

VÁLASZ

Dr. BÓTA ATTILA, MTA doktora BÍRÁLATÁRA

Elsősorban őszintén köszönöm a Bóta Attila bíráló átfogó munkáját és idejét, melyet a disszertációm értékelésére fordított. Külön köszönöm értékes kiegészítéseit és tanácsait a kisszögű röntgenszórások méréseire vonatkozóan.

Kritikákra, kérdésekre adott válaszok

Szeretném külön megköszönni a Bíráló értő felismerését nemcsak a dolgozat részletei, hanem átfogó felépítése tekintetében is. „A vizsgálati módszerek „szolgáló lány” szerepét töltik be (pozitívan fogalmazva: a részletekben nem veszik el), minden esetben az anyagi tulajdonságok sokoldalú jellemzését kívánja adni.” És ez egyben válaszom arra, hogy egyes módszerek nem minden vizsgálati lehetőségét aknáztam ki, hanem az adott tulajdonságok, szerkezeti paraméterek feltérképezésére koncentráltam.

1. A 9. oldalon az 1.6. ábrán szerepel egy Al-NMR spektrum, aminek 0 ppm pozíciójához oda van írva, hogy „fraktál gélháló”. A IV. fejezet idevonatkozó információja alapján azt kérdezem, hogy az Al NMR-jel alapján egyértelműen azonosítható-e (megkülönböztethető-e) a kolloid és a fraktál térháló (vagy ehhez SAXS információ is szükséges)?

Az 1.6. ábrán ugyan 0 ppm fölé került a felirat, de nem ahhoz a szignálhoz kapcsolódik (nincs nyíl hozzá), hanem az egész Al NMR-spektrumhoz. Meg lehet különböztetni a kolloid aggregátumokból felépült és a fraktál alumínium-szilikát térhálót Al NMR segítségével. Az előbbi esetében jóval nagyobb lesz a tetraéderes Al-egységek száma, az utóbbinál viszont az oktaéderesen koordinált Al jele erősödik meg. Az egyértelmű szerkezet definiálásához viszont szükség van SAXS mérésekre is. Az amorf rendszerek szupramolekuláris szerkezeti tanulmányozása elképzelhetetlen SAXS nélkül.

2. Mennyire jogos katalízisnek nevezni olyan folyamatot, amelynek végén a katalizátornak mondott anyag elreagál?

Jogos felvetés. 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 ad indokot, 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 – szakirodalom leírásai szerint. Így az összes savas vagy bázikus karakterű segédanyagot katalizátorként tüntettem fel különösen szilikát rendszerek gélesítésénél.

3. „A 11. oldalon az XRD vizsgálatoknál szerepel, hogy a röntgennyaláb hullámhossza 0,695277 Å. Valóban megadható a hullámhossz ilyen pontossággal ennél a berendezésnél?”

Igen megadható, a mérőhely (DESY) rendelkezik 0,5 v pontossággal.

4. „... a porozitás és a fajlagos felület N₂ adszorpció módszerrel történő meghatározása 25 °C-on történt. Ez elírás?”

Igen, még a CCl₄-os adszorpcióhoz tatózott, de kicseréltem az adatokat egységesen N₂ adszorpcióval kapott értékekre, sajnos a hőmérsékletet ebben az esetben nem korrigáltam.

5. „A módszer ismertetőben szerepel, hogy a DESY-nél lévő berendezésnél a mintatartó 1000°C-ig fűthető. Az ábrák tanúsága szerint az ELTE berendezésnél lehetőség volt 1500°C-os hőmérsékleten történő mérésre. Hogyan biztosítható a minta egyenletes hőmérséklete és hogyan mérhető a minta hőmérséklete ebben a magas hőmérsékletű tartományban?”

A kalcium-szilikát mintákat nem az ELTE-n mértem fűthető röntgendiffrakciós berendezéssel, hanem a SZIKKI-ben, egy 1500 °C-ig fűthető JEOL, JDX-85 készüléken, Pt-Rh mintatartóban.

6. „A II. 5. ábrán 1100 cm⁻¹-nél nem látok semmilyen sávot”. „Hogyan történt a foszforsavval katalizált és 700 °C-on hőkezelt minta spektrumában látható 7 csúcs szignálása?”

Nincs abszorpciós sáv az adott rendszerben 1100 cm⁻¹-nél. Hiszen: „Az infravörös spektrumok tanúsága szerint Ca-ionok hatására a szilika-tetraéderek vegyértékrezgése (1100 cm⁻¹-nél) az alacsonyabb hullámszámok felé tolódik el”.

Az FTIR abszorpciós sávok azonosítása nem rutin feladat, a kiértékelés irodalmi adatok, kiindulási vegyületek és a különböző komponensek arányainak szisztematikus változtatásával készült minták FTIR és XRD vizsgálati eredményeinek felhasználásával történt. Szisztematikusan variáltuk a Si/Ca és Si/P arányt mind két méréssorozatban.

7. „Milyen különbséget takarnak az „XRD” és „WAXS” rövidítéssel jelölt módszerek?”

Mindkét esetben az atomi mérettartományról kapunk információt, de különböző módszerek, készülékek segítségével. Az XRD por-röntgendiffrakciós méréseket inkább éles diffrakciós csúcsokat eredményező anyagok mérésénél, a WAXS nagyszögű röntgenszóráson alapuló méréseket pedig diffúz csúcsokat is adó rendszereknél érdemes alkalmazni.

8. „Mely ábrákon láthatunk USAXS eredményeket? Mivel indokolja, hogy az elvégzett SAXS mérések alsó határa nem lett kiterjesztve kisebb szögtartományra annak érdekében, hogy a mintáról szélesebb mérettartományban kaphassunk információt?”

Egyik ábra sem tartalmaz USAXS felvételeket. Csak a kiértékeléséből származó adatokat használtam fel a disszertációban. Lásd „Aerogélek” fejezetét! A mérőhelyek (DESY szinkrotron és Wiener Universität laboratóriumai) berendezéseinek technikai paraméterei szolgáltatták a mérési határokat. A felkínált lehetőségeket maximálisan kihasználtuk.

9. „Hogyan került meghatározásra a 27. oldalon említett elemi egységek 2, ill. klaszterek 65-70 nm-es átmérője?”

SAXS mérésekkel határoztuk meg, hiszen 1-2 nm-től 80-100 nm-ig kaphatunk szerkezeti információt ezekből a mérésekből. Alapvetően a Porod-tartományra illesztett egyenesek meredeksége, ill. metszéspontja(i) szolgáltatták az adatokat. A szórási görbék megfelelő szakaszainak elhajlására is illesztettünk kiértékelő egyenleteket.

10. „Az áztatási kísérletek során a kezdeti rövid időszakokban jelentős a kioldódás. Gondolhatunk-e arra, hogy a minta mátrixának felületére tapadt kisméretű részecskék okozzák? Ha egy lemosást csinálnánk, és szárítás után kezdenénk az áztatást, akkor kedvezőbb képet kapnánk?”

Mindenképpen kell a felületre tapadt részecskék lemorzsolódására számítani. Mivel a vizes közegben való viselkedést tanulmányoztuk, igyekeztünk elkerülni a vizes mosásokat. A kioldódott ionokból következtettünk az oldódás mennyiségére, milyenségére. Az ammónia

katalizált mintánál be is bizonyosodott, hogy a felületre tapadt részecskékkel kell számolni. Itt egy nagyobb nyomású por elszívással csökkentettük ezt a veszteséget.

11. „A III. 10. ábra (45. o) WAXS görbéinek $2\theta = \sim 8^\circ$ -tól $\sim 20^\circ$ -ig terjedő tartományban széles (diffúz) csúcs figyelhető meg. A mintát hevítve ez minden P-prekurzor esetében megfigyelhető (III.11. ábra). Milyen szerkezeti formálódással magyarázható ennek a széles csúcsnak a megjelenése?”

A széles csúcs a rendszer amorf karakteréből származik, mely tény a SEM vizsgálatok is alátámasztják.

12. „Az alumínium-szilikát gél (különösen az Al/Si = 2 – 4 aránynál) esetében azt kérdezem, hogy a rendszer alkalmasnak látszik-e kompozitok létrehozására?”

Az alumínium-szilikát gélrendszer bármilyen Al/Si arány mellett alkalmas kompozitok létrehozására. 2 Al/Si mólarány felett már maga a rendszer is egy nanokompozit (Lásd a V.3. fejezetet!). Viszont a nanokompozit esetében, tehát 2 Al/Si mólarány felett, egy további komponens bevitele drasztikusan ronthatja a kialakult nagy mechanikai szilárdságot.

13. „A 69. oldalon bemutatott V.7. ábrán mivel magyarázható a tömegnövekedés a TG hőmérsékletfüggésében a 300 - 400 °C tartományban?”

A 300 - 400 °C tartományban bekövetkező 1-2%-os tömegnövekedés a vízüvegtartalomtól függ. 1,0 Al/Si mólarányánál 2,2%-os; 2,5 Al/Si mólarányánál 1,4%-os; 4,0 Al/Si mólarányánál már elhanyagolható. A Na_2SiO_3 Al(Ac)₂(OH) reakciójából származó NaAlSiO₄ keletkezéséhez szükséges O₂-felvételhez köthető valószínűleg, majd a felszabaduló acetátionok gyors elbomlása következik be. Az XRD tanúsága szerint ebben a tartományban kezd el kialakulni a NaAlSiO₄H₂O kristályos fázis.

14. A 70. oldalon V. 8. ábrán a 2,5 Al/Si feliratú SAXS görbe és a 71. oldalon a V. 9. ábrán a 70 °C-os szárítás kezdő lépéséhez tartozó görbéknek meg kellene egyeznie. Miért van eltérés? Az V. 9. ábra korrelációs csúcsai karakterisztikus távolságok (rétegtávolságok) megjelenését mutatják, kevésbé valószínű, hogy azok kristályos méretet határoznának meg.

Az V. 8. ábra SAXS görbéi 80 °C-on, 2 h-t szárított mintákhoz tartoznak. 2,5 Al/Si feliratú SAXS görbe jól megegyezik a V. 9. ábrán a 70 °C-os szárítás 5h mintájával.

A karakterisztikus távolság nem tartozik rétegek távolságához, a nanokompozit szerkezetekben semmi nem utal réteges szerkezetre, sem a SAXS, sem a SEM vizsgálatoknál, inkább a nanoméretű részecskék méretéhez rendelhető.

„Kérem, fejtse ki a 75. oldal első bekezdésben lévő mondatot: „Az alumínium-nitrátból nyert aerogélek esetén még a fraktál szerkezetet felépítő részecskék is inkább fraktál karakterrel jellemezhetők ($d_u = 2,1 - 2,2$).”

A nem Al-nitrátból és TEOS-ból származó alumínium-szilikát aerogélek SAXS görbéire megbízhatóan, jól lehetett illeszteni a megszokott aerogélekre kidolgozott kiértékelési programokat (pl. Freltoft egyenletet), melyek abból indulnak ki, hogy a fraktál szerkezetet felépítő alapegységek tömör szerkezetek. Az általunk kifejlesztett szintézissel, mely Al-nitrátból és TEOS-ból indul ki, előállított aerogélekre nem lehetett jól illeszteni a fent említett kiértékelő programokat. A megoldást a Freltoft egyenlet módosítása adta, melybe egy új paraméter (α) került. Ennek fizikai jelentését a Wiener Universitát fizikusai szimulációs sorozattal igazolták. Pl. a módosított Freltoft-egyenlettel az alumínium-izopropoxidból előállított aerogélek elemi egységeire a kompakt szerkezetet bizonyító ($d_u = 4.0$) érték adódott.

Az új aerogél szerkezetekre 2,1 - 2,2 érték, mely az elemi egységek laza, fraktálszerű szerkezetét valószínűsítik. A Gauss View program alkalmazása is egy fraktál-szerű szerkezetet jelentett meg a megadott okta- és tetraéderez Al arányoknál, ill. elemi egység méreténél. (Lásd a VI. 5. ábrát!)

$$f^2(q) = \frac{1}{(1 + \frac{\sqrt{2}}{3} q^2 r_F^2)^2} \quad \text{forma faktor helyett javasolt összefüggés} \quad f^2(q) = \frac{1}{(1 + \frac{\sqrt{2}}{3} q^2 r_F^2)^{2-\alpha}}$$

15. *Az alumínium-oxid szálhúzásnál hogyan magyarázható, hogy az Al(III) optimális koncentrációja 9,5 m/m%?*

A szálhúzás eredményességét szigorúan meghatározza a viszkozitás, mely 9,5 m/m%-nál éri el az ideális értéket. Ha ennél nagyobb koncentrációt szeretnénk elérni, már meg kellene bontani a kialakult gél szerkezetet, ha kisebbet alkalmazunk, akkor nagyon kis hatékonyságú lesz a szálhúzás.

16. *„VII. fejezetben tárgyalt alumínium-oxid-(hidroxid) rendszerekben, ill. ezeken kívül a többi rendszerben, volt-e a mintákban makroszkópikus irányrendezettség megfigyelhető?”*

Nem.

Az IR felvételek megjelenítésére és felvételi körülményeire vonatkozó kritikai észrevételeket elfogadom.

17. *„A diffrakciós csúcs kiszélesedéséből domén-méretet lehet meghatározni, mely a kisszögű szórással meghatározott mérettel való összehasonlítási lehetőséget kínál. Volt ilyen jellegű próbálkozás?”*

Nem. De valóban jó összehasonlítási lehetőséget adna, köszönöm a felvetést.

18. *Néhány Gauss View programmal megjelenített geometria található az értekezésben (II.9., IV.6., VI.5, VII.8. ábrák). A rajzoló program kevésbé lényeges, fontosabb az adatok eredte. Az ábrákkal kapcsolatban azt kérdezném, hogy milyen adatok kerültek megrajzolásra, azok honnan származnak és milyen módon kerültek kiszámításra?*

A Gauss View nem egy egyszerű rajzoló program, jól alkalmazható szerkezetek vizsgálatánál, modellezésénél. Kötéshossz és kötésszög adatokat is iniciál. Megadtuk a programhoz a fraktál szerkezetet felépítő egységek méretét (SAXS, TEM), az egységet felépítő Si/Al arányt, az okta- és tetraéderez Al-ionok arányát (NMR), hogy az oktaéderezek csak a felületen találhatók, a tetraéderezek javarészt a részecskék belsejében. Felhasználtam irodalmi adatokat is pl.:

J.B. Jones „Al-O and Si-O tetrahedral distances in aluminosilicates framework structures” Acta Cryst. B24, 355. (1968)

K.L. Geisinger, G.V. Gibbs, A. Navrotsky „A molecular orbital study of bond length and angle variations in framework structures” Physics and Chemistry of Minerals 11, 266. (1985)

A már leadott tézis pontokon az akadémiai előírások szerint nem lehet változtatni.

19. *„Egy tipikusnak mondható kisszögű szórásgörbe segítségével mutassa be az aerogélek szórásának általános formáját. Foglalja össze a szórásgörbe szakaszainak információtartalmát, milyen esetekben és feltételek mellett és hogyan lehet fraktáldimenziókat, valamint szemcseméretet és szemcseméret-eloszlásokat meghatározni, belső rendezettséget jellemezni!”*

A kért ismertetést az alábbi ábra reprezentálja. Az alumínium-szilikát aerogél tipikus „S-alakú” SAXS görbéjére az általunk módosított Freltoft-féle approximációt illesztettük – jó pontossággal. Az aerogélek SAXS görbéjének kiértékelése nemzetközileg elfogadott legismertebb módszerei a következők:

Emmerling-formula (1995)

$$I(q) = \text{back} + (1 + \frac{\sqrt{2}}{3} q^2 R^2)^{-2} \cdot \left[1 + \frac{D\Gamma(D-1)}{(qR)^D} \cdot \left(1 + \frac{1}{(q\xi)^2} \right)^{\frac{1-D}{2}} \cdot \sin[(D-1)\arctg(q\xi)] \right]$$

Freltoft-formula (1986):

$$I(q) = \text{back} + (1 + \frac{\sqrt{2}}{3} q^2 R^2)^{-2} \cdot \left[1 + \frac{C \cdot \xi^D}{q\xi} \cdot (1 + q^2 \xi^2)^{\frac{1-D}{2}} \cdot \Gamma(D-1) \cdot \sin[(D-1)\arctg(q\xi)] \right]$$

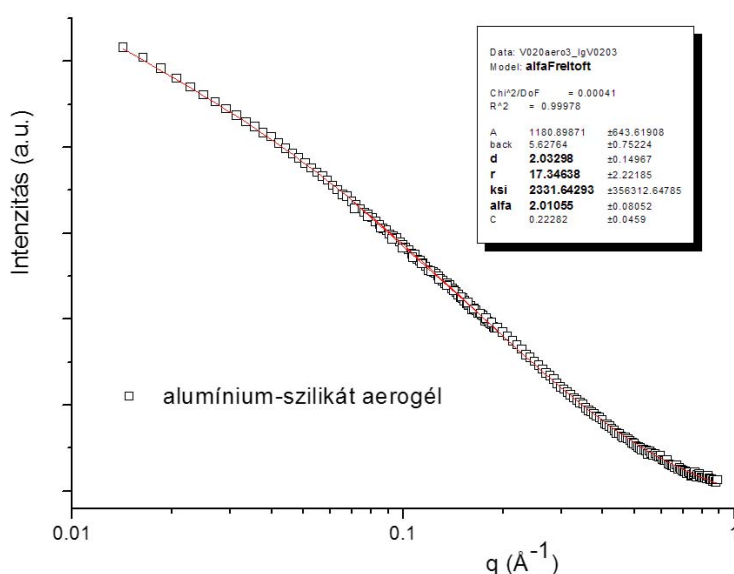
I=intenzitás; q=szórási vektor; Γ =gamma függvény; D=dimenzió (pl. fraktál dimenzió); ξ = a szekunder részecske (pl. klaszter) méret paramétere.

Az általunk módosított Freltoft illesztés (2005):

Eredeti Freltoft-féle forma farktor, P:
$$P(q) = \frac{1}{(1 + \frac{\sqrt{2}}{3} q^2 r_F^2)^2}$$

A módosított forma faktor:
$$P(q) = \frac{1}{(1 + \frac{\sqrt{2}}{3} q^2 r_F^2)^{2-\alpha}}$$

$r(\text{primer részecske}) = r_F^2 / \sqrt{0.22} \rightarrow r = r_F / 0.47$; r_F = Freltoft sugár; $d_u = 2(2-\alpha)$, ahol d_u a primer részecske tömb dimenziója.



Irodalom:

- T. Freltoft, J.K. Kjems, S.K. Sinha, Phys. Rev. B. 33 (1986) 269.
- A. Emmerling, R. Petricevic, A. Beck, P. Wang, H. Scheller, J. Fricke, J. Non-Cryst. Solids 228 (1995) 240.
- I. Krakovsky, H. Urakawa, K. Kajiwara, S. Kohjiya, J. Non-Cryst. Solids 231 (1998) 31.

20. „Az Értekezésben említésre került, hogy kisszögű neutronszórást is alkalmazott. Ilyen jellegű eredmények nem szerepelnek a műben. Milyen megfontolásból hagyta ki ezeket az Értekezésből? Milyen előnyökkel jár, ha a kisszögű röntgenszórás mellett kisszögű neutronszórást is alkalmazunk?

Nem akartam további vizsgálatokat részletezve bevinni a dolgozatba, melyek releváns új eredményeket a SAXS-hoz képest nem adtak, legtöbb esetben a SAXS eredmények megerősítését szolgálták a SANS eredményei. Mágneses tulajdonságok, izotópok, szerkezeti paraméterek dinamikai jellegzetességeinek vizsgálatára nyújthat lehetőséget egy SANS vizsgálat a SAXS által elérhető vizsgálati célokon túl.

A válaszom befejeztével még egyszer nagyon köszönöm Bóta Attila segítőkész, előre mutató bírálatát, kérdéseit, kiegészítéseit.

Budapest, 2018. június 15.

Sinkó Katalin
Jelölt