

Válasz Prof. Dr. Inzelt György bírálatára

Köszönöm Prof. Dr. Inzelt György rendkívül alapos, körültekintő, és értő bírálatát. Meggyőződésem, hogy a jövőre nézve tanulságosak ezek a pontok, különösen úgy, hogy egy hosszabb időtávot felölelő eredmény csomagot egyben tudott értelmezni szakértő szemmel. Az átláthatóság érdekében a bírálat teljes szövegére reagálok az alábbiakban, nem csak azon részekre, ahol kérdést tett fel a Bíráló.

1. 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, fotoelektródként alkalmazunk.” A történeti összefoglalóban ezt írja: „A különböző félvezető/oldat határfelületen végbemenő folyamatok vizsgálata több évtizedes, ha nem évszázados múltra tekint vissza.1 Hamar felismerték, hogy a megvilágított félvezetők felületén különböző redoxi reakciók mehetnek végbe. Ezek felhasználhatók környezeti szennyezők ártalmatlanítására (oxidatív és redukív úton egyaránt), tüzelőanyagok előállítására (pl. vízbontás és szén-dioxid redukció), vagy akár szintetikus reakciók végrehajtása (pl. kapcsolási reakciók).” Az 1.közlemény egy 7 évvel ezelőtt kiadott könyv, ami rendben van, de mivel Edmond Becquerel 1839-es kísérlete később említésre kerül¹⁴ 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 CO₂ redukció problémakörét, a hidrogén előállítását, a környezetvédelmi szempontokat stb. tárgyalja részletesen (Oláh Gy., A. Goepfert, 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.

Egyetértek, valóban idézhettem volna Oláh professzor úr könyvét, igazából hezitáltam is. Ugyanakkor mivel abban sem elektrokémia, sem fotoelektrokémia nem szerepel, végül úgy döntöttem, hogy egy ilyen rövid, fókuszált értekezésből (jóllehet CO₂ hasznosítással foglalkozik) nagyon kilógna. Lehet, hogy tévedtem. Professzor Úr könyvfejezetét a fogalmak részénél illett volna idéznem, ez elmaradt, és ezért elnézést kérek. Az értekezés közben magam is gondolkodtam azon, hogy hasznos lehet egy magyar nyelvű könyv a témában, esetleg a fotokatalízis témakörével együtt.

2. 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.

Egyetértek bírálómmal a kérdésben. Fontos feladat, és bár nehéz is, el kell végezni. Törekedni fogok rá a jövőben is.

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 dolgot 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 dolgozatban 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.

Alapvetően és összességében egyetértek a bíráló által felhozott példákkal, törekedni fogok a precíz és szabatos magyar kifejezések használatára, és meghonosítására. Ugyanakkor a nemzetközi szakirodalom is a „fuel” és „sacrificial reagent” kifejezéseket használja az értekezésben használt kontextusban, ez nem a magyar szaknyelvbe való átültetés problémaköre. A víz természetesen nem „áldozati reagens”. A terminológiának pont az a lényege, hogy egy olyan anódfolyamatot alkalmaznak a vizsgálni kívánt katódfolyamat (pl. H₂ fejlődés vagy CO₂ redukció) mellett, amely által a folyamat egésze termodinamikailag kedvezményezetté válik (pl. a vízoxidáció lecserélése valamilyen szerves molekula oxidációjára).

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. Kérdem 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 H₂ 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.

Egyetértek Bírálóm azon megjegyzésével, hogy nem feltétlenül kellene szabad töltéshordozók a fotokatalízishez, éppen ezért a megadott definíció szűkítő, és emiatt hibás. A fotoszintézis meghatározása kapcsán nem értünk egyet. A klasszikus szintézis definíció valóban valamiféle egyesítés (kisebb részekeségekből nagyobb egység létrehozása). Ugyanakkor amióta a mesterséges fotoszintézis fogalmat használják, azt úgy értelmezik, hogy a napfény energiájának a felhasználásával kisebb képződési szabadentalpiával rendelkező molekulákból nagyobb képződési szabadentalpiával rendelkező molekulákat hozunk létre (pl. vízbontás). Csak példaként említem, hogy a tématerület egyik legtöbbet idézett közleménye Allen Bard és Mary Ann Fox tollából (Acc. Chem. Res. 1995,28, 141-145) a „Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen” címet viseli.

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.^{1,15}” 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 itt³, 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.

Egyetértek, hogy számos kutatót említhettem volna még, ugyanakkor a „rövid értekezés” korlátai adottak voltak. Az említett nevek fontos szerepével teljes mértékben egyetértek, és ha

a korábban már említett magyar nyelvű szakkönyv elkészül, nekik mindenképpen helyük lesz a történeti áttekintésben.

II. 3. Tüzelőanyagok előállítása fotoelektrokémiai módszerekkel

A tartalom nem egészen fedi a címet. Itt lényeges dolgokat ismertet 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 fotoelektrod anyagok tervezhető előállítása érdekében érdemes összefoglalni azokat a legfontosabb paramétereket, amelyek befolyásolják azok teljesítményét.”

Részben értek egyet Bírálóm megjegyzésével. A CO₂ átalakítás egyik motivációja valóban a CO₂ légköri mennyiségének csökkentése. Ugyanakkor hasonlóan fontos, hogy értékes termék jöjjön létre, különben nagyon nehéz olyan alkalmazási lehetőséget találni, amely az ipar számára is vonzó. Ez két alapvetően különböző motiváció, ami elkülöníti egymástól a Carbon Capture and Storage (CCS) és a Carbon Capture and Utilization (CCU) technológiákat. Egyetértek, hogy jobb lett volna teljesen elkülöníteni a saját közleményeket a szakirodalmi háttértől.

II. 4. Fotoelektrodok fajtái egy nagyon rövid fejezet és magába foglalja a fotoelektrodokkal szembeni követelményeket is. A fajtára az első mondat utal: „Attól függően, hogy oxidációs vagy redukciós folyamatokat kívánunk végrehajtani a fotoelektrod 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 „rövid értekezés” sajátossága, hogy nincs hely mindennek a részletes kifejtésére, 30-50 oldal terjedelemben kell összefoglalni az értekezést. Ez óhatatlanul azt eredményezte, hogy bizonyos (fontos) információk csak említés szintjén, vagy más fejezetekben kerültek megemlítésre. 8 hónap elteltével újra átolvasva az értekezést vannak részek, amelyeket másként rendeztem volna el.

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

(i) újgenerációs fotoelektrodok (szerves vezető polimerek, perovszkitok, többfémes 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 TiO₂, WO₃, NiO, és Nb₂O₅ rétegeket elektrokémiai oxidációval, míg a TiO₂, Cu₂O, ZnO, NiO és Fe₂O₃ legtöbbször nanoszerkezetű rétegeket elektrokémiai leválasztással alakították ki. (IV.1. alfejezet) Az ún. oldatbelobbantásos eljárással kémiai reakcióval hoztak létre nagyfelületű egy vagy két fém tartalmazó oxidokat (IV.2). Kidolgozták fém-halogenidekre alapuló nanokompozitok előállítását is (IV.3). Elektrokémiai polimerizációval állítottak elő vezető polimereket CO₂ fotoelektrokémiai redukciójához (IV.4).

Valóban, a szintézisek egy része már saját eredmény. Pont a korábban említett terjedelmi korlátoknak köszönhetően igyekeztem elkerülni az ismétléseket, ezért kerültek itt bemutatásra. Valószínűleg érdemes lett volna egyértelműsíteni, hogy mely szintézisek új(szerű)ek.

IV. 5. Szerves/szervetlen hibrid fotoelektródok előállítása

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. WO₃/polianilin, WO₃/polipirrol, TiO₂/polianilin, TiO₂/polipirrol, - TiO₂/PEDOT, TiO₂/CdS/PEDOT, TiO₂/CdSe/PEDOT, TiO₂/perovszkit/PEDOT, - SiC/polianilin, SiC/PEDOT kompozitrendszereket 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 TiO₂ 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, Sb₂S₃) fotokatalitikus úton a polimer elektrokatalitikus aktivitását sikeresen kihasználva

Köszönöm a dicsérő szavakat. Rengeteg elektronmikroszkópos felvételt készítettünk ezekről az elektródokról (nagy részét én magam), és összességében mind a felületen, mind a csövek belsejében válik le a polimer. Alább beszúrok két ábracsomagot a vonatkozó közleményből.

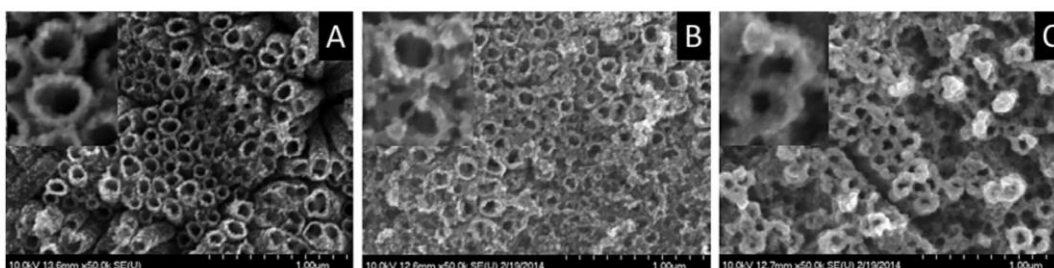


Fig. 6. SEM images of a bare TiO_2/CdS sample (A) and two $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{PEDOT}$ samples after 3 and 10 polymer cycles (B and C respectively). The insets are cut from images taken at higher magnification (200k).

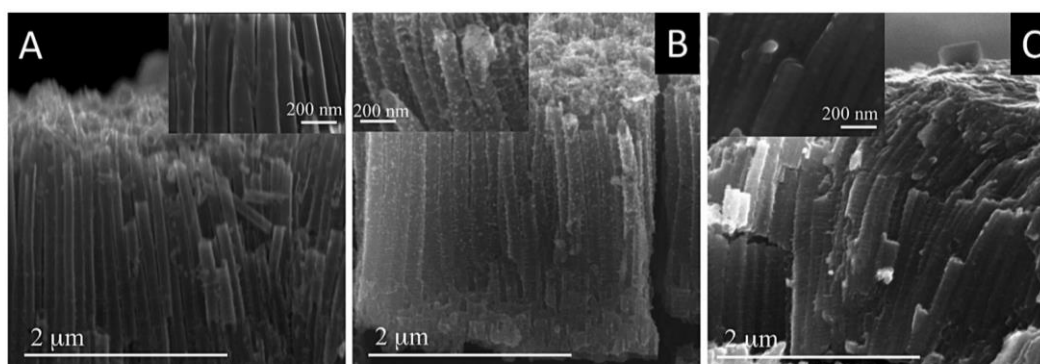


Fig. 5. Cross-section SEM images for TiO_2 , TiO_2/CdS , and $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{PEDOT}$ samples (A, B, C). The insets show enlarged areas in the middle range of the nanotube array.

IV. 6. Félvezető/nanoszén elektródok előállítása

Többek között sikerült a szén nanocsöveket homogénean feltölteni réz(I)-oxiddal, a leválasztási idő szabályozásával a Cu_2O kristályok méretét is tudták hangolni az 50-120 nm-es tartományban. Grafén filmekre és 3D grafén nanoszerkezetekre is leválasztottak szabályozott mennyiségű és méretű Cu_2O nanorészecskéket. Hasonló kompozitokat állítottak elő szerves vezető polimerekkel is.

Köszönöm a legfontosabb eredmények kiemelését.

A IV. 7. fejezet Anyagtudományi jellemzés

A ma már rutinszerűen használt mikroszkópiás (TEM, SEM), spektroszkópiás (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 tudták végrehajtani speciális elektrokémiai cellával, amely beszerzését követően a munkaelektrod anyagában bekövetkező változásokra illetve a szén-dioxid redukciójának reakciómechanizmusára is tudtak következtetni.

Köszönöm a legfontosabb eredmények kiemelését.

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 CO₂ jelenlétében összehasonlítva a CO₂ mentes állapottal. Ezáltal az alapvető adatok meghatározhatók, így a sötét- és fotoáram potenciálfüggése, a félvezető típusa, a simasávpotenciál, valamint a rekombináció mértéke. A beeső foton-áram konverziós hatásfok (IPCE) illetve a külső kvantumhatásfok (EQE) meghatározására irányuló vizsgálataik 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 analízisét ex situ ¹H 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.

Köszönöm a legfontosabb eredmények kiemelését. Az analitikai háttér megteremtése valóban nagyon fontos volt, és sok fals pozitív eredménytől (és csalódástól) kímélt meg minket.

IV. 10. Izotópjelzéses mérések annak eldöntésére szolgáltak, hogy a szén-dioxid redukciója során az elektród felületén reagáló komponens az oldott szén-dioxid vagy a hidrogénkarbonátion. Szén-¹³ izotópot használtak a CO₂ illetve a HCO₃⁻ jelzésére. Azt a következtetést vonták le, hogy „az elektród felületén a CO₂,aq reagál, azonban a HCO₃⁻ elektrolitnak kulcsszerepe van a CO₂ pótlásában az elektród felületén. „Ezen túlmenően, szén-tartalmú katalizátorok esetében igazolni tudjuk, hogy a képződő termék valóban a betáplált CO₂-ból 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?

Sajnos igen, előfordulhat. A szakirodalom tele van olyan közleményekkel, ahol különböző szén-alapú elektródokkal állítanak elő „homeopátiás mennyiségű” CO₂-redukciós terméket. Nagyon rövid kísérlet, kis áramsűrűség, így az előállított mennyiség is nagyon kicsi, amely könnyedén jöhet (és sokszor jön is) az elektród degradációjából.

V. Egyszerű fotoelektrodok fotoelektrokémiai tulajdonságai

V. 1. Oxid félvezetők fotoelektrokémiai tulajdonságai

Itt elég sok ismétlés van, hiszen a CuO/ Cu₂O elektród előállításáról és több tulajdonságáról már az előző fejezetekben volt szó. Másrészt nem érthető, hogy az előállítással már korábban foglalkozott, odavaló 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 TiO₂-dal végzett kísérleteiket és újabb felismeréseiket ismerteti, főként a fotoelektrodok tulajdonságait az előállítási és kezelési módok függvényében. Számos kétfémes félvezető oxid esetében kimutatták, hogy ezek az oxidok fotokatódként illetve fotoanódként is felhasználhatók. CuMO₂ (CuFeO₂, CuCrO₂, CuRhO₂) összetételű vegyes oxidokat is előállítottak, és vizsgálták a fotoelektrokémiai alkalmazásukat. Ezek tulajdonságai(pl. a stabilitásuk) jobb, mint a Cu₂O fotoelektrodé.

Egyetértek, ez a korábban említett problémakör a rövid értekezés szerkezetébe kapcsolódik.

V. 2. Fém-halogenid fotoelektrodok 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.

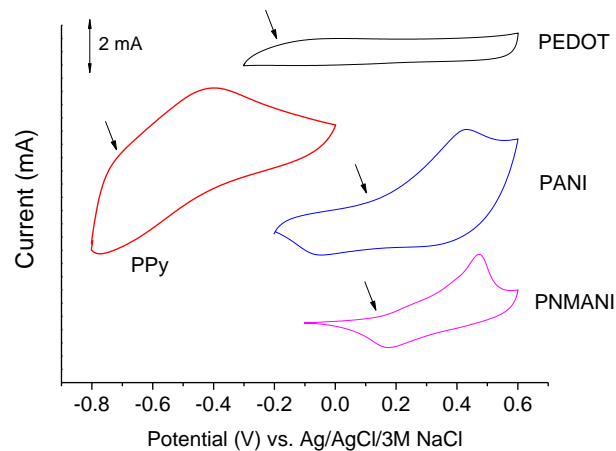
Köszönöm a legfontosabb eredmények kiemelését.

V. 3. Szerves polimer alapú fotoelektródok című rész azt mutatja be, hogy elektromosan vezető polimerek is alkalmas elektródok CO₂ fotoelektrokémiai redukciójára. Polianilin fotoelektródok esetében egyértelműen elkülönítettük egymástól a protonredukciót és a CO₂ redukcióját. Megállapítottuk, hogy a CO₂ atmoszférában megnövekedett fotoáramokat, illetve a N₂ atmoszférához képest a voltammogramok eltérő alakját egyértelműen a CO₂ fotoelektrokémiai redukciója okozza. Mi volt a pufferoldat? A voltammogramok „alakja” hogyan utal a CO₂ 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: Polyaniline films photoelectrochemically reduce CO₂ 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?

Két különböző összehasonlítást végeztünk. Egyrészt 0,1 M Na₂SO₄ oldatban, amelyet CO₂-al buborékoltattunk át 30 percen keresztül (pH = 4,0±0.), míg összehasonlításképpen a N₂-el buborékoltatott oldat pH-ját foszfátpufferrel állítottuk be a 4,0-ás értékre. A másik összehasonlításban pH=7 oldatokkal dolgoztunk (N₂ / 0,1 M Na₂SO₄ and CO₂ / 0,1M NaHCO₃). A voltammogramok alakjának említése mindössze a CO₂ jelenlétében megfigyelhető többlet fotoáramra utalt. A hordozó elektród arany és üvegszén volt (mindkét elektróddal elvégeztük a vizsgálatokat). A polimer színének megállapítása nehéz ügy, mivel színtévesztő vagyok. Az UV-látható spektrumból arra következtethetünk, hogy redukált állapotban és részlegesen protonált formában van a polimer. Egyetértek bírálómmal, hogy ilyen pH-n és potenciálokon a PANI nem mutatja a megszokott félfémes viselkedést. Ugyanakkor számos polimer vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy a fotoáramok megjelenése olyan potenciáloknál kezdődik, ahol a polimer teljesen redukált állapotban van, és ezt követően viselkedik félvezetőként (ezt más Alan Heeger és munkatársai is megfigyelték, egy más jellegű mérés során: S. D. Phillips, G. Yu, Y. Cao, and A. J. Heeger Phys. Rev. B 39, 10702 – Published 15 May 1989). Ez látható az alábbi ábrán, ahol a nyilakkal jelöltem a fotoáram megindulási potenciálját. Ennek megfelelően egy a félvezetőkre jellemző vezetési mechanizmust vélelmezünk.

Metán képződését nem tapasztaltuk, a gázfázisban hidrogént, és nyomnyi mennyiségű CO-t detektáltunk. Az etanol képződése valóban igen érdekes. Számos összefoglaló tanulmány foglalkozik a szakirodalomban az etanol képződés mechanizmusával, és több különböző reakcióutat vázoltak föl, az elektród és a reakciókörülmények függvényében (Catalysts 2020, 10(11), 1287;). Konkrétan fotoelektrokémiai folyamat során ritkábbak a mechanizmusra irányuló vizsgálatok (Chem. Eng. J. 2015, 264, 302–309.), polimer elektródok esetében pedig

elenyészőek. Saját kutatásaink során a polimer fotokatódok instabilitása miatt nem folytattuk ezt az irányt.



Megállapították, hogy a N-tartalmú polimerek jó CO₂ adszorpcióssal 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 CO₂ átalakításában:

1. A vezetési sávjuk (LUMO-pályájuk) potenciálja negatívabb legyen a CO₂ 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 CO₂ adszorpcióssal, 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 CO₂ redukciós aktivitást. Mindazonáltal jelenleg e rendszerek stabilitása, illetve aktivitása még nem kielégítő.

Köszönöm a legfontosabb eredmények kiemelését.

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 közzétették is WO₃ és TiO₂ elektródok vízbontási folyamatánál illetve szulfid-ion oxidációjakor. Mechanikusan exfoliált MoSe₂ 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 oldatcseppek a munkaelektrodként alkalmazott 2D anyag meghatározott részére helyezését. A folyadékcsepp/MoSe₂ 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⁻³ oldatban dolgoztak? A

referencia- és a segédelektrod közelsége nem okozott problémát? Hogy határozták meg a valódi felületet?

Köszönöm a legfontosabb eredmények kiemelését. Egyetértek, hogy a mikrocellában mért eredményeket kellő óvatossággal kell kezelni. A felület meghatározását a folyadékcsepről felvett felülnézeti és oldalnézeti optikai mikroszkópos képek segítségével határoztuk meg. Megbizonyosodtunk arról is, hogy a megvilágító nyaláb megfelelően legyen fókuszálva, ezáltal megvilágítva a folyadékcseppet és közvetlen környezetét (+ 10-20%). A nagy elektrolitkoncentráció a folyadékcsepp stabilitásához szükséges, és csökkenti a párolgási veszteséget. A referencia és a segédelektrod közelsége nem optimális, de nem észleltünk különösebb zavaró hatást (a rendszer validációja során felvett voltammogramok alakja nagyon hasonló volt a rendes elektrokémiai cellában makroelektrodon mértekkel).

VI. Összetett fotoelektrodok fotoelektrokémiai tulajdonságai

VI. 1. Szerves/szervetlen hibrid fotoelektrodok közül elsőként egy PANI/WO₃ 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 WO₃ –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 mérteket, és a polianilin mediátorként vesz részt a folyamatban. Meghatározták a legkedvezőbb összetételt is. Huzamosabb ideig végezve a fotoelektrolízist termékként H₂-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?

Ezen PANI-tartalmú fotoelektrodoknál a mérhető fotoáram értéke minden esetben legfeljebb 200 $\mu\text{A cm}^{-2}$ volt, jellemzően azonban inkább 100 $\mu\text{A cm}^{-2}$ -nél is kisebb. A fotoelektrod felülete 1 cm^2 volt, ezért igen kis mennyiségű termékek keletkeztek. Éppen ezért, jellemzően 30 percig vártunk a termékek feldúsulása érdekében, és csak 30 és 60 perc után vettünk mintán. Ezekben a termékösszetétel a mérési hibahatáron belül hasonló volt.

VI. 2. Félvezető/nanoszén elektrodok tulajdonságai

A nanoszén / poli(3,4-etiléndioxitiófen) (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.

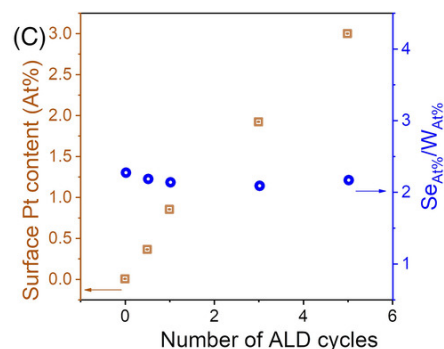
Köszönöm a legfontosabb eredmények kiemelését.

VI. 3. Nanofém/félvezető elektrodok

A fotoelektrokémiai hidrogénfejlődési reakciót vizsgálták p-WSe₂ nanolapokon, amire Pt nanorészecskéket választottak le. Ezekben a fotokatódokon kivételesen nagy fotoáram-sűrűséget mértek. A hibahelyek passziválásában találták meg az okot. A méréseket a 34. ábra

alírása 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?

A nagy elektrolitkoncentráció a folyadéksepp stabilitásához szükséges, és csökkenti a párolgási veszteséget. A mérések időtartama során nem tapasztaltunk problémát a Pt-oldódása kapcsán. Ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy itt a katalizátor is Pt, így a Pt ellenelektrod esetleges oldódása és a munkaelektrodon (katódon) való leválása nem jelent kritikus problémát. Minden más esetben, ahol a katalizátor nem Pt, ott más ellenelektrod használata javasolt. A Pt részecskék formájában válik le az ALD folyamat során, és kb. néhány %-ban fedi a felületet, ahogy azt a röntgen fotoelektronspektroszkópiás (XPS) mérések segítségével meghatároztuk (lásd alább beszúrt ábra).



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-PbI₂ ötvözet fotokatód alkalmas a NO₃⁻-ionok fotoelektrokémiai redukciójára, aminek eredményeként NO₂— és N₂ keletkezik.

Köszönöm a legfontosabb eredmények kiemelését.

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 CsPbBr₃ és a diklór-metán oldószer közötti halogenidcsere reakciót.

Köszönöm a legfontosabb eredmények kiemelését. A TCNQ-s tanulmány az egyik személyes kedvencem, nagyon sok munka van benne, és szerintem sok tanulság is, jóllehet a tudományos közösség még nem igazán „fedezte fel”.

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 CO₂ 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.

Egyetértek bírálómmal, pontatlan volt a fejezetcím.

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. Többfémes vegyes oxidoknál, ahol a fémionok, például a CuFexCr_{1-x}O₂ esetében a tiltottsáv szélessége a megfelelő kétfémű oxidokra jellemző értékek között hangolható.

Köszönöm a legfontosabb eredmények kiemelését.

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 Cu₂O/CNT filmek is), és még mindig nem egészen értem, hogy a tüzelőanyagok előállítása miért a fejezetcím, mikor ezek a megállapítások általános érvényűek.

Egyetértek, itt van a legtöbb átfedés a korábbi fejezetekkel.

VIII. 3. A katalízis elősegítése

„A félvezető fotoelektród felületét elérő kisebbségi töltéshordozók (fotokatódok esetében elektronok) ideális esetben redukálják az oldott CO₂-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.

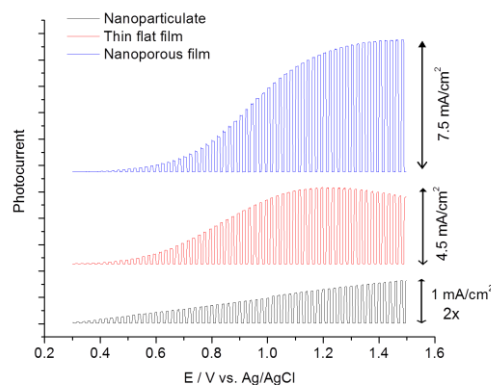
Példát is bemutat a megoldásra, vagyis segédkatalizátor felvitelére, amikor is „Elektrokémiai anodizációval állítottunk elő nanopórusos NiO rétegeket, és vittünk fel rá Pt kokatalizátorokat”. „...vizsgáltuk, hogy a ko-katalizátor mérete miként befolyásolja a katalitikus aktivitást fotoelektrokémiai redukciós folyamatokban (H₂ fejlesztés, CO₂

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

Egyetértek Bírálóm észrevételével, az elektrokémiai anódizáció egy rossz zsargon, kerülni kell a használatát.

Még egy rendszert bemutat és megállapítja, hogy „különböző morfológiájú WO₃ fotoanódokon a RuO₂ 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?

Véleményem szerint nem valószínű, hogy ez felület-hatás lenne. Ha az lenne, akkor a RuO₂ katalizátor mennyiségétől nem függene olyan jelentősen a fotoáram (47. C ábra). Továbbá vizsgáltunk különböző morfológiájú (így felületű) WO₃ elektródokat, és ott a megindulási potenciálok nagyon hasonlóak voltak (lásd alább beszúrt ábra).



VIII. 4. Háromkomponensű rendszerek

Bemutatják, hogy lehetséges olyan háromkomponensű rendszert tervezni, amelyben külön-külön összetevők felelősek a fényelnyelésért, a töltéshordozó transzportjáért illetve a katalitikus reakcióért. Ilyen például a FeNiOOH/Fe₂O₃/grafén nanohibrid, amiben a Fe₂O₃ a fényelnyelő, a grafénváz a transzportot biztosítja, míg a FeNiOOH réteg az oxigénfejlődést katalizálja, és csökkenti a grafénváz korrózióját is.

Köszönöm a legfontosabb eredmények kiemelését.

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 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.

Ennek igazából praktikus okai voltak, az üvegtechnikai műhelyben tudtak készíteni megfelelő kvarc-ablakos üvegcellákat. A teflon cella kvarc ablakkal szintén működik, most már jellemzően ilyeneket használunk. A méréseket vagy sötétszobában, vagy a cellára rakható, megfelelő nyílásokkal ellátott „sötét doboz” használatával végeztük.

Perovszkitok esetében a nagysebességű spektroelektrokémiai mérések a rekombinációs folyamat mikéntjéről adtak felvilágosítást. A szerző „ultragyors tranziens abszorpció spektroszkópiái 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 TiO₂ rétegen rögzített CsPbBr₃ arról számol be, hogy a potenciál befolyásolja TiO₂ alapréteg betöltöttségi szintjét, ami viszont a két összetevő közötti elektronátmenet sebességét befolyásolja.

A módszer időbeni feloldó képessége alapvetően az alkalmazott pumpa-próba kísérleti elrendezéstől függ, az elektrokémiai cella nem befolyásolja érdemben. Többféle mérés technikát használtunk, a hivatkozott részben az 1 ps – 6 ns időtartományt tudtuk lefedni. A módszer nevének a hosszú leírása abból fakad, hogy sem angol, sem magyar megfelelője nincs a módszernek. Egyetértek, hogy az „ultragyors spektroelektrokémia” önmagában is megfelelő elnevezés lehet.

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 tüzelőanyagcellákon. 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 alkalmazhatta tette arra, hogy megbízhatóan működjön az Apollo űrhajókban.

Egyetértek, valóban az elektrokémiai cellákat mutattam be, mivel abban vannak már érdemi gyakorlati eredményeink. Jelenleg egy hasznosító vállalkozás keretében (www.echemicles.com) TRL 5 szinten állunk, és 2024-ben készül el az első konténeres prototípus. Ugyanakkor ezeket a tapasztalatokat átvisszük fotoelektrokémiai cellákra is (decemberben fogadták el ezzel kapcsolatos közleményünket a Nature Catalysis-ben), és ennek előzetes eredményeit a védésen bemutatom.

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?

Ez egy nagyon fontos kérdés, és eléggé sokat foglalkoztunk vele (pl. ACS Energy Lett. 2020, 5, 6, 1996–2014). Mindezek alapján megállapítottuk, hogy a vízbontás és a CO₂ kételektronos redukciója (CO-vá és hangyasavvá) kapcsán PV+elektrokémia egyértelműen jobbnak tűnik a fotoelektrokémiai módszerekkel szemben. Ugyanakkor valami oknál fogva sok elektronos redukciós termékeket (főként alkoholokat) fotoelektrokémiai módszerekkel szelektívebben lehet előállítani. Összességében a fotoelektrokémia nagy kihívása, hogy ugyanazon fotoelektrodtól várjuk mindazt, amit a versenytárs technológiáknál külön-külön optimalizált anyagoktól.

Végezetül megtudhatjuk azt is, hogy további, újgenerációs félvezetők (vegyes fém-oxidok, fém-halogenidok, és szerves-szerveetlen perovszkit elektródok) felhasználásával készített porózus fotoelektrodok 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 makroelektrodokra 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?

Nagyon jó kérdés, hogy mi számít nano-nak ezekben a rendszerekben. A nanotudományban alapvetően két típusú meghatározás terjedt el: (i) legalább az egyik dimenzióban 1-500 nm kiterjedésű részecske; (ii) olyan méretű részecske, amelynek kis méreténél fogva bizonyos fizikai-kémiai sajátosságai eltérnek a tömbfázisú anyag tulajdonságaitól. Véleményem szerint esetünkben mindkettő érvényes lehet. A stabilitásra általános érvényű válasz nincsen. Vannak nagyon stabil nanorendszerek (pl. TiO₂ alapú festékek, szén-nanocső szőnyegek), és instabilak is (aggregációra hajlamos szuszpenziók). A környezetbarát kifejezés arra utalt, hogy a vizsgálni kívánt technológiák teljesítsék a Fenntartható Fejlődési Célokat (SDGs).

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.

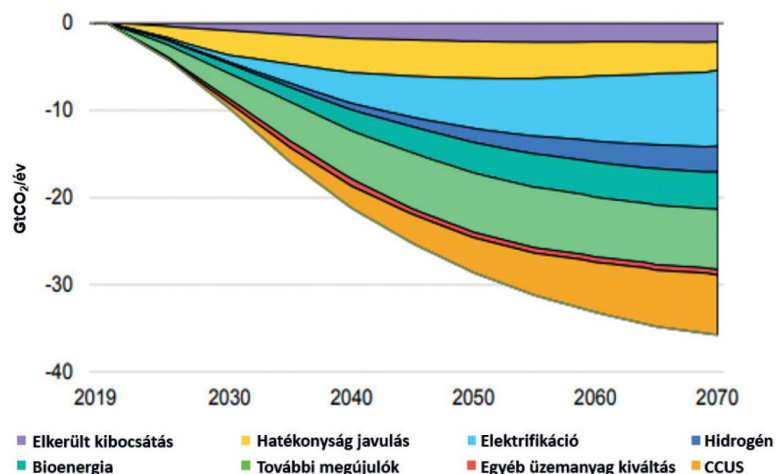
Csak néhány közleményhez fűzök megjegyzéseket.

G. Ghadimkhani, N. R. de Tacconi, W. Chanmanee, C. Janáky, K. Rajeshwar: Efficient solar photoelectrosynthesis of methanol from carbon dioxide using hybrid CuO/Cu₂O 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/Cu₂O-t használva. Ez a jelen disszertációnak is kiemelt témája; ahogy Janáky Csaba is írja: „disszertáció jelentős részében a CO₂ 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 CO₂ is a greenhouse gas, using sunlight to convert CO₂ 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 kikiáltva 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.

Összességében egyetértek Bírálóm gondolatmenetével. A CO₂ megkötés és hasznosítás (CCU) önmagában nem fogja megoldani a növekvő légköri CO₂ koncentráció problémáját. Ugyanakkor a legfrissebb elemzések (pl. IEA, 2021, CCUS in Clean Energy Transitions) azt vetítik előre, hogy a 2050-re való nettó nulla kibocsátásra való átállásban a CCU/S technológiák szerepe igen jelentős lesz (kb. 15%-a jelenlegi CO₂ kibocsátásnak). Hogy ebből mennyi lesz CCU, egy körforgásos gazdaság jegyében, az még kérdés, a különböző elemzések 0.8-4 Gt/év CO₂ hasznosítását prognosztizálják.

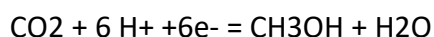


A fenti első cikk egy jól eltervezett és sikeresen végrehajtott kísérletet mutat be, és tulajdonképpen a további 10 év publikációinak archetípusát is képezi. A rendezett nanorúdakból álló hibrid CuO/Cu₂O, ahol CuO nanorúdkra választották le elektrolitikusan a p-típusú Cu₂O kristályokat, félvezető stabilis, megfelelő a sávstruktúrája (jó elektron donor), a fényelnyelése is hatásos, jó hatásfokkal redukálja a CO₂-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 alkalmazták, de a fényáttalí 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 (CH₂OH⁺) and was found to reach a concentration of ca. 85 μM after 90 min of irradiation.” „Faradaic efficiencies were in the 94–96% range (considering that 6e⁻ are required to form one molecule of CH₃OH from CO₂).” 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 CuO és Cu₂O vegyületekkel való reakcióban. Lásd például I. Orozco, J. A. Rodriguez et al.: In-Situ Studies of Methanol Decomposition Over Cu(111) and Cu₂O/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 H⁺, e-látszik az ábrán:



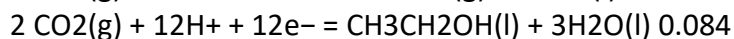
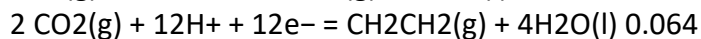
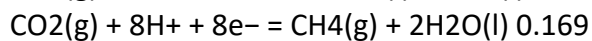
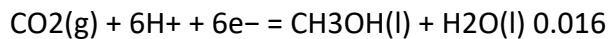
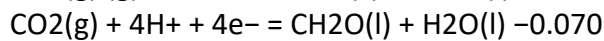
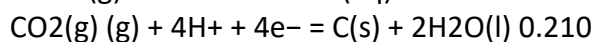
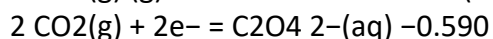
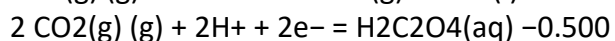
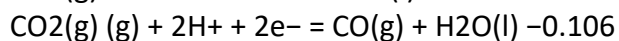
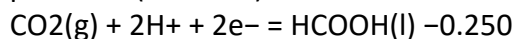
Nekem kicsit meglepő, hogy a standard potenciált használják az általuk "underpotential"-nak nevezett potenciálettolódás jellemzésére. Az, hogy a befektetett energia hasznosult az nyilvánvaló a 2. ábrán feltüntetett adatok alapján. De mi értelme van a következő kijelentésnek: „The photocurrent onset potential threshold was ~0.25 V more positive for the CuO–Cu₂O hybrid than the Cu₂O ED sample (Fig. 2e) „This represents an ~800 mV shift relative to the standard potential of the CO₂/CH₃OH redox couple. Such lowering of the onset

potential for CO₂ photoconversion is associated with the 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 CO₂/CH₃ 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 °C-on 0,172 g / 100 g víz, azaz a telített oldat koncentrációja 3,9×10⁻² 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 (aktívításokat) 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 CO₂ Electroreduction. Accounts of Chemical Research (2019) idézi a következő cikket: 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:

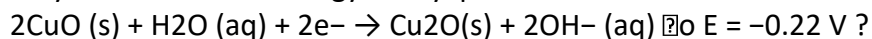
Conditions (1.0 atm and 25 °C) half electrochemical thermodynamic reactions standard potential (V vs SHE)



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 Cu₂O 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 réz-oxidréteg összetételének vizsgálatáról Raman spektroszkópiával. Mi a reakció, amikor nincs jelen széndioxid? Hidrogén-fejlődés?

Őszintén megvallva 11 év távlatából nekem is utána kellett nézmem a feltett kérdéseknek. A Faraday hatásfok az egyszerűbb kérdés, itt azt vettük figyelembe, hogy 6 e⁻ szükséges egy CO₂ molekula metanollá alakításhoz. A kronoamperometriás görbék integrálásával kaptuk meg az átvitt töltést, míg a folyadéktermékek mennyiségét GC-MS módszerrel határoztuk meg. Ebből pedig számítható volt a Faraday hatásfok, ami 95% körül volt. Amikor nincs jelen CO₂, akkor hidrogénfejlődés történik, ugyanakkor ennek mennyiségét az akkor használt mérési elrendezésben nem tudtuk meghatározni. Érdekességként említem meg, hogy évekkal később

hasonló CuO/Cu₂O fotoelektrodokkal megismételtük a kísérleteket a szegedi laborunkban is (megbízhatóbb analitikai háttér mellett) és ott is 80-90% közötti Faraday hatásfokot határoztunk meg a metanol képződésére (a maradék töltés pedig H₂ fejlődésre fordítódott). A különböző potenciálértékek körül tényleg volt némi kavarodás. A megadott at -0.38 V vs. SHE érték (Annu. Rev. Phys. Chem. 2012. 63:541–69) a pH=7-re vonatkozó formális potenciál. Az idézett mondat „„The photocurrent onset potential threshold was ~0.25 V more positive for the CuO–Cu₂O hybrid than the Cu₂O ED sample (Fig. 2e) „This represents an ~800 mV shift relative to the standard potential of the CO₂/CH₃OH redox couple.” valóban félreérthető, mert az, hogy a CuO–Cu₂O hibrid és a Cu₂O ED elektrodok esetében egymáshoz képest hogyan alakul a megindulási potenciál, annak semmi köze a mondat második felében szereplő állításhoz. A 800 mV-os „underpotential” állítás mindössze arra utalt, hogy a hibrid elektrod esetén megfigyelhető kb. +0.4 V vs. SHE megindulási potenciál a -0.38 V vs. SHE formális potenciálhoz képest, kb. 800 mV-al odébb van. Hasonlóképpen, a hosszú távú fotoelektrolízis során alkalmazott -0.2 V vs. SHE érték is legalább 150 mV-al kevésbé negatív, mint a formális potenciál. Egyetértek ugyanakkor, hogy ezen formális potenciálokkal való összehasonlítás leegyszerűsítő, és számos egyéb tényezőt figyelembe kellene venni a teljesen korrekt összehasonlítás érdekében.

Számos összefoglaló tanulmány foglalkozik a szakirodalomban az etanol képződés mechanizmusával, és több különböző reakcióutat vázoltak föl, az elektrod és a reakciókörülmények függvényében (Catalysts 2020, 10(11), 1287;). Konkrétan fotoelektrokémiai folyamat során ritkábbak a mechanizmusra irányuló vizsgálatok (Chem. Eng. J. 2015, 264, 302–309.), és jelen kutatásoknak ez nem volt tárgya.

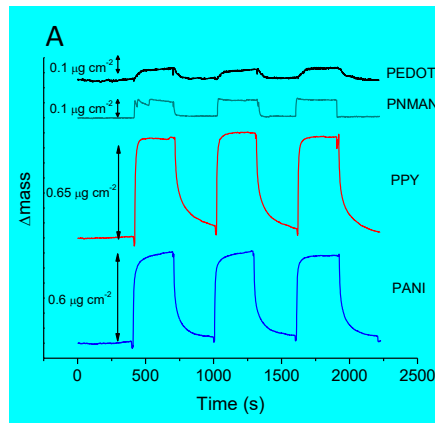
D. Hursán, A. Kormányos, K. Rajeshwar, C. Janáky: Polyaniline films photoelectrochemically reduce

CO₂ 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 elektrod 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.

Egyetértek, ez egy hasznos összehasonlítás. A PANI esetében 0,65 µg/cm² tömegváltozást tapasztaltunk (lásd alább beszúrt ábra). A PANI rétegeket arany elektrodra választottuk le, 100 mC cm⁻² polimerizációs töltés átvitelével. A PANI réteg tömegét kb. 20-30 µg/cm²-nek becsültük. Ebből az következik, hogy átlagosan 15-22 monomeregységenként adszorbeálódik egy CO₂ molekula.



C. Janáky, N. R. de Tacconi, W. Chanmanee, K. Rajeshwar: Electrodeposited Polyaniline in a Nanoporous WO₃ 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 voltammogrammok (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 cm² 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.

Köszönöm a legfontosabb eredmények kiemelését. A levált PANI mennyiségét sajnos valóban nem ismerjük, csak azt tudjuk, hogy a pórusos WO₃ felületét kb.15 nm vastagságban vonta be.

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 CO₂, N₂ 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 Cu₂O. 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 CO₂ fotoelektrokémiai átalakítása végrehajtható. Polianilin fotoelektrodok esetében egyértelműen elkülönítettük

egymástól a protonredukciót és a CO₂ 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 fotoelektrokémiaiilag aktívak legyenek a CO₂ átalakításában: T19

1. A vezetési sávjuk (LUMO-pályájuk) potenciálja negatívabb legyen a CO₂ 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

A tézisek kapcsán egy kérdés merült fel, a polimerizációs töltéssűrűség vonatkozásában. Ez alatt a geometriai felületre vonatkoztatott, a polimerizáció során bevitt töltést értem.