafénváz a transzportot biztosítja, míg a  $\text{FeNiOOH}$  réteg az oxigénfejlődést katalizálja, és csökkenti a grafénváz korrózióját is.

#### IX. In situ mérés technikák

Dolgoztak ultraibolya-látható spektroelektrokémiai módszerrel, amellyel az oldatban lévő komponensek in situ minőségi és mennyiségi változása követhető, de a szilárd elektród felületén történő kémiai átalakulásokról is információ nyerhető az elektrolízis folyamán változtatva a mukaelektrod potenciálját. Meggyőző példát láthatunk a  $\text{CuI}$  elektród vizsgálatánál nyert adatok elemzésének bemutatásakor. 52. ábra.: *Úgy látszik, hogy sötétben és átlátszó falú cellával dolgoztak. Mi az előnye ennek egy átlátszatlan, például egy teflonból vagy más alkalmas, vegyszerálló polimerből készített cellához képest, amellyel nem kell sötétben mérni? Bár gondolom, hogy a fotokémiai méréseket is eleve sötét szobában csinálják.* Perovszkitok esetében a nagysebességű spektroelektrokémiai mérések a rekombinációs folyamat mikéntjéről adtak felvilágosítást. A szerző „ultragyors tranziens abszorpciós spektroszkópiai méréseket in situ elektrokémiai kontroll alatt”, leírást használja. *Mit jelent pontosan az „ultragyors”?* A spektroelektrokémia eleve potenciálkontrollt jelent. *Miért kellett ezt a bonyolult leírást alkalmazni?* A harmadik itt tárgyalt eset a  $\text{TiO}_2$  rétegen rögzített  $\text{CsPbBr}_3$  arról számol be, hogy a potenciál befolyásolja  $\text{TiO}_2$  alapréteg betöltöttségi szintjét, ami viszont a két összetevő közötti elektronátmenet sebességét befolyásolja.

#### X. Az eredmények gyakorlati hasznosításának lehetőségei és további kutatási irányok

Itt elsőként az értekezés tárgyától eltérő, nem fotoelektrokémiai cellák tervezésével kapcsolatos erőfeszítésekről kapunk ismertetést. A szén-dioxid elektrokatalitikus redukciójával kapcsolatos folyamatos áramlású reaktorok fejlesztéséről esik szó. Ennek alapján tűzték ki célul folyamatos üzemű fotoelektrokémiai cellák megtervezését. Az 55. ábrán bemutatott két cellatípus nemcsak ismert, hanem széleskörűen alkalmazottak is különböző típusú tüzelőanyagcellákan. De nyilvánvalóan érdemes ezekből kiindulni. A cellaépítés nagy vállalkozás, egyetértek, hogy a felsorolt problémák (például az említett nyomásszabályozás) megoldása komoly erőfeszítést igényel. Saját tüzelőanyag-cellás tapasztalataim alapján pontosan tudom, hogy sokszor kis dolgok megoldása, például a

tömítések formájának és anyagának megtervezése és tesztelése mennyi munkát igényel. Mindenesetre szép eredmény, hogy már szabadalmak beadásáig eljutottak. Mivel az űrhajózásban való alkalmazást is megemlítik, érdemes emlékezni arra, hogy Francis Bacon ezer munkatárssal és kb. százmillió dolláros költségvetéssel dolgozott, amikor a már működő tüzelőanyag-celláját alkalmassá tette arra, hogy megbízhatóan működjön az Apollo űrhajókban.

*Melyik a célszerűbb módszer (a gazdaságosság, a termékek előállítása stb. szempontjából) például a szén-dioxid redukciójára: az elektrokatalitikus, ahol szintén lehet a napsugárzást felhasználni, ha az áramot fotocellákkal állítjuk elő vagy a fotoelektrokémiai eljárás?*

Végezetül megtudhatjuk azt is, hogy további, újgenerációs félvezetők (vegyes fém-oxidok, fém-halogenidok, és szerves-szervetlen perovszkit elektródok) felhasználásával készített porózus fotoelektródok tanulmányozása az egyik céljuk a közeljövőben. A másik érdekes téma a nanoszerkezet és a (foto)elektrokémiai aktivitás kapcsolatára irányul. Ebbe beletartozik a megfelelő elméleti háttér kidolgozása is. Ez valóban érdekes és nagyívű projekt, mert a terület jelenleg megalapozott elmélete makroelektródokra és egyszerű reakciókra érvényes. Az alkalmazott kutatások terén pedig olyan összetett elektródokat, elektrokémiai cellákat, és rendszereket terveznek, amelyekkel különböző (foto)elektroszintetikus folyamatokat lehet környezetbarát módon végrehajtani. *Az egész munkát és a jövő terveit is nanotartományban képzelik el. Mi számít pontosan 'nano'-nak? Mennyire stabilisak a nanorendszerek? (fotokémiai reakciók nélkül értem.) Az utolsó mondatban szerepel a „környezetbarát” szó. A leírt értelemben mit takar ez pontosan?*

## **XI. Irodalomjegyzék**

A disszertáció részletes irodalomjegyzéket tartalmaz (Tulajdonképpen többször is.)

### **A válogatott közleményekről**

Az első 12 cikk, köztük hat kiemelt cikk még a Marie Curie ösztöndíjas időből származik, amit University of Texas, Arlington töltött K. Rajeshwar professzornál. A fotoelektrokémiai téma művelését is itt kezdte. Az intenzív együttműködés Rajeshwar professzorral az évtized végéig megmaradt, amikor is már egyre több cikk kezdett megjelenni, amelyek már a kutatócsoport Szegeden végzett önálló munkájának eredményeit mutatták be. Ezek egy része is széleskörű nemzetközi együttműködésről tanúskodik.

Csak néhány közleményhez fűzök megjegyzéseket.

**G. Ghadimkhani, N. R. de Tacconi, W. Chanmanee, C. Janáky, K. Rajeshwar: Efficient solar photoelectrosynthesis of methanol from carbon dioxide using hybrid CuO/Cu<sub>2</sub>O semiconductor nanorod arrays. Chemical Communications, 49 (2013) 1297-1299.**

**K. Rajeshwar, N. R. de Tacconi, G. Ghadimkhani, W. Chanmanee, C. Janáky: Tailoring copper oxide semiconductor nanorod arrays for photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol. ChemPhysChem, 14 (2013) 2251-2259.**

cikkek metanol szintézisére irányultak szén-dioxid fotoelektrokémiai redukciója útján az egyik klasszikus félvezető rendszert, a CuO/Cu<sub>2</sub>O-t használva. Ez a jelen disszertációnak is kiemelt témája; ahogy Janáky Csaba is írja: „disszertáció jelentős részében a CO<sub>2</sub> átalakításra

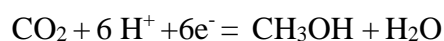
fókuszálók” E kutatások az 1970-es évek végén kezdődtek, és azóta is intenzíven folynak világszerte, amiről sok ezer cikk tanúskodik. A cikkekben általában két megjelölt célt találunk, amit legegyszerűbb a fent említett első cikkből idézni: „Given that CO<sub>2</sub> is a greenhouse gas, using sunlight to convert CO<sub>2</sub> to transportation fuel (such as methanol) represents a value-added approach to the simultaneous generation of alternative fuels and environmental remediation of carbon emissions from the continued use of conventional fuels.” Tehát a légkör szén-dioxid tartalmát csökkentjük, ami a vélemények többsége szerint nagy szerepet játszik a globális felmelegedésben, és még hasznos anyagot is termelünk. Így a gazdaságosság is bekerül a képbe a világ megmentése mellett. Nyilvánvalóan megújuló energiaforrást kell erre a célra használni, amik közül a kimeríthetetlen napenergia lehet az első számú választásunk. Bár a szén-dioxid lett kikiállva a fő bűnösnek (valószínűleg az egyszerűség kedvéért), a légkörben természetesen előforduló – de emberi tevékenység által is keletkező – gázok közé tartozik többek között a szén-dioxidon kívül, és a vízgőzt kihagyva (amivel igazán nem tudunk mit kezdeni), a metán (ami legalább 20%-ban felelős a felmelegedésért és koncentrációja egyre növekszik), a dinitrogén-oxid, illetve csak az emberi tevékenységből eredő gázok, amelyek reprezentánsai flourtartalmú gázok. A fő irányelv jelenleg, az emberi tevékenység által okozott üvegházhatású gázok koncentrációjának hatásos csökkentése. Ebbe a körbe az ipari, közlekedés stb. általi kibocsátás ugyanúgy beletartozik, mint a húsfogyasztás (a sok gázt kibocsátó szarvasmarha- vagy juhállomány redukálása). A kibocsátás csökkentése mellett a kémiai, ezen belül az elektrokémiai átalakítás az egyik lehetőség. A kémiai mellett szól, hogy sokkal gyorsabban alakítható át nagy mennyiség, és szintén elő tudunk nagy mennyiségű hasznos terméket. Az elektrokémiai tisztább, jobban szabályozható, de az átalakítás-termelés jelentősen lassabb energetikai okokból (minimum 100000 C töltés kell 1 mol anyagmennyiség átalakításához), és a kinetikai problémák is jelentősen befolyásolják az elektrokémiai reakciókat, az elektródok korrodeálódnak (ez az egyik legnagyobb gond a félvezető elektródoknál). Ez utóbbi okokból nem vagyok biztos abban, hogy a metanol, az oxigén, vagy a hidrogén előállítása nagyon sokat javítana a gazdasági mérlegen, viszont ha a segédelektrodon lejátszódó folyamat kinetikailag gátolt, akkor a fő cél, a szén-dioxid redukciója lenne lassúbb és energiaigényesebb. *Kérem, hogy az előadásában röviden térjen ki erre a kérdésre.*

A fenti első cikk egy jól eltervezett és sikeresen végrehajtott kísérletet mutat be, és tulajdonképpen a további 10 év publikációinak archetípusát is képezi. A rendezett nanorúdakból álló hibrid CuO/Cu<sub>2</sub>O, ahol CuO nanorúdkra választották le elektrolitikusan a p-típusú Cu<sub>2</sub>O kristályokat, félvezető stabilis, megfelelő a sáv szerkezete (jó elektron donor), a fényelnyelése is hatásos, jó hatásfokkal redukálja a CO<sub>2</sub>-t, és enyhe körülmények között (semleges pH-n) oxigénmentes közegben kielégítő mennyiségben képződik metanol. A réz nem tartozik a ritka anyagok pl. tellúr, indium, gallium illetve a mérgező anyagok (pl. kadmium, arzén: CdS vagy GaAs), közé, ami sok félvezetőre jellemző. Ilyen rendszer elektrokatalitikus reakciókban korábban is alkalmaztak, de a fény általi gerjesztés nagy mértékben javít az energetikai viszonyokon. Nekem nem egészen világos a Faraday hatásfok kiszámítása, de főleg az “underpotential” kiszámítása a standard potenciálokra alapozva.

*Kérem, hogy az előadásában válaszoljon a felvetett és az alább részletezett problémákra.*

„Methanol photogeneration was monitored at  $m/z = 31$  ( $\text{CH}_2\text{OH}^+$ ) and was found to reach a concentration of ca.  $85 \mu\text{M}$  after 90 min of irradiation.” „Faradaic efficiencies were in the 94–96% range (considering that  $6e^-$  are required to form one molecule of  $\text{CH}_3\text{OH}$  from  $\text{CO}_2$ ).” *Mivel a reakcióban 6 elektron és 6 hidrogén-ion vesz részt, a mechanizmus elég bonyolult, több lépésben játszódik le, és elég nagy a valószínűsége köztitermékek képződésének. Mire számolták a Faraday hatásfokot? Gyakorlatilag alig volt mellékreakció illetve továbbalakulás? Bár 94–96% is –ha pontos– utal mellékreakcióra. A metanol is fogyhat, például a  $\text{CuO}$  és  $\text{Cu}_2\text{O}$  vegyületekkel való reakcióban. Lásd például I. Orozco, J. A. Rodriguez et al.: In-Situ Studies of Methanol Decomposition Over  $\text{Cu}(111)$  and  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(111)$ : Effects of Reactant Pressure, Surface Morphology and Hot Spots of Active Sites. Journal of Physical Chemistry C 125, 558-571 (2021)*

Tehát a szerzők vélhetően az alábbi reakciót veszik figyelembe, a reakcióegyenlet nem szerepel a közleményben. Az 1. ábra szerint savas közeget feltételeznek, legalábbis  $\text{H}^+$ , e-látszik az ábrán:



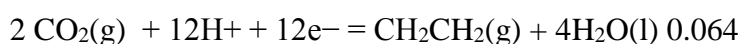
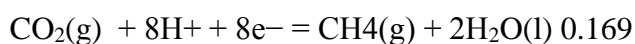
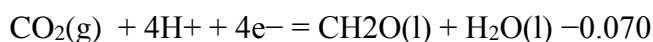
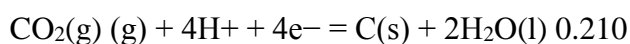
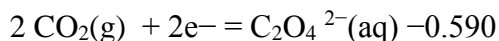
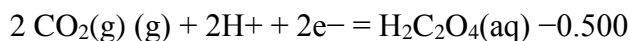
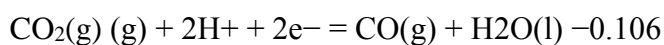
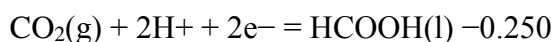
Nekem kicsit meglepő, hogy a standard potenciált használják az általuk “underpotential”-nak nevezett potenciáleltolódás jellemzésére. Az, hogy a befektetett energia hasznosult az nyilvánvaló a 2. ábrán feltüntetett adatok alapján. De mi értelme van a következő kijelentésnek: „The photocurrent onset potential threshold was  $\sim 0.25$  V more positive for the  $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$  hybrid than the  $\text{Cu}_2\text{O}$  ED sample (Fig. 2e) „This represents an  $\sim 800$  mV shift relative to the standard potential of the  $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  redox couple. Such lowering of the onset potential for  $\text{CO}_2$  photoconversion is associated with the  $\text{CuO}$  component and is unprecedented at least to our knowledge.”

Később: „Note that a potential of  $-0.2$  V vs. SHE represents an “underpotential” greater than at least 150 mV given that the standard potential for the  $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  redox process lies at  $-0.38$  V vs. SHE (see Fig. 3). A  $-0.38$  V vs. SHE nem a standard, hanem a formális potenciál lehet.

Én azt gondolom, hogy az aktuális egyensúlyi (nyugalmi) potenciálhoz kellene viszonyítani. A pH eredetileg 7-es volt. Figyelembe véve a szén-dioxid oldhatóságát vízben (1 bar mellett és  $20^\circ\text{C}$ -on  $0,172 \text{ g} / 100 \text{ g}$  víz, azaz a telített oldat koncentrációja  $3,9 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) és szén-sav képződését, a pH 6 és 7 között volt, kb. 6,35, esetleg valamivel kisebb, tehát a standard állapottól messze vagyunk a koncentrációkat (aktivitásokat) tekintve. Továbbá egy egyensúlyi vagy legalább is egy stacionárius redoxi állapotnak is létre kell jönnie az oldat és a felületi réz-oxidok között.

Xiaodong Li et al. Opportunity of Atomically Thin Two-Dimensional Catalysts for Promoting  $\text{CO}_2$  Electroreduction. Accounts of Chemical Research (2019) idézi a következő cikkek: Qiao, J.; Liu, Y.; Hong, F.; Zhang, J. A Review of Catalysts for the Electroreduction of Carbon Dioxide to Produce Low-carbon Fuels. Chem. Soc. Rev. 43, 631–675 (2014), ahol az alábbi standard potenciálok találhatók:

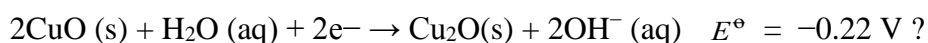
Conditions (1.0 atm and 25 °C) half electrochemical thermodynamic reactions standard potential (V vs SHE)



ami némileg eltérő standard potenciál található a metanolképződésre, másrészt egy sor termodinamikailag kedvezőbb reakció is létezik. Ez utóbbiaknál nyilván kinetikai gátlásról van szó illetve a sok töltés miatt még bonyolultabb reakciómechanizmusról.

*Lehet-e valamit tudni a reakciómechanizmusról?*

Milyen standard illetve egyensúlyi potenciállal számoltak CuO és Cu<sub>2</sub>O redoxipár esetén?



**ChemPhysChem**, **14** (2013) **2251-2259** cikk az előzetes közlemény teljes változata. Valamivel részletesebb leírást tartalmaz a fotokatód előállításáról, és kiegészítést a SEM, XRD felületvizsgálat eredményeivel, valamint a hibrid rézoxidréteg összetételének vizsgálatáról Raman spektroszkópiával.

*Mi a reakció, amikor nincs jelen széndioxid? Hidrogén-fejlődés?*

**D. Hursán, A. Kormányos, K. Rajeshwar, C. Janáky: Polyaniline films photoelectrochemically reduce CO<sub>2</sub> to alcohols. Chemical Communications**, **52** (2016) **8858-8861**.

Bár a polianilin fotoelektrokémiai alkalmazását már az 1980-as évek végén felismerték (lásd. pl.: M. Kalaji et al.: Photoelectrochemical properties of polyaniline films. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 310, 1–2, (1991) 113-126 ), a jelölt és munkatársai az elsők között voltak, akik a szén-dioxid redukcióra alkalmazták.

E kísérletek során használtak kvarckristály-mikromérleget. Nagyon érdekes kísérlet a széndioxid adszorpció meghatározása. Az ezt jelző tömegváltozás látható a 3. ábrán különböző vezető polimerek esetén Úgy látom (sajnos az ábra minősége nagyon rossz és nem is nagyítható), hogy µg-os változások vannak. (Az elektród geometriai illetve valódi felületéről

és minőségéről adatot nem találtam.) Ekkora felületen a mért tömegváltozás igen jelentős. *Érdekes lett volna kiszámolni a polianilin – szén-dioxid arányt e kísérleti eredmények alapján.*

**C. Janáky, N. R. de Tacconi, W. Chanmanee, K. Rajeshwar: Electrodeposited Polyaniline in a Nanoporous WO<sub>3</sub> Matrix: An Organic/Inorganic Hybrid Exhibiting Both p- and n-Type Photoelectrochemical Activity. Journal of Physical Chemistry C, 116 (2012) 4234-4242.**

Az elektropolimerizáció során felvett ciklikus voltammogramok (1. ábra) azt mutatják, hogy a polimer enyhén túloxidálódott. Az 1,1 V-os pozitív potenciálhatárt érdemes lett volna csökkenteni. Az áram (csúcsáram 3mA) 100 mV / s polarizációsebességet és a 0.63 cm<sup>2</sup> W elektród geometriai felületét is figyelembevéve elég nagy. Tehát jelentős mennyiségű polianilin vált le. Sajnos itt sincs adat a levált polianilin mennyiségéről. A felületi voltammetriás válasz azt mutatja, hogy a töltéstranszport gyors, ami a hidrogénionok gyors transzportjának tulajdonítható a savas közegben.

## **Tézisek**

### **Néhány megjegyzés és vélemény**

#### **IV. Új tudományos eredmények**

1.3. Megmutattuk, hogy az oldatbelobbantásos szintézismódszer alkalmas nagy felületű fém oxidok előállítására. Ennek oka az, hogy a reakció során az üzemanyag égéséből keletkező és távozó nagy mennyiségű CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> és vízgőz pórusos strukturákat eredményez. T36

*Az 1. téziseket elfogadom. Az 1.3. ugyan kétséges, mert nem igazán új tézispont illetve eredmény*

2.1. Megmutattuk, hogy a CuI p-típusú félvezetőként viselkedik, és sokkal stabilabb a fotokorrózióval szemben, mint a Cu<sub>2</sub>O. Ez termodinamikai szempontokat tekintve meglepő, ugyanakkor a CuI és a Cu különböző kristályszerkezete okozhatja a folyamat kinetikai gátlását. T38

*Ez egy szép kísérletsorozat. A jelölt feltételes módot használ, és kinetikai gátlást feltételez. Ez elfogadható. Viszont a termodinamikai okot nem lehet teljesen elutasítani, mert ha fázisátmenetről van szó, az nem egyszerűen kinetika, hanem az ehhez szükséges többletenergia az alapvető ok az észlelt viselkedésre. A fázisátalakulás a CuI / Cu rendszer ciklikus voltammetriás illetve kronoamperometriás vizsgálatával igazolható. Lásd. például G. Inzelt, K. Németh, A. Róka: Electrochimica Acta 52 (2007) 4015-4023.*

*A 2. téziseket elfogadom*

3.1. Megmutattuk, hogy az elektromosan vezető polimereken a CO<sub>2</sub> fotoelektrokémiai átalakítása végrehajtható. Polianilin fotoelektrodok esetében egyértelműen elkülönítettük egymástól a protonredukciót és a CO<sub>2</sub> redukcióját. Hosszú idejű fotoelektrolízist végezve redukciós termékként alkoholokat (metil-alkoholt és etil-alkoholt) sikerült kimutatnunk GC-MS technikával. T19

3.2. Megállapítottuk, hogy alapvetően a következő három kritériumnak kell megfelelniük a polimereknek, ahhoz, hogy fotoelektrokémiaailag aktívak legyenek a CO<sub>2</sub> átalakításában: T19

1. A vezetési sávjuk (LUMO-pályájuk) potenciálja negatívabb legyen a CO<sub>2</sub> redukciós reakciók termodinamikai potenciáljánál. *Erről már korábban írtam, hogy ez ugyan egy használatos kifejezés e területen, de erősen zavaró, mert keveredik az elektromos potenciál és a termodinamikai potenciál (energia) fogalmai.*

*A 3. téziseket elfogadom*

4.3. Megmutattuk, hogy nanoszén tartalmú kompozitokat elő lehet állítani szerves vezető polimerekkel is, ily módon PEDOT és polianilin tartalmú, grafén és szén nanocső alapú elektródokat készítettünk. A polimerizációs töltéssűrűség értékét változtattuk, így előállítva különféle összetételű PEDOT/nanoszén nanokompozit fotoelektródokat. T35

*Mi a polimerizációs töltéssűrűség? A töltéssűrűséget az áramsűrűség fogalmának megfelelően használják. Ezeknél a rendszereknél a valódi felület meghatározása igen nehéz, esetenként ilyen adatot nem is találunk a publikációkban. Azt hiszem, hogy egyszerűen arról van szó, hogy egy-egy adott rendszerrel változtatták a bevitt töltés mennyiségét.*

*A 4. téziseket elfogadom*

*Az 5-8. téziseket elfogadom*

Janáky Csaba doktori téziseit elfogadom. Azok új tudományos eredményeket tartalmaznak. Ezen eredmények alapján több alkalmazási lehetőség is körvonalazódik. Janáky Csaba számos vezető folyóiratban publikált jelentős visszhangot kiváltó cikkeket. Ezek alapján javaslom Janáky Csaba doktori értekezésének vitára bocsátását és sikeres védelem után a doktori cím odaítélését.

A bírálatom elég hosszú, de ez nem érinti fenti véleményem lényegét. Inkább arra szánom, hogy néhány lényeges pontot a védelem időkorlátján belül megvitassunk, valamint néhány gondolatom esetleg segíteni tudja Janáky Csaba további munkáját.

Budapest, 2023. szeptember 12.

Dr. Inzelt György  
a kémiai tudományok doktora  
egyetemi tanár