

Válasz Prof. Dr. László Krisztina bírálatára

Köszönöm Prof. Dr. László Krisztina bírálatát, amelyben értékes észrevételeket tett a doktori értekezés anyagtudományi aspektusainak vonatkozásában. Fontos megjegyezni, hogy a morfológiai/nano kérdésre irányuló észrevétele a tudományterület legfontosabb kihívása, így ezzel teljes mértékben a lényegre tapintott a bíráló.

Az Előszóban megállapítja, hogy a nanotechnológiai szintézismódszerek mondhatni, random módon kerültek csak alkalmazásra az új fotoelektrokémia rendszerek előállításánál/vizsgálatánál. Ugyanitt rámutat a Gerischer és munkatársai által kidolgozott fogalomtár korlátaira. Véleménye szerint eljött-e már az ideje az előbbi szisztematikusabbá tételére, ill. véleménye szerint milyen időtávlatban gyűlhet össze elegendő ismeret a nanostruktúrákra érvényes összefüggéseket szintetizáló elméleti háttér „kikristályosodásához”?

Ez egy igen nehéz kérdés. A jelenlegi elméleti leírás korlátai egyértelműen látszanak, mivel azok azon a feltételezésen alapulnak, hogy vastag (tömbi) félvezető fotoelektródok vannak, amelyben teljes mértékben kialakul a kiürülési réteg. A legnagyobb problémát az jelenti, hogy szintetikus szempontból nehéz olyan modell rendszereket előállítani, ahol csak egy morfológiai paramétert változtatunk, úgy, hogy más tulajdonságok (pl. kristályosság, felületi funkciók csoportok, sávpozíciók, stb.) ne változzanak. Ez a tény rendkívüli módon megnehezíti a szisztematikus összehasonlításokat. További kihívást jelent az egyre gyakrabban megfigyelhető összetett (több rétegű) elektródok használata, ahol minden egyes határfelület bonyolítja az összképet. Összességében azt gondolom, hogy az „open data” és a gépi tanuláson alapuló eljárások elterjedésével, és remélhetőleg okos használatával közelebb kerülhetünk a szükséges adatmennyiség rendelkezésre állásához és értő elemzéséhez, amelyből általános összefüggések levonhatóak.

Igen kiterjedt, szélekorú és kiemelkedő minőségű eredményei ismeretében rá tudna-e mutatni a kísérleti „fehér foltokra” ill. levonhatók-e a nanostruktúrákon kapott eredményei alapján az elméleti háttérrel megtámogató általános megfigyelések? Azaz, hol tart a terület az Előszó második bekezdésében megjelölt úton?

Ez a kérdés szorosan kapcsolódik az előzőhöz, csak jobban fókuszál a saját eredményeinkre. Két fő konklúzió vonható le a saját eredményeinkből:

- 1) Egyértelműen látszik, hogy nagyon nehéz megfelelő modell rendszereket előállítani, ezért sok esetben a szakirodalomban közölt megfigyelésekből helytelen következtetéseket vonnak le. A modern szintézismódszerek (pl. atomi rétegleválasztás, ALD) segíthetnek jól definiált szerkezetű elektródok előállításában.
- 2) A nanoszerkezetű félvezetőknek vannak előnyei és hátrányai is. Egyértelmű előny a jobb töltéshordozó kinyerési lehetőség a rövidebb úthossz miatt, míg egyértelmű hátrány a több hibahely. Számos egyéb tulajdonság (fényelnyelés, töltéshordozó transzfer) vonatkozásában nem egyértelmű a helyzet, és az adott anyagtól, morfológiától függ.

Összességében elmondható, hogy számos lépést tettünk a megfogalmazott célok érdekében. Azonosítottunk számos kulcskihívást, amelyeken a jövőben dolgozni kell.

A dolgozat 4. ábráján röviden összefoglalja a fotoelektrokémia folyamatok mechanizmusát és ebben nagy hangsúlyt fektet a félvezető viselkedésének. Munkája során elsősorban (nehéz)fémmentes (oxidok, halogenidok) „egyszerű” és összetett elektródokat vizsgált. talán az egyetlen fémmentes rendszer a PEDOT/szén nanocső összeállítású elektród volt, melynek

segítésével közel 100 %-os Faraday hatásfokkal tudtak hidréogéngázt előállítani. Ugyancsak kiemelkedő az eredményeik a graféntartalmú háromkomponensű bioinspirált rendszerben. Tekintettel a nehézfémek környezeti hatására, geopolitikai hozzáférhetőségére, milyen perspektívát lát a fémmentes rendszerek, pl. (egzotikus) szénelektrodok (foto)elektrokémiai felhasználására, a tüzelőanyag-előállítás, ill. a CO₂ konverzió területén?

Ez egy fontos kérdés. A különböző fémmentes katalizátorok az érdeklődés homlokterében vannak. Ugyanakkor az alkalmazásukkal elérhető CO₂ konverziós teljesítményparaméterek lényegesen elmaradnak a fém-tartalmú rendszerekétől. Véleményem szerint a kis mennyiségű fém-tartalmazó (akár „single-atom” módon) katalizátorok és elektródok lehetnek már rövidtávon érdekesek és versenyképesek. Jelenleg is vizsgálunk M-N-C katalizátorokat, és kifejezetten ígéretesek a CO₂ redukcióban. Fontos nyitott kérdés ugyanakkor az ilyen katalizátorok esetében a stabilitás, mivel más degradációs mechanizmusok a jellemzőek, mind a „hagyományos” fém katalizátorok esetében. A félvezetők esetében a szerves félvezetők esetében a szilárd/folyadék határfelület jelenléte komoly stabilitási kérdéseket vet fel, és az ilyen irányú kutatások folyamatban vannak.

Milyen irányelvek szerint kerültek kiválasztásra a vizsgált fénoxidok? Tapasztalatai alapján milyen szempontok lehetnek iránymutatók a megfelelő fénoxid elektród(komponens) kiválasztásnál?

Két fő motivációt különböztethetünk meg. Az egyik csoportban a kiindulási anyag a Cu₂O volt, amelyet még a posztdoktori kutatásaim során kezdtem vizsgálni. Ebből kiindulva állítottunk elő különböző két és háromfémű oxidot, oxidkeverékeket és adalékolt oxidokat. A másik nagy csoport az anodizációval előállítható oxidok csoportja volt. Összességében elmondható, hogy ismert oxidok esetében az ismert sávpozíciók figyelembevételével választottuk ki az előállítandó oxidot, míg az ismeretlen két és háromfémű oxidok esetén analógiák mentén terveztünk.

A morfológiai megfigyelések közt hiányoltam a valamilyen független úton meghatározott fajlagos felület és az elektrokémiai felület kapcsolatának vizsgálatát. Végeztek-e ilyen vizsgálatokat és ha igen, milyen, esetleg új fajta következtetéshez vezettek.

Ez egy nagyon fontos kérdés, számos esetben megkaptuk ezt a kérdést a közlemények bírálójától is. Az olyan esetekben, amikor valamilyen oldatkémiai módszerrel (pl. oldatbelobbantásos szintézis) állítottunk elő félvezető részecskéket, a szilárd termék fajlagos felületét meghatároztuk N₂ adszorpciós méréssel. Ezt követően az ebből porlasztva fújással készített rétegek tömegéből becsülhető volt a fotoelektrod fajlagos felülete. Amikor közvetlenül egy hordozó elektród felületére választottuk le a félvezetőt, akkor sokkal nehezebb a valódi elektródfelület becslése (különösen porózus, vagy nanoszerkezetű elektródok esetében). A klasszikus elektrokémiai módszerek (pl. elektrokémiai impedancia spektroszkópiai mérésekből kettősréteg kapacitás meghatározása és Mott-Schottky analízis) sem igazán alkalmas nanoszerkezetű félvezető elektródok felületének becslésére. A szén hordozók esetében a kettősréteg kapacitást használtuk a felület becslésére, úgy, hogy a nanoszerkezetű elektródok esetében mért értékeket elosztottuk a finomra polírozott üvegszén elektród esetében mért értékkel.

Több ponton is megemlíti a kutatólaboratóriumi méretű és léptéknövelt elektrokémiai rendszerek viselkedésében tapasztalt „meglepő” eltéréseket. Miben látja ezek alapvető okát/okait, illetőleg vannak-e egyértelmű fogódzók a várható „csapdák” kikerülésére?

Számos és sokrétű oka van annak, hogy a méretnövelés során új kihívásokkal szembesülünk. Az egyik az, hogy a laboratóriumban jellemzően háromelektrodos elrendezésben (legalább) egy referencia elektród alkalmazásával mérünk. Ilyen esetekben kisebb figyelmet fordítunk az ellenelektrodon végbemenő folyamatra, és a cellafeszültségre. Egy alkalmazásorientált méretnövelési kutatásban ez másként van. Hasonlóképpen különböznek a transzportfolyamatok, legyen szó akár a reaktánsok/termékek hatékony transzportjáról, akár a töltéshordozók kinyeréséről (fotoelektrodok esetében).

Kritikai megjegyzésem mindössze annyi, hogy szívesen vettem volna egy rövidítésjegyzéket és a hivatkozások számozásának korábban már említett szinkronizálását.

Egyetértek bírálóm megjegyzésével. Mentségemre annyit szeretnék mondani, hogy ez a „rövid értekezés” formátum még nem kiforrott, és többször magam is bizonytalan voltam abban, hogy mi fér bele, és mi nem.

Végezetül még egyszer megköszönöm László Krisztina professzor asszonynak a gondos és értékes bírálatot.

Szeged, 2023.12.30

Dr. Janáky Csaba