

VÁLASZ

Dr. Endródi Balázs

„Molekuláris és heterogén vízoxidációs katalízis réz-peptid komplexekkel” címmel
benyújtott PhD értekezésemre adott bírálatára

Tisztelt Adjunktus Úr!

Nagyon köszönöm a konstruktív észrevételeit, amelyekkel számos ponton már az értekezésem első változatára adott válaszaival is segítette a szakmai önreflexióm fejlődését. A disszertáció stílusa valóban szokatlan és elismerem, hogy az irreguláris, leíró és helyenként az immerzió kiváltására irányuló fogalmazásom jelentősen megnehezítette a Bíráló dolgát. Céлом nem csupán egy szakmai összefoglaló elkészítése volt a 2017-től 2019-ig tartó kutatómunkámról, de a felállított sorrend szerint a tézispontokban az egymásra épülő tapasztalatok felhasználásának bemutatása, melynek hozzáadott értéke nem csak annak szubjektivitása, hanem a Megfigyelő problémamegoldó képességének és a célrendszer szemléletének szintről-szintre való fejlődése. Helyenként szándékosan is szerepel a Bíráló által kifogásolt laborszöveg, valamint primer mérési eredményeket tartalmazó ábrák, melyek között valóban akad olyan, melyet éppen csak említek, ugyanakkor kellően fontosnak tartottam ahhoz, hogy feltüntessem az állításom igazolására, vagy elengedhetetlen segédelemként tekintettem egy későbbi, tartalmasabb ábra elemzésének megértéséhez.

Első kérdés: *A dolgozatban nagyon nagy arányban primer elektrokémiai mérési eredmények kerülnek bemutatásra és csak kevés több mérés összegzett értékeléséből származtatott ábra. Mennyire reprodukálhatóak ezek a mérések és általában hány mérés alapján vonták le a következtetéseket pl. a puffer vagy a komplex koncentráció hatását illetően?*

Válaszom: A dolgozatban feltüntetett primer mérések ismétlésére minden esetben sor került. A reprodukálhatóság megválaszolására először a szénüveg munkaelektrod esetében felmerülő kétféle előkészítési protokollt mutatom be. A szénüveg elektrod felszíne polírozást követően hidrofób, használat közben a vizsgálni kívánt potenciáltartományon részlegesen oxidálódik, melynek következtében felszínén karboxilát horgonycsoportok alakulnak ki, ami hozzájárul hidrofil jellegének növekedéséhez is. A döntés a Megfigyelőn múlik: vagy minden egyes mérés előtt polírozza az elektródot, vagy komplexmentes elektrolitban ciklikus voltammetriás technikával a voltammogram reprodukálhatóságáig szükséges számú ciklust végezve kialakít

egy kvázi-stacionárius felületet és csak meghatározott méréssorozatok között hajtja végre az elektródfelület megújítását polírozással. Mivel a mérések során el akartam kerülni az elektródfelszín kémiai változásának párhuzamos reakcióját, így az utóbbit választottam.

Az ITO elektród esetén szintén létezik egy potenciálfüggő elektromos nedvesedési jelenség (electrowetting), melynek során a felület hidrofilitása növekszik, így figyelembe vettem ezt is. Azonban, az ITO esetén legtöbbször csak egyszeri méréssorozatokhoz használtam egyazon elektródot. A rendelkezésre álló ligandum mennyiségi korlátja, az azonos puffertörzsoldat, az azonos komplexkoncentráció, a komplexet tartalmazó törzsoldat termodinamikai stabilitása (az egyensúly beálltát követően végezve a kísérleteket), és a független laboratóriumokban végzett mérések mint összehasonlíthatósági faktorok alapján egyértelmű csoport nem definiálható az összes tényezőt figyelembe véve.

Ezért a reprodukálhatóságot mint csoportot a jelenség reprodukálhatóságára bővíteném. A fentiek figyelembevételével az összes változó (pl. eltérő számú funkciós csoportok a szénüveg felületén) ellenére mind a háttéráramok, mind a komplexet tartalmazó rendszerek eredményei reprodukálhatók, amit – a feltett kérdésben kiemelendő – például a Cu₂GD esetében változó foszfátkoncentrációnál 10-11, a változó komplexkoncentráció melletti mérések között 40-50 párhuzam vonható (attól függően mely voltammogramokat, azaz 5% vagy 10% áramerősségbeli eltérést tekintünk-e azonosnak). A heterogén prekursor CuGGG-vel – ahol a mérések számát a ligandum mennyisége nem korlátozta – összesen 1653 mérést végeztem, mely alapján minden kétséget kizáróan kijelenthetem, hogy a dolgozatban szereplő jelenségek minden esetben egyértelműen reprodukálhatóak a leírt körülmények és a mellékfolyamatok szigorú figyelembevételével.

Második kérdés: *A III.4. ábrán ESR spektrumokat és ezek szimulációit látjuk, azonban a szimulációk menetéről nem esik szó a dolgozatban. Hogyan történtek ezek, és ki végezte őket (a Jelölt vagy az együttműködő partnerek?)*

Válaszom: Az ESR méréseket nem én készítettem, a munkám, azaz a dolgozat hiányossága, hogy az ábrafeliratban nem jelenítettem meg, hogy ezeket lengyel együttműködők végezték. A szimulációkat Témavezetőm, Dr. Pap József Sándor készítette Frank Neese WIN95EPR szoftvere segítségével. A részletes elemzéseket a Cu₂GD esetében az első tézispont anyagául szolgáló cikk 5. oldalán és a cikk kiegészítő információs anyagának első táblázatában; a Cu₃DAPG komplexről bővebben a második tézispontához tartozó cikk kiegészítő információs anyagának 5-6 oldalán olvashatunk.

Harmadik kérdés: *A III. 7. ábra „b” része elvileg az „a” rész belenagyított változata, mégis jelentősen nagyobb áramokat mutat (egy nyíl használatával). Mi ennek az oka?*

Válaszom: A feltüntetett áramerősség mértékegysége valóban hibás, a „b” felnagyított ábrán μAcm^{-2} a helyes dimenzió. Köszönöm, hogy erre felhívta a figyelmemet!

Negyedik kérdés: *A III. 9 ábrán az öblítéstesztet követően viszonylag nagy kiindulási áramot látunk, ami csak kb. 15 perc után közelíti meg a háttérmérés során rögzített áramot. A Jelölt az konkludálja, hogy ez azt jelenti, hogy a felületről sikerült leöblíteni az összes komplexet. Ebben az esetben mi okozza a háttértől való eltérést a mérés első szakaszában?*

Válaszom: Az általam tett konklúzió pontosításra szorul. A III.9-es ábrára való utaláskor a dolgozatban nem emeltem ki, hogy az adszorpció irreverzibilitása esetén láthatnánk komplexmentes pufferben ugyanazt az áramot, mint a komplexet tartalmazó oldatban. Az öblítésteszt leírásakor nem jeleztem, hogy az egy enyhe, legfeljebb 20 ml tisztított vízzel történő gravitációs öblítést jelent, hogy biztosan ne adjon fals negatív értéket olyan esetekben, ahol egy létrejött filmréteg intenzív mosás esetén leválhat a felületről. Amint azt jeleztem – és itt visszautalok az első kérdésére adott válaszómban leírtakra – a hidrofíl szénüveg felületén tapadó komplex maradt, mely az elektród pufferbe való helyezését követően sem távozott az elektrolitba és ennek köszönhető, hogy kezdetben magas áramot produkált. Az elektrolízis során ugyanakkor ez a nyomnyi tapadó anyag a pufferbe diffundál, melynek eredményeképp túl híg oldatot képez ahhoz, hogy a visszakerült komplex katalitikus hatása kifejeződhessen.

Ötödik kérdés: *III. 15. ábrán az öblítést követően nem 0 áramot látunk, de mégis a tisztán homogén katalízist említi a Jelölt konklúzióként. Biztos, hogy erről van szó?*

Válaszom: A fent említett ábrán valóban nem nullához tart az áramerősség. Elmulasztottam a komplexet tartalmazó pufferben nem használt ITO elektród tiszta pufferben mért kronoamperometriás voltammogramját is feltüntetni háttérként, ez az ábrán feltüntetett, öblített ITO elektród áramával egyezik. Mivel az alkalmazott körülmények mellett a tiszta elektródon is történik vízoxidáció, így nem közelít nullához az elektrolízis árama.

Hatodik kérdés: *A dolgozat bevezetőjében szó esik arról, hogy egy vízoxidációs katalizátor alkalmazásának előfeltétele a kis túlfeszültségen megfelelően nagy áram megléte. Az egyes tézispontokban bemutatott katalizátorok esetében azonban a Jelölt nem értékeli, hogy a készített Cu komplexek mennyire tekinthetők reális katalizátoroknak. Ennek pótlására kérném a jelöltet (számszerűen).*

Válaszom: A bemutatott komplexek reális katalizátorként történő jellemzése és az irodalomban közölt katalizátorokkal való összevetése ugyancsak kimaradt a dolgozatból. Tágabb értelemben véve 10-12-es pH-tartományon a TOF értékek 0,3-tól 100 s⁻¹-ig terjednek 550-800 mV túlfeszültség tartományon, ezt figyelembe véve a Cu₂GD komplex esetén meghatározott 16 s⁻¹ TOF érték 670 mV alkalmazott túlfeszültségen átlagosnak minősül. A Cu₃DAPG esetén TOF értéket nem tudtunk meghatározni a rendszer komplexitása miatt eltérő fém-ligandum arányok esetén. Amennyiben figyelembe vesszük a dolgozatban tárgyalt azon megállapítást, hogy két ekvivalens fémion megkötéséig a 3G ligandumkörnyezettel egycentrumú katalizátorként jellemezhető, a Cu₃G komplex esetén publikált, annak 24 s⁻¹ TOF értékével 650 mV túlfeszültség mellett a reális katalizátorok között ugyancsak középmezőnybe tartozik (lásd Függelék, VII.2-es táblázat). A harmadik fémion megkötése a túlfeszültség 60 mV-os csökkenése és az ezzel párhuzamosan megnövekedett reakciósebesség azt jelzi, hogy a Cu₃DAPG már a hatékony katalizátorok közé sorolható. A negyedik tézispontban ismertetett réz-triglicin prekursorból készített nanostrukturált réz-oxid körülbelül 600 mV túlfeszültség mellett működtethető, ami a heterogén katalizátorok palettáján átlagosnak minősül (lásd: Függelék, VII.3 táblázat). Az ismert és széles körben, lúgos közegben alkalmazott nikkel és kobalt tartalmú heterogén katalizátorokkal összevetve a Co >> Ni > Cu a sorrend állítható fel.

Hetedik kérdés: *A III. 1. táblázatban a potenciálküszöböt a maximális áram 10%-ának eléréséhez kötik. Mi ennek az elvi alapja és miért nem egy adott áramsűrűségnél olvasták le az értékeket az egyértelműbb összehasonlíthatóság érdekében?*

Válaszom: Molekuláris katalizátorok vizsgálatakor azok vízdoldhatósága lehet meghatározó tényező, tehát az irodalomban is eltérő koncentrációtartományokban történnek a vizsgálatok. Emiatt nagyon eltérő áramsűrűségeket tapasztalhatunk. A 10%-os küszöböt irodalmi példákból vettük, mely egy önkényesen választott érték, ahol rendszerint a kinetikai kontroll érvényesül. Heterogén katalizátorok esetén (pl. fém-oxidok) az adott áramsűrűség eléréséhez (1 illetve 10 mAcm⁻²) szükséges túlfeszültség szolgál az összehasonlítás alapjául (lásd: Függelék, VII.3-as táblázat).

Nyolcadik kérdés: *A negyedik tézis tulajdonképpen egy komplex polarizáció alatti bomlására épül, amiből réz-oxid képződik. Ez egy érdekes megfigyelés, de a Jelölt azt említi, hogy ez az eljárás további kutatási irányokat nyithat meg azáltal, hogy lehetővé teszi a réz-oxid leválasztását. Erre úgy gondolom kísérleti módszerek tucatjai állnak rendelkezésre, amik nem drága komplexeken keresztül történnek. Kérem a Jelöltet, hogy indokolja a kijelentését.*

Válaszom: Az új kutatási irányok említése kizárólag a nanostrukturált félvezetőkre történő depozíció lehetőségének felvetése kontextusában történt. Jelenleg is folynak a kutatócsoportunkban összetett szuperstruktúrák létrehozására irányuló kísérletek, melyben reményeink szerint a hematit elektron-lyuk párok generálásában előnyös tulajdonsága az amorf réz-oxid vízoxidációs katalizátorral összehangolható és ez a rendszer a későbbiekben egy fotoelektrokémiai vízbontó cella anódjául szolgálhat. Amint azt a Bíráló is írja, a polarizáció hatására történő bomlásról módszerek tucatjai állnak rendelkezésre, ezek közül az általam bemutatott réz-triglicin előnye, hogy a ligandum más kelátképző ligandumoktól eltérően fémsó képzése nélkül közvetlenül is kiválóan vízoldható, teljesen biodegradábilis, stabil komplexet képez a rézionnal és olcsó.

Bírálatát megköszönve kérem válaszaim elfogadását vagy amennyiben bármelyik nem kielégítő, késlekedés nélkül átfogalmazom vagy konkretizálom.

Budapest, 2023. július 21.

Lukács Dávid
jelölt