

VÁLASZ

**Dr. BÁNYAI ISTVÁN egyetemi tanár, MTA doktora
BÍRÁLATÁRA**

Igazán köszönöm a Bányai István bírálónak az idejét és fáradságát, melyet disszertációm gondos bírálatára fordított. Külön köszönöm értékes, értő bírálatát a dolgozat egészére tekintettel, és kiegészítéseit az egyes konkrét anyagi rendszerek előállításainál.

Kritikákra, kérdésekre adott válaszok

1. *„A dolgozat nyelvezete alapvetően rendben van, de elég sok „kollokvialis” elem található benne.” „Találhatók elírások is.”*

Elfogadom a Bíráló kritikai megjegyzéseit a dolgozat nyelvezetére és gépelési hibáira vonatkozóan.

Egyes rendszerekre vonatkozó kérdések

2. *Ebben a (kalcium-szilikát) tézisfejezetben szerencsés lett volna, ha a nitrát redukciójának reakcióegyenlete szerepel (később felírta), és így a propanol oldószer szerepe, és a gázfejlődés jótékony hatása a morfológiára is világosabb lett volna. Hasonlóképpen, röviden a gélpont és gélesedési időt definiálni kellett volna, gondolva a részterületen kevésbé tájékozott bírálóra.*

Valóban bővebb leírást lehetett volna itt is adni a nitrát szerepéről, és tisztázni a gélpont és a gélesedési idő fogalmát.

3. *Következtesen ecetsav, ammónia stb. katalízist használ. Mutassa be, hogy ezek a nem katalitikus mennyiségben (pl. 5:1 arány) használt anyagok milyen módon tekinthetők katalizátornak!*

Jogos kifogás. Valóban némely esetben az alkalmazott segédanyag katalizátorként való feltüntetése nem felel meg a klasszikus katalizátor fogalomnak, mivel vagy nagy mennyiségben vannak jelen, vagy elreagálnak a folyamatok során. A katalizátor megjelölésre az adott indokot számomra, hogy a szol-gél technikában a szilikát rendszerek gélesítése vagy bázikus, vagy savas körülmények között történik, és ezeket minden esetben katalizátor néven definiált anyagokkal biztosítják – a szakirodalom leírásai szerint. Így az összes savas vagy bázikus karakterű segédanyagot katalizátorként tüntettem fel különösen szilikát rendszerek gélesítésénél.

4. *A II.7. táblázatban szereplő porozitás mivel volt mérve? Két utalás is van, SEM illetve nitrogén szorpció. A SEM, hogyan járult hozzá az adathoz?*

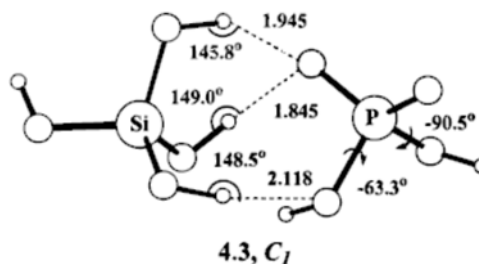
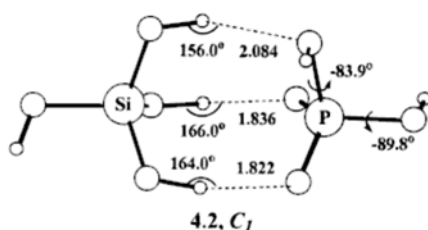
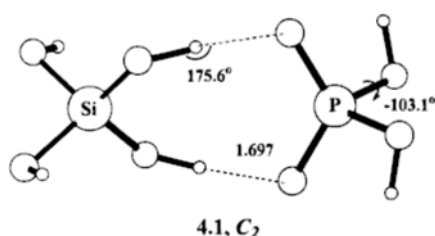
A porozitás jellemzésére többféle paramétert alkalmaztunk. Az egyik a pórus térfogat %-os megadása alapvetően SEM-felvételek komputeres, képfeldolgozó program segítségével történő kiértékelése alapján. A másik az adszorpciós mérésekből kiszámolt totál pórus térfogat, melyet $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ mértékegységben adják meg. Mindkét adat az összehasonlítást szolgálta, egy-egy méréssorozaton belül nem kevertük a két értéket. Több esetben mindkét paramétert meghatároztuk ellenőrzés céljából, és az egymáshoz viszonyított értéküket hasonlítottuk össze. Alapvetően jól egybevezethető arányokat, rangsorokat kaptunk. Nem volt célunk az egyes minták adszorpciós képességének pontos, részletes jellemzése. Kivéve az alumínium-oxid porózus rendszereket, melyeket külön speciális komponensek adszorpciós teljesítésével is jellemeztünk

GC-MS mérésekkel párosítva. A disszertációban erre vonatkozóan nincs adat, csak az alábbi cikkben: K. Sinkó „Absorbability of highly porous aluminum oxide ceramics” J Mater. Sci. Eng. A (1-2) 37-43 (2017)

5. A 37. oldalon jelzi, hogy a SiOH réteg katalizálja a foszfát csoportok szorpcióját. Kérem, mutassa be, hogy milyen értelemben katalízis ez!

A kalcium-foszfát kristályosodását a szilikáttartalmú implantátum felületén oly módon katalizálja, segíti elő a szilikát, hogy Ca- és foszfátionokat akkumulál a felületén. A Ca-ionok a negatív töltésű szilika egységekhez kötődnek, a foszfátionok hidrogénkötéseket hoznak létre a szilanolcsoportokkal. (Lásd az alábbi ábrát!) Az adszorpció a szilikátfelületen elősegíti a kalcium-foszfát kristályok kialakulását.

„Such activity of silica is believed to be connected with the available hydrogens and hydroxyls of the Si-OH surface groups and with the adsorption properties of silica surfaces and their polarization capabilities.” [V.V. Murashov, J. Leszczynski, J. Phys. Chem. A, 103, 1228-1238 (1999)]



[L.L. Hench, J. Am. Ceram. Soc. 74, 1487 (1991)]

[R. Ma, S. Tang, H. Tan, J. Qian, W. Lin, Y. Wang, C. Liu, J. Wei, T. Tang, ACS Applied Materials & Interfaces, 6, 12214-12225 (2014)]

6. A IV. 3. ábrán a konvolúció biztosan jó így, a 9 mól víz esetében? Összeadva a pontozott vonalakat a balról második maximum nem jön ki becslésem szerint.

Az Al MAS NMR felvétel a IV.3. ábrán a háromféle Al-szignált mutatja be. Többszörösen elvégzett dekonvolúcióval (Lorentz-görbék illesztésével WINFIT és Origin programok alkalmazásával) kapott értékek a maximumokra vonatkozóan is jó egyezést mutattak.

7. A IV. 11. ábra szövegében két állandó hőmérsékleten mutat hőmérsékletfüggést. Magyarázza meg ezt az ábrát! Vagy csak az ábraszöveg szűkszavú?

A két különböző hőmérsékleten (100 és 400 °C-on) hőkezelt alumínium-szilikát minta termoanalitikai vizsgálatát prezentálja a IV. 11. ábra. A cél a 100 °C-on hőkezelt minták vizsgálatakor a reakciók, átalakulások hőmérséklettartományának azonosítása volt, a 400 °C-on hőkezelté pedig a gél szerkezet hőmérséklettartományának meghatározására volt, jelezve, hogy 400 °C felett a gél szerkezet összeomlik.

8. A 62. oldalon, a második bekezdésben jelzi, hogy az alumínium hidrogénkötéssel kötődik a térháléhoz. Hogyan?

A gélrendszer térhálójában kémiai kötött Al(III)-ionok Si-O(H)-Al(-OH) kötésekben vesznek részt. A kémiai nem kötött alumínium csak másodrendű kötéssel kapcsolódik a térháléhoz: ennek alapja az Al(III)-ion köré koordinálódott víz, nitrát és kisebb mértékben a propanolból származó oxidált termék elektrosztatikus kölcsönhatása, hidrogénkötése a szilikát és a térhálóba beépült alumínium tetraéderek között.

9. Kérem, fejtse ki, hogy a propanol polaritása hogyan segíti elő a nitrózus gázok fejlődését!

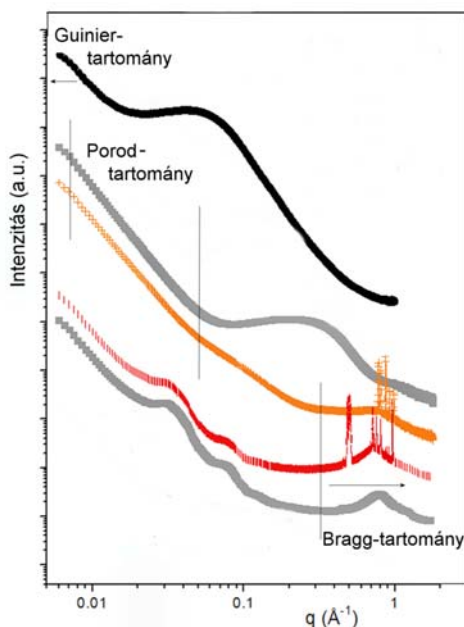
Az oldatban a víztartalom csak az $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ -ból származik, így a közeg polaritását a n-propanol határozza meg. Ebben a kisebb polaritású közegben a nitrátanion és az Al(III)-ionok hidrolíziséből származó H-ion salétromsavvá alakul, mely a gélesítés hőmérsékletén (80 °C-on) elbomlik nitrózus gázok felszabadulása mellett.

10. Az V.1. ábrán mutassa meg, miben különbözik a B és a C ábra! Mit lehet látni, és hogyan lehet azt észrevenni?

A B és C felvétel két különböző módon előállított alumínium-szilikát réteget mutat be Al_2O_3 -kerámia felületen. A B: Na_2SiO_3 -ból és Al-acetátból (Al / Si = 1, 1400 °C); a C: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -ból és TEOS-ból készült bevonat (Al / Si = 1, 1400 °C) Al_2O_3 -kerámia felületen. A B-réteg egy tökéletesen fedő, folytonos bevonat, a C-réteg pedig egy töredezett, hiányosan borító bevonat.

11. Kérésem az, hogy röviden mutassa be (pl. a VII.12 ábrán, de ha van jellegzetesebb, akkor azon) miként lehet olvasni a szereplő görbéket, és milyen illesztéssel milyen függvényeket illesztett rá.

A SAXS görbe legfontosabb 3 szakaszának kiértékelését mutatnám be röviden a VII. 12. ábrán.



Bragg-tartomány:

Atomi méretekhez közeli (<1-2 nm) rendezettségéről nyújt felvilágosítást. Monokromatikus nyaláb diffrakciós csúcsainak szögfüggése, *Bragg egyenlet*:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

n = egész szám (hulláminterferencia rendje), λ = hullámhossz, 2θ = szórási szög
Kisszögű szórásnál 2θ helyett q (szórási vektor) ($q = 4\pi/\lambda \sin\theta/2$).

Porod-tartomány:

5-10 nm – 50-100 nm méretű szerkezetek jellemzése az egyenes meredeksége alapján (fraktál szerkezet, aggregát struktúrák, részecskék alakja, fajlagos felület stb.).

$\lg I - \lg q$ ábrázolásból kapott SAXS görbére egyenest illesztve a meredekségből lehet a szerkezet dimenziójára információt nyerni.

$S(q) \sim q^{-n}$ S = forma faktor

Pl. $n = 1 - 2$ $\gg$ elágazó láncok

$n = 2 - 3$ $\gg$ tömb fraktálok

$n = 3 - 4$ $\gg$ 3-dimenziós részecskék felületi fraktállal

Guinier-tartomány:

Karakterisztikus méretek (és alak) meghatározása (pl. klaszter-méret; makromolekulák, polimerek mérete stb.).

Guinier approximáció $I(q) = V_{\text{gömb}}^2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \exp(-q^2 R_g^2 / 3)$

($q R \leq 1$) $R_g = \sqrt{3} / 5 R$

$$I(q) = I(0) \exp(-1/3 q^2 R_g^2)$$

$$\ln I(q) = \ln I(0) - (q^2 R_g^2)/3$$

I =Intenzitás, q = szórási vektor, R_g = Guinier sugár, R =részecske méret, V = részecske térfogat, ρ = elektronsűrűség

12. A 118. oldalon (3. bek) leírása szerint két vizes fázisból álló mikroemulziós utat is alkalmaznak (mások) CoO nanorészecskék szintézisére. Hogyan oldották meg azt, hogy ne történjen elegyedés?

A mikroemulziós út alkalmazásakor sokszor két vizes fázist alkalmaznak, ebben az esetben az egyikben a kobaltsó van, a másikban pedig a lecsapószer (pl. oxalát). Ahhoz, hogy ebből bázikus kobalt-oxalát csapadék keletkezzen, kell, hogy a vizes fázisok keveredjenek. Általában mindkét vizes fázisban a mikroemulzió fenntartására ugyanazon felületaktív anyagot alkalmaznak.

Még egyszer nagyon köszönöm Bányai Istvánnak azt a sok időt, fáradságot, amelyet disszertációm gondos, átfogó, értő bírálatára fordított, köszönöm hasznos észrevételeit, kiegészítéseit.

Budapest, 2018. június 30.

Sinkó Katalin
Jelölt