

Bírálat Janáky Csaba "Fotoelektrokémia és anyagtudomány" c.MTA doktori értekezéséről

A téma

Janáky Csaba eddigi kutatói pályájának értékelése tömör lehet: kimagasló kísérletező. Gondos kísérletei innovatív szerves kémiai szintézisekből, a kapott vegyületek vagy kompozitok alapos szerkezeti jellemzéséből és rajtuk végzett energetikai célú fotoelektrokémiai kísérletekből állnak. Ezekről a kísérletekről nagyszámú, általában féltucatnyi (magyar és/vagy amerikai) kollégájával illetve tanítványával együtt írt, magas színvonalú publikációban számolt be.

Az eddigi életmű kb másfél évtizednyi munkát ölel fel; Janáky az utóbbi években évente tucatnyi cikk meghatározó szerepű társszerzője, évente öt-hat előadást tart konferenciákon vagy meghívott előadóként különböző kutatóhelyeken; publikációira évente párszáz hivatkozás érkezik. Gyakori társszerzői Kamat és Rajeshwar, a tudománymetria számai szerint (is) kitűnő amerikai professzorok-kutatók. Kiemelném, hogy az értekezés alapjául szolgáló 55 cikkből 20 tisztán szegedi munka eredménye. És itt említeném meg, hogy Janáky megszervezte, felépítette egy fotoelektrokémiai laboratóriumot; megtalálta a hosszútávú biztonságos működtetés anyagi hátterét.

Egy-egy téma mindig új anyagok (vagy új szerkezetű anyagok) előállításával kezdődik. Hosszú az előállított egyszerű (és nem is olyan egyszerű) anyagok listája. Egyszerű fémoxidokat egyszerű elektrokémiai eljárással lehet előállítani (IV.1. rész) – finoman hangolható összetételű oxidokat pedig egy pirotechnikára emlékeztető eljárással, az „oldatbelobbantásos szintézissel” állítanak elő (IV.2. rész). Fém-halogenideket, köztük perovszkitokat klasszikus oldatkémiai eljárásokkal lehetett előállítani (IV.3. rész). Az értekezésben külön fejezetek szólnak a polimer-félvezető és nanoszén (grafén, szén nanocső) és félvezető kompozitok előállításáról és jellemzéséről (IV.4.- IV.6. részek).

A készített új anyagok jellemzésére Janáky és kollégái igen sokféle, változatos célú mérőmódszereket alkalmaznak: a szintetizált anyagok szerkezetét transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkóppal, röntgendiffrakcióval, fotoelektron-spektroszkópiával, infravörös- és Raman spektroszkópiával jellemzik. Külön elismerés illeti Janákyt és kollégáit a SPS+KP+APS mérőegyüttes összerakásáért – amivel a félvezetők elektronjainak három lényeges energiaszintje határozható meg.

A kísérletek következő fázisa magára a fotoelektrokémiai folyamatok jellegzetességeinek felderítésére vonatkoznak – tehát fotoáramokat mérnek az elektródpotenciál és az oldatösszetétel függvényében. A fotoelektrokémiai méréseknél nagyon fontosnak tartom, hogy rutinszerűen történt a fényhasznosítás nettó hatásfokának mérése (IPCE vagy EQE) – enélkül (mint ahogy az sokszor megtörtént a múltban) a különböző laborokban végzett mérések csak bizonytalanul hasonlíthatók össze. A megvilágítás olykor nem folytonos, hanem szaggatott; az áramerősség tranziensek alakjából –bár csak kvalitatív módon– következtetni lehetett arra, hogy a töltéskeresztmetszeti folyamat a domináns határfelületi folyamat.

A félvezetőkben a fény keltette töltéshordozók csapdázódhatnak; ilyenkor a félvezető fényabszorpciós spektruma megváltozik; ennek mérésével a töltéshordozók élettartamára lehet következtetni. Ilyen mérésekre Janákyék egy gyors tranziens spektroelektrokémiai cellát és mérőberendezést raktak össze és töltéshordozók (igen rövid) élettartamát mérték.

Eredetileg (a hetvenes évektől kezdve) a fotoelektrokémiai vizsgálatok fényel történő vízbontásra irányultak; az utóbbi években viszont egyre inkább arra, hogy valamilyen viszonylag értékes terméket (például széndioxidból valamilyen szén-hidrogén-oxigén vegyületet pl. metanolt) lehessen fotoelektrokémiai úton előállítani. Innen származik a fotoelektrokémiai CO₂ redukció, mint kutatási téma.

Az ilyen vizsgálatok során képződő gázok gázkromatográfiás vagy tömegspektroszkópiás analízise felbecsülhetetlen fontosságú – éppúgy, mint ahogy a CO₂ redukciója során folyadékban maradt termékek

NMR-rel történő mérése is. Elegáns (és különleges) a ^{13}C izotópos technika alkalmazása is, amellyel az a kérdés volt eldönthető, hogy a CO_2 redukció során a gázfázisú széndioxid redukálódik, és nem a vizes oldatból a hidrogénkarbonát.

Az értekezés

A benyújtott értekezés kb 50 sűrűn gépelt magyar nyelvű összefoglaló; az értekezéshez csatolva van a 20 lényegesebb, összesen kb 200 lapnyi cikk. Az értekezéshez lényeges megjegyzésem nincs, az alábbi megjegyzések főleg arra vonatkoznának, ha Janáky a magyar szöveget valahol közölné a jövőben.

1. A II.2. fejezetben Janáky négy nevet említ (Gerischer, Fujishima, Calvin, Fendler) mint a 60-as évektől kialakuló gyors fejlődés kulcsszereplőit. Ezek közül – az amúgy nagy kutató-egyéniségek: Melvin Calvin és Fendler János kihagyhatók, Heinz Gerischer tényleg kulcsszereplő; két félvezető-elektrokémiai összefoglalója (az *Advances in Electrochemistry & Electrochemical Engineering* 1. kötetében (1961) valamint *J. Electroanal. Chem.* 58, 263 (1975)) nagyon lényeges, csakúgy mint a német kutatótársai fotoelektrokémiai tevékenysége (Rüdiger Memming, Helmut Tributsch, Michael Grätzel). Akira Fujishima szerepe érdekes: egy tudományos szempontból ellentmondásos kísérlete, minthogy a világ energetikája szempontjából a legjobb időpontban történt, nagyot lendített a fotoelektrokémiai kutatásokon. Hiányzik a listából Allen Bard és iskolájának említése; valamint Jurij Pleszkov neve (a Myamlin-Pleskov könyv (*Electrochemistry of semiconductors*, 1967) az akkori idők kulcs-tankönyve volt- éppúgy, mint S.Roy Morrison „*Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*” könyve. Talán megemlíthető lenne az első nagy fotoelektrokémiáról szóló review (K. Rajeshwar et al, *Electrochim. Acta* (1978)) is.

A dolgozat nyelvezetén időnként érződik, hogy e szakma munkanyelve az angol. Néhány magyarítás kissé furcsára sikerült. Például a „sacrificial electrode”-ből áldozati elektród, a „solution combustion synthesis”-ből oldatbelobbantásos szintézis lett. Az atmospheric XPS az atmoszferikus és nem légköri XPS. Az oldatbelobbantásos szintézis leírásánál félvezető az angol „fuel” kifejezést „üzemanyagra” fordítani, ui. ez pl. karbamid, tiokarbamid és sok más is lehet (gyanítom, hogy a „fuel” szó „the reaction is fueled by” állítás lerövidítéséből ered). Az 53b ábra „fehérítő kinetikai görbéi” az eredeti ACS Energy Letters (2019) ábráján „bleach recovery profiles”-ként szerepelnek (ami inkább elszíntelenedés kinetikájára fordítandó).

Az értekezésben a „szubsztrát” szó két különböző értelemben szerepel (négyszer „reaktáns” értelemben, ahogy a katalízissel foglalkozó vegyészek, egyszer pedig „alapfém”, „hordozó” értelmében, ahogy felületfizikusok használják. A „prekurzor” kifejezés kétszer fordul elő, két különböző jelentéssel. Az angol betűszavakat célszerű lett volna először feloldva angolul is kiírni (pl. hogy az EQE minek a rövidítése).

Meglepett a X. fejezet elején az az állítás, miszerint Janáky egy 2020-as cikkre történt hivatkozással indokolja azt a tételt, hogy folyamatos áramlású cellában másként történnek a fotoelektrokémiai folyamatok, mint sztatikus cellákban. Ez azért meglepő, ugyanis ilyen hatások egyszerűen, kevertetéssel kimutathatók. Magyarországon nagy hagyományai vannak a forgó korongelektrodos méréseknek – ami a legegyszerűbb módja az áramlással kapcsolatos hatások kimutatásának illetve kezelésének – magam is csináltam ilyen fotoelektrokémiai kísérleteket ifjúkoromban (T. Pajkossy: Phenomenological kinetics of photoelectrochemical processes on iron oxide electrodes, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 112 (2), 191-204 (1983) ill. J. Desilvestro, M. Grätzel, and T. Pajkossy: Electron transfer at the WO_3 -electrolyte interface under controlled mass transfer conditions, *J. Electrochem. Soc.* 133 (2), 331-336 (1986))

Összegezve:

Janáky eddigi életműve számos különböző polikristályos („nanoszerkezetű”), nagyfelületű, félvezető elektródanyag előállításából, jellemzéséből és a rajtuk végzett fotoelektrokémiai kísérletek végzéséből áll; az

utóbbi időben főleg CO₂ fotoelektrokémiai redukciója lehetőségének feltérképezésére irányítva. A kísérletek eredményeit számos közleményben és előadásban ismertette és ezekkel jogosan ért el nemzetközi ismertséget és elismertséget. Eredményeit a jól felépített értekezésben foglalta össze.

Az MTA doktori cím odaitélését feltétlenül javasolom.

Budapest, 2023 szeptember 8.

A handwritten signature in blue ink that reads "Pajkossy Tamás". The signature is written in a cursive, flowing style.

Pajkossy Tamás