

## VÁLASZ

### Kristóf János, a kémia tudomány doktora bírálatára

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

Köszönöm, hogy Kristóf professzor észrevette az Ilic és Turner munkájára hivatkozó mondatom sajtóhibáját. Természetesen igaza van: a szárítóközeg hőmérsékletének emelésével a száradás sebessége nem csökken. Úgy gondolom, a hibás reláció a disszertáció átszerkesztései közben kerülhetett ilyen szerencsétlenül a 23. oldal aljára. Helyesen az idézett mondat a következőképpen hangzik:

*"Megmutatták, hogy a száradás sebessége a szárítóközeg hőmérsékletével és a kiindulási nedvességtartalom csökkentésével csökken, továbbá azt is, hogy a szárítási mélység csökken a szárítóközeg befűvási sebességének csökkentésével és a kiindulási nedvességtartalom növelésével."*

Az Irodalmi részhez kapcsolódó kritikai észrevételeire reagálva egyetértek Bírálómmal: valóban nehéz lenne, ha a szén nanocsövek keletkezését grafénsíkok feltekeredésével kellene megmagyaráznunk. Éppen ezért figyeltem nagyon az idézett mondat megfogalmazására: a nanocsövek egy grafénsík csövé hajtásával *képzeltetők el* legkönnyebben, de a valóságban egyáltalán nem így képződnek. Képződési mechanizmusok a nanocső kutatás korai éveiben sok vita tárgya volt. Mára a legtöbben egyetértenek abban, hogy szintézis közben a szénforrás elbomlik, széntartalma az átmenetifém katalizátor szemcsébe beoldódik, majd annak felszínén már  $sp^2$  hibridállapotú szénatomok hálózataként –a katalizátorszemcse görbült felülete miatt: nanocsőként– szegregálódik. A klasszikus Baker mechanizmus<sup>1</sup> szerint a folyamat hajtóereje az a hőmérsékletgradiens, ami a katalizátorrészcse szemközi oldalai között a szénforrás exoterm bomlása és a túloldalon az endoterm szénkiválás miatt kialakul. Harutyunyan és munkatársai mutatták azt meg, hogy a folyamat még endotermen bomló szénforrás (pl. metán) esetén is összességében termodinamikailag kedvezményezett<sup>2</sup>.

A bírálat Irodalmi áttekintést elemző 3-ik fejezetének végén említett folyadékkromatográfiás gondolatok a disszertáció 3.6.6 alfejezetének végén, a 32-ik oldalon találhatók. A hagyományos, fordított fázisú HPLC technikában az állófázis felülete apoláris, a mozgó fázis pedig poláris. Rögzített eluensösszetétel esetén ilyen töltetről az apoláris molekulák lassabban, a polárisok pedig gyorsabban eluálódnak. Az eluenseleg összetételét változtatva a retenciós idő változtatható. A legelterjedtebb víz+szerves oldószer elegyek esetén apoláros oldószerek adagolása csökkenti, hidrofíleké pedig növeli a retenciós időt. Ezek a hidrofil–hidrofób kölcsönhatások is, és az eluenseleg felületi feszültségének összetétel függésén alapuló

<sup>1</sup> R.T.K. Baker et al., J. Catal. 26 (1972) 51.

<sup>2</sup> A.R. Harutyunyan et al. ACS Nano 3 (2009) 379.

változtatási lehetőségek is ugyanúgy nyitva maradnak akkor is, ha az állófázis szén nanocsöveket is tartalmazó kompozit anyag. A disszertációban említett további retencióbefolyásoló hatások szén nanocsöves állófázis esetén például a következőkből származhatnak. Szén nanocsövekkel az állófázis fajlagos felülete növelhető, porozitása változtatható. Ezt például Aqel és munkatársai bizonyították<sup>3</sup>, akik 0,05-0,4% többfalú szén nanocső tartalmú állófázisokat készítettek benzil-metakrilát és etilén-dimetakrilát kopolimerizálásával. Az alábbi ábra az ő közleményük 5-ik ábrájaként a ketonok (A) és fenolok (B) elválasztásában elérhető javulást mutatja, ha nanocsőmentes állófázis (C<sub>1</sub>, bal oldali kromatogrammok) helyett 0,1% többfalú szén nanocsövet tartalmazó állófázissal töltött kolonnát (C<sub>3</sub>, jobb oldali kromatogrammok) használunk.

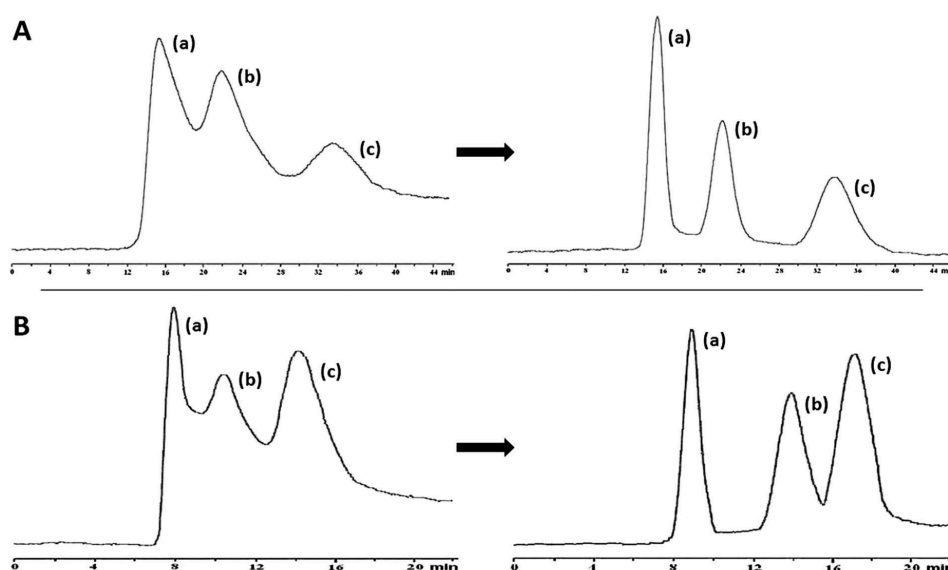


Fig. 5 Chromatograms on columns C<sub>1</sub> (left) and C<sub>3</sub> (right) of: (A) ketones with a binary acetonitrile/water (50 : 50, v/v) with 1% formic acid mobile phase at 1  $\mu\text{L min}^{-1}$ , where: (a) acetone, (b) acetophenone and (c) butyrophenone, (B) phenols using acetonitrile/water (50 : 50, v/v) with 1% formic acid mobile phase at 1.5  $\mu\text{L min}^{-1}$ , where: (a) aminophenol, (b) nitrophenol and (c) chlorophenol.

További lehetőségeket kínál, hogy funkcionális szén nanocsöveket használva az állófázison olyan új kötőhelyeket alakíthatunk ki, amikkel az alap polimer nem rendelkezett. Érdekes analitikai alkalmazások nyílhatnak meg a szén nanocsövek kiváló elektromos vezetőképességének kihasználásával is, esetleg kombinálva a HPLC és az ionkromatográfia lehetőségeit. Elektromosan vezető állófázist ionkromatográfiás célra Nagaoka és munkatársai már 1992-ben használtak<sup>4</sup>, de a klasszikus HPLC töltetek általában szigetelő polimerekből vannak – szén nanocsövek adalékolásával ez szabályozottan változtathatóvá válna.

Köszönöm Bírálóm javaslatait az emissziós infravörös spektroszkópia és a kontrollált sebességű termogravimetria mérési technikák használatára vonatkozóan. Ilyen vizsgálatokat nem végeztünk, de egyetérték Kristóf professzorral abban, hogy használatukkal további értékes részleteket tudhattunk volna meg rendszereinkről, ezért a jövőben meg fogom próbálni ezeket a módszereket is alkalmazni.

Az eredményekkel kapcsolatban Bírálóm 12 konkrét kérdést tett fel, ezekre az alábbiakban válaszolok.

<sup>3</sup> A. Aqel et al., *Analyst* 137 (2012) 4309.

<sup>4</sup> T. Nagaoka et al., *J. Electroanal. Chem.* 336 (1992) 45.

(1) Kérdés:

A DOE statisztikai kísérlettervezési módszert alkalmazva a szerző bemutatja, hogy 7 paraméter esetében az előkísérletek száma 128-ról 8-ra csökkenthető a  $2^{7-4}$  típusú III-as felbontású részleges faktoriális terv segítségével. A 15. ábra alapján a válaszfelület illesztési lépésénél a metánáramlási sebesség, a reakcióidő és a katalizátor tömeg rögzítése a középértéken történt, így az optimalizálást 3 változóra (hőmérséklet, vas mennyiség és Ar áramlási sebesség) végezte (az előfűtésnek nem volt hatása). Mivel magyarázható, hogy a vas mennyiségére kapott érték (0.149) jelentősen kívül esik a kísérleti tartományon (0.5 – 2.0)?

Válasz:

Technikailag a kísérleti tartományon kívülre esés oka csak annyi, hogy a QDN és a C% paramétereket illesztő válaszfelület egyenletek (a disszertációban 43. és 44. egyenlet, 45. oldal) kvadratikusak, és értelmezhetők a kísérleti tartományon kívül is. Minél messzebb távolodunk a négydimenziós felületek szélsőértékeitől (analógia: két dimenzióban egy parabola csúcsától), annál nagyobb különbséget fog okozni a függvény helyettesítési értékében már egy kis változás is a független változók bármelyikében, tehát a Fe:MgO arányban is. Az optimális  $D$  értéket megkereső algoritmus csak a válaszfelületet illesztő egyenleteket ismeri, a kísérleti tartományokat nem, ezért könnyen javasolhat azon kívül eső értékeket is. Úgy ítélt meg, hogy a 0.149-es (Fe : 11 MgO) arálynak még van fizikai értelme, ezért elfogadtam.

Igaz továbbá az is, hogy megközelítésünk több szubjektív elemet is tartalmazott, amik biztosan hozzájárultak a Bírálóm által észrevett látszólagos ellentmondáshoz. Ilyen volt már magának a QDN értéknek a definíciója is, majd az abszolút C% és QDN értékek 0...1 közé skálázásához használt átviteli függvények kijelölése, az összesített jóságot kifejező  $D$  érték egyenlővé tétele a skálázott C% és QDN értékek 1:1 súlyarányú lineáris kombinációjának maximumával, majd természetesen magának az optimális  $D$  értéknek a kiválasztása is. A kísérleti tartományt a kiindulópontként használt cikkben megadotthoz képest 50%-os és 200%-os (Fe: 11 MgO) arányúnak saját gyakorlati tapasztalataink alapján választottuk; tulajdonképpen lehetett volna az alsó határ akár 10% is. Azt gondolom, hogy ez nem változtatta volna meg a végeredmény lényegét (azt, hogy a kis Fe:MgO arány jobb a nagynál), de így már belül lett volna az optimális érték a kísérleti tartományon.

Másfelől azt is látni kell, hogy a vizsgált tartományon kívülre eső Fe:MgO arány közel sem jelent akkora problémát, mint azt első ránézésre gondolhatnánk. Maga a Fe:MgO arány pozitív valós szám kell hogy legyen, rá nézve más megkötés nincs. Ha a modell által szolgáltatott érték ennek a feltételnek megfelel, és használatával jobb tulajdonságú terméket kapunk, mint más Fe:MgO arányoknál, akkor a gyakorlat szempontjából mindenképpen sikeresnek kell tekintenünk az optimalizálást. Esetünkben ez a jósági követelmény teljesül, hiszen sikerült a kiindulási irodalmi szintézisparaméterekkel nyerhető terméknel összességében lényegesen jobb tulajdonságú terméket kapnunk. A kapcsolódó publikációban<sup>5</sup> fő célunk nem az volt, hogy a létező legjobb szintézisparaméter-együttest megkeressük, hanem az, hogy egy teljesen végigvezetett esettanulmánnyal megmutassuk a DOE megközelítésben rejlő, ám a legtöbb katalitikus kísérletsorozatban nem kellőképpen kiaknázott lehetőségeket.

---

<sup>5</sup> Á. Kukovecz et al., Carbon 43 (2005) 2842.

## (2) Kérdés:

A többfalú szén nanocsövek szintézisének optimalizálására elvégzett DOE megközelítés szerint „a reakcióhőmérséklet emelése csak akkor befolyásolja pozitívan a termék minőségét, ha a Fe/Co arány alacsony.” A 16.b ábra szerint ez fordítva igaz, s a 6-paraméteres jósági maximumhoz is 0.89-es Fe/Co arány tartozik.

## Válasz:

A 16.b. ábra (47. oldal) a CCVD MWCNT szintézis optimalizálásának eredményét a termék minősége szempontjából bemutató főhatás diagramokat mutatja be. A főhatás diagram egyáltalán nem alkalmas a Bírálóm által idézett típusú következtetések levonására, hiszen azon az összes olyan futtatás eredményének átlagát egy pontba sűrítjük, ahol a vizsgált paraméter értéke megegyezik; például az összes Fe/Co=0,1 szintézissel nyert termék TEM pontszámának átlaga adja a 16.b. ábra felső sorának középső paneljén szereplő "Fe/Co atomarány" panel bal szélső pontját. Szeretnék rámutatni arra, hogy az idézett mondat szövegkörnyezetéből kiderül: én nem a főhatás, hanem a kereszthatás diagram alapján hoztam ezt a példát. A disszertációban szó szerint ez szerepel:

"...A kereszthatás ábrák alapján a kép tovább árnyalható. Innen látszik például, hogy a reakcióhőmérséklet emelése csak akkor befolyásolja pozitívan a termék minőségét, ha a Fe/Co atomarány alacsony."

Sajnos a kereszthatás ábrákat terjedelmi okokból ki kellett hagynom a dolgozatból. Erre a 16. ábra bevezetéséhez kapcsolódó xxvi. lábjegyzetben (47. oldal) külön felhívom a figyelmet, és megadom a kereszthatás ábrák fellelhetőségét is<sup>6</sup>. Annak is terjedelmi oka van, hogy a kereszthatás ábrákat nem elemzem részletesen, hanem csak a Bírálóm által idézett példával illusztrálom a segítségükkel nyerhető extra információkat. Ide másolom az érintett kereszthatás ábrát, ami az eredeti közleményünk 5. ábrája.

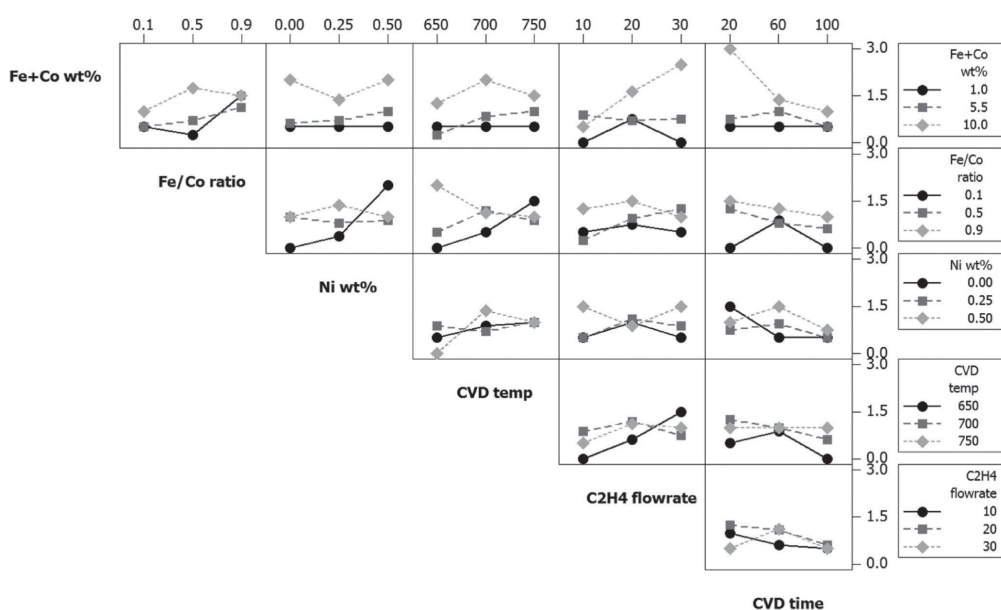


Figure 5. Interaction plots showing the combined influence of each process parameter pair on the TEM score.

<sup>6</sup> L. Vanyorek et al., J. Phys. Chem. C 115 (2011) 5894.

Itt a "Fe/Co ratio" sor és a "CVD temp" oszlop metszetében található panelen pontosan a példában mondottakat láthatjuk: a  $\text{Fe/Co}=0,1$  arányhoz tartozó TEM pontszám folyamatosan nő, miközben a hőmérsékletet  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ról  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra emeljük. Ha azonban a szintéziseket  $\text{Fe/Co}=0,5$  arányú katalizátoron végezzük, akkor a reakcióhőmérsékletnek a termékminőségre nincs nagy hatása.  $\text{Fe/Co}=0,9$ -re emelve az arányt pedig a hőmérséklet emelése egyértelműen negatív hatással bír a TEM pontszámra.

Összefoglalva: úgy gondolom, ennél a kérdésnél valójában nincs javítandó inkonzisztencia a disszertáció ábraanyaga és szövege között. Bírálóm észrevétele azonban rámutatott arra a szerkesztési hibára, hogy helytelen volt a keresztthatás ábrákat egyáltalán megemlíteni anélkül, hogy azokat a dolgozatban bemutattam volna.

### (3) Kérdés:

A 24. ábra az átlagos nanocső-hossz és a Raman  $I_D/I_G$  hibahely tényező várható alakulását mutatja az ütközések számának függvényében golyósmalomban való őrlés esetén. Mivel magyarázható, hogy gyakorlatilag nincs különbség a 40 és a 100 mJ/beütés ütközési energiák esetén, amikor a küszöbérték 0.35 mJ/beütés?

### Válasz:

Ahogy a kérdésében Bírálom is írja, ez az ábra a két választott indikátorunk alakulásának várható értékét mutatja, amiket elméleti modellünkből számítottunk. Ebben a modellben a küszöbérték csak a disszertáció 51-ik egyenlet szerint jelenik meg úgy, hogy ha az  $E_b$  beütési energia az  $E_{kúszöb}$  értéknél kisebb, akkor a modell az  $\varepsilon$  faktor értékét nullára, a C faktor értékét pedig ezzel az 54-ik egyenlet szerint 1-re állítja. Ezzel biztosítjuk azt, hogy ha az egyedi beütések energiája nem elég nagy, akkor még nagyon hosszú őrlési időre se jósoljon aprózódást a modell. Maga a küszöbenergia a 24. ábra tartalmát tehát csak binárisan tudja befolyásolni: ha  $E_b < E_{kúszöb}$ , akkor ezen az ábrán a  $i$  változó értékétől függetlenül az összes átlagos hossz érték 1,0 lenne, ha pedig  $E_b > E_{kúszöb}$ , akkor a küszöbenergia numerikus értéke az ábra tartalmára nincs hatással.  $E_{kúszöb}$  számszerű értékét a 24. ábra elkészítésekor még nem ismertük, csak feltételeztük a létezését.

Terjedelmi okokból nem volt lehetőségem a disszertációban a teljes modellt végigvezetni, a részletes megfontolások a kapcsolódó közleményünkben<sup>7</sup> találhatók. Maga az  $E_b$  beütési energia a közlemény a 15-ik egyenlete szerint határozza meg becsapódó golyó sebességét, ez a sebesség pedig a 14-ik egyenlet szerint van hatással a golyó–fal rendszer effektív rugalmassági modulusára, ami pedig a 11-ik egyenlet szerint változtatja meg az ütköző golyó és a fal közé szoruló terület  $r_{impact}$  sugarát. Feltételeztük, hogy ha  $E_b > E_{kúszöb}$ , akkor ezen a területen az összes nanocső eltörik.

Összefoglalva: a modellben az  $E_b$  beütési energia csak az ütközési területre van hatással. Ebben a megvilágításban véleményem szerint már nem meglepő, hogy ha a beütési energiában egy x2,5 faktorú növekmény történik, az nem tudja alapvetően megváltoztatni a modell viselkedését. Sőt, valójában ezt a robosztusságot én éppen a modell előnyei közé sorolom. Azt gondolom, sokkal nehezebb lenne fizikailag hihető magyarázatot adni arra, ha a modell drámaian különbözően viselkedne két olyan beütési energiaértékre, amik mindketten meghaladják a később kísérletileg meghatározott küszöbenergiát.

---

<sup>7</sup> G. Kozma et al., Carbon 105 (2016) 615.

(4) Kérdés:

„Az egyfalú szén nanocsövek kötegvastagságának befolyásolása” - című (6.2.1) fejezetben tárgyaltak szerint „egyértelmű a kapcsolat a salétromsavas kezelés és a nanocső köteg átmérője között”. Valóban, 14 M HNO<sub>3</sub>-ban 3 óráig történő kezelés után az átlagos átmérő 4.7 nm-ről 12.5 nm-re nő, melyet a szerző az oxidáció miatt a felületen képződő karboxil-csoportok közötti erős másodrendű kötések kialakításával magyaráz. Ha azonban ezt a mintát 12 órán át 800 °C-on vákuumban tartjuk, a kötegtátmérő nem csökken (13.3 nm). Hogyan magyarázható ez, mivel a karboxil-csoportok ezen a hőmérsékleten már nem lehetnek jelen?

Válasz:

Egyetértek Bírálómmal abban, hogy a hőkezelt mintában már nem lehetnek karboxil csoportok a szén nanocsöveken. Ezt magunk is bizonyítottuk egyfalú szén nanocsövekre az érintett 6.2.1 alfejezethez kapcsolódó cikkünkben<sup>8</sup> IR spektroszkópiával (a hivatkozott cikk 1. ábrája), majd néhány évvel később többfalú szén nanocsövekre is elegyadszorpciós többletízotermák mérésével az etanol–ciklohexán rendszerben<sup>9</sup>.

A kötegtátmérő és a lélegző rezgési sáv első spektrális momentumát illesztő függvény konstans tagja közötti összefüggés létezését Angel Rubio csoportja vetette fel elméletileg 1999-ben<sup>10</sup>, majd Hans Kuzmany csoportja bizonyította<sup>11</sup> 2001-ben. A korai nanocső-kutatás vezető Raman spektroszkópiás csoportjai (pl. Mildred Dresselhaus, Christian Thomsen, Ado Jorio, Hiromichi Kataura, Hans Kuzmany) között volt némi vita az illesztőfüggvény paramétereinek numerikus értékét illetően, de a konstans tag és a kötegtátmérő közötti összefüggés létét mindenki megfelelően bizonyítottnak látta. Az én munkámban nyert kísérleti eredmények (disszertáció 4. táblázat, 66. oldal) tehát határozottan a kötegek hőkezelés utáni egybenmaradására utalnak, ám ennek lehetséges okát valóban nem diszkutáltam a disszertációban.

Az egyfalú szén nanocsövek kötegesedési hajlama jól ismert; sokáig szinte minden szén nanocsöves tudományos előadás bevezetőjében szerepelt a Smalley csoport 1996-ban publikált ikonikus TEM képe a mikroszkóp fókuszsíkján átmenő egyfalú szén nanocső kötegről, amit a történeti hitelesség kedvéért most én is idemácsolok<sup>12</sup>. Ezek a nanocsövek semmilyen funkcionálizáláson vagy tisztításon nem estek át; a köteg egyszerűen csak így nőtt az akkoriban elterjedten használt lézerablációs módszerrel. Ez bizonyítja, hogy az egyfalú szén nanocső kötegek egybentartásához nincs feltétlenül szükség karboxilcsoportok között kialakuló hidrogénhidakra, erre a van der Waals kölcsönhatás is elegendő. Ennek tudatában szeretném megfordítani Bírálóm kérdését: vajon mi lehetne a hajtóereje egy olyan folyamatnak, ami egy meglévő csőköteget szétbont olyan alkotóelemekre, amik ugyanakkor kifejezetten nagy affinitást mutatnak a kötegeképítés irányába? Úgy gondolom, sokkal nehezebb lenne efféle hajtóerőt találni és egyidejűleg alternatív magyarázatot adni a Raman spektroszkópiás

<sup>8</sup> Á. Kukovecz et al., J. Phys. Chem. B 106 (2002) 6374.

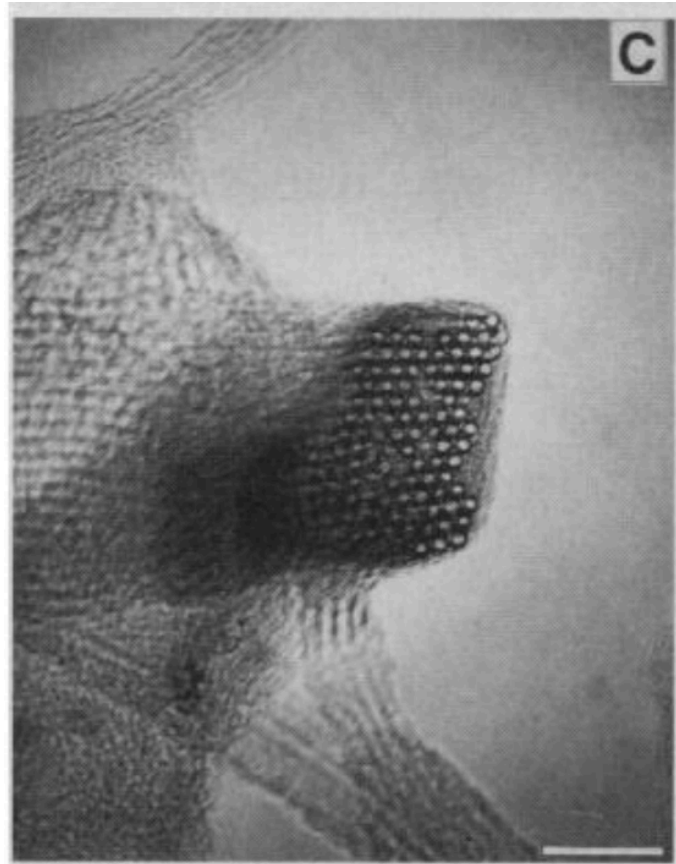
<sup>9</sup> T. Kanyó et al., Langmuir 20 (2004) 1656.

<sup>10</sup> L. Henrard et al., Phys. Rev. B 60 (1999) R8521.

<sup>11</sup> H. Kuzmany et al., Eur. Phys. J. B 22 (2001) 307.

<sup>12</sup> A. Thess et al., Science 273 (1996) 483. Az idemásvolt TEM felvétel az eredeti közlemény 1C ábrája, rajta a skála teljes hossza 10 nm.

eredményekre is, mint elfogadni azt, hogy a hőkezelés nem bontja szét a kötegeket annak ellenére sem, hogy a karboxilcsoportokat eltávolítja. A hőkezelt nanocsövek trianguláris rácsba rendeződnek, közöttük erős másodrendű kötés van, ez pedig elegendő a köteg fennmaradásához.





(5) Kérdés:

„Az önhordó szén nanocső film (BP) előállítása”- című 6.2.2 fejezet a szűrőlepleny szűrővel való kialakítását ismerteti, különböző szálakból. Mivel magyarázható a szűrőlepleny vastagságának oldószer-függése (pl. 5 mg nanocső szűrése DMF-ből 97 nm, Acac-ból 160 nm vastag leplenyt eredményez)?

Válasz:

Ez egy érdekes kérdés, amire közvetlen kísérleti tapasztalatokra alapuló, bizonyosan helyes választ nem tudok adni, mert nem foglalkoztunk a magyarázat megkeresésével. Ezért az alábbiakban saját véleményemet foglalom össze.

A szűrőleplenyek a nanocső–oldószer–szűrőmembrán hármas rendszerben keletkeznek. Időben elválasztva először megtörténik a nanocsővek eloszlata az oldószerben ultrahangos kezeléssel (a konkrét cikkben tárgyalt eredményeknél ez 30 percig tartott), majd az elvileg agglomerátummentesre szonikált, egyedi nanocsőveket tartalmazó szolt átszűrjük a membránon. Az oldószer tehát kölcsönhat a nanocsővekkel és a Nylon szűrőmembránnal is. A szűrőlepleny vastagságkülönbsége minden bizonnyal azzal magyarázható, hogy ezek a kölcsönhatások az acetyl-aceton (acac) és az N,N-dimetil formamid (DMF) esetében különböznek. Az oldószernek néhány fontosnak vélt fizikai paraméterét a következő táblázatban foglaltam össze.

|                                 | acac                             | DMF                              |
|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Relatív polaritás <sup>13</sup> | 0,571 <sup>14</sup>              | 0,386                            |
| Felületi feszültség             | 31,2 mN/m                        | 36,4 mN/m                        |
| Forráspont                      | 138 °C                           | 153                              |
| Sűrűség                         | 0,9721 g/cm <sup>3</sup> @ 25 °C | 0,9445 g/cm <sup>3</sup> @ 25 °C |
| Viszkozitás                     | 0,6 mPa·s @ 20 °C                | 0,802 mPa·s @ 25 °C              |

Látható, hogy a DMF nagyobb felületi feszültségű és lényegesen nagyobb viszkozitású oldószer, mint az acac, így az oldószer–membrán kölcsönhatásban mindenképpen különbségre számíthatunk. Ezt a kísérleti eredmények igazolták is: a disszertáció 5. táblázatában (69. oldal) megadott  $R_m$  szűrőellenállás értékek DMF esetében kb. kétszeresei az acetylacetone-ra kapott ellenállásoknak. Elképzelhető, hogy ez az ellenálláskülönbség a felelős a szűrőleplenyek vastagságának különbségéért: a nagyobb ellenállású DMF–Nylon rendszerben a szűrés tovább tart, így a használt vákuumnak több ideje van összetömöríteni a szűrőleplenyt.

Az is lehetséges, hogy minden igyekezetünk ellenére sem sikerült tökéletesen egyedi nanocsőveket tartalmazó szolt készítenünk a szűrővel, azaz a rendszerben kisebb-nagyobb, szabad szemmel nem észlelhető agglomerátumok maradhattak. Ha vannak ilyenek, akkor ezek mérete biztosan függ az oldószer–nanocső kölcsönhatástól. Ha a DMF jobban szolvatálja a

<sup>13</sup> <https://sites.google.com/site/miller00828/in/solvent-polarity-table> Az innen kimásolt relatív polaritás adatokat NMR eltolódásokból számították, eredeti forrásuk: Christian Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH Publishers, 3rd ed., 2003.

<sup>14</sup> Az acetylacetone-nak két, egymásba gyorsan átalakulni képes tautomer formája van. A hétköznapi kémiai gyakorlatban általában a polárisabb keton alakban gondolunk rá, de apoláris közegben és gázfázisban a tautomer egyensúly az enol forma felé tolódik el.

szűrendő szén nanocsöveket, akkor a belőle szűrt lepény tulajdonságait, így fizikai méreteit is az egymásra simuló egyedi szén nanocsövek fogják meghatározni, míg a rosszabbul szolvatáló acac-ban esetleg megmaradó nanocső agglomerátumok (amiket tüskés golyóknak képzelhetünk el képszerűen) nem lesznek képesek olyan szoros illeszkedésű szűrőlepénnyé összeállni. A jelenségre hétköznapi példaként szolgálhat a legallyazott fahulladék vagy a kézzel kihúzgált gaz vs. géppel levágott fű zsákolása: aprítás nélkül csak sokkal nagyobb térfogatú tárolóedénybe tudjuk elhelyezni a szálas anyagot, viszont az aprított fanyesedék vagy a géppel levágott fű jó térkitöltéssel zsákolható.

Mivel a szűrt filmeket csak 70 °C-on levegőn szárítottuk, és ezt mindkét oldószer forráspontja lényegesen meghaladja, ezért biztosak lehetünk abban is, hogy vastagságuk megmérésekor a filmek még tartalmaztak oldószert. Nem tartom elképzelhetetlennek azt sem, hogy az acac és a DMF felületi feszültségének különbsége miatt ezekben az oldószernedves, nanopórusos szűrőlepényekben eltérő összehúzó erők léptek fel, ami hozzájárulhatott a lepények vastagságának különbözőségéhez. Ez a gondolati irány azonban átvezet a párolgási profilok fizikai–kémiai modellezéséhez, és azon a területen még sok a tennivalónk, így ezt a magyarázatot érzem a három közül a legspekulatívabbnak.

(6) Kérdés:

A 37. ábra (76. oldal) jobb oldali panelje az ábrafelirat alapján nem értelmezhető.

Válasz:

Köszönöm Bírálómnak, hogy észrevette ezt a súlyosan hibás ábrafeliratot, sajnálom hogy ez nem nekem sikerült a többszöri átnézés ellenére sem. Nem csak az ábrafelirat hibás, de a megadott hivatkozás sem jó. Ez az ábra nem a disszertáció 376-os hivatkozásából való (aminek én nem is vagyok társszerzője), hanem a saját munkámból<sup>15</sup>. Mindkettő 2003-as Phys. Rev. B dolgozat, hasonló témában jelentek meg és van közös szerzőjük is, de mindez nem mentség a hivatkozások felcserélésére. Helyesen a 37. ábra ábrafelirata a következőképpen hangzik:

*37. ábra.  $C_{60}@SWCNT$  peapodok Raman spektruma a káliuminterkaláció időtartamának függvényében, zöld lézerrel (2.5 eV) gerjesztve. A spektrumokat 80 K hőmérsékleten vettük fel, kivéve a teljesen interkalált ("24 h") mintáét, amit 20 K-en mértünk. A bal oldali panelen a lélegző rezgések, míg a jobboldalin az egyfalú szén nanocsövek G sávjának tartománya látható. A jobboldali panelen a dőpólatlan peapod minta ("0 h") spektrumán a nyilak a fullerén  $H_g(7)$  és  $A_g(2)$  rezgéseirez rendelhető Raman csúcsokra mutatnak. [384ka]*

E kérdés apropóján vettem észre egy sajtóhibát 36. ábra (75. oldal) ábrafeliratában. A disszertációban szereplő ábrafelirat szerint a 36. ábra bal oldali paneljének inzertje a  $C_{60}$   $A_g(1)$  és  $H_g(7)$  rezgéseit emeli ki. Valójában természetesen az inert az  $A_g(2)$  és  $H_g(7)$  rezgéseket mutatja. Az ábrafelirat többi része már helyes, a jobb panelen a  $H_g(1)$ ,  $H_g(2)$ , 2xRBM és  $A_g(1)$  rezgések jól vannak azonosítva.

---

<sup>15</sup> T. Pichler et al., Phys. Rev. B 67 (2003) 125416.

(7) Kérdés:

„*A BP elektromos ellenállásának nyomásfüggése*” – című 6.2.5 fejezet egy, a lepény összenyomás hatására bekövetkező elektromos ellenállás-változásának számítására alkalmas nanocső réteges modell megalkotásával foglalkozik. Az egyszerűsítő feltételek között szerepel, hogy a „...*nanocsövek...deformációtípusai (csavarás, összenyomás, megnyúlás) elhanyagolhatók*”. Ez azt jelenti, hogy az egymást keresztező nanocsövek egy ponton érintkeznek, míg a szerző „*elliptikus érintkezési terület*” kialakulásáról beszél, ahol lehetőség nyílik az elektronvezetésre. Tehát akkor a csövek részlegesen deformálódnak (behorpadnak)?

Válasz:

Köszönöm, hogy Bírálóm felhívta a figyelmemet erre az ellentmondásra. Valóban: ha az egyszerűsítő feltételeket szigorúan betartanánk, akkor a cső–cső kontaktusok nem valós elliptikus érintkezési területek, hanem nulla területek lennének, alakjuk pedig a kiterjedés nélküli geometriai ponttól (egymással 90°-ot bezáró csövek) a nanocsövek hosszával megegyező hosszúságú geometriai szakaszig (egymással párhuzamos csövek) változna. Így azonban megfosztanánk a modellt attól a képességétől, hogy figyelembe vegye (i) a csövek által bezárt szög hatását (hiszen egy szakasz területe ugyanúgy nulla, mint a ponté), és (ii) azt, hogy a nanocsövek a valóságban deformálható objektumok. Ezáltal a modellt éppen alapfeladata ellátására tennénk alkalmatlanná, hiszen egy ilyen rendszer az összenyomásra egyáltalán nem válaszolhatna ellenállásváltozással. Ez természetesen a kísérleti tapasztalatnak is ellentmondana. Helyesebbnek gondolom ezért, ha a következőképpen tekintünk a Bírálóm által észrevett, formálisan valóban létező ellentmondásra: az egyszerűsítő feltevessel azt biztosítjuk, hogy a modell nem bonyolódik el kezelhetetlenül, az elliptikus érintkezési területtel pedig azt, hogy a modellt egyáltalán legyen értelme végigszámolni.

Ami a valódi egyfalú szén nanocsöveket illeti, azok radiálisan (is) összenyomhatók, tehát – Bírálóm kifejezésével élve – behorpadhatnak. Radiális összenyomhatósági moduluszuk számszerű értéke csak nagy szórással nyerhető ki a szakirodalomból: publikáltak kísérleti adatok alapján 0,3 GPa<sup>16</sup> és 80 GPa<sup>17</sup> modulusz értékeket is. Említendő még, hogy a nanocsövek nem tökéletes kör keresztmetszetűek. Kis és közepes csőátmérők esetén a kör keresztmetszeti közelítést az  $sp^2$  hibrid szénatomokból álló falszerkezet merevsége eleve hibával terheltté teszi. Emellett mindig számolnunk kell a falakon kialakuló funkciós csoportokkal, a falak saját intrinszcik alaktorzító hibáival (pl. Stones-Wales hiba), és a falakhoz tapadó amorf szén (és/vagy katalizátormaradék) jelenlétével is.

---

<sup>16</sup> M-F. Yu et al., Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 1456.

<sup>17</sup> W. Shen et al., Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 8764.

(8) Kérdés:

A 44. ábra jobb panelje a BP ellenállás-változását mutatja a nyomás függvényében. A dopolatlan, illetve a piezoelektromosságot nem mutató NaCl esetében az ellenállás a nyomás növekedésével – a várakozásoknak megfelelően – lineárisan csökken, míg a piezoelektromosan aktív  $\text{KNbO}_3$ -al dopolt BP semmilyen ellenállás-változást nem mutat. A szerző ezt azzal magyarázza, hogy „a  $\text{KNbO}_3$  nyomás hatására bekövetkező polarizációja kiüríti a BP vezetési csatornáinak egy részét, és ez az effektus éppen kompenzálja a nanocső-nanocső kapcsolatok számának növekedéséből származó vezetőképesség növekedést”. Nehezen hihető, hogy a két ellentétes hatás pontosan azonos mértékű.

Válasz:

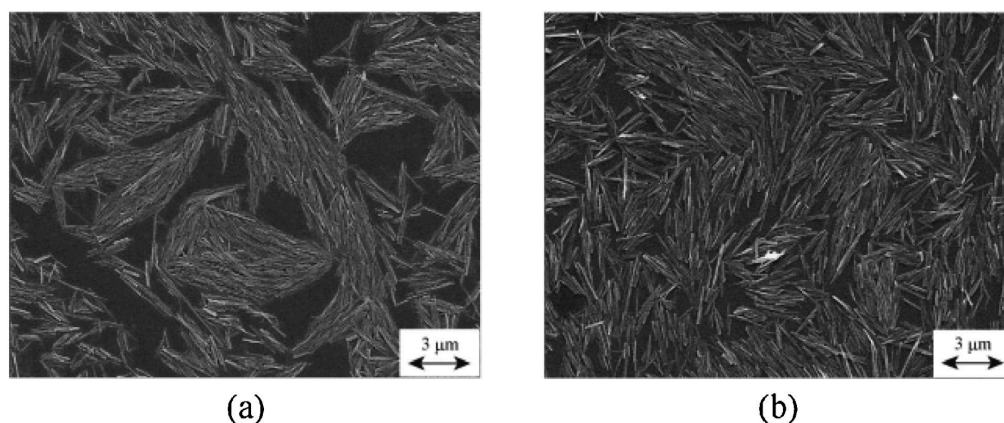
Egyetértek Bírálómmal: valóban nem valószínű, hogy sikerült elsőre pont nullára kompenzálnunk a két hatást egy kvázi véletlenszerűen kiválasztott  $\text{KNbO}_3$  mennyiséggel. Maga a piezo/piroelektromos módosító effektus biztosan létezik, ezt a 44. ábrán (85. oldal) bemutatott mérési eredmények egyértelműen mutatják. Ugyanakkor –ahogyan a disszertációban ezt jeleztem is (85. oldal, utolsó előtti bekezdés)–, ezt a hipotézist nem erősítettük meg részletesebb kísérletekkel, ezért nem ragaszkodom ehhez a magyarázathoz. A későbbi párolgási profilos eredmények ismeretében elképzelhetőnek tartom például azt is, hogy a módosító kristályok nem csak a szén nanocső film felületén helyezkednek el, hanem inkább a cső–cső kontaktusokat módosítják a film belsejében. További, részletesebb vizsgálatokra lenne szükség a módosító hatás pontosabb megértéséhez, de ezek létjogosultsága véleményem szerint kérdéses. A szén nanocső alapú analitika sokkal kevésbé terjedt el, mint ahogyan azt 10-15 évvel ezelőtt vártuk, hőmérséklet- és nyomásmérésre pedig nagyon megbízható másfajta szenzorok kaphatók. Azt gondolom, munkánkban ez a része nem fog túllépni a kísérleti érdekesség szintjén.

(9) Kérdés:

A 6.2.7 fejezet „Üvegfelület titanát nanoszál borítottságának finomhangolása”-val foglalkozik. A mártással készített 2D hálózat esetébe egy relatív borítottsági mutatót használ. Érdekes lenne, hogy pl. a mártási ciklusok ismétlésével, vagy a bemártás idejének növelésével milyen mértékű „abszolút” borítottság érhető el (feltéve, hogy a szálak nem keresztezik egymást).

Válasz:

Szerintem az általunk használt egyszerű bemártásos kísérleti elrendezésben nem lehet olyan réteget készíteni, ami teljesen mentes a keresztezett szálaktól. Langmuir-Blodgett technikával viszont sikerülne, hiszen például Acharyának és munkatársainak már 2006-ban sikerült teljesen párhuzamosan elrendezett ZnSe nanoszálakból réteget készíteniük így<sup>18</sup>, Takahashi és munkatársai pedig pontosan a kérdésben is szereplő alkáli hidrotermális szintézissel növesztett titanát nanoszálakból készítettek Langmuir-Blodgett filmeket<sup>19</sup>. Az ő munkájuk 2. ábráján bemutatott SEM képek jól megválaszolják Bírálóm kérdését, ezért az ábrát idemácsolom:



**Figure 2.** SEM images of titania nanotube LB films (monolayer): surface pressure; (a) 1 mN m<sup>-1</sup>, (b) 18 mN m<sup>-1</sup>.

Látható, hogy a monorétegben a nanoszálak doméneket alkotnak. Ezeken belül a szálak párhuzamosak, de a domének egymáshoz képesti orientációja eleinte véletlenszerű. A réteg összenyomásával történik ugyan doménszintű rendeződés, de a monoréteg így sem lesz teljesen mentes az üres foltoktól. Úgy gondolom, hogy monorétegben teljes felületi fedésre csak akkor lenne esélyünk, ha az összes titanát nanoszál pontosan egyforma méretű és egyformán hibamentes szerkezetű lenne, mert így lehetne hézagmentes a domének illesztése az oldalnyomás fokozásakor. Saját kísérleti tapasztalataink szerint ennyire monodiszperz titanát nanoszál (vagy nanocső) terméket alkáli hidrotermális átkristályosítással nem lehet növesztetni, ezért Bírálóm kérdésére az a rövid válaszom, hogy valódi anyagi rendszerekben a teljes borítottság monorétegben szerintem nem érhető el. A rétegszám növelésével természetesen lehetséges vastag, teljesen fedő titanát nanoszál filmeket készíteni bemártással, csepegtetéssel, forgatásos bevonással vagy akár szűréssel is, de ezekben nagyon sok lesz a keresztezett szál.

<sup>18</sup> S. Acharya et al., Adv. Mater. 18 (2006) 210.

<sup>19</sup> M. Takahashi et al., Chem. Lett. 37 (2008) 276.



(10) Kérdés:

A 6.1.8 fejezet az irodalomban elsőként TiONW-MWCNT szendvics fotokatalizátor készítését írja le. A szerző megjegyzi, hogy „*valamivel kisebb aktivitása ellenére a  $\text{TiO}_2$  nanoszálakból kialakítható véletlenszerű hálózat pórusszerkezete miatt alkalmasabb a finom hangolható tulajdonságú katalizátor rendszerek építésére, mint az ipar standardként elfogadott Degussa P25*”. Nem világos, hogy „*finomhangolás*” alatt mit ért a szerző, mindenesetre komoly előrelépés lenne, ha a fotokatalizátor immobilizálható (ezáltal újra felhasználható) lenne, vagy ha a működési tartományt el lehetne tolni a látható fény irányába.

Válasz:

A "finomhangolás" szót én akkor használom, ha egy érdekesnek talált rendszerről olyan eredményeket szeretnék publikálni, amik összességükben nem jobbak az irodalomban hasonló rendszerekre már leírt legjobbaknál. Többször is előfordult, hogy hosszú kísérletsorozattal sem sikerült abszolút értékben megjavítanunk egy-egy rekordot, de a keresgélés közben olyan új tudásra tettünk szert a folyamatok részleteiről, ami a rekorder cikkből hiányzott. Ha ezt sikerül egységes rendszerbe foglalva leírunk, azt én "finomhangolás"-nak hívom, és úgy gondolom, a tudományos közösség profitálhat a publikálásukból.

A kérdésben említett "finomhangolás" a disszertáció előző, 6.2.7 alfejezetére utal vissza, ahol a felületi borítottság szabályozását tárgyaltam monorétegnél kisebb borítottságú, azaz nagyon nagy fény- és anyagáteresztő képességű titanát nanoszál bevonatokra. A 6.2.8 alfejezetben a szendvics fotokatalizátor "finomhangolhatósága" konkrétan azt jelenti, hogy  $\text{TiO}_2$  nanoszálakat kombinálva a többfalú szén nanocsövekkel olyan rendszereket kaphatunk, amiknek fotokatalitikus viselkedését nem csak a legfelső rétegük határozza meg. A bemártások számával finoman szabályozhatjuk a mélyebben fekvő rétegek tulajdonságait.

Egyetértek Kristóf professzorral abban, hogy a fotokatalizátorok megfelelő immobilizálása, és különösen a látható fényre történő érzékenyítése a fotokatalitikus kutatások legfontosabb feladatai közé tartoznak. Az immobilizálás, így az újrahasznosítás kérdése sok anyagra már megoldott. Kereskedelmi forgalomban is kaphatók  $\text{TiO}_2$  tartalmú fotokatalitikus falfestékek, amiket jellemzően aktív szobalevegő tisztító hatásukkal hirdetnek. Magyarországon ilyenek például az AURO<sup>20</sup>, a CapaSan<sup>21</sup> és a ClimaSan<sup>22</sup> termékek. Elérhetők fotokatalitikus légtisztító<sup>23</sup>, sőt, ipari szennyvíztisztító technológiák<sup>24</sup> is. A látható fényre érzékenyítés területén több a tennivaló, itt a mi csoportunk is aktív. A titanát nanoszálak N-dópolására irányuló munkánknak (6.1.6 fejezet) pontosan ez volt a motivációja, és azóta is folyamatosan foglalkozunk ezzel a kérdéssel<sup>25</sup>.

<sup>20</sup> <http://www.auro.hu/hu/falfestek/legtisztito-festek/>

<sup>21</sup> <http://www.caparol.hu/termek/belteri-falfestek/diszperzios-termek/capasan.html>

<sup>22</sup> <http://www.sto.hu/hu/vallalat/innovaciok/sto-climasan-color/stocolor-climasan.html>

<sup>23</sup> <https://levegoshop.hu/daikin-mc70l-fotokatalitikus-legtisztito-levego-tisztito.html>

<sup>24</sup> <http://www.inwatech.hu>

<sup>25</sup> B. Buchholz et al., RSC Adv. 7 (2017) 16410.

(11) Kérdés:

A szerző által a 6.4.2.3 fejezetben ismertetett, szerves folyadékok azonosítására kidolgozott, az egyes komponensek eltérő párolgási profiljának vizsgálatán alapuló módszer kvalitatív azonosításra ígéretes, de ahogy a szerző is megállapítja, elegyek vizsgálata esetén az ellenállás és a görbealak változása tekintetében a „*monotonitás nem törvényszerű*”. Mennyire lehet itt figyelembe venni az elegyek nem-ideális viselkedését és az asszociatív tulajdonságokat?

Válasz:

Valószínűleg pontosan a nem-ideális viselkedés és az elegyek asszociatív tulajdonságai felelősek azért, hogy a biner rendszerek vizsgálata megmaradt a bízató előkísérlet szintjén. Ezeket a faktorokat biztosan figyelembe kellene venni egy biner elegy párolgási profil modelljében, de így az még az egykomponensű rendszer modelljénél (ami szintén nem áll még rendelkezésünkre) is lényegesen bonyolultabb lenne. Reális elegyekben az aktivitási együtthatók összetétel-függőek. A Gibbs-Duhem egyenletből kiindulva belátható, hogy ha az elegy illékonyabb és kevésbé illékony komponensének moltörtje rendre  $x_1$  és  $x_2$ , akkor a moltörtek és a  $\gamma$  aktivitási együtthatók között a következő összefüggés van:

$$\int d \ln \gamma_1 = - \frac{x_2}{x_1} \cdot \int d \ln \gamma_2$$

Ebből az egyenletből a  $\gamma(x)$  függvényeket nem lehet analitikusan meghatározni. A desztillációs számítási gyakorlat ezért szemiempirikus egyenleteket (pl. Margules, van Laar, Wilson egyenletek) használ, amik paraméterei függenek a kiválasztott oldószerpár anyagi minőségétől. Összességében tehát már az elegy egyensúlyi gőznyomásának meghatározása sem lenne egyszerű feladat a párolgási folyamat egymást követi időpillanataiban, hiszen az általánosított Rault-Dalton törvényben nemcsak az összetételek, de az aktivitási együtthatók is folyamatosan változnának. A helyzetet tovább bonyolítja, hogy elméletileg nem zárhatjuk ki annak a lehetőségét sem, hogy az elegy valamelyik komponense preferáltan adszorbeálódik a szén nanocső filmen. Így a párolgás közben egyébként is folyamatosan változó bruttó folyadékösszetételre akár lokális összetétel-fluktuációk is szuperponálódhatnak. Továbbá a gőz-folyadék egyensúly számítása a modellnek csak az egyik eleme; az asszociatív tulajdonságok az elegy nedvesítési, területi és diffúziós sajátosságait is befolyásolhatják.

Ugyanakkor igaznak gondolom azt is, hogy bizonyos biner elegyek párolgási profiljának méréséből úgy is profitálhatunk, ha pontos fizikai-kémiai modell helyett csak kalibráló mérések vannak a kezünkben. Ha az elegy komponenseinek forráspontja és/vagy elektromos vezetőképessége nagyon különbözik, akkor a párolgási profil mérés egyszerű, olcsó, hordozható, de mégis kellően érzékeny módszert kínálhat az összetétel jellemzésére. Különösen alkalmasnak tűnik ez a módszer annak eldöntésére, hogy az egyik komponens mennyisége alatta marad-e egy előre definiált határértéknek. Ilyen lehet például az olajok víztartalom szempontjából való szabványos megfeleléségi vizsgálata.



(12) Kérdés:

A víz párolgása nem-funkcionalizált nanocső-lepényen anomális viselkedést mutat (4.2.4.1 fejezet), míg a funkcionalizált rendszer esetében a párolgási profil a szerves oldószerekéhez hasonló. Az anomális viselkedés (mely szerint a lepény ellenállása nedves állapotban a száraz érték alá csökken), magyarázatra szorul. A szerző 4-féle – részben irodalmi – hipotézist vizsgál, de ezek érvényességét elveti. A saját értelmezés szerint a nanocsövek felületén kialakuló néhány nm-es egybefüggő vízrétegben „*a víz felületindukált autodisszociációja miatt a protonok mennyisége nagyságrendekkel megnő, így azok az elektronokkal versengeni képes töltéshordozóvá lépnek elő*”. Ezt a magyarázatot alátámasztja ugyan a titanát nanoszálakból és nem-funkcionalizált többfalú szén nanocsövekből készített kompozitokkal végzett kísérletek eredményei, de egyet lehet érteni a szerző azon megállapításával, hogy a párolgási profil jelenség pontos fizikai-kémia modellje még nem áll rendelkezésre.

Válasz:

Köszönöm Bírálómnak, hogy részletesen foglalkozott ezzel az érdekes kérdéssel, és hogy összhangban lévőnek találta a kompozit filmekben mért párolgási profilos kísérleti eredményeinket az anomáliás viselkedésre javasolt magyarázatunkkal. Valóban sok tennivalónk van még, mire a párolgási profil jelenség pontos fizikai-kémiai modelljét felállíthatjuk. Magam akkor lennék elégedett, ha a modell képes lenne egy pórusos, elektromosan vezető film és egy tiszta folyadék fizikai paramétereinek alapján előre megjósolni a párolgási profilt, de ettől még messze vagyunk.

Szeretném megjegyezni, hogy Bírálóm e megjegyzése jól egyezik Bertóti Imre professzor harmadik kérdésének témájával, ezért Bertóti professzor kérdését is és a rá adott válaszomat is ide másolom. A védésen szeretném az Elnök és a Bírálók engedélyét kérni ahhoz, hogy időkímélés céljából a válasznak ezt a részét majd csak egyszer, Bertóti professzor bírálatára reagálva olvashassam fel.

Bertóti Imre 3-ik kérdése:

(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 Bertóti Imre 3-ik kérdésére:

Köszönöm Bírálóm érdekes felvetését, ami akár további kutatásaink egyik iránya is lehet majd. Elvileg talán lehetséges lenne a filmet nem-vezető polimerbe (pl. poli-dimetil-sziloxánba) 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>26</sup>. Így megmaradna a PDMS mátrix és benne a nanocső váz, de kettejük között kialakulna a kívánt

---

<sup>26</sup> J. Cumings et al., Nature 406 (2000) 586.

nanopórusos csatorna. A gyakorlatban azonban több olyan technikai probléma is előre látható ezzel a megoldással kapcsolatban, amik megkérdőjelezzik 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 prekuszurok 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.

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>27</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

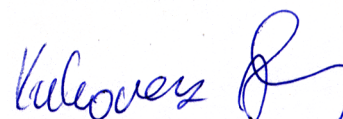
---

<sup>27</sup> Makra István Ph.D. értekezés, BME, 2017.

már az elmúlt két évtizedben, hiszen a szén nanocsövek egyik legígéretesebb alkalmazási területének sokáig a tervezérlésű 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>28</sup>. Eredményeiket Pati és munkatársai számításaira alapozva a víz és a nanocső közötti töltésátvitellel magyarázták<sup>29</sup>. Érdemes 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>30</sup>, vagy a SiO<sub>2</sub> és az általa adszorbeált vízréteg<sup>31</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.

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

Szeged, 2018. augusztus 31.



Dr. Kukovecz Ákos

---

<sup>28</sup> W. Kim et al., Nano Lett. 3 (2003) 193.

<sup>29</sup> R. Pati et al., Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 2683.

<sup>30</sup> J.S. Lee et al., J. Phys. Chem. C 111 (2007) 12504.

<sup>31</sup> Y. Pascal-Levy et al., Phys. Rev. B 86 (2012) 115444.