

## VÁLASZ

### Bertóti Imre, a kémia tudomány (MTA) doktora bírálata

Először is szeretném megköszönni Bertóti professzornak, hogy elvállalta disszertációm bírálatát. Köszönöm dolgozatom alapos végigolvasását és megértését, valamint a bírálatában adott építő kritikai megjegyzéseit és hasznos tanácsait. Igyekezni fogok ezeket beépíteni további munkáimba. Bírálatának felvetéseire és kérdéseire azok sorrendjében a következőképpen válaszolok.

Egyetértek Bírálómmal abban, hogy a dolgozat koherenciája lehetne erősebb is. A bemutatandó eredmények válogatásánál fontos volt számomra, hogy egy teljes gondolati ívet tudjak húzni az egydimenziós nanoszerkezetek létrehozásától egészen a hálózataik gyakorlati alkalmazásáig, ez azonban szükségképpen magával hozta a szétagoltságot, hiszen az ív minél több részéről szerettem volna részletesen írni. Utólag úgy gondolom, hogy elég lett volna a szén nanocsöves eredményekre fókuszálni. Az egydimenziós titanátok kihagyásával valószínűleg könnyebben olvasható, egységesebb munka születhetett volna.

Egyetértek az Irodalmi áttekintés kritikai hangvételét hiányoló észrevétellel is. Ennek a hiányosságnak elsősorban a disszertáció terjedelmi korlátja az oka. Mindenképpen szükségesnek véltem a részterületek alapjainak tényszerű ismertetését ahhoz, hogy a doktori mű önálló olvasmányként is megállja a helyét. Arra sajnos egyszerűen már nem jutott elég hely, hogy ezeket az ismertetéseket még a saját kritikai észrevételeimmel is mindenhol kiegészítsem. Azt hiszem, ezen a gyengeségen is segíthetett volna a titanátos eredmények teljes kihagyása.

Szeretném ugyanakkor megjegyezni, a disszertáció más részeiben vannak irodalomkritikus elemek is, például az 5.2 alfejezetben, ahol a 37. oldalon a TSE artifakt miatt elkövetett hibára két irodalmi példát (280. és 281. hivatkozások) is hozok. Emellett publikációim közül összességében sem hiányoznak az irodalmat értékelő/elemző munkák. Közöltem olyan cikkeket, amelyek meglévő elméleteket erősítenek meg új kísérleti bizonyítékok alapján<sup>1</sup>, és olyanokat is, amelyek kifejezetten konfrontatívan kritizálnák korábban mások által publikált elméleteket<sup>2</sup>.

A párolgási profil mérésére szolgáló laboratóriumi összeállítás vázlata valóban nem szerepel a disszertációban, de a párolgási profil jelenségkörrel foglalkozó dolgozatainkban igen, amint azt az alábbi ábra is mutatja.

---

<sup>1</sup> (a) A. Kukovecz et al., Eur. Phys. J. B 28 (2002) 223., (b) G. Kozma et al., Carbon 105 (2016) 615.

<sup>2</sup> (a) Á. Kukovecz et al., J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 17781., (b) A. Rawal et al., J. Nanomaterials (2016) 1592161.

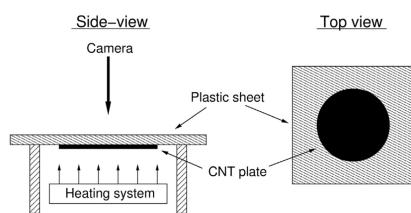


Fig. 1. Schematic view of the evaporation profile measurement setup.

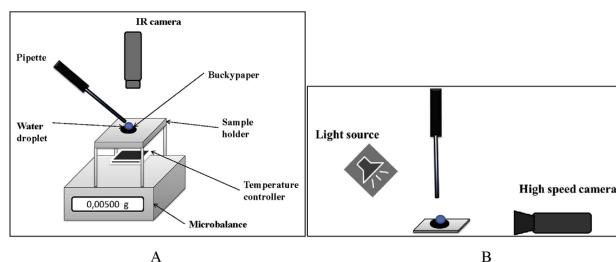
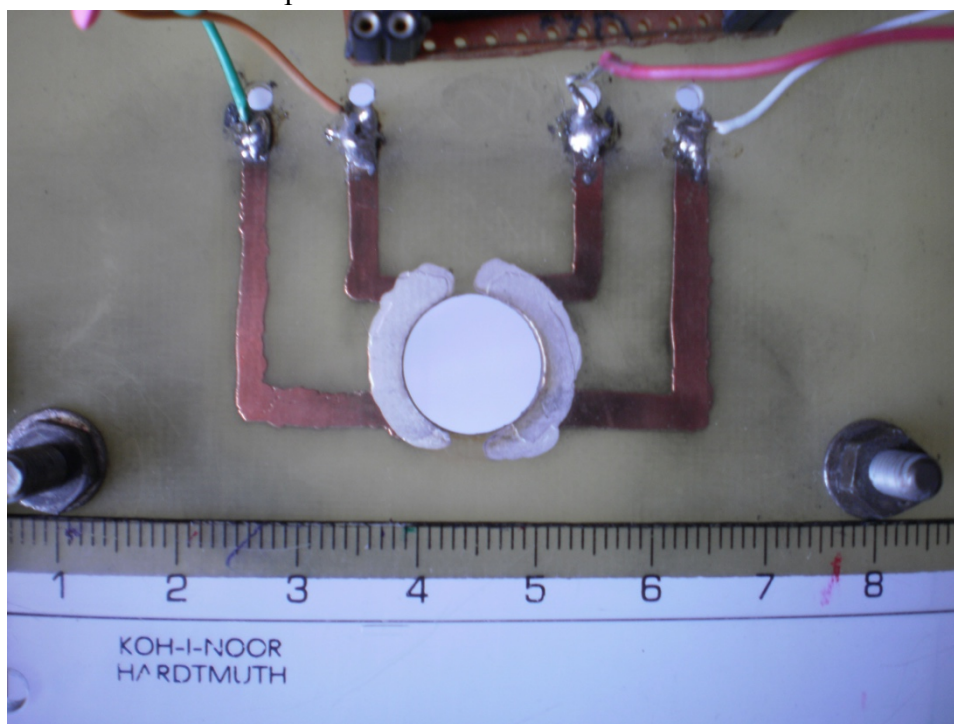


Fig. 1. Evaporation monitoring equipment schematics. A-infrared visualization; B-contact angle determination. (A color version of this figure can be viewed on

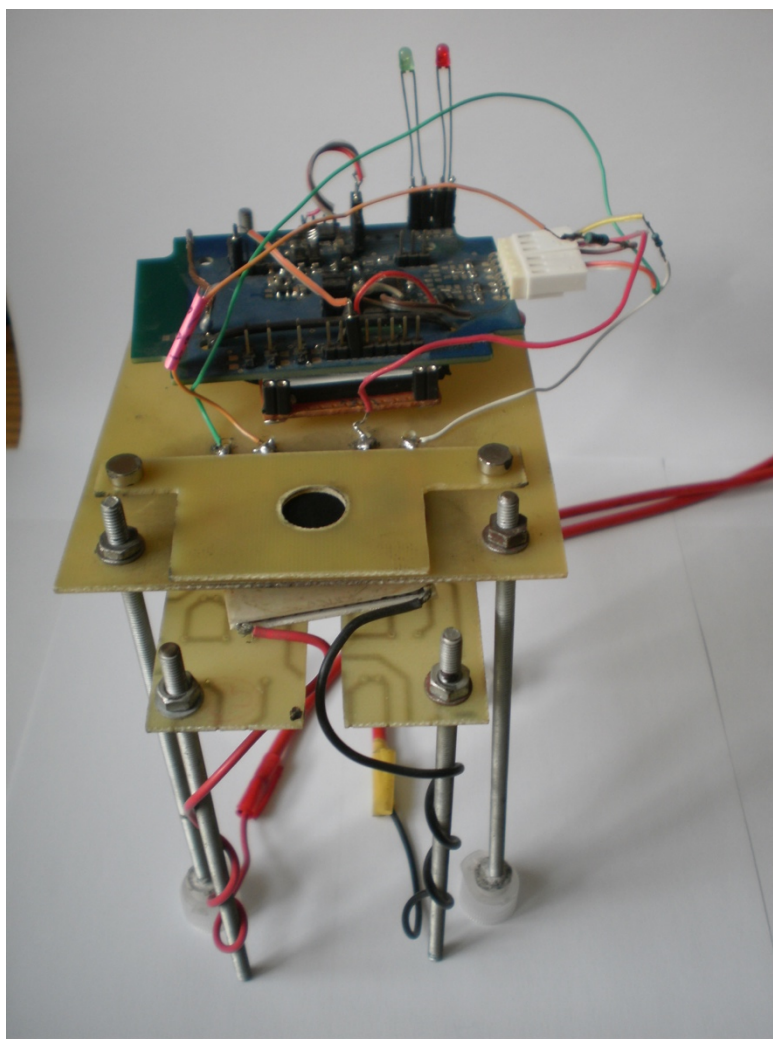
G. Schuszter et al., Micropor. Mesopor. Mater. 209 (2015) 105.

E.S. Bogya et al., Carbon 100 (2016) 27.

A Bíráló által nevesített technikai kérdések ilyen részletességgel egyik dolgozatban sincsenek megválaszolva, ezért rájuk itt külön kitérek. A mérőberendezést folyamatosan fejlesztettük, válaszat a jelenleg használt verziójára alapozom. Az alábbi fényképen felülnézetből látható az önhordó szén nanocső film befogására szolgáló cella. A kép közepén lévő fehér kör valójában egy lyuk a NYÁK lemezben, a fehér kitöltés a cella alatt lévő Peltier fűtőmodulhoz tartozik. A szén nanocső filmet erre a lyukra helyezzük rá. A film és a mérőelektronika közötti elektromos kapcsolatot a vezető ezüst pasztával felfestett félkörívek biztosítják, amelyekhez a négy pontos elektromos ellenállásmérő modul a NYÁK lemez rézcsíkjaival és hagyományos lágyforrasztott vezetékkel kapcsolódik.



A következő fényképen az összeállított mérőcella látható. Itt a mérőhelybe egy szén nanocső filmet tettünk, majd ennek leszorításáról a film helyén kör alakban kivágott, rézfólia mentesre maratott NYÁK lemez darabbal gondoskodtunk. Ezen a képen látható a film alatt elhelyezett Peltier fűtőmodul, és a mérőcellát a mérleg tányérján megtartó, szintezhető lábak is.



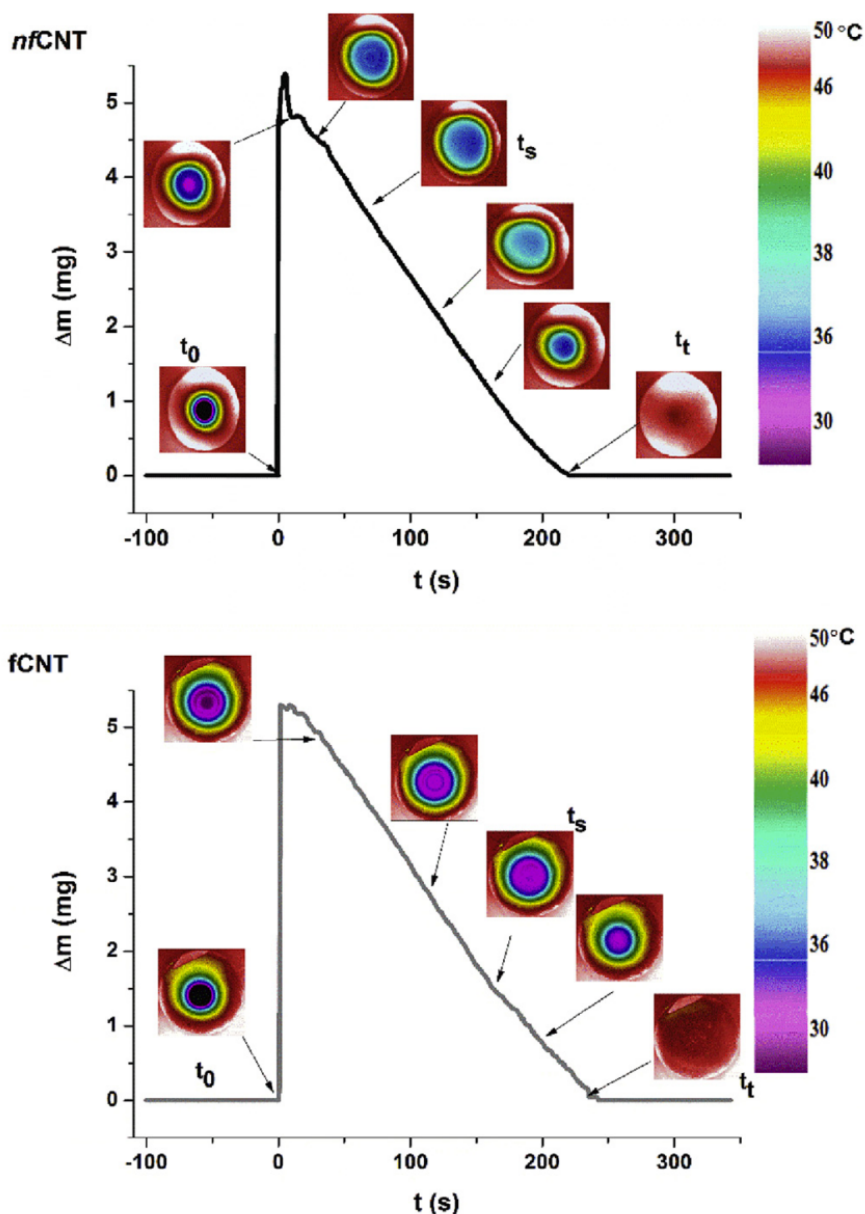
A film vastagsága jellemzően 80-150 mikrométer, a NYÁK lemezé 1,5 mm, a film és a Peltier modul távolsága 1 cm. A Peltier modul meghajtása egyenáramú szabályozott laboratóriumi tápegységgel történik úgy, hogy a szükséges áramot az éles mérés előtt a kívánt filmhőmérséklethez külön meghatározzuk. A film hőmérsékletét ekkor felülnézetből infravörös kamerával mérjük. 50 °C-os többfalú szén nanocső film hőmérséklethez átlagos 23 °C-os laboratóriumi levegő hőmérséklet mellett jellemzően kb.  $U=2,5\text{ V}$ ,  $I=0,74\text{ A}$  felvétele szükséges a tápegységből.

Bírálom kritikai észrevételeit köszönettel elfogadom. A 27. és 29. ábrákon tényleg túl sok elektronmikroszkópos kép van összezsúfolva, ami az olvashatóság rovására megy, a számértékek ésszerű pontosságú megadása pedig nem mindenhol sikerült megfelelően annak ellenére sem, hogy erre igyekeztem odafigyelni.

A 29. ábra feliratozása valóban hibásnak tűnhet, hiszen a nyolc panelből 2-2 azonos energiaértéket (33 J/g és 892 J/g) rendel a TEM képhez, más energiákhoz viszont egyáltalán nem tartozik TEM kép. Ellenőrizve az eredeti felvételeket tartalmazó mappákat megállapítottuk, hogy az ábra tényszerűen nem hibás, azaz az energiaértékek és a TEM felvételek megfeleltetése helyes. A 33 J/g esetben a duplázás logikája is érthető, mivel a két kép nagyítása különböző. Ez sajnos nem mondható el a 892 J/g felvételekről. Ezek közül

helyesebb lett volna csak az inzertet is tartalmazó, a 29. ábra jobb felső sarkában látható panelt felhasználni, a másik panel helyett pedig egy másik energiaértékhez tartozó, vagy más nagyítású felvételt használni.

A 62. ábráról lemaradt a hőképek szinkódolását feloldó skála mértékegysége. Az ábra eredetijét egy 2016-os Carbon dolgozatban közzétették<sup>3</sup> az újság preferenciáinak megfelelően egyhasábos formában, ott még megvoltak a mértékegységek is. Sajnos a doktori disszertációhoz alkalmasabb horizontális ábraszerkesztésre való áttéréskor a Celsius fok mértékegységek valóban lemaradtak. Az eredeti ábra helyes feliratokkal a következőképpen néz ki.



A 64. ábra esetében az ábrafelirat nem teljes. Helyesebb lett volna a következő ábrafeliratot használni:

<sup>3</sup> E.S. Bogya et al., Carbon 100 (2016) 27.

64. ábra. Vízceppszáradás különböző relatív párolgási idejeinél felvett diagonális hőmérsékleteloszlási függvények funkcionalizálatlan (bal) és karboxilcsoportokkal funkcionalizált (jobb) MWCNT BP-ken. Az egyes görbékhez rendelt számok az adott görbéhez tartozó relatív párolgási időt adják meg a 111. oldal alján szereplő definíció szerint. A pontozott vonallal kiemelt, 1 relatív párolgási idejű görbe mutatja a diagonális hőmérsékletprofilt a felületi párolgás befejeződésekor. A vízszintes tengelyen szereplő L hosszskála nullpontját a szén nanocső filmre helyezett folyadékcsepp tömegközéppontjának horizontális vetülete jelöli ki.

A 10. táblázat feliratait én nem látom hiányosnak, de elfogadom Bírálómmal észrevételét azzal az értelmezéssel, hogy ez a táblázat túlságosan tömören, az olvasót egyáltalán nem támogatva közöl különböző mennyiségeket. Valószínűleg helyesebb lett volna a táblázatot több kisebb részre bontani és eredményeit részletesebben diszkutálni.

A 71. oldalról idézett mondat sajnos tényleg pontatlan. Helyesebb lett volna a következőképpen megfogalmazni: "Az *n*-típusú dópolás hatására donor nívók, míg *p*-típusú dópolás hatására akceptor nívók keletkeznek a tiltott sávban."

Teljesen egyetértek Bírálómmal az XPS analitika hasznosságával kapcsolatban. Bár folyamatosan veszek részt olyan kutatási projekteknél, amik XPS-t is használnak<sup>4</sup>, úgy alakult, hogy éppen a disszertációban bemutatott eredményekhez még nem kapcsolódott XPS jellemzés, mivel azt csak később végeztük el (ld. alább). A felvetett analitikai problémák XPS vizsgálatára több érdekes irodalmi példát is találunk. Cukrov és munkatársai például éppen az általunk is használt karbonátos cserebomlásos mechanokémiai módszerrel állítottak elő SnO<sub>2</sub> nanorészecskéket, és XPS-el igazolták úgy a termék sztöchiometrikus összetételét, mint a szennyező szén jelenlétét kb. 15 atom% mennyiségben<sup>5</sup>. Ago és munkatársai pedig még a szén nanocső kutatás hőskorában, 1999-ben XPS-el (és UPS-el) igazolták, hogy a többfalú szén nanocsövek gázfázisú részleges oxidációjakor a felületen főként hidroxil- és karbonilcsoportok képződnek, míg az általunk is használt folyadékfázisú, savas oxidáció a karboxilcsoportok képződésének kedvez<sup>6</sup>. A disszertáció 6.2.1 alfejezetében (65. oldal) tárgyalt, oxidatívén funkcionalizált egyfalú szén nanocsöveken a karboxilcsoportok jelenlétét Andreas Hirsch csoportja <sup>13</sup>C NMR vizsgálatokkal még a mi méréseink előtt bizonyította<sup>7</sup>.

Bírálóm három konkrét kérdést tett fel, ezekre az alábbi válaszokat adom.

<sup>4</sup> (a) R. Smajda et al., J. Mol. Struct. 834 (2007) 471., (b) A. Sági et al., J. Phys. Chem. C 122 (2018) 5553.

<sup>5</sup> L.M. Cukrov et al., Sens. Act. B 77 (2001) 491.

<sup>6</sup> H. Ago et al., J. Phys. Chem. B 103 (1999) 8116.

<sup>7</sup> C. Goze-Bac et al., Curr. Appl. Phys. 1 (2001) 149.

### Kérdés:

(1) A titanát nanoszálak fotokatalitikus alkalmazásánál gyakran használt N-adalékoláskor a nitrogén többféle kémiai állapota és részvétele a tiltott-sáv csökkentésében erősen vitatott. Ismeretei szerint hova, (a legkülső felületre, rácsba, vagy rácsközi helyekre) épül be az alkalmazott karbamidos reakcióban felszabaduló  $\text{NH}_3$ -ból a nitrogén? Mi az ismerete, vagy elképzelése a legvalószínűbb kémiai kötések szerkezetéről és a tilos sávot csökkentő hatásokról?

### Válasz:

A titán-oxid anionos adalékolásának általános célja az, hogy az oxigénnél kevésbé elektronegatív anionokat a rácsba juttatva p-állapotokat toljunk fel a vegyértéksávból a tiltott sávba, így csökkentve annak szélességét, ami a látható fénnel kiváltott fotokatalízis szempontjából előnyös. Az első ilyen irányú, N-adalékolásával kapcsolatos munkának Sato és munkatársai 1986-os cikkét<sup>8</sup> szokás tekinteni (ők  $\text{NO}_2$ -vel dópolták a  $\text{TiO}_2$ -t), bár a téma igazán csak Asahi és munkatársai 2001-es Science cikkét<sup>9</sup> követően futott fel, amelyben a dópolt  $\text{TiO}_2$  filmet  $\text{N}_2/\text{Ar}$  atmoszférában végzett katódporlasztással hozták létre. A szakirodalom alapvetően kétféle nitrogént különböztet meg a nitrogénnel adalékolt titán-oxid rendszerekben. XPS mérésekben kb. 396 eV kötési energiánál találjuk a szubsztitúciós nitrogén jelét<sup>10</sup>, ami a rács oxigént helyettesítve épül be a szerkezetbe. Ezt a fajta nitrogént szokás fotokatalitikus szempontból a legkívánatosabbnak tekinteni. 400 eV-nál van a másik, ún. intersticiális nitrogénfajta jele. Ezt az irodalom olyan egységekhez rendeli, amelyekben a redukált  $\text{Ti}^{3+}$  helyeket a melléjük beékelődő  $\text{N}^{2-}$  vagy  $\text{N}^{3-}$  ionok stabilizálják<sup>11</sup>. Megemlítendő még, hogy a felületre adszorbeálódó N-tartalmú spécieszek szintén 400 eV körül adnak jelet. Bírálom maga is gazdagította ezt a tudományterületet, például  $\text{TiO}_2$   $\text{N}_2^+$  bombázásának hatásait vizsgálva<sup>12</sup>. Disszertációm leadása után elvégeztünk egy kísérletsorozatot, ami segített a konkrét kérdés, azaz a karbamid hőbontásakor felszabaduló ammóniából a titanát szerkezetbe épülő nitrogén kötésmódjának felderítésében. N-dópolt titanát nanocsöveket készítettünk  $\text{N}_2^+$  ion bombázással,  $\text{N}_2$  plazma kezeléssel,  $\text{NH}_3$  plazma kezeléssel, valamint karbamid in situ hőbontásával. A  $\text{N}_2^+$  bombázással kapott minta XPS spektrumában a szubsztitúciós N jele dominált, míg a  $\text{N}_2$  plazmából több intersticiális nitrogén épült a szerkezetbe – bár mindkét esetben ki tudtuk mutatni a másik fajta –azaz nem domináns kötésmódú– nitrogén, valamint a 400 eV-nál nagyobb kötési energiákhoz rendelhető felületi nitrogéntartalmú spécieszek jeleit is. Ammónia plazmában kezelve a titanát nanocsöveket kb. 20 atom% nitrogént sikerült a rendszerbe építenünk, az XPS eredmény pedig megerősítette a helyettesítéses, az intersticiális és a felületi, NH jellegű nitrogén egyidejű jelenlétét. Amikor az ammónia gázt in situ állítottuk elő karbamid hőbontásával, akkor a spektrumból teljesen hiányzott a szubsztitúciós nitrogén 396 eV körüli jele, csak az intersticiális N 400 eV kötési energia körül megjelenő csúcsát láttuk. Irodalmi adatok alapján feltételezzük, hogy ez a jel a  $\text{TiO}_2$  mátrixba intersticiálisan beékelődve kötött N...H komplexekhez rendelhető. Ezek legvalószínűbb hatásmechanizmusa az, hogy lokalizált  $\text{N}2p$  állapotokat hoznak létre a tiltott sáv alján, közel a vegyértéksáv tetejéhez, így elősegítik az oxigén vakanciák és  $\text{Ti}3d$  állapotok képződését magasabb hőmérsékleten<sup>13</sup>.

<sup>8</sup> S Sato et al., Chem. Phys. Lett. 123 (1986) 126.

<sup>9</sup> R. Asahi et al., Science 293 (2001) 269.

<sup>10</sup> S.G. Kumar et al., J. Phys. Chem. A 115 (2011) 13211.

<sup>11</sup> C. Di Valentin et al., Chem. Phys. 339 (2007) 44.

<sup>12</sup> I. Bertóti, Catal. Today 181 (2012) 95.

<sup>13</sup> M. Batzill et al., Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 026103.

Kérdés:

(2) Játsszik-e szerepet CNT leírt kötegesedése a párolgási profil (PP) vizsgálatokhoz készített filmek kialakításakor?

Válasz:

Az önhordó szén nanocső filmeket sokszor olyan szén nanocső szorból készítik, ami nagy mennyiségű felületaktív anyagot (pl. Na-dodecilszulfát<sup>14</sup>, Triton X-100<sup>6</sup>) is tartalmaz, meggátolando a nanocsövek aggregációját. Ebben az esetben a kötegesedés valószínűtlen. A mi saját kísérleteink azonban jellemzően felületaktív anyagtól mentes szűrések voltak, ezért a kérdés részletesebb választ igényel.

A párolgási profil mérésekhez használt filmek elektronmikroszkópos vizsgálatakor nem találtunk egyértelműen köteggként azonosítható nanocsőhalmazokat. El kell azonban mondani, hogy a párolgási profil méréseket többfalú szén nanocsövekből készített filmekben végeztük, míg a kötegesedés vizsgálataink egyfalú szén nanocsövekre irányultak, ezért az elektronmikroszkópiás kvalitatív megfigyeléseknél pontosabb, saját kísérleti tapasztalatokra alapuló választ erre a kérdésre nem tudok adni. A szakirodalom és általános megfontolások alapján a véleményem a következő.

Noha a kötegesedést általában az egyfalú szén nanocsövek jellemző sajátosságaként szokás tárgyalni – mondván, hogy a többfalúak túl merevek ehhez, – valójában a többfalú szén nanocsövek is alkothatnak köteget. Irodalmi példák igazolják a többfalú szén nanocsövek rendezett kötegesedését például katalitikus kémiai gőzleválasztásos (CCVD) növesztés esetén<sup>15</sup>. A funkcionizált csövekből készülő fCNT film alapanyaga nagyon hasonló oxidatív kémiai kezelést kapott a kötegesedő egyfalú szén nanocsövekhez, ezért esetükben különösen elképzelhető egy hidrogénhíd kötésekkel összetartott nagy köteg keletkezése. Bár a kötegeképződés kinetikáját tudomásom szerint nem mérte még meg senki, feltételezhetjük, hogy az vagy eleve párhuzamosan halad a CCVD nanocső növesztéssel, vagy nagyon gyorsan megtörténik a funkcionizálás után oldatfázisban, legkésőbb a szonikálás befejezésekor. Ezek szerint a párolgási profil vizsgálatokhoz készített filmek szűrésének már a kezdetén, a kiindulási szén nanocső szorbban is előfordulhatnak többfalú szén nanocső kötegek. Ha vannak ilyenek, akkor azok a szűrőlepenybe épülve minden bizonnyal rész vesznek a szén nanocső film elektromos vezetőképességének létrehozásában is, tehát szerepet kell játszaniuk a párolgási profil kialakulásában is. Méretükből adódóan a többfalú szén nanocső kötegek a szénszálakhoz hasonlítanak: fajlagos felületük kisebb, a köteg–köteg kontaktusok területe nagyobb, a belőlük szűrt önhordó film jellemző pórusátmérője pedig szintén nagyobb lehet a nem kötegbe rendeződött nanocsövekből készített filmekénél. Ezért úgy gondolom, hogy egy ilyen filmen mért párolgási profilok egyszerűbbek és egymáshoz hasonlóbbak lehetnek, mint az általunk megfigyeltek.

---

<sup>14</sup> J.M. Bonard et al., Adv. Mater. 9 (1997), 827.

<sup>15</sup> Y. Li et al., Carbon 43 (2005) 295.

### Kérdés:

(3) Lehet-e kapcsolat a víz-adszorpció vezetőképesség növelő, általános jellegűnek bemutatott effektusa és a víznek a PP kísérleteknél észlelt, hasonló előjelű anomális hatása között. Van-e elképzelése, hogyan lehetne modellezni, és azzal független kísérletben eldönteni a vékony víz-film kialakulásával értelmezett vezetőképesség-növekedést, és így igazolni a javasolt mechanizmust (pl. úgy hogy a CNT szálak körül, nem-vezető mátrixból, nanopórusos csatornákat alakítunk ki).

### Válasz:

Köszönöm Bírálóm érdekes felvetését, ami akár további kutatásaink egyik iránya is lehet majd. Elvileg talán lehetséges lenne a filmet nem-vezető polimerbe, pl. poli(dimetilsziloxán)-ba ágyazni, majd az így nyert kompozitban a többfalú szén nanocsövek külső falait elektromos áram impulzusokkal "lehámozni", ahogyan azt Cumings és munkatársai tették már 2000-ben<sup>16</sup>. Így megmaradna a PDMS mátrix és benne a nanocső váz, de kettejük között kialakulna a kívánt nanopórusos csatorna. A gyakorlatban azonban több olyan technikai probléma is előre látható ezzel a megoldással kapcsolatban, amik megkérdőjelezik a gyakorlati megvalósíthatóságot, illetve azt, hogy ha mégis elkészítenénk a rendszert, akkor a látott effektusok valóban csak az adszorbeált vízhez lennének köthetők. Ilyen nehézségek a teljesség igénye nélkül: (i) mennyire nedvesítik a PDMS prekuszorok az önhordó szén nanocső filmet, mennyire lehetünk biztosak abban, hogy valóban minden csövet beburkolunk a polimerrel? (ii) mi garantálja azt, hogy az átvezetett áramimpulzus tényleg a nanocsövek külső héjait hámozza le, nem pedig a vélhetően nagyobb ellenállású cső-cső kontaktusoknál égeti szét a filmet? (iii) hogyan biztosítanánk a külső héj leégetéséhez szükséges oxigént a PDMS mátrix sérülése nélkül? (iv) hogyan biztosíthatnánk az égéstermékek tökéletes kivezetését? (v) feltéve, hogy mindezt sikerül megoldani, mi garantálná azt, hogy kísérletünkben a víz valóban behatol a létrehozott vékony pórusokba és ott ugyanolyan filmet képez, mint ha a PDMS mátrix nem lenne a nanocsövek körül? Elképzelhető ennek az elrendezésnek egy olyan módosítása, amiben a nanocsöveket először nagyon vékonyan beburkoljuk egy jól oldódó polimerrel, majd az így "tokozott" nanocsövek köré szintetizáljuk a nem-vezető PDMS mátrixot, végül a burkoló polimert kioldva nyerjük a kívánt nanopórusos rendszert. Így az elektromos árammal és az égéstermékek elvezetésével kapcsolatos problémákat kikerülnénk, viszont a nedvesítési és diffúziós problémák még fokozottabban jelentkezhetnének. Összességében jelenleg nem látom technikailag megvalósíthatónak azt, hogy egy már elkészített önhordó szén nanocső film nanocsövei köré utólag vékony, üres csatornákat szintetizáljunk egy nem-vezető mátrixban. Kézenfekvő lenne dielektromos relaxációs spektroszkópiával vizsgálni a víz adszorpcióját az önhordó szén nanocső filmekben, hiszen ezt a módszert kifejezetten sikeresen használtuk már a vezetési mechanizmus tanulmányozására  $\text{CePO}_4$  és titanát nanoszálakon is, ráadásul a szükséges kísérleti elrendezés sem túl bonyolult. Két komoly akadályt látok ezen az úton: (i) a dielektromos vizsgálatokat nagyon megnehezítené a szén nanocső film kiváló saját elektromos vezetőképessége, és (ii) a párolgási profil időskálája (néhány perc) összemérhető egy dielektromos spektrum felvételéhez szükséges időskálával, ezért mérésünk a vízadszorpció egy pillanatnyi állapota helyett csak valamiféle átlagot szolgáltatna. Kérdéses, hogy egy ilyen átlag mennyiben lenne alkalmas a javasolt mechanizmus igazolására.

---

<sup>16</sup> J. Cumings et al., Nature 406 (2000) 586.

Az valószínűleg megoldható lenne, hogy egy egyedi nanocsövön tanulmányozzuk a vízadszorpciónak az elektromos vezetőképességre gyakorolt hatását. Nem-vezető mátrixban nanopórusos csatornákat viszonylag egyszerűen létre lehet hozni. Erre az egyik legjobb példa a BME-n Gyurcsányi Róbert csoportjának kémiai nanoérzékelőket fejlesztő munkássága, ők sikeresen használnak saját készítésű, 50 nm belső átmérőjű kvarc kapillárisokat is<sup>17</sup>. Érzékelési mechanizmusuk a Coulter-féle rezisztív részecskeszámláson alapul, érzékelőik szelektivitását elsősorban a pórusok falának funkcionálisításával érik el. Elvileg megoldhatónak tűnik, hogy egy ilyen kvarc nanopipetta belsejébe egy szén nanocsövet helyezünk, de a Coulter-féle oldatfázisú elrendezés helyett egészen más módon kellene a kísérletet vezetni ahhoz, hogy a felületen megkötött víz hatását tanulmányozhassuk.

A másik lehetőség a nanocső izolálására az, ha ún. egycsöves eszközt ("single tube device") készítünk a félvezetőipar eszköztárának felhasználásával. Nagyon sok ilyen munka született már az elmúlt két évtizedben, hiszen a szén nanocsövek egyik legígéretesebb alkalmazási területének sokáig a térvezérlésű tranzisztorok (FET) készítését tartották. Esetünkben elegendő lenne a nanocsövet a két végén elektromos kontakton rögzíteni, nem lenne szükség a középső rész alátámasztására. Erre az eszközre vákuumkamrában, pontosan szabályozott körülmények között vízgőzt adszorbeáltatva és a nanocső elektromos ellenállását mérve valószínűleg igazolhatnánk a vezetőképesség-növekedés magyarázatára javasolt mechanizmust. Ha belefognék egy ilyen kísérletsorozatba, akkor az egyfalú szén nanocsöveket használó FET-ek hiszterézisével kapcsolatos eredményekre építenék. Hongjie Dai csoportja még 2003-ban mutatta ki, hogy a tervezérelt tranzisztorok karakterisztikáját a vízadszorpció jelentősen megváltoztatja úgy, hogy az eredetileg hiszterézismentes I-V görbét hiszterézishurokká alakítja<sup>18</sup>. Eredményeiket Pati és munkatársai számításaira alapozva a víz és a nanocső közötti töltésátvitellel magyarázták<sup>19</sup>. Érdekes azonban megemlíteni, hogy később ezt a magyarázatot többen is megkérdőjelezték, és a hiszterézist inkább a nanocső és a SiO<sub>2</sub> szubsztrát közötti<sup>20</sup>, vagy a SiO<sub>2</sub> és az általa adszorbeált vízréteg<sup>21</sup> közötti töltéstranszferrel magyarázták. Ennyiből is érzékelhető, hogy ez egy kísérletileg nagyon bonyolult terület, ahol nagy körültekintéssel kell eljárni ahhoz, hogy valóban megalapozott választ adhassunk a feltett kérdésre.

---

<sup>17</sup> Makra István Ph.D. értekezés, BME, 2017.

<sup>18</sup> W. Kim et al., Nano Lett. 3 (2003) 193.

<sup>19</sup> R. Pati et al., Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 2683.

<sup>20</sup> J.S. Lee et al., J. Phys. Chem. C 111 (2007) 12504.

<sup>21</sup> Y. Pascal-Levy et al., Phys. Rev. B 86 (2012) 115444.

Bírálóm két tézispont kiegészítését látta szükségesnek; az 1.6 és a 2.1 pont esetében is a bizonyítási módszer pontosabb azonosítását kéri. Ennek megfelelően a tézispontok pontosított, de tartalmukban változatlanul hagyott megfogalmazása a következő lehetne:

***1.6 Kísérletileg bizonyítottuk, hogy a titanát nanoszálak visszaalakíthatók titanát nanocsövekké.***

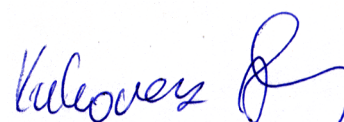
*Bolygó golyósmalomban végeztünk nagyenergiájú titanát nanoszál őrlési kísérleteket, melyekben a Burgio-Rojac őrlési energia számítási modell használatával megkerestük azt az energiatartományt, ahol a titanát nanoszálak a termodinamikailag kedvezőtlenebb nanocsövekké visszaalakíthatók. Saját készítésű titanát nanoszálakat és  $\text{Si}_3\text{N}_4$  őrlődényt és golyókat használtunk, az optimális beütési energia  $11 \text{ mJ-beütés}^{-1}$  volt. A termékben a titanát nanocsövek megjelenését elektronmikroszkópiával és fajlagos felület méréssel igazoltuk. A nanocsövek keletkezését magyarázni is tudtuk a rendszernek a titanátlapok delaminálódását követő gyors befagyásával.*

***2.1 Bizonyítottuk, hogy az egyfalú szén nanocsövek kötegeinek vastagsága oxidatív funkcionálizálással növelhető.***

*Egyfalú szén nanocsöveket folyadékfázisban salétromsavas oxidatív kezeléssel funkcionizáltunk, majd a terméket inert atmoszférában végzett hőkezeléssel újra karboxilmentesítettük. Felvettük a kezeletlen, az oxidált, és hőkezelt minták Raman lélegző rezgési sávjának spektrumát, majd a sávpozíció vs. csőátmérő<sup>-1</sup> függvényre egyenest illesztettünk. Az illesztett egyenesek konstans tagjainak összehasonlításával bizonyítottuk, hogy a nanocsövek felületén kialakított karboxil funkciós csoportok kölcsönhatása révén az egy köteget alkotó nanocsövek átlagos száma megnő. Utólagos hőkezeléssel a funkciós csoportok eltávolíthatók, de ez a már kialakult kötegek vastagságát nem befolyásolja érdemben.*

Végezetül szeretném ismételten megköszönni Bertóti professzor alapos bírálói munkáját, segítő kritikáját és a munkámról alkotott, összességében kedvező véleményét.

Szeged, 2018. augusztus 26.



Dr. Kukovecz Ákos