

## A bírálóbizottság értékelése

Janáky Csaba munkájának középpontjában olyan fotoaktív anyagok állnak, amelyeket akár önmagukban vagy hordozó felületén rögzítve, fotoelektrodként lehet alkalmazni. Olyan fotoelektrodok előállítását tervezte, amelyek sikerrel alkalmazhatók energiakonverziós fotoelektrokémiai folyamatokban, különösen a CO<sub>2</sub> redukciójában. Komplex célegyüttes mentén dolgozott, amely magában foglalta: (i) újgenerációs fotoelektrodok (szerves vezető polimerek, perovszkitok, többfemes oxidok) előállítását és vizsgálatát; (ii) összetett elektrodok előállítását, 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 kidolgozását; (iii) szerkezet–hatás összefüggések felderítését a tüzelőanyagok fotoelektrokémiai előállítása során; és (iv) in situ elektrokémiai jellemzési módszerek fejlesztését. Az új tudományos eredményeinek az alábbi értékelésben összefoglalt téziseit a bíráló bizottság kivétel nélkül elfogadta.

### 1. Újgenerációs fotoelektrodok

- 1.1. Megállapította, hogy a kulcskérdés a fotogenerált töltéshordozók elvezetésének a sebessége. Megmutatta, hogy a réz(I)-jodid (CuI) p-típusú félvezetőként viselkedik, és sokkal stabilabb a fotokorrózióval szemben, mint a réz(I)-oxid (Cu<sub>2</sub>O). Ez termodinamikai szempontokat tekintve meglepő, ugyanakkor a CuI és a Cu különböző kristályszerkezete okozhatja a folyamat kinetikai gátlását.
- 1.2. Nitrogén-tartalmú polimer elektrod fejlesztése során megállapította, hogy alapvetően három kritériumnak kell megfelelniük ahhoz, hogy fotoelektrokémiaileg 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> adszorpció kapacitással, vagyis tartalmazzon primer vagy szekunder aminosoportot, amely részvételével kemisorpció történhet. Mindazonáltal jelenleg e rendszerek stabilitása, illetve aktivitása még nem kielégítő.

### 2. Összetett elektrodok

- 2.1. Egyedi módszereket fejlesztett összetett elektrodok előállítására. Például sikerült a szén nanocsöveket homogénean feltölteni réz(I)-oxiddal. A leválasztási idő szabályozásával a Cu<sub>2</sub>O kristályok méretét is tudták hangolni az 50-120 nm-es tartományban.
- 2.2. Hasonló kompozitokat állított elő szerves vezető polimerekkel is. Ily módon poli(3,4-etiléndioxitiofén) (PEDOT) és polianilin (PANI) tartalmú, grafén és szén nanocső alapú elektrodokat készített. A polimerizációs töltéssűrűség értékét változtatta, így előállítva különféle összetételű PEDOT/nanoszén nanokompozit fotoelektrodokat.

- 2.3. Szerves/szervetlen hibrid fotoelektródok előállításának módszerét dolgozta ki. A PANI/WO<sub>3</sub> kompozitban a polianilinhez kapcsolódó katódos fotoáramok jelentősen (több mint 3-szor) nagyobbak a PANI/WO<sub>3</sub> hibrid esetében, összehasonlítva az arany elektródra azonos töltéssűrűséggel leválasztott PANI filmmel. A polianilin mediátorként vesz részt a folyamatban. A vékony (15 nm) PANI filmben a fotogenerált lyukak összegyűjtését nem korlátozza a töltéshordozók transzportja a szerves polimerben, mint a tömbi réteg esetében. A fotovoltammogramokon tapasztalható platós tranzienstípusú profil a töltéshordozók hatékony szétválasztását jelzi.

### 3. Szerkezet-hatás összefüggések felderítése

- 3.1. Fotokorróziós vizsgálatok során megmutatta, hogy a termodinamikai instabilitás nem minden esetben jár fotokorrózióval, mivel kinetikai stabilizálás érhető el (amennyiben a fotogenerált töltéshordozókat sikerül elvezetni az elektródról).
- 3.2. Kimutatta, hogy a szélesebb tartományon való fényelnyelés nem feltétlenül eredményez jobb fotoelektrokémiai tulajdonságokat, különösen akkor, ha az új elnyelési helyhez kötődik, ami rekombinációs centrumként funkcionálhat.
- 3.3. Megállapította, hogy a keletkező töltéshordozók teljesebb kinyerése érdekében sávpozícióknak megfelelően kell elhelyezkedniük, az elektródnak pedig megfelelő geometriával kell rendelkezniük. Ily módon a rekombinációt minimalizálni lehet. Többfémű vegyes oxidoknál, például a Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> esetében, a tiltottsáv szélessége a megfelelő kétfémű oxidokra jellemző értékek között hangolható.
- 3.4. Igazolta, hogy a félvezető elektródok hatásfoka javítható, ha a félvezetőket jól vezető, nanoszerkezetű szubsztrátra választjuk le, amely a fotogenerált töltéshordozókat gyorsan és hatékonyan el tudja vezetni, ezáltal növelve a töltéshordozó mobilitást.
- 3.5. Bemutatta, hogy lehetséges olyan háromkomponensű rendszert tervezni, amelyben külön összetevők felelősek a fényelnyelésért, a töltéshordozó transzportjért illetve a katalitikus reakcióért. Ilyen például a FeNiOOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/grafén nanohibrid, amiben az Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a fényelnyelő, a grafénváz a transzportot biztosítja, míg a FeNiOOH réteg az oxigénfejlődést katalizálja, és csökkenti a grafénváz korrózióját is.

### 4. Jellemzési módszerek fejlesztése

- 4.1. Olyan in situ fotoelektrokémiai módszert fejlesztett, ami lehetővé tette a félvezető anyag rétegvastagságának, valamint az élek, teraszok, lapsíkok szerepének vizsgálatát a fotokémiai aktivitás kialakulásában. E vizsgálatokat egy olyan mikropipettával végezte, amely tartalmazta az ellen- és referenciaelektrodot, és lehetővé tette 5-50 µm átmérőjű oldatcseppnek a munkaelektrodként alkalmazott 2D anyag meghatározott részére helyezését. A folyadékcsepp/elektrod határfelület nagysága határozta meg az elektrokémiai cellát, amit egy fókuszált száloptikás fényforrással világított meg.
- 4.2. Kelvin szondát, felületi fotofeszültség spektroszkópot (SPS) és fotoelektron-spektroszkópot (APS) is magába foglaló kombinált eljárást alkalmazott, amellyel a kilépési munkát tudta meghatározni különböző gázok, gázkeverékek esetén illetve vákuumban. Ily módon információt kapott a vegyértéksáv pozíciójáról, a tiltott sáv szélességéről és a vezetési sáv helyzetéről, valamint a Fermi-szintről.
- 4.3. A félvezetőkben a fény keltette töltéshordozók csapdázódhatnak. Ilyenkor a félvezető fényabszorpciós spektruma megváltozik, és ennek mérésével a töltéshordozók

élettartamára lehet következtetni. Ilyen mérésekre Jelölt egy gyors transziens spektroelektrokémiai cellát és mérőberendezést rakott össze és mérte töltéshordozók (igen rövid) élettartamát.

- 4.4. In situ Raman spektroelektrokémiai és in situ röntgendiffraktometriás méréseket is végre tudott hajtani speciális, saját fejlesztésű elektrokémiai cellával, amellyel a munkaelektrod anyagában bekövetkező változásokra, illetve a szén-dioxid redukciójának a reakciómechanizmusára is tudott következtetni.
- 4.5. Elegáns (és különleges) a  $^{13}\text{C}$  izotópos eljárás alkalmazása is, amellyel az a kérdés volt eldönthető, hogy a  $\text{CO}_2$  redukció során a gázfázisú széndioxid redukálódik, és nem a vizes oldatból a hidrogénkarbonát.