

VÁLASZ

**Dr. HERNÁDI KLÁRA KLÁRA egyetemi tanár, MTA doktora
BÍRÁLATÁRA**

Hálásan köszönöm a Bíráló disszertációm értékelésére fordított idejét és komoly munkáját. Köszönöm megalapozott kiegészítéseit és bírálatát.

Kritikákra, kérdésekre adott válaszok

Általános kritikai megállapítások összefoglalása

1. *„Az értekezés kissé rendhagyó felépítésű, az I. Bevezetés fejezet 7 oldalon magába tömöríti a szol-gél technika összefoglaló áttekintését, a munka célkitűzését”. „A disszertációból gyakorlatilag hiányzik a részletes, tételes irodalmi előzményeket ismertető fejezet...”*

Valóban nem tartalmaz a dolgozat részletes irodalmi ismertetést a szol-gél technikáról. Egy tömör, lényegre törő általános ismertetésben foglaltam össze a szol-gél technika legfontosabb ismérveit, ami megalapozza a dolgozat szol-gél szintéziseinek megértését. A disszertáció megírásakor azt tűztem ki célul, hogy a szol-gél módszert, annak sokoldalúságát nem egy irodalmi összefoglalón keresztül mutatom be, hanem a saját kísérleteim, eredményeim bemutatásával. Ezért ismertettem sokféle rendszer kutatási eredményeit. Az egyes rendszerek leírását egy rövid irodalmi háttér bemutatásával kezdtem, hogy rávilágítson a konkrét rendszerek tipikus szol-gél megoldásaira, és aláhúzza a kutatási eredmények újdonságtartalmát. Azt szerettem volna elérni, hogy egyértelmű legyen a különbség az irodalmi kutatások és a disszertációban leírt kutatási eredmények között.

2. *Hivatkozott közlemények kis hányada származik az elmúlt 10 évből. „Ráadásul a lista tartalmilag és formailag is meglehetősen pontatlan, sok az önkényes folyóirat rövidítés”*

Elfogadom a hivatkozások pontatlanságára vonatkozó bírálatot.

A hivatkozott közlemények valóban kis hányada (15-20%-a) származik az utolsó 10 évből. Ennek egyik oka a korábbi munkák akkori irodalmi háttérének bemutatási igénye volt. Szerettem volna ismertetni, milyen irodalmi előzmények mellett születtek az akkori eredmények. A másik ok pedig, hogy manapság ugyan tényleg sok cikk születik szol-gél kutatási témában, de kevés fókuszál alap rendszerek új szintézisének bemutatására. Legtöbb irodalom a már leírt alap szintézis módok variálása, legtöbbször szerves adalék anyagokat alkalmazó rendszerek előállításáról és új szerkezet vizsgálati eredményekről számol be.

3. *A disszertáció „stílusa kissé szokatlan, a bíráló számára több helyen magyartalannak tűnik, szakmailag nem feltétlenül a legadekvátabb megfogalmazásokat használja.” „Gyakran (és a bíráló megítélése szerint sok esetben indokolatlanul) tűnnek fel a szövegben angol szavak.”*

Elfogadom mind a magyartalanságra, mind a „laborszöveg”, mind az elírásokra vonatkozó bírálatot.

4. *„Talán segíthette volna a bírálatot, ha a több helyütt felszínesnek tűnő leírást kiegészítette volna az eredeti cikkek mellékletben történő benyújtása, melyből számos kérdésre visszakereshető lett volna a válasz.”*

Teljesen egyetértek a Bírálóval, valóban a vizsgálatok bemutatásakor a legfontosabb, az adott feladat teljesítését alátámasztó eredményeket mutattam be, nem a teljes komplett vizsgálati adatsort,

ill. azok részletezett körülményeit. A Bíráló véleményének megfelelően a mellékelt cikkeket szántam segítségül a felmerülő kérdések megválaszolására. Én több példányban leadtam az MTA Titkárságán a cikkeket, sajnálom, hogy nem kapta meg a Bíráló, ez valóban megnehezítette a munkáját.

5. „A Bíráló szívesen olvasott volna átfogó következtetéseket, a fejezetekben különállóan ismertetett eredményekről szóló szintetizáló fejtegetést, amit a 30 év vonatkozó tapasztalata szükségképpen kialakít(hatott volna).”

Ez a kritikai megjegyzés nagyon élesen rávilágít ennek a disszertációnak a céljára. Céлом pontosan a 22 év szol-gél kutatási tapasztalatának összefoglalása volt ennek a disszertációnak a megírásakor. Az oldat bázisú szintézis módszer összefoglaló leírását – a Bíráló szavaival élve szintetizáló fejtegetését – a disszertáció Bevezetésének első 5 oldala tartalmazza, mely egybe cseng több hasonló irodalmi rezümével. Előállítási módszerről lévén szó nagy terjedelmű „fejtegetés” konkrét példák nélkül nehezen elképzelhető. A sok kutatási eredményből az alapján történt a válogatás, hogy bemutassam ennek a szintézis módszernek az előnyeit (pl. kis energiaszükségletét, speciális, tervezhető szerkezetű és összetételű anyagok szintetizálhatóságát, stb), a sokoldalú felhasználhatóságát mind kémiai összetétel (különböző szerves és szervetlen oxidok, szilikátok), mind végső termék (szálak, nanoporok, kompakt és porózus tömbök, hibrid és nanokompozit rendszerek) tekintetében. A szol-gél kutatások eredményei közül azokra koncentráltam a disszertáció összeállításakor, melyek szerves és szervetlen prekursorok kisebb polaritású szerves oldószerben történő reakcióján alapulnak, közvetlenül gél képezve. Ezek a szintézisek, különösen 10-20 évvel ezelőtt, egyértelmű újdonságnak számítottak. (Az irodalmi leírások szerint a szerves oldószerben lévő szilárd anyagot vízes közegben reagáltatták egy bázikus reagenssel, csapadékot (szol) képezve.) Egyéb – akár szol-géllel kapcsolatos – kutatási eredményeket nem mutattam be a dolgozatban.

II. Kalcium-szilikát rendszer bírálata

6. „A 12. oldalon található II.1. táblázatban bemutatott adatok szerint a dekarbonizáció jelentősen függ $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ tömegaránytól: megítélése szerint ezeket az értékeket mennyire befolyásolhatja a felfűtési sebesség?”

A dekarbonizáció erőteljesen függ a felfűtési sebességtől. Erre vonatkozóan is végeztünk méréseket, melyek szerint minél lassabb a felfűtés, annál alacsonyabb hőmérsékleten, annál szűkebb hőmérséklet-intervallumban játszódik le a bomlás. Mivel új, releváns információval nem szolgáltak ezek az eredmények, nem kerültek be a disszertációba. A táblázatban bemutatott eredmények egyforma, az üvegipari felfűtési sebességhez közeli értéken ($4^\circ\text{C}/\text{perc}$) mért mérésekből származnak.

7. „Mi a magyarázata annak, hogy a II.2. táblázatban a szélső összetételekhez (0,2 és 10,0 tömegarány) tartozó adatokat nem ismerteti?”

A 0,2 tömegarányú mintában szinte kizárólag csak CaCO_3 -t, illetve CaO -t lehetett kimutatni. A 10,0 arány vizsgálatára nem került sor a rendkívül költséges *in situ* körülmények között végzett XRD méréseknél, itt a hőkezelt minták szobahőmérsékletű XRD mérései is elegendőnek tűntek. A mért összetételek egyébként jól lefedték a tipikus ipari összetételek tartományát.

8. „Mintáiban (II.2 és II.3. ábra) XRD módszerrel krisztobalit jelenlétét mutatta ki, de erről a fázisról nem esik szó a későbbiekben. Miért?”

II.2. és II.3. ábrán megjelenített *in situ* XRD mérések többek között reprezentálják a SiO_2 átalakulását a hőmérséklet és a SiO_2/CaO tömegarány függvényében. 1200°C -on a SiO_2 kvarc, krisztobalit és kalcium-ortoszilikát formában van jelen. Tehát a SiO_2 jelentős része átalakul

krisztobalittá már 1100 °C felett. (Az irodalom szerint a krisztobalit csak 1470 °C-on stabil.) 1375 °C-on a kvarc mennyisége lecsökken, jelezve az olvadását/beoldódását a már meglévő olvadékba. 1400 °C-on már csak kevés krisztobalit van jelen, a többi olvadék. Tehát a krisztobalit nehezebben olvad meg/oldódik, mint a kvarc. Jelentős mennyiségű krisztobalitot csak az 1400 °C-ról szobahőmérsékletűre lehűtött rendszerben, vagy nagy SiO_2 tömegarányánál lehet kimutatni.

9. „Milyen jelenség áll annak hátterében, hogy a szol-gél módszerrel előállított minták bioaktivitása jobb?”

A szol-gél módszerrel előállított kalcium-szilikát minták jobb bioaktivitását egyrészt a porózus karakterük biztosítja, másrészt a szol-gél technikával OH-, és karbonátcsoportokat lehet kialakítani a minták felületén, illetve a mintákban. (A csontban lévő apatit is tartalmaz ilyen csoportokat.) A biokerámia felületén lévő szilanolcsoportok elengedhetetlenül szükségesek a hidroxipatit-réteg kialakulásához [50-52]. A szilanolcsoportok kedvező szerkezeti helyet nyújtanak a hidroxipatit nukleációjához. A hidroxipatit réteg biztosítja a jó összeköttetést az élő szövetek és az implantátum között, és ezáltal növeli a kerámia bioaktivitását.

10. Milyen szerkezetűek a 15. oldalon említett Ca(OR)_4 és Ca(OEt)_4 anyagok?

A Ca(OR)_4 és a Ca(OEt)_4 képletben a sztöchiometria hibás, a Ca(OEt)_4 helyett a $\text{Ca(C}_2\text{H}_5\text{O)}_2$ lenne megfelelő.

11. Milyen mechanizmussal működik az elektrosztatikus taszítás csökkentésére hozzáadott TEOS, mint adalékanyag?

A kiégetés után az ecetsavval katalizált mintákat nem lehetett szinterelni. A kalcium-szilikát részecskék alapvetően hidrofóbok a szilikáttartalom miatt. A TEOS képes adszorbeálódni, a felülethez kötődni kevés víz hatására. Ezáltal a felületen képződött szilanolcsoportok némi hidrophil karaktert adnak a felületnek a hidrofób karakterű szilikátok mellett. Ráadásul ezek a szilanolcsoportok még kondenzációs reakciókra is képesek, összekötve a részecskéket.

12. „1.2.1.1 fejezet: Mennyiben tekinthető a Si-hoz képest jelentős mennyiségben hozzáadott anyag katalizátornak? A foszforsav esetén jól tetten érhető a szerkezetbe történő beépülés is. Ez egyébként hozzájárulhat-e például a már említett bioaktivitáshoz?”

A foszforsav képes ellátni egy savas katalizátor szerepét, de nagy mennyiségben már valóban nem tekinthető katalizátornak, mert könnyen reakcióba lép a Ca-ionokkal és Ca-foszfátként bent marad rendszerben. (Lásd a III. fejezetet!) A foszforsav egyértelműen hozzájárul a bioaktivitáshoz, ezért is alkalmazzák biokerámiaiban, mi is ezt a célt tűztük ki felhasználásakor a savas karakter biztosítás mellett. Viszont tapasztalatunk szerint növeli a Ca-szilikát kerámia oldhatóságát is test-folyadékban.

13. „Az ammónia katalizált kalcium-szilikát gélek esetén az NH_3/Si molarány jelentős változtatásával kialakuló pH-változásnak milyen jelentőséget kell tulajdonítanunk?”

A pH-változás jelentősen befolyásolja a szol-gél módszer két alapfolyamatát: a hidrolízist és a kondenzációt. A bázikus közeg különösen a kondenzációs reakcióknak kedvez. Ezáltal képes szabályozni a kialakuló szilikátegységek típusait. (Lásd a 23. oldal leírását!)

14. Az itt bemutatott SEM-felvételek alapján mekkora biztonsággal állapítható meg a minták homogenitása/inhomogenitása? Általában a vizsgált minták vonatkozásában milyennek ítéli a SEM vizsgálatok reprezentativitását?

Valóban fontos kérdés a SEM vizsgálatok reprezentativitása. Ha a homogenitást akartuk jellemezni, több felületről készítettünk SEM-felvételt 100-tól 100 000-ig nagyítással. És kiegészítettük EDX mérésekkel is, hogy a különböző minta helyek elemi összetételét is egybe tudjuk vetni. A II. 11. ábrán két – különböző katalizátorokkal készített – minta két különböző helyéről készített SEM-felvételt lehet megfigyelni. Az ammónia és az ecetsav katalizálta minták több különböző helyről vett SEM-képe és elemi összetétele is jó egyezést mutat. A foszforsavval szintetizált minta inhomogén, olvadt lencséként is tartalmaz (alsó kép), melyekben a foszfortartalom a domináns, jóval magasabb a környezeténél, ahol egyértelműen a Si a legjelentősebb elem.

15. „A II.4. táblázat csak két katalizátorra mutatja be a kristályos fázisok hőmérséklet tartományát, az ígéretesnek tartott foszforsavas katalízis esetén ezek nem hordoznak információt? Az itt táblázatba foglalt adatok értelmezése egyébként is kissé nehézkes: a fejlécben „Hőmérséklet-tartomány” szerepel, az oszlopokban viszont számok vannak feltüntetve,”

Foszforsav/Si <1 molarány esetén a foszforsav (Fp.: 158 °C) jelentősebb hányada elpárolog a hőkezelés során. Az a része, amely foszfátként megmarad, az amorf fázisként ágyazódik a szerkezetbe. (Lásd a SEM-felvételek üveges lencséjét a II.11. ábrán!) Csak 500 °C felett lehet némi kristályos fázist kimutatni az ≥ 1 molaránynál. Ezeket az átalakulásokat inkább a III. fejezetben taglaltam. A táblázatban az egyes fázisok hőmérséklettartományát a mellettük szereplő számok adják. Pl.: A 80-140 °C-os tartományban CaCO_3 és SiO_2 mutatható ki, a 300-500 °C-os tartományban ezek mellett már megjelenik a $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ fázis is.

80	CaCO_3 SiO_2
140	
300	CaCO_3 SiO_2 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$
500	

16. A II. 12. ábra nem tartalmazza a minták előállítási hőmérsékletét, ami a szöveg alapján a 80 - 500°C-os tartományba esik. Az ábrán látható azonosítatlan reflexióknak nincs jelentőségük a mintában?”

Igen, sajnos hiányzik az ábra aláírásból a kezelés hőmérséklete, mely 500 °C volt. A kisebb reflexiók javarészt a már azonosított fázisokhoz tartoznak, csak az ábra zsúfoltságát elkerülendő nem jelöltem meg ezeket is.

17. „a 28. oldalon eltérő **katalizátor : Si vagy Ca** aránnyal előállított mintákat mutat be (II. 6. táblázat és II. 16. ábra), ami nagy mértékben megnehezíti az összehasonlítást a szövegben említett növekvő foszfortartalom tekintetében, ellentmondásossá téve a táblázat és az ábra adatait.”

A II. 6. táblázat és a II. 16. ábrában bemutatott minták teljesen azonos összetétellel rendelkeznek, mind 3 különböző katalizátor esetben a katalizátor/Si arány 1 mól volt. A táblázat még kiegészül több ammónia/Si aránnyal, mert ez a katalizátor bizonyult legalkalmasabbnak a kalcium-szilikát biokerámiák általunk kifejlesztett szol-gél előállításánál. Az ábra csak a különböző katalizátorokkal készült mintákat tartalmazza, hogy ne legyen túl zsúfolt az ábra, és jól reprezentálja a különböző katalizátorok eltérő befolyását. A különböző foszforsav-tartalommal készült minták oldhatóságát, ill. viselkedésüket szimulált testfolyadékban csak összefoglalóan a szöveges részben említettem meg, mert ezek a minták nem bizonyultak igazán alkalmasnak implantátumnak.

18. Milyen összetételű az alkalmazott SBF? Lehet-e ennek kapcsolata a tapasztalt tömegnövekedéssel?

A szimulált testfolyadék összetétele az előírt szabványnak megfelelő volt:

Ion	Koncentráció (mmol/dm ³)	
	Szimulált testfolyadék (SBF)	Vérplazma
Na ⁺	142,0	142,0
K ⁺	5,0	5,0
Mg ²⁺	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5
Cl ⁻	147,8	103,0
HCO ₃ ⁻	4,2	27,0
HPO ₄ ²⁻	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5

Van összefüggés a szimulált testfolyadékban (SBF) bekövetkező tömegnövekedés és az SBF-ben megtalálható ionok között. Hiszen az ecetsav-katalizált mintákra főleg kalcium-karbonát és kisebb mennyiségben kalcium-foszfát, valamint hidroxipatit adszorbeálódik. Az ammóniás minták felületén pedig kevés foszfát szemcsét lehet azonosítani egyenletesebb eloszlásban és csak nagyon kevés karbonát csapadékot.

19. A korábban ígéretesnek tűnt foszforsavas minták viselkedését nem tanulmányozták SBF-ben (II.19. ábra)?

Vizsgáltuk a foszforsavas minták viselkedését desztillált vízben és SBF-ben is. (Lásd a II. 16. ábrát és a II. 6. táblázatot!) Mivel nem kaptunk kedvező eredményeket – túl nagy oldhatóságúak (>10 m/m%) voltak – mélységi elemzéseket, IR, SEM méréseket az oldhatósági kutatási szériában nem végeztünk. A kalcium-foszfát-szilikát rendszerek előállításánál fordítottunk erre jóval nagyobb figyelmet.

20. Az olvasztásos mintáknál vizsgálták, hogy kialakul-e hidroxipatit nukleáció?

Nem végeztünk az olvasztással készült minták esetében hidroxipatit nukleáció vizsgálatot.

21. Nem világos, hogy a II.20. ábrán melyik katalizátorral készített szol-gél minta van feltüntetve? A porkeverékre vonatkozó TG analízis a hőmérsékletek vonatkozásában kissé ellentmondó a 31. és 32. oldalon. A 560-575 °C hőmérséklet tartományhoz rendelt endoterm csúcsot is nehéz felfedezni a porkeverék DTA görbéjén.

Az ammóniával katalizált szol-gél mintának vizsgálata van feltüntetve a II. 20. ábrán.

A következő két megállapítás valóban nem teljesen fedi egymást. „A foszforsavas katalízis esetén 415 °C környékén, ammóniás katalízisnél 580 °C-on, míg az ecetsavas katalízisnél csak 665 °C-on zárulnak le a tömegveszteséggel járó folyamatok.” „A bomlási folyamatok itt (NH₃ katalízisnél) már 560 °C-on befejeződnek; míg az ecetsavval katalizáltakban 600 °C-on.” A különbség abból ered, hogy a bomlási folyamatokat a TG görbe meredekebb szakaszához rendeltük, a lassú, további egy-két %-os tömegveszteséggel járó folyamatokat nem.

22. *A II.22. ábrán a leírás alapján elvileg a „szol-gél módszerrel előállított mintasorozat” in situ röntgendiffraktogramjait várná az olvasó. Milyen minta az, ami az ábrán végül látható, és teljes biztonsággal állítható-e, hogy még 1300 °C-on is amorf karakterű? Miként értelmezhető ez az eredmény a II.12. ábrán látható röntgendiffrakciókkal összevetve?*

A fejezet az olvasztással és a szol-gél módszerrel előállított minták összehasonlításáról szól. Az ábra ezt a célt szolgálja. A „szol-gél módszerrel előállított mintasorozat” XRD felvételeit a korábbi, II.2.1.3. fejezet tartalmazza. Az ábra aláírásból valóban hiányzik a szol-gél módszernél alkalmazott katalizátor, mely ammónia volt. A II. 22. ábra jól reprezentálja a két minta kristályossága közötti különbséget, hogy a szol-gél minta alapvetően amorf szerkezetű. Az XRD méréseket jól alátámasztják a SAXS-adatok is. Lásd a II. 15. ábrát „Ammóniával katalizált kalcium-szilikát minták SAXS adatai” (1300 °C-ig)! A II.12. ábrán is jól látszik, hogy az ammóniával katalizált minta kevés mennyiségű kristályos fázist (β -Ca₂SiO₄) tartalmaz. Bár a Bíráló helyzetét megnehezítette, hogy nem tudta melyik katalizátorral készült minta szerepel az olvasztott minta mellett a II. 22. ábrán, és a többi katalizátorral előállított minta nagyobb mennyiségű kristályos fázist tartalmaz.

23. *Mit jelent a II.7. táblázatban a porozitás (%) mellett zárójelben feltüntetett SEM?*

A porozitást SEM-felvételekből grafikusán, képszerkesztő program segítségével határoztuk meg.

24. *„A lábjegyzet szerint a meghatározás N₂ szorpció segítségével történt. Mit ért porozitáson? Ebben a táblázatban %-ot tüntet fel, a VI. fejezet táblázatai viszont azt sejtetik, mintha a pórustérfogat (cm³ g⁻¹) szinonimájaként szerepelne. Mi volt a N₂ adszorpciós mérések hőmérséklete (33.o. lábjegyzet 277 K, 11.o. 25 °C, és miért ezt a hőmérsékletet választották a méréshez? Mit jelent a II.7. táblázatban a fajlagos felület alatt a „CCl₄ adszorpció?”*

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 cm³ 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 egybevethető arányokat, rangsorokat kaptunk.

A 11. o.-on és a 33. o.-on a CCl₄-os adszorpció mérések hőmérséklete szerepel, később egységesen kicseréltem a kapott értékeket N₂ adszorpciós mérésekből származókra. Sajnos a hőmérsékletet itt nem változtattam meg 77 K-ra.

A II. 7. táblázatban a „CCl₄ adszorpció” csak egy elírás, N₂ adszorpciónak kellene ott szerepelnie a táblázat lábjegyzetének megfelelően.

25. *„Köztudott, hogy a N₂ adszorpciós felületmeghatározás pontossága a kisebb értékek esetén jelentősen romlik. Mi a magyarázata annak, hogy a táblázatban közölt adatok ennek többnyire ellentmondanak?”*

A mérőhelyek által adott értékeket elfogadtuk, és mivel nincs nagyságrendbeli különbség a fajlagos felületi értékekben, nem volt indok rá, hogy felül bíráljuk a hiba százalékokat.

26. *„A 34. oldalon olvasható „A SEM-felvételek jól szemléltetik a szol-gél minták jelentősebb porozitását” és ezáltal jobb bioaktivitását. „Melyik minta SEM felvétele látható az ábrán?”*

Az ábrán egy szol-gél módszerrel készült, ammóniával katalizált, 600 °C-on hőkezelt minta SEM-felvétele látható.

27. „A 37. oldalon olvasható következtetés szerint „a kalcium-szilikát tömbök esetében csak elhanyagolható mértékű tömegvesztés” figyelhető meg. Ez az állítás hogyan egyeztethető össze a 29. oldalon közölt diagrammal?”

A 37. oldalon olvasható következtetés az ecetsavas és főleg az ammóniás katalízis mellett született mintákra vonatkozik. A 29. oldalon lévő vízdoldhatósági ábra kiértékelése alapján elmondható, hogy „3-4 %-os tömegvesztést lehet detektálni desztillált vízben ecetsavas vagy ammóniás katalízis esetén. Ez a tömegvesztés 1-2 nap alatt bekövetkezik, ezután a tömbök tartják a súlyukat. Az ecetsavas minta tömegvesztése (~4%) főleg a kalciumtartalom oldódásából ered (0.02 g Ca-ion/g minta). Az ammóniás mintából csekély mennyiségű kalciumion ($2.9 \cdot 10^{-3}$ – $3.5 \cdot 10^{-3}$ g/g minta) és szilíciumatom is ($1.7 \cdot 10^{-3}$ g/g minta) kiáramlik az áztatás alatt, mely javarészt a nem tökéletes szinterelés miatt következik be. Csak elhanyagolható mennyiségű tömegvesztés köthető valódi oldódáshoz ammónia-katalízis esetén.”

III. Kalcium-foszfát-szilikát rendszerek szol-gél előállítás

28. Milyen mechanizmussal működik az ammónia, mint lecsapószer ilyen eltérő karakterű vegyületek esetén? És mi a helyzet, amikor az ammónia katalizátorként működik?

Az ammónia a lecsapós módszerrel vízben oldható fémionokkal vegyes hidroxid csapadékot képez, melyet kiégetnek és ezáltal oxidok, jelen esetben egymással reagálva szilikátok jönnek létre. A szol-gél módszerrel az ammónia lúgos katalizátorként segíti elő a 3D-os szilikáttérháló képződését, támogatva a kondenzációs reakciókat, de nem hoznak létre hidroxidos csapadékot.

29. „A III. 5. ábrán látható SEM-felvételeket kiegészítették EDX mérések is, ami alátámasztja a szövegben említett foszfát kiválást?”

Egyértelműen. Az SBF-es áztatás után a biokerámia felületére kivált részecskék összetételét – kis mennyiségükre tekintettel – EDX-szel azonosítottuk.

30. „42. oldal: A III.6 és III.7. ábrák feliratában szereplő „WAXS és XRD spektrumok” nagyon bántják a bíráló szemét, még akkor is, ha esetleg ezek egyfajta rövidítésként, az FTIR spektrumokkal való összevonást szolgálhatják. (Ugyanakkor a VIII.4. és VIII.5. ábrákon önállóan szereplő „XRD-spektrumai” feliratot végképp nem tudom empatikusan szemlélni, így elfogadni sem.”

Az internet alapján az XRD-spektrum kifejezés elfogadott, gyakran alkalmazott szóhasználat. „XRD-spektrum” elnevezésre: 2510 találat lelhető az interneten, „XRD spectrum”-ra 152 000 találat, „XRD spectra”-ra pedig 330 000 találat.

31. „A III.13. ábra tartalmaz-e új információt a III.3.(4) insethez képest?”

Igazából nem tartalmaz új információt, csak a legjobb eredményt szerettem volna összefoglalásként hangsúlyozni.

IV. Alumínium-szilikát rendszer

32. „A dolgozatban több helyen is felmerül az az előny, ami a salétromsav termikus instabilitásából fakad. Az 50. oldalon szereplő kifejezést „nitrátionok spontán csökkenése” nem sokkal később követi egy fejtegetés, ami szerint az oldószerként alkalmazott n-propanol reakcióba lép a salétromsavval. Melyik folyamat dominál: a bomlás vagy a reakció?”

A gélesedés alatt kialakuló salétromsav 80°C-on egyértelműen nitrozus gázzá bomlik, ez a domináns folyamat. A salétromsav 10-15 % -a lép redoxi reakcióba n-propanollal ebben a rendszerben.

33. „A IV.1. ábrán feltüntetett gélesedési idő – hőmérséklet diagram milyen aldószér/(Si+Al) molarány értékek mellett lett ábrázolva? A bíráló számára nem világos, mi a különbség az 51. oldalon definiált R és R' között, illetve a IV.2. ábrán melyik érték függvényében történt az ábrázolás? A IV.2. táblázatban bemutatott adatsor milyen R érték mellett készült?”

A IV. 1. ábrán végzett kísérletek 6 mól oldószér/(Si+Al) összetétellel folytak.

Az R= víz/(Si+Al) molarányt jelenti, az R' = víz/Si vagy 1/1 Si/Al arány esetén víz/Al arányt.

A IV. 2. ábrán bemutatott értékek az R-függvényében voltak ábrázolva, amint azt az ábra aláírása is jelzi. A IV. 2. táblázat adatsora szintén 6 mól oldószér/(Si+Al) összetételű mintákból származik.

34. „Úgy tűnik, a dielektromos állandó fontos paraméter a gélesedési idő szempontjából: a n-butanol oldószert vizsgálta-e egyéb paraméterek mellett, hogy elkerülje a csapadék kiválást, de a gélesedési idő lecsökkenését kihasználhassa?”

Kipróbáltam, de a n-butanol nem elég poláros az Al-nitrát megfelelő mértékű oldásához, használatával nem lehet 3D-os homogén gél struktúrát kapni, csak csapadékos kiválást.

35. „Miként vethető össze a IV.3. és IV.1. táblázat adatai (pl. R=9-nél)? Milyen kapcsolatba hozható egymással a IV.7. ábra IR spektrumaihoz kapcsolódó elemzés és az 53-54. oldalon a katalízis vonatkozásában található fejtegetés?”

Igen, az összevetés rámutat a IV. 1. ábra aláírási hibájára, ahol a R= víz/(Si+Al) molarány szerepel az R'= víz/Si molarány helyett. Ebben az esetben már fedik egymást az R=9 adatok is.

A IV. 7. ábra a különböző Al-prekurzorból készült minták kötésrendszerét, azon belül is az Al-beépülést hasonlítja össze. Az 53-54. oldalon viszont azt fejtettem ki, hogy az Al-szilikát rendszerek gélesítésénél nincs szükség külön katalízisre, ha Al-nitrát kiindulási anyagot használunk, ugyanis az Al-nitrát hidrolízise biztosítja a savas karaktert a gélesedéshez. Az Al-nitrátból a gélesedés alatt salétromsav keletkezik a kisebb polaritású közegben, ennek fokozatos bomlása növeli a pH-t, ami kedvez a kondenzációnak és az Al-beépülésnek.

36. „A IV. 10. ábra y tengelyének feliratán túl, szeretnék bővebb tájékoztatást kapni a Jelölttől az ábrából és a hozzá kapcsolódó IV. 4. táblázatból kinyerhető információk kapcsolatáról.”

Az y tengelyen nincs felirat a IV. 10. ábrán, mert ott egy ábrába sűrítettem a komplett termoanalitikai (TA) mérést, a DTA-, DTG-t, TG-t, hely kémelés miatt. A jobb értelmezhetőségért jeleztem az ábrán az összes tömegveszteség értékét.

Nincs ellentmondás a két mérés (TA és TG-MS) adatai között. A IV. 10. ábra leírása a DTG csúcsai alapján rendeződik, kiegészítve a két kis DTA exoterm csúccsal. A IV. 4. táblázat, mely TG-MS adatokat tartalmaz, más hőmérsékleti szakaszokat tartalmaz. A felosztás a domináns MS fragmensek alapján történt. Itt az első két TA csúcs hőmérséklet-tartományát egybevettük, hisz ez a két csúcs a DTG-n és a DTA-görbén is valamelyest egybeolvad. A TG-MS mérések szerint a 60-150 °C-os tartományban 69% a tömegveszteség, a TA mérés szerint 66%. A 150-350 °C-os tartományban 11% a tömegveszteség a TG-MS szerint, a TA mérés szerint pedig 12%. Tehát jó egyezés van a két mérés között. A TG-MS mérések igen jól megalapozták a folyamatok hozzárendelését az egyes TA-változásokhoz. (Lásd a 60. oldal leírását!)

37. „A 340 °C körüli exoterm reakcióhoz miért nem rendelhető tömegveszteség, ha az valóban szerves anyagok elégetéséhez köthető?”

A 340 °C körüli exoterm reakcióhoz köthető tömegveszteség, 2% körüli értékben. (Lásd a IV. 4. táblázatot. De a DTG görbén is látszik, hogy 500-550 °C körül fejeződnek be a tömegveszteséggel járó átalakulások. Különböző kromatográfiás módszerrel igazoltuk az oxidált szerves termékek kis

menyiségű jelenlétét, és 300 °C felett az MS is nitrogén és szerves fragmenseket detektált. A szerves komponensek (ecetsav, etil-acetát), valamint a nitrát és egyéb szerves és nitrogéntartalmú komponensek képesek különböző erősséggel koordinálódni az Al-ionok köré. A koordinálódott komponensek javarészt csak 300 °C felett távoznak exoterm oxidatív reakcióban. Az exoterm reakciót külön ellenőriztük n-propanol és HNO₃ 80 °C-os reakciójával. De mindezek az egységek csak kis %-ban, összesen ~2%-ban vannak jelen ebben a rendszerben.

38. „A 61. oldalon a propanolos közegben keletkező salétromsav hőkezelések során lejátszódó oxidációs reakcióiról olvashatunk elemzést. Hogyan értelmezhető ez a 115. oldalon tett állítás fényében: „a n-propanol csökkent a közeg polaritását, és ezáltal elősegíti a nitrácion proton felvételét, mely salétromsavként 80 C körül elbomlik” (115.o.)?”

Mindkét állítás igaz. A nitrácion jelentős hányada salétromsavvá alakul és elbomlik 80 °C-on propanolos közegben, és nitrozus gázként távozik a rendszerből. Kisebb hányada salétromsavként, ill. nitrozus gázként redoxi reakcióba lép a propanollal, és még kisebb hányadként koordinálódik egyes fémionok köré. A reakciók %-os megoszlása az adott rendszertől függ. Pl. az alumínium-szilikát rendszerekben kb. 10-15 %-a lép reakcióba a propanollal.

39. „A bíráló számára nemcsak a hiányos tengelyfelirat miatt nem világos, hogy a IV.11. ábra milyen többlet információt hordoz, és a hozzá kapcsolódó szöveges interpretáció sem ad segítséget ehhez.”

A IV. 11. ábra TA-felvételeket tartalmaz. Az y-tengely feliratának hiánya miatt most is ugyanarra az okra tudok hivatkozni, mint a 31. pontban: „mert egy ábrába sűrítettem a komplett termoanalitikai (TA) mérést, a DTA-, DTG-t, TG-t, hely kémelés miatt. A jobb értelmezhetőségért jeleztem az ábrán az összes tömegvesztés értékét.”

A hiányolt többlet információt a szöveges rész tartalmazza: „A termoanalitikai és röntgen diffrakciós mérések segítséget nyújtottak a gél szerkezet hőmérséklettartományának meghatározására (IV. 11. ábra).” A gél állapot megőrzésének alsó hőmérséklet határát DSC-vel ellenőriztem: „A 20 – -70 °C közötti DSC vizsgálatok szerint a gél állapot fennmarad -70 °C-ig.” A felső hőmérsékleti határt TA-mérésekkel kontrolláltam (IV. 11. ábra), mely mérés önmagában valóban nem egyértelműen tükrözi az alapvető szerkezeti változás hiányát 400 °C-ig. 400 °C-ig megőrződik a gél szerkezet, amit a TA görbék is igazolnak a 18%-os tömegvesztéssel. A SAXS mérések jól kiegészítik a TA-méréseket, és egyértelműen igazolják a gél szerkezet fennmaradását 400 °C-ig és annak elbomlását 400 °C felett.

40. „A fejezet összefoglalásában legjobb eredményként 60-70 %-os beépülést említ a legkisebb víztartalmú összetételeknél: a IV.1-2-3. táblázatokban egyik kötött tartalom sem éri el a 60%-ot.”

Valóban ezekben a táblázatokban a maximális értékek 60% alatt vannak. De a táblázatokban az egyes komponensek hatását mutattam be az Al-beépülésre: a IV.1.-ben a víztartalom, a 2.-ben az oldószer minőségének, a 3.-ban pedig a n-propanol mennyiségének a hatását. Az alap kiindulási oldat és szintézis felhasználásával a maximális Al-beépülés 55-60 %. De találtunk egyéb eszközöket is, amivel növelni lehet az Al-beépülést a szilika térhálóbá. Amint az összefoglalásban is megemlítettem „A gélesítés során alkalmazott reflux, kisebb vákuum, az Al(NO₃)₃ · 9 H₂O előhidrolizálása segíti az alumíniumionok beépülését.” Ezek alkalmazásával könnyen el lehetett érni reprodukálhatóan 60-70 %-os beépülést. Sőt mind 3 eszköz egyidejű alkalmazásával és pontos, 80-82 °C-os hőntartással, valamint pontos 4,4-4,5 molarányú víztartalommal, enyhe lúgos katalízis mellett 80 % körüli beépülést is sikerült elérni néhány kísérletben köszönhetően a nagyszámú oktaéderes Al-ionok jelenlétének.

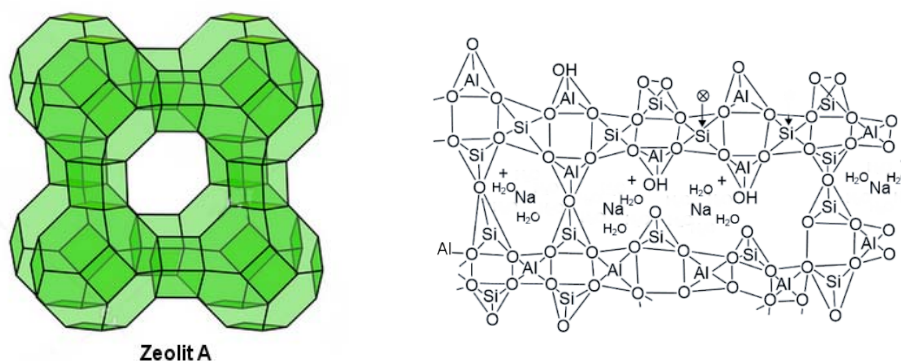
V. Alumínium-szilikát nanokompozitok

41. Az V.3. fejezetben ismertetett alumínium-szilikát szerkezetek milyen kritériumok alapján tartoznak a nanokompozitok családjába?

Mind az Al MAS NMR vizsgálatok (V. 3. ábra), mind a SAXS mérések (V. 8. ábra) megbízhatóan bizonyítják az adott alumínium-szilikát rendszer heterogén fázis összetételét. Jól érzékeltetik, hogy egy 3D-os, amorf térháló és egy Al-tartalmú kristályos fázis található a rendszerben. „Az 57 ppm-es (Al NMR szignál) széles jel az amorf szilikáttérhálóban a szilika tetraédereket helyettesítő tetraéderez AlO₄-egységek jelenlétéhez rendelhető. A -76 ppm körüli éles csúcs kristályos részecskék alumínium-tartalmából származik.” A SAXS-görbék (V. 8. ábra) is jól jelzik a két fázist. A Porod-szakasz az amorf szilika alapú térhálót és a diffrakciós karakterű csúcsok a kristályos fázist igazolják. A SAXS-adatok alátámasztják a kristályos fázis részecskéinek nanoméretét. „a részecskék méretéhez tartozó széles diffrakciós csúcs (0,3 Å⁻¹-nál) q-tartománya nem módosul (V. 9. ábra). A maximumokból $2\pi/q$ segítségével 2 nm-es kristályok jelenlétét lehet valószínűsíteni a nanokompozitokban.”

42. A 67. oldalon említett zeolit (V.6. ábra) milyen szerkezetű pontosabban? Milyen Miller indexhez rendelhető a kb. 4° 2θ-hoz rendelhető jelentős reflexió?

Ez a zeolit a „zeolit A” típusba tartozik:



A 4° 2θ-hoz rendelhető jelentős reflexió a NaAlSi₃O₈ · H₂O reflexiója, zeolit 4,14° 2θ-hoz sikerült Miller indexet találni, *hkl*: 1,1,1. De a nanokompozitban lévő kristályok nem tökéletesen szabályos kristályos szerkezetek, így nem megbízható Müller indexet rendelni hozzájuk, pláne 1 csúcs esetén. Irodalom: „Collection of simulated XRD powder patterns for Zeolites” Ed.: M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, Elsevier, Amsterdam (2001)

43. „67 oldalon: a ≥2 Al/Si aránynál a kis intenzitások kis (nano) méretű kristályos részecskék jelenlétét valószínűsítik” – meghatározták-e a röntgendiffraktogramokból a szemcseméretet?”

Nem. SAXS-szal határoztuk meg a méretet, evvel a technikával követtük nyomon mi történik a szupramolekuláris szerkezettel a gélesítés és a hőkezelés során. Kiegészítésként lehetett volna az XRD-t is alkalmazni.

44. „Mi tűnik el 300 °C-on, és mi alakul ki 500 °C felett?”

Az XRD mérések szerint 300 °C-on hidratált alumínium-oxid (Al₂O₃ · 3 H₂O) fázis tűnik el, és 500°C-on pedig a nátrium-alumínium-szilikát (NaAlSi₃O₈ · H₂O) kristályos fázis alakul ki.

45. Milyen magyarázat kínálkozik arra vonatkozóan, hogy ezeknél az anyagoknál az acetáttartalom szokatlanul magas hőmérsékleten (400 °C körül) bomlik el?

Valóban a szabad acetátionokhoz képest jóval magasabb hőmérsékleten bomlik a gél szerkezet acetáttartalma. Ennek oka az acetátionok erős koordinációja az Al(III)-ionokhoz. Elbomlásuk a hidrogélek szerkezetének felbomlásával jár együtt.

46. Mihez rendelhető ugyanezen az ábrán (V.7.) a 200 °C alatti tömegcsökkenés és ez milyen %-os értéket takar?

A 200 °C alatti tömegcsökkenés javarészt a hidrogél víztartalmának eltávozásából ered, de minden esetben alatta marad az össz víztartalomnak. (Vizet viszünk be a vízüveggel és a 4-6 M-os NaOH-oldattal.) A 200 °C alatti tömegcsökkenés is erőteljesen függ az Al(III)-ion tartalomtól. 1,0 Al/Si móarányánál 43 %; 1,75 arányánál 33 %; 2,5 arányánál 18 %; 4,0 arányánál pedig ~7 %. A 800 °C-ig tartó tömegcsökkenés is alatta marad az össz víztartalomnak, mely 65-70 %-os. Ennek okát abban lehet megtalálni, hogy a növekvő Al-tartalom növekvő víztartalmat köt meg nemcsak koordinációs kötésben, hanem hidrátburokban is. A vízmolekula részt vesz a gél szerkezet fenntartásában is. A szol-gél módszerrel sok OH-csoport alakul ki, nemcsak a részecskék felületén, hanem megosztott OH-kötésként is a fémionok között, melyek csak hosszabb hevítéssel üzhetők ki a rendszerből.

47. Hogyan értelmezhető a V.5. és V.6. ábrák közötti különbség, amikor (látszólag) azonos anyagokról nagyon eltérő reflexiókat ábrázol egy-egy hőmérséklet tartományban?

Az V. 5. és az V. 6. ábra ugyanazokat a diffraktogramokat tartalmazza, az V. 6. ábra az V. 5. ábra két görbét mutatja be két fontos morfológiai változás jobb szemléltetése érdekében.

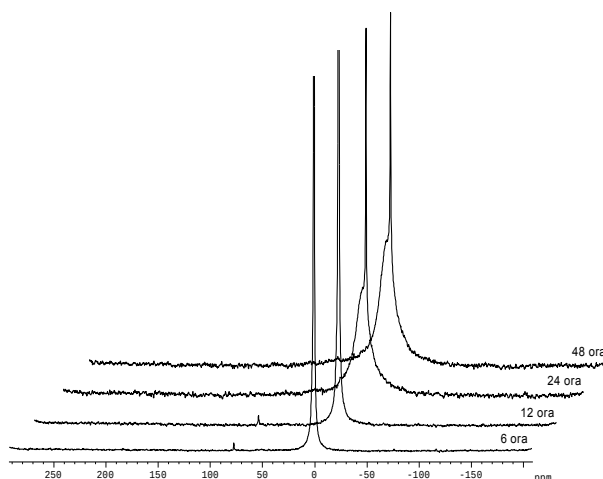
48. A SAXS mérések alapján valószínűsített 2 nm-es kristallit méret nem vezetett a diffrakciós csúcsok kiszélesedéséhez? (V.5. ábra)?

De igen, az V. 5. ábrán lehet látni, hogy gyakorlatilag egy jól kiértékelhető csúcsa van a $\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristályos fázisnak. Ezt is úgy kaptuk, hogy beiktattunk izoterm szakaszokat a felfűtésben, különben kiértékelhetetlen diffraktogramok készültek.

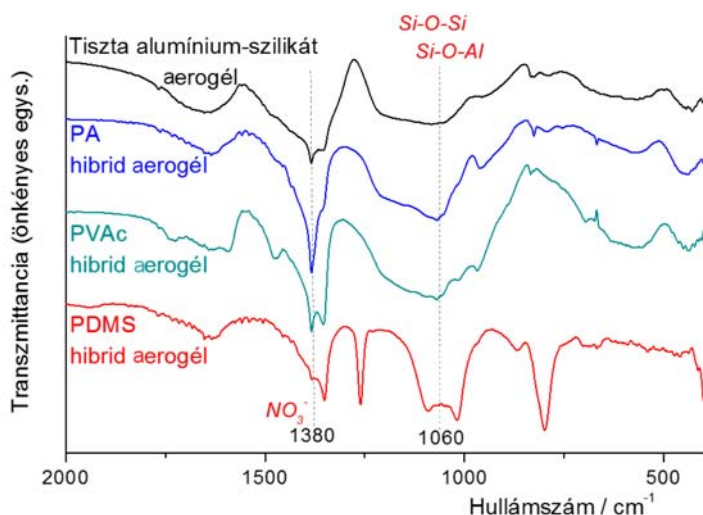
VI. Aerogélek preparációs kísérletei

49. Milyen kísérletekkel igazolták, hogy „A komponensek javarészt kémiai kötéssel kapcsolódnak egymáshoz, molekuláris szinten keveredve.”, amikor a későbbi leírás arról szól, hogy a polimereket szervesetlen nanoméretű oligomerek kialakítását követően adták a rendszerhez (74. o.)?

A szervesetlen oligomerek kis méretű egységek (~1-5 nm, DLS) felületükön sok reaktív, főleg OH-csoporttal, melyek pl. a PDMS oligomerjeinek vég OH-csoportjával képesek reakcióba lépni. A reakciót FTIR és MAS NMR spektrumokkal igazoltuk.



Különböző hőkezelési idejű PDMS-hibrid gélek ^{27}Al MAS NMR-spektrumai.



Hibrid aerogélek FTIR spektrumai.

A PA- és PVAc-tartalmú gélek IR-spektrumai alig különböznek a tiszta alumínium-szilikátétól, míg a PDMS-tartalmú gélek esetében jelentős eltérés mutatkozik bizonyítva a kötődését az alumínium-szilikát egységekhez.

50. Miként módosították a Freltoft egyenletet és miért? Mit takar a form factor kifejezés? Milyen mennyiségek szerepelnek az alkalmazott egyenletekben? Milyen fizikai kép köthető a fraktáldimenzió értékekhez?

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 szerkezetűek. 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.

Freltoft-formula (1986):

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

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: $P(q) = \frac{1}{(1 + \frac{\sqrt{2}}{3} q^2 r_F^2)^{2-\alpha}}$ A *form faktor* forma faktort jelent.

51. A VI.4. táblázatban milyen magyarázat tarozik az 5-6-7 felső indexekhez?

A TMCS = trimetil-klór-szilán ; Brij 56 = polioxietilén-cetiléter; P 123 = polietilén-oxid) (PEO) – polipropilén-oxid) (PPO) – PEO kopolimer felületaktív anyagok.

52. „A polimerek 2-5-szörösére javították az aerogélek mechanikai szilárdságát.” állítás alátámasztására a disszertáció nem tartalmaz adatokat (ellentétben pl. a II. és V. fejezetekkel), jöllehet ezen hibrid anyagok „előállításának célja az aerogélek törékenysége csökkenése volt”. A szol-gél eljárások hátrányaként általánosan említett törékenység: egy esetleges ipari alkalmazást miként befolyásolhatja a léptéknövelés folyamata?”

A dolgozatban csak a szöveges részben vannak adatok a mechanikai szilárdságról A keménység mérések automatikus penetrométeren (Labor MIM) zajlottak, amellyel az aerogélek Brinell-keménysége (HB) mérhető. Az ipari felhasználásukat, leginkább szigetelő anyagként történő hasznosításukat mindenképpen javítaná rugalmasságuk és szilárdságuk növelése.

VII. Alumínium-oxid-hidroxid rendszerek

53. Milyen tulajdonságok emelték ki az (A), (B) és (D) anyagot, hogy az a három került a VII.1. táblázatba?

Az (A) jelű minta reprezentálja a szálas szerkezeteket, a (B) minta a makropórusos habokat, a (C) minta pedig a kis porozitású, transzparens, üvegszerű xerogéleket. Bemutatásuk a másik 3 szerkezettel együtt a szol-gél módszer sokféle variálhatóságát érzékeltetik, hogy ugyanabból a kiindulási anyagokból a kísérleti paraméterek változtatásával milyen sokféle szerkezetű anyagot lehet előállítani.

54. Van-e valami triviális magyarázat arra, hogy a (B) és (D) anyagok összetétele pontosan megegyezik?

Ugyanazokból a kiindulási anyagokból, ugyanolyan összetétellel készült mindkét minta. Viszont a szintézis útjuk különbözik, így a szerkezetük is.

55. A VII.5. ábra 4h mintáinál a hőkezelés hőmérsékletét mi alapján választotta ki, összhangban vannak-e a későbbiekben bemutatásra kerülő termogravimetriás eredményekkel?

A hőkezelések hőmérsékletét WAXS és termoanalitikai mérések eredményei alapján választottam ki. Ezekhez a hőmérsékletekhez tartoznak a legjelentősebb szerkezeti átalakulások. Kivételt csak a 180 °C-os hőkezelés jelenti, ahol inkább az IR adatokra támaszkodtam. A cél az volt, hogy a nitráttartalom javarésze távozzon, de még ne tűnjenek el reaktív csoportok, amelyek elősegítik a részecskék szinterelődését már alacsonyabb hőmérsékleten.

56. A 93. oldalon olvasható állítást „Az 1000-1300 °C-on hőkezelt minta spektrumában már csak egy csúcs jelenik meg, ami igazolja az egységes szerkezet kialakulását a SAXS eredményekkel egyetértésben.” alátámasztó mérést bemutatja-e a dolgozatban?

Nem mutattam be a dolgozatban, mivel kívül esik a mintáink kialakításához szükséges hőmérséklettartományon, mely 800 °C-ig terjed. Nem volt cél alfa-Al₂O₃ kristályos fázis kialakítása 1000 °C-on. Csak igazolásként tettem bele a szöveges részbe a 800 °C feletti értékekhez tartozó fázis leírását, hogy milyen átalakulással kell ott számolni.

57. *Nem szerencsés a részecske fizikában jól definiált „elemi részecske” kifejezés használata (VII. és VIII. fejezet).*

Teljesen egyetértek a Bírálóval. Sajnálom, hogy ebben a két fejezetben bent maradtak.

58. *A SAXS mérések kimutatták, hogy a 130 °C-os és 180 °C-os minták szerkezete között ugrásszerű különbség van (99.o.) Alátámasztják-e ezt a megfigyelést termoanalitikai eredmények?*

Alapvetően a SAXS eredményeket az NMR és IR spektroszkópiai mérések igazolják. A TA csak tömegcsökkenést és ehhez kapcsolódóan endoterm változást jelez a 180-250 °C-os tartományban.

59. *A VI.13. ábrához kapcsolódóan a 100. oldal tetején elemzés olvasható a 800 °C felett bekövetkező jelentős fázis átalakulásról – miként jelenik meg az (amúgy is nehezen áttekinthető) ábrán?*

A VI. 13. ábra a 4 órás reakcióval előállított alumínium-oxid-hidroxid gélek in situ XRD vizsgálatát jeleníti meg. A méréssorozatból a jobb értelmezhetőségért kiemeltem a két legfontosabb XRD diffraktogramot (bőhmit és nordstrandit fázisokét). A 100. oldal tetején lévő leírás viszont a 24 órás reakcióval előállított méréssorozathoz tartozik, bár mint már említettem: Csak igazolásként tettem bele a szöveges részbe a 800 °C feletti értékekhez tartozó fázis leírását, hogy milyen átalakulással kell ott számolni.

60. *A 180 °C alatti amorf karakter miként értelmezendő a kisebb 2θ értékeknél?*

A diffraktogram lefutása, a széles, elhúzódó „csúcsok” jelzik, hogy alapvetően amorf szerkezetet lehet igazolni, nagyon kevés – a meglévő kártyákkal – egyértelműen nem igazolható kristályos részecskékkal. Valószínűleg kevert, nem jól definiált fázisok.

61. *A 600 °C felett megjelenő átmeneti Al₂O₃ fázisokhoz milyen reflexiók rendelhetők?*

A δ-Al₂O₃-hoz 11,1° 2θ; a β-Al₂O₃-hoz 7,5° 2θ; γ-Al₂O₃-hoz 19,6° 2θ.

62. *Miként köthető a két tömegveszteségi lépcső a szövegben említett 160 °C- és 360 °C-os értékekhez? A második lépcsőhöz rendelt jelentősebb csökkenés a nitráttartalom távozásával kapcsolatos – hogyan függ ez össze a 89-90. oldalon kifejtett mechanizmussal? „800 °C felett újabb bomlás indul meg, az AlOOH-ból Al₂O₃ alakul ki.” – ez a változás nem észrevehető a görbéken?*

Az első lépés, 160°C-ig az illékony komponensek párolgásához köthető. Ezt a - mintától függően – kisebb-nagyobb lépcsőt követi kb. 180 °C-tól kb. 360 °C-ig két nagyobb lépcső a TG görbéin.

A 27. pontban megadott válasz itt is érvényes, bár más %-os aránnyal. A gélesedés alatt kialakuló salétromsav 80 °C-on egyértelműen nitrozus gázzá bomlik, ez a domináns folyamat ebben a rendszerben is. De itt a salétromsav kb. 30 % -a lép redoxi reakcióba a n-propanollal.



TA-felvétel kinagyított részlete.

800 °C felett újabb bomlás indul meg, az AlOOH-ból Al₂O₃ alakul ki, ezt a folyamatot lehet mind a DTG-, mind DTA-görbén észlelni, bár igen kis jel erősséggel. Ez a folyamat a megmaradt böhmít vagy inkább pszeudo-böhmít átalakulásához köthető. A böhmít nagy százaléka már 400 - 800 °C között átalakul. (Lásd a fenti ábrát!)

63. *A kriogél előállítása VII. 2. ábrán bemutatott séma alapján csak az utolsó lépésnél ágazik el. Ha ez igaz, akkor a VII.17. és VII.5. ábrákon látható Al MAS NMR spektrumok miért ennyire eltérőek?*

A VII. 5. ábrán még a xerogél (D) minta is csak 100 °C-on volt hőkezelve, míg a VII. 17. ábrán az összes kriogél pedig 500 °C-on.

64. *A 106. oldaltól olvashatunk arról, hogy a fagyasztás sebessége milyen jelentősen befolyásolja a liofilizálással előállított kriogélek tulajdonságait. A 106. oldal előtt bemutatott eredmények milyen fagyasztási sebességgel készültek?*

A kriogélek folyékony nitrogénes fagyasztással készültek, azaz kb. 100 °C s⁻¹ sebességgel.

65. *III.o.: Miként detektálható SEM-mel az α-Al₂O₃ kristallitok jelenléte?*

A VII. 25. ábra jobb oldali SEM-felvételén látható szemcsehatárok (XRD mérésekkel kiegészítve) jelzik az α-Al₂O₃ kristallitok jelenlétét.

66. *Hogyan történt a porozitás értékek (%) meghatározása SEM-mel (III.o.)?*

6-8 SEM-felvételt képanalizáló programmal (Image J) kiértékelünk és átlagoltunk. Ezek az értékek csak összehasonlításként szolgáltak.

67. *A VII. 29. ábrán bemutatott TEM felvételek alapján levont következtetések mennyire megalapozottak a pórusszerkezet vonatkozásában (250000x nagyítás mellett)?*

A TEM-ből nyert pórusméretet megerősítettük SAXS mérésekkel és NMR krioporozimetriás mérésekkel is.

68. *A Bíráló kísérletet tett arra, hogy összevesse a 114. oldalon ismét felbukkanó Freltoft egyenletet a 75. oldalon találhatóval – sajnos eredménytelenül. Bár a második megjelenésnél legalább korlátozott információkat találunk az egyenletben szereplő mennyiségek mibenlétéről. Az „A” konstansban változók szerepelnek? Különösen nehezen értelmezhető az egyenlet alábbi része:*

$$(1 + q^2 \xi^2)^{(D-1)/2} (D-1) q \xi$$

Mindkét egyenlet ugyanaz, csak más felbontásban. Az első egyenletben csak a szerkezeti faktort adtam meg. De valóban zavaró a két különböző megközelítés. Ráadásul a fenti képletből hiányzik egy zárójel. A 114. oldalon az (A) konstans adott D és ξ értékekre. A 45. választ tudom csak megismételni a paraméterek megadásával.

Freltoft-formula (1986):

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

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

69. A VII.7. táblázat „Pórusméret/SEM” oszlopában a kriogélnél kettős értékek jelennek meg, feltehetően a 107. oldalon korábban említett mezo- és makropórusos szerkezetnek köszönhetően. A „Pórusméret/N₂ adszorpció” oszlopban hasonlóval nem találkozunk: a pórusméret elszólás a BET módszer segítségével nem határozható meg?

Nem határozható meg a mezoporozitás N₂ adszorpcióval, mert ezek a pórusok zárt pórusok a makropórusok falában.

70. Egy korábbi kérdésemhez kapcsolódóan (II. fejezet): hogyan értelmezhető, hogy ott egy táblázaton belül találkozhatunk porozitás és pórustérfogat mennyiségekkel?

A VII. 4. és a VII. 7. táblázatban is megadtam mindkét értékeket. Okául csak megismételni tudom a 19. választ: „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 cm³ 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 egybevetethető arányokat, rangsorokat kaptunk.”

71. A 115. oldalon olvasható állítás („A kriogéleknek nagyobb porozitása és össz pórustérfogata van, mint az aerogéleknek, viszont az aerogéleknek nagyobb a fajlagos felületük a nanopórusoknak köszönhetően.”) az Olvasó számára kissé ellentmondásos a korábbi fejtegetést követően.

A nanopórusoknak jóval nagyobb a felületük, mint az ugyanolyan térfogatú makropórusoknak. A fenti állítást az adszorpciós mérések igazolják.

72. A Bíráló megítélése szerint a 116. oldalon található mondat („Ráadásul a kezelés során a felszabaduló nitrózus gázok által felhasadt kötések újra tudnak foltozódni a nagy töménységnek és a foltyatódó kondenzációs reakcióknak köszönhetően.”) is kiegészítésre szorul.

Több lépcsőben (80, 180° C-on) igyekeztünk kiűzni a nitráttartalmat. A 180° C-os kezelés bizonyult a legalkalmasabbnak a maradék nitráttartalom eltávolítására. Mert ezen a hőmérsékleten még megtalálhatók a rendszerben a reaktív csoportok, melyek képesek kondenzációs reakcióba lépni egymással, ily módon a gázok által a géltestbe vájt csatornák újra „foltozódhatnak” folytonos szilárd fázist eredményezve. Ha ugyanezt a kezelést pl. 400° C-on végezzük, akkor apró részecskékre esik szét az eredetileg tömbi anyag.

VIII. Nanorészecskék szol-gél előállításá Kobalt-oxid rendszerek

73. A együttes lecsapást miként kell értelmezni?

Az angol nyelvű megnevezése a technikának: „co-precipitation”. Általában szervesetlen sók vizes oldatából indulnak ki, és egy lecsapószerrel reagáltatják, mellyel csapadékot képeznek. „Az együttes lecsapás során két fő folyamat játszódik le; gyors nukleáció, amikor az oldat az egyes komponensekre nézve túltelítetté válik, majd ezt egy lassú göcnövekedés követi.”

[234] J. S. Do, C. H. Weng, J Power Sources **146**. 482 (2005)

[235] R. V. Narayan, V. Kanniah, A. Dhathathrean, J Chem Sci. **118**. 179 (2006)

[236] I. Luisetto, F. Pepe, E. Bemporad, J Nanopart Res. **10**. 59 (2008)

[237] Y. Ichiyangi, S. Yamada, Polyhedron **24**. 2813 (2005)

[238] K. An, N. Lee, J. Park, S. C. Kim, Y. Hwang, M. J. Han, J. Yu, T. Hyeon, J Am Chem Soc. **128**. 9753 (2006)

74. *A Bíráló a következő mondatnál is értelmezési nehézségekbe ütközött: „A mikromemulzió kolloidális monodiszperzió.”*

„A mikroemulziók termodinamikailag stabil kolloid rendszerek. A mikroemulziók szubmikroszkópikus diszkontinuitásokat tartalmazó kolloid rendszerek. A mikroemulgeált cseppek közel monodiszperz gömbök, átmérőjük tipikusan 10 és 250 nm között változhat.”

<http://www.staff.u-szeged.hu>

75. *„Hogyan kell elképzelni a dodekanolt, mint redukciós reagenst (118.o.)?”*

Irodalmi leírásból származik a megjelölés, a dodekanol valószínűleg oxidálódik a folyamatban.

„The coordinating solvent dodecanol also acts as a reducing and morphology controller reagent.”

Y. Zhang, X. Zhong, J. Zhu, and X. Song, *Nanotechnology* 18. 195605 (2007).

76. *A 119. oldalon A lúgos lecsapószer „durva, nagyméretű (>1 μ), nehezen kezelhető csapadékot eredményeztek”; próbálták-e a lecsapószer pH-ját csökkenteni?*

Igen, próbáltuk egyrészt a NaOH-t helyettesítettük ammóniával, akkor is mikronos méretű csapadékot kaptunk. Ha urotropint vagy egyéb szerves amint alkalmaztunk, akkor pedig nem keletkezett csapadék.

77. *Miért esett a választása az 1 m/m% tenzid-koncentrációjú sorozat bemutatására?*

A különböző tenzid koncentrációk közül ez bizonyult a legkedvezőbbnek. Lásd a VIII. 2. táblázatot.

78. *VII.2. táblázat: mi lehet a magyarázat arra, hogy a PDMS koncentrációjának növelésével nő a részecskeméret? Normálta-e esetleg móltömeg egységre az eredményeket? Van-e feltételezett növekedési mechanizmus?*

A PDMS a nanorészecskék aggregációját hivatott akadályozni. A PDMS OH-végcsoportjaival tud kötődni a részecskék felületéhez elektrosztatikus kölcsönhatással. FTIR-rel nem lehetett kimutatni kovalens kötést a kobalt-oxid részecskék és a PDMS között. Minél jobb volt a kobalt-oxid részecskék felületi lefedettsége annál jobban akadályozta az aggregációt. Teljes lefedettségen túl további PDMS hozzáadása már csak növelte a méretet.

Nem normáltam móltömeg egységre az eredményeket.

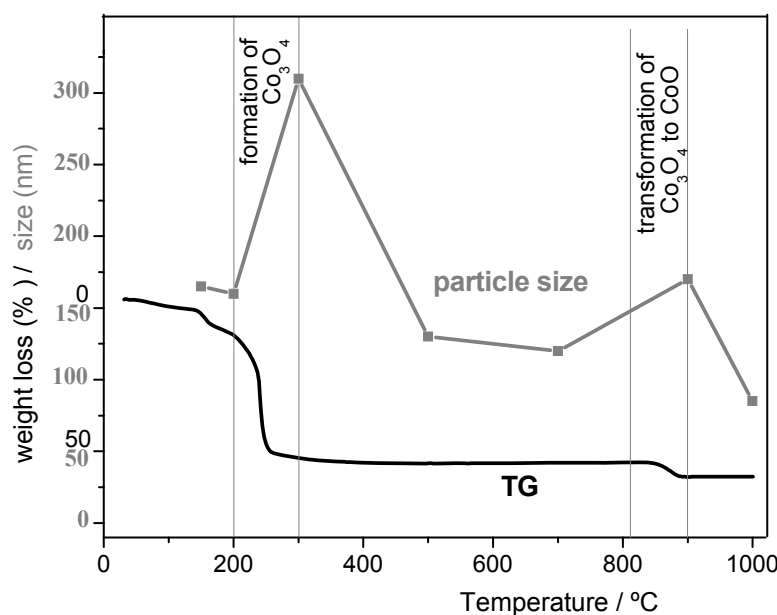
Nem állítottunk fel kristály növekedési mechanizmust.

79. *Készült-e további elemzés VIII.3. táblázatban közölt adatokkal kapcsolatban, mi történik a hőkezelés során?*

Igen. A részecskeméret változását szorosan követi a minták tömegcsökkenése. Lásd az alábbi ábrán bemutatott TG – részecskeméret változást a hőmérséklet függvényében! A 300 °C-os tömegcsökkenés a bázikus kobaltsó Co₃O₄-dá alakulásához köthető, a 900 °C-os tömegcsökkenés pedig Co₃O₄ CoO-dá történő átalakulásához. Ezek a vizsgálatok igazolják, hogy a szerkezeti átrendeződés hőmérsékletein megnő a részecskeméret, így ezeken a hőmérsékleten nem célszerű a hőkezelést folytatni. Az ideális hőmérséklet erre a 700 °C, ahol nincs szerkezeti változás, a bomlási folyamatok is befejeződnek, és kialakul a megfelelő morfológia.

80. *Termoanalitikai módszerrel tanulmányozta-e a Co-csapadékok viselkedését?*

Igen. Lásd az alábbi ábrát!



81. A VIII.4. táblázat adatainak bemutatása után a Bírálónak hiányérzete támad: hiányzik egy mondat a végéről, hogy az etil-acetáttal készült mintákkal mik a tapasztalatok, és hogy ezzel folytatók további kísérletek (csak két koncentrációban?)

Többféle etil-acetát koncentrációval folytatók kísérletek, itt csak két adatsort mutattam be, mert a hatékony koncentrációtartomány alatt (< 20-40 m/m%) nem születtek jó eredmények, legtöbbször még részecske kiválaszt sem tapasztaltunk.

82. Szintén sajátos kifejezés a három sorral lejjebb olvasható amorf alakúak: a Szerző mi ért ezalatt?

Az amorf alak alatt olyan megjelenési formát értek, amit nem lehet leírni egy adott geometriával.

83. Sajnos az alfejezetek tagolásának logikája is nehezen követhető: miért szerepel a VIII.2. ábra. „Különböző lecsapásos technikával készült kobalt-oxid szemcsék SEM-felvételei 1000 °C-os hőkezelés után. a VIII. 1. 2. Kobalt-oxid nanorészecskék előállítása szol-gél módszerrel” című fejezetben?

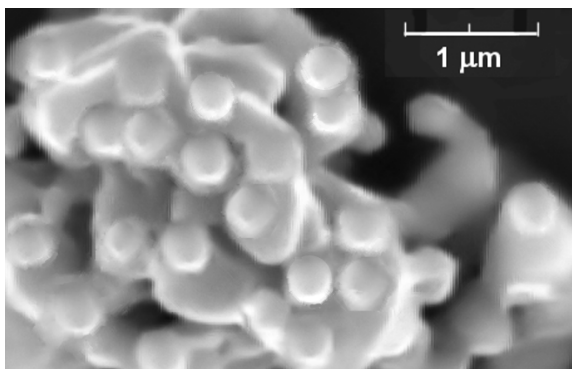
A fejezet végén összehasonlítom a lecsapásos technikával és a szol-gél módszerrel előállított mintákat. Ezt a célt szolgálja a minták SEM-felvételei (VIII. 2. ábra), termoanalitikai eredményei (VIII. 6. táblázat) és XRD diffraktogramjai (VIII. 4. ábra) is.

84. A VIII. 3. ábrán bemutatott SEM felvételek milyen hőkezeléssel készültek?

700 °C-os hőkezeléssel.

85. A Bíráló nem mondaná teljes határozottsággal, hogy a részecskék gömbszimmetriájúak, sőt a nagyobb nagyításokkal készült felvételek kifejezetten érdekes morfológiai sajátosságról árulkodnak: mit gondol erről a Jelölt?

Én továbbra is gömbszimmetrikusnak látom a részecskéket. Lásd a tovább nagyított felvételt!



86. VIII.4. ábrán a reflexiók asszignációja – a Bíráló megítélése szerint legalábbis – kicsit randomra sikeredett. Van-e valami mechanizmus elképzelés arra, hogy az egyébként csak 1000°C-on, levegőben történő hőkezelés után keletkező Co_3O_4 megjelenik propanolban, 80 °C-on, szol-gél módszerrel előállított mintában?

A Co_3O_4 nemcsak 1000 °C-on keletkezik, hanem jóval alacsonyabb hőmérsékleten is. A dolgozatban is írtam, hogy ideális hőkezelése 700 °C, de már 300 °C-on is egyértelműen kialakul a lecsapással kapott bázikus Co-sóból. A szol-gél módszer nem egyszerű csapadékképzés. Itt a Co-ionok között megosztott vízmolekulák és OH-csoportok találhatók, amelyek könnyen – már egy szárítással is – átalakulhatnak oxidokká.

87. A VIII.5. ábra jobb alsó röntgen diffraktogram alapján a nitrogénes hőkezelés folyamán kizárhatjuk, hogy Co_3O_4 is keletkezik a rendszerben? Ha igen, milyen kristálylapok dominanciáját jelzik a 31°, (a 62°-oshoz képest jelentős intenzitású) 37°, 59° és 65° 2θ-nál megjelenő „CoO” reflexiók?

Nem lehet teljesen kizárni, hogy marad valamennyi Co_3O_4 átalakulatlanul. (900 °C-on képes a Co_3O_4 CoO-dá alakulni.) A VIII. 5. ábra is jelez 1-2 % Co_3O_4 -tartalmat; a lecsapásos módszernél 31° 2θ-nál (220), a szol-gél módszernél 19° 2θ-nál (111). 37° 2θ-nál mind a CoO-nak (111), mind a Co_3O_4 -nek (311) van reflexiója. 46° 2θ-nál lenne a Co_3O_4 -nek (400) reflexiója, de a CoO-nak pedig 42° 2θ-nál (200) van. 60° 2θ-nál lenne a Co_3O_4 -nek (511) reflexiója, de a CoO-nak pedig 62° 2θ-nál (220) van. A CoO „Fm3m” köbös ráccsal; a Co_3O_4 „Fd3m” köbös ráccsal lehet jellemezni. A kiértékeléseket Co_3O_4 -nál a JCPDS PDF # 74-1657 és CoO-nál pedig JCPDS PDF # 48-1719 kártyával végeztem.

88. Az alfejezetek címe és tartalma ismét nincs teljes összhangban: a VIII. 2. 1. „Kobalt-ferrit nanorészecskék együttes lecsapáson alapuló szintézise felületaktív anyagok jelenlétében” című részben többféle előállítási módszerről szól.

Csak a VIII. 7. táblázat tartalmaz nem lecsapásos módszerrel nyert minták adatait, hogy ne kelljen még egyszer ugyanezt a táblázatot beilleszteni, és ez megoldás jól szolgálja az adatok összehasonlítását is.

89. A VIII.7. táblázatban szereplő lábjegyzetekkel kapcsolat kérdésem: az 5 felső indexnek mi a jelentése az „Adalék” oszlopban, továbbá a 6m/m% alatt mit kell értenünk?

„ $^5\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ”-ben a 5 jelentése: a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ helyett $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kiindulási anyagot alkalmaztunk. Az adalék sorban az 5 felső index helyett 6 felső indexnek kellett volna szerepelni, bent maradt az eredeti, cikkbeli index, amely egyébként a feliratnak megfelelően tömeg%-t jelent.

90. *Mivel „A kutató munka célja mágneses kobalt-ferrit (CoFe_2O_4) nanorészecskék szintetizálása volt”, felmerül a kérdés, hogy miért esett minden esetben a választás a $\text{Co:Fe}=1:1$ molarányra a kísérletek összehasonlítása során.*

Valóban választ igénylő kérdés. A kutatás kezdeti szakaszában többféle Co/Fe(III) aránnyal kísérleteztünk a szol-gél technika alkalmazásában, az 1:1 aránynál keletkezett legkisebb mennyiségben hematit. (A hematit keletkezése az egyik legnagyobb probléma a ferritek szintézisének.) A szol-gél technika finomításánál már végig ezzel az aránnyal folytattuk a kísérleteket. A jó összevethetőség kedvéért a többi módszerben is ugyanezt a molarányt alkalmaztuk.

91. *„A karbonátos csapadékképzés átlagosan 66%-os volt, az oxalátosé és a hidroxidosé 49% (VIII. 6. ábra, VIII. 7. táblázat).”: a SEM felvételek alapján miként ítélhető meg a csapadékképzés hatékonysága?*

Az összehasonlítást mindenképpen jól szolgálták ezek az adatok, ha a SEM-felvételek egyértelműen jelzik is, hogy a ferriten kívül más komponensek is maradnak/keletkeznek a rendszerben, így a csapadékok mennyisége nem köthető 100 %-ban ferrithez.

92. *„A részecskék szeparálása nano- és mikrométer méreteloszlásuk miatt centrifugálással történt.” A VIII.8. táblázat átlagos részecskeméret értékei centrifugálás előtti vagy utáni adatok?*

A SAXS és a SEM mérések centrifugált, szárított szemcsékkel zajlottak, a DLS centrifugált és újra diszpergált részecskékkel.

93. *Az ammóniás lecsapószer nem adott értékelhető eredményeket?*

Az ammóniával – csakúgy, mint a NaOH -dal – történő lecsapással nagy méretű részecskék (>100 nm) keletkeztek, széles diszperzitással még segéd anyagok mellett is. Az irodalomban mostanában elterjedt gyenge bázikus lecsapószerrel (pl. karbamiddal) nem sikerült kiértékelhető mennyiségű csapadékot kapni.

94. *VIII.7. ábra: nem világos, mi van rajta, és sajnos a kapcsolódó leírásból sem tud meg többet az Olvasó. Vélhetően zavaró a NaCl -ként azonosított „lapkaszemcsék” jelenléte: nem próbálkoztak ennek eltávolításával egyszerű vizes mosással?*

Bizonyítékként mutattam be a felvételt, hogy milyen a csapadék összetétele centrifugálás és szárítás után. Nem találtam zavarónak kevés NaCl szennyező jelenlétét. Vizes mosással el lehet távolítani a NaCl -t, a részecskeméret meghatározásokat mosás után és mosás nélkül is elvégeztük.

95. *A VIII.9. és VIII.11. ábrák összevetésekor milyen értelmezése adódik arra, hogy a $60^\circ 2\theta$ körüli kobalt-ferrit reflexiók változó értékeknél jelennek meg?*

A $60^\circ 2\theta$ körüli reflexiók a VIII. 9. ábrán 60° és $65^\circ 2\theta$ -nál jelennek meg; a VIII. 11. ábrán 58° és $63^\circ 2\theta$ -nál. Nincs jelentős különbség, két különböző módszerrel kapott kristályos struktúráról van szó: az első esetben oxalátos lecsapással, PDMS jelenlétében keletkezett a kristályos szerkezet, a második esetben pedig mikroemulziós módszerrel, CTAB tenzid jelenlétében.

96. *A VIII.6. és VIII.12., illetve a VIII.10. SEM felvételeket tartalmazó ábrák összehasonlításakor a Bírálónak olyan benyomása támad, mintha az utóbbi nagyobb nagyítású képet mutatna: miért szerepel mégis az utóbbi ábra aláírásában, hogy „Nagyítás: 7500 – 12 000x”, az előbbiekében pedig 100 000x?*

Ellenőriztem a nagyításokat, nincs elírás, a VIII. 10. ábra a mikroemulziós módszerrel keletkezett szemcséket mutatja be, ilyen nagy méretű részecskék jöttek létre.

97. *A 134. oldalon leírt elemzésben inhomogén fázisösszetételt említ a Szerző: hogy jelenik ez meg a VIII.11. ábrán feltüntetett reflexiókban?*

A VIII. 11. ábrában feltüntetett XRD-diagram valóban csak NaCl szennyezést detektál, de SEM-mel és hozzácsatlakozóan EDX-szel más fázisok is láthatóvá váltak.

98. *Kiemeli a hematit keletkezését, a „rúd alakú szemcsék”-et pedig „vas-oxidokként” említi. Ezekről van további információ?*

Ez a leírás ugyancsak a mikroemulzióval előállított mintákhoz tartoznak. A VIII. 11. ábra is szemlélteti, hogy az összes részecskét, ami feltűnt a SEM-felvételen nem lehetett XRD-vel azonosítani. A „rúd alakú szemcsék”-et sem sikerült, csak EDX-szel tudtuk kimutatni, hogy vas-oxidok.

99. *Befolyásolja-e a tiszta oxidok megjelenését az alkalmazott Co:Fe molarány?*

Igen, evvel tudtuk elsődlegesen radikálisan csökkenteni a hematit keletkezését. Lásd a 85. választ!

100. *Mi indokolja a VIII.16. ábrán feltüntetett mintánál a 600 °C-os hőkezelést követően 800 °C-os hőkezelést is alkalmazni? Történik-e változás a +200 °C hatására? Készült DTA? És hová tűnik a 400 °C-on hőkezelt mintában még megjelenő hematit?*

Nincs plusz információ a 800 °C-os XRD diffraktogrammon, de pont ezt szerettem volna bemutatni, hogy a 600 °C-os hőkezelés elég, nincs szükség magasabb hőmérsékeltre.

Nem készült DTA.

A kisebb mennyiségű hematit elreagál 400 °C felett a feleslegben lévő Co-sóval.

101. *A kobalt-ferrit nanorészecskék szol-gél előállításánál – szemben a korábbi fejezetekkel – nem említi a rendszerben (kristályvíz formájában) jelenlévő víztartalom hatását: ezeknél a rendszereknél elhanyagolható?*

Igen, a gélrendszerek kialakulását a nagyobb víztartalom a kondenzációs reakciók visszaszorításával gátolja. Itt viszont nem elsődleges feladat a kondenzációs reakciók elősegítése. Viszont a hidrolízishez szükség van némi víz jelenlétére.

Válasz a tézisekkel kapcsolatos kritikai megjegyzésekre

102. *A kalcium-szilikátokhoz kapcsolódó 1. tézispontot túl általánosnak találom, feltételezem, hogy a Szerző érdemei egy szűkebb területre korlátozódnak.*

Az 1. tézispont: „Kidolgoztam egy új szol-gél technikán alapuló szintézist kalcium-szilikát rendszerek előállítására, melynek jóval kisebb az energiaigénye (a maximális hőmérséklet 600-700 °C), mint a hagyományos olvadék technológiáé (≥ 1500 °C).”

Az újdonság a kidolgozott szol-gél technikán alapuló szintézisben:

- Az általánosan alkalmazott kalcium-alkoxid helyett kalcium-nitrátból indultam ki, mely jóval olcsóbb és könnyebben kezelhető, mint az alkoxidos só.
- Megvizsgáltam a katalizátorok/segédanyagok hatását, melyek jelentősen befolyásolják a kialakult szerkezetet. Meghatároztam, hogy a leghomogénebb szerkezet az ammóniával kezelt mintákéi. Az irodalomban általános volt a savas közeg (HNO₃) alkalmazása. Kimutattam, hogy bázisos közegben tömörebb, aggregátumos szerkezet alakul ki a domináns kondenzációs reakcióknak és a hosszabb hidrolízis időnek köszönhetően. Az ammónia és a kalcium-nitrát alkalmazására a módszer kifejlesztésének idejében egyenként is csak kevés (Ca(NO₃)₂) vagy elvétele (ammónia) volt példa, együttesen egy sem.

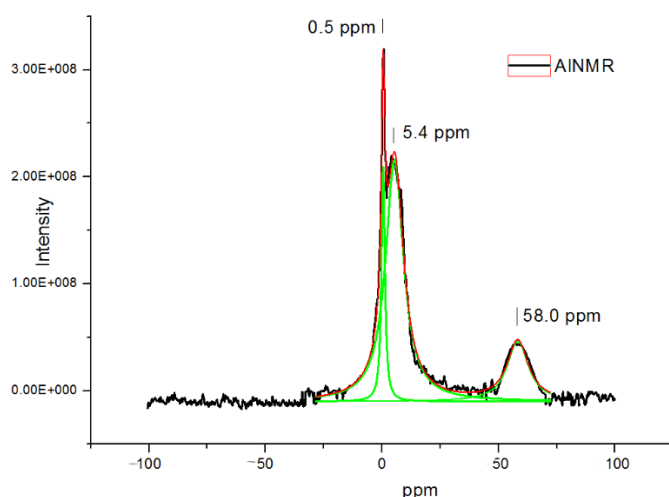
- További újdonság a biokerámia tömbök szinterelési eljárásának kidolgozása. Az ammóniás közegben előállított minták aggregátumokból épülnek fel, az aggregátumok felülete erősen strukturált, így könnyen kompakt, monolit tömbbé préselhető. A tipikus zsugorodási problémát is sikerült elkerülni, mert a gyors hevítés hőmérsékletét úgy választottuk meg, hogy a nagy tömegveszteséggel járó folyamatok lejártsódjanak egy elő hőkezelés alatt. De az elő hőkezelés hőmérsékletén nem távoznak el még nagy számban a részecskék felületi reaktív csoportjai, melyek elősegítik egy alacsony szinterelési hőmérséklet, a 600-700 °C alkalmazhatóságát és az erős kapcsolatot a szinterelt részecskék között.
- A kész termékek csak elhanyagolható mértékű tömegveszteséget, ill. tömegnövekedést mutatnak vízben vagy szimulált test folyadékban. A bioaktivitásuk is jobb, mint az olvasztott terméké, melynek okát egyrészt a porozításban lehet megtalálni (az átlagos pórus átmérő a bázis katalizálta mintákban 250-400 nm), másrészt a szol-gél módszer biztosít némi karbonát- és hidroxidtartalmat, ami a természetes csontban is megtalálható. Sikerült a porozítás és a szilárdság egyidejű elérése a kifejlesztett szinterelési technikával.

103. A 4. tézispont vonatkozásában a 80%-os kötött Al-tartalom kísérleti alátámasztása a Bíráló számára vitatható: ennek elfogadását csak megfelelő dokumentálás után javaslom.

A 4. tézispont: „Új szol-gél módszert fejlesztettem ki optikailag tiszta, homogén alumínium-szilikát gélek előállítására – széles intervallumú, 0-80% kötött Al-aránnyal. Az új, kis energiafelhasználású, az irodalomtól eltérően $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -ból kiinduló szintézissel időigényes szolkészítés nélkül sikerült 3D-os térhálót kialakítani.”

A 35. választ ismételném meg: Az alap kiindulási oldat és szintézis felhasználásával a maximális Al-beépülés 55-60 %. De találtunk egyéb eszközöket is, amivel növelni lehet az Al-beépülést a szilika térhálóba. Amint az összefoglalásban is megemlítettem „A gélesítés során alkalmazott reflux, kisebb vákuum, az $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ előhidrolizálása segíti az alumíniumionok beépülését.” Ezek alkalmazásával könnyen el lehetett érni reprodukálhatóan 60-70 %-os beépülést. Sőt mind 3 eszköz egyidejű alkalmazásával és pontos, 80-82 °C-os hőtartással, valamint pontos 4,4-4,5 mólarányú víztartalommal, enyhe lúgos katalízis mellett 80 % körüli beépülést is sikerült elérni néhány kísérletben, köszönhetően a nagyszámú oktaéderes Al-ionok jelenlétének.

Bizonyítékul egy Al MAS NMR spektrumot szeretnék bemutatni:



Az Al MAS NMR-felvétel (Lorenzt) kiértékelésével kapott kötött Al-tartalom – 5,4 (oktaéderes Al) + 58,0 ppm (tetraéderes Al) csúcsok összege – 95 ± 3 % 4:1 Al/Si arány esetén. Hozzáteszem, hogy a nem kötött Al-tartalom vízzel eltávolítható, ez alapján a legjobb kötött Al érték 77 % volt.

104. Kicsit meglepő, hogy a VI. fejezetben ismertetett hibrid aerogélekhez kapcsolódóan nem fogalmazott meg a Jelölt tétispontot.

Ennek oka, hogy a hibrid aerogélek szilárdság növekedését nem találtam elégségesnek egy önálló tétisponthoz.

105. A 16. tétispont vonatkozásában ismét pontosítást javasolnék a hematit vonatkozásában, mivel ez az állítás, jelenlegi formájában túl általános, így vitatható.

A 16. tétispont: „Sikerült elkerülni az új módszer alkalmazásával a szakirodalomban ismertetett ferrites eljárások gyakori problémáját, a hematit képződését.”

Ferritek szintézisekor általánosan felmerülő probléma a hematit (Fe_2O_3) önálló kristályos fázisként való megjelenése. Irodalmi példákban általában úgy kerülik el a hematit képződését, hogy Fe^{3+} -ionok helyett Fe^{2+} -ionokat visznek be a reakciótérbe, majd a Fe^{2+} ionokat külön lépésben oxidálják.

[R. T. Olsson, G. Salazar-Alvarez, Chem. Mater. 17 (2005) 5109-5118].

[S. Gyergyek, D. Makovec, J Nanopart Res 12 (2010) 1263–1273]

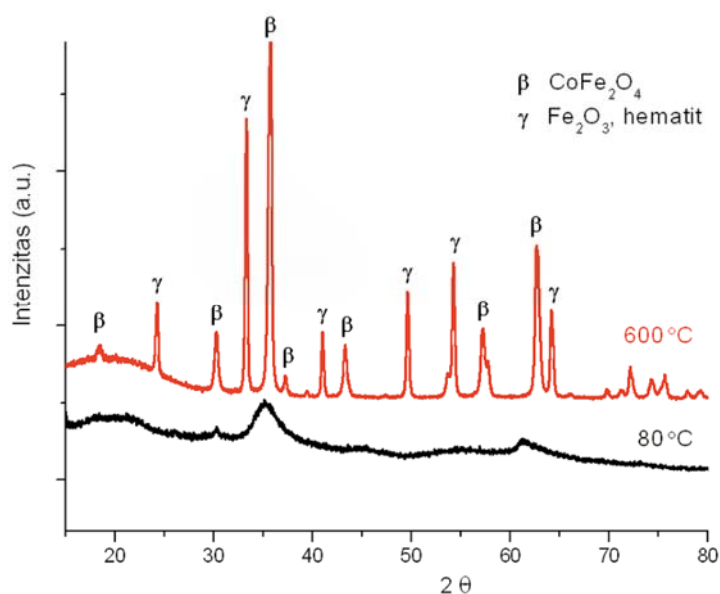
Másik lehetőség, hogy 1000 °C fölé hevítik a rendszert, így módon alakítva át a hematitot.

[E. Mendelovici, R. Villalba, A. Sagarazu, Thermochimica Acta 318 (1998) 51-56]

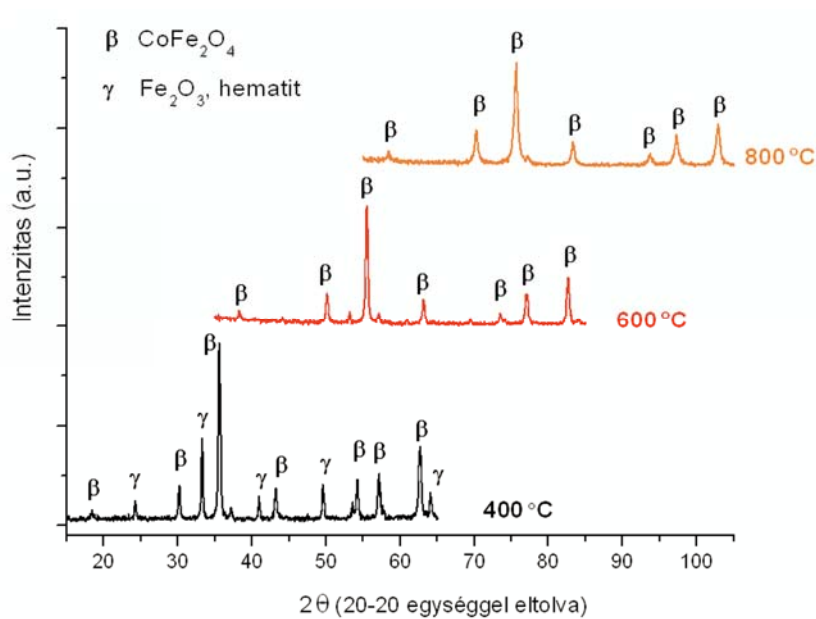
[R.M. Mohamed, M.M. Rashad, A. Haraza, W.Sigmund, J. Magnetism and Magnetic Materials, 322 (2010) 2058-2064]

Kísérleteinkben a hematit keletkezését a kobalt(II)-nitrát és a vas(III)-nitrát reakciótérbeli arányának növelésével sikerült meggátolni. Oly módon, hogy a vas(III)-nitrátot lassan adagoltuk a kobalt(II)-nitráthoz, mindvégig biztosítva a Co^{2+} -ionok feleslegét. Így módon már 600 °C-on eltűnt a rendszerből a hematit.

Lásd az alábbi XRD-diffraktogramokat! A módosított szol-gél szintézissel készült, 600 °C-on hőkezelt kobalt-ferrit mintákban nem mutatható ki hematit.



Egyidejű összeöntéssel készült kobalt-ferrit XRD-diagramja.



Módosított szol-gél módszerrel előállított kobalt-ferrit XRD-diagramja.

Még egyszer nagyon köszönöm Hernádi Klárának a disszertációm körütekintő, mélyre hatoló bírálatára szánt idejét, disszertációm gondos tartalmi és formai korrektúráját. Köszönöm a hiányosságokra, elírásokra való figyelmeztetését is.

Budapest, 2018. július 1.

Sinkó Katalin
Jelölt