
Sinkó Katalin „Oxidalapú Rendszerek Szol-gél Szintézise” című MTA Doktori Értekezésének bírálata

Sinkó Katalin Doktori értekezése a szol – gél módszerrel előállított kalcium-szilikát, kalcium- foszfát-szilikát, alumínium-szilikát és alumínium- oxid-hidroxid rendszerek valamint a szol – gél eljárás nanorészecskékre történő kiterjesztésével kobalt-oxid és kobalt-ferrit részecskék előállítását és széleskörű jellemzését mutatja be. A központi szerepet betöltő szol – gél eljárás mellett hagyományos olvadék technológiát, illetve nanorészecskék esetében lecsapásos módszert is alkalmazott, a korábbi és az általa követett eljárással előállított rendszerek összevetése céljából.

Sinkó Katalin az értekezés témaköréből 33 közleményt készített, amelyből 29 db, a kémiából 1996-ban megszerzett PhD fokozata óta íródott. Ezen felül egy könyvfejezet is megjelent a tárgykörben 2009-ben. További közleményeit előadásainak összefoglalói és a nemzetközi műszerközpontoknál végzett mérések záródokumentumai adják. Kutatómunkájába szép számmal vont be egyetemi hallgatókat (16 fő), amelyek közül Mezei Rita és Meiszerics Anikó szerzett PhD fokozatot, jelenleg Ádám Péter témavezetője. Az Értekezésből egyértelműen kiderül, hogy a munka lényege a „Kémia”; új anyagok, új módszerrel történő előállítása. A fókuszpontban az anyagok szintézisének leírása, a reakciókörülmények optimalálása és az alternatív utak értékelése, összehasonlítása áll. Az általa előállított anyagok jellemzésére nagyszámú módszert alkalmazott, amelyek a következők: viszkozimetria, röntgen fluoreszcenciás elemanalízis, gázkromatográfiával csatolt tömegspektrometria, termoanalízis , infravörös spektroszkópia, mag mágneses rezonancia, röntgenszórás és diffrakció, pásztázó elektronmikroszkópia, adszorpciós módszerek, sűrűség és keménység vizsgálatok. Ezek egy része egyszerűbb módszer, de a legtöbbje összetett, speciális szaktudást igénylő technikán alapul. A nagyműszeres eljárások sorából kiemelendő az NMR és SAXS (kisszögű röntgenszórás). Az NMR módszer kapcsán minden esetben hivatkozik Rohonczy János munkatársára, aki ez irányú szakmai hozzájárulását adta az anyagok jellemzéséhez. A SAXS módszer kapcsán a külföldi szinkrotronos mérőhelyek és nagylaboratóriumok munkatársait (valamint a publikációkban igen, de a Disszertációkban nem szereplő neutronszerző mérések szakembereit) nevezi meg. Sinkó Katalin még kiemelten Zrínyi Miklós nevét, cikkei egy részének szerzőtársát említi, aki analóg rendszerek, de nem a szervetlen, hanem a szerves gélek területének jelentős kutatója. Magában a Disszertációban is kiemelt szerepet kap a két módszer, az NMR és a SAXS. A bemutatott NMR spektrumok kémiai eltolódásokat demonstrálnak, értékelésük közvetlen módon megtehető és egyszerűbb magyarázatok adhatók, mint a kisszögű szórásgörbékre. A SAXS görbék értelmezése lényegesen bonyolultabb, minden rendszer egyedi kihívást jelent. A jelölt, a dolgozatban bemutatott esetekben, a szórási görbék direkt, elsődleges interpretációját adta meg. Ez tény és nem hiányosság, főleg annak fényében, hogy a kisszögű technika egyáltalán nem elterjedt a hazai kutatók körében. Sinkó Katalin bátran nyúl ehhez a módszerhez, mérési idő pályázatokat szerezve, igényes szinkrotron berendezéseket alkalmaz, hasznosítja a mérési

eredményeket, amellyel jellemzi az általa szintetizált anyagokat. Hallgatók bevonásával terjeszti a módszert. A dicsérő szavak mellett nem szabad elhallgatnom azt a tényt, hogy az elsődleges interpretáció nem teljes, ezzel kapcsolatos észrevételeimet a későbbiekben, az egyes fejezetek konkrétumai mellett fogom megtenni.

Az értekezés 150 oldalon tömören megírt mű. Kevés számú elírást, hibát tartalmaz, azok nem zavarják az olvasást. A lényegi rész 140 oldalt, az irodalom felsorolása 8 oldalt tesz ki. Szerkesztésmódja, a fejezetek aránya eltér a szokásos formáétól. A bevezetés összesen 6 oldal. Ebben tömören ismerteti a szol – gél technikát előnyeinek és hátrányainak felsorolásával, amelyből világosan következik az értekezésben ismertetett munka célja. A kutatások során felhasznált módszerek felsorolása, a legfontosabb beállítási paraméterek, és körülmények megadásával 2 oldalt tesz ki. Az eredmények ismertetésére hét fejezetben kerül sor, nagyon jól tagolva, ami a mű áttekinthetőségét jól szolgálja. A fejezeteket minden esetben tömör összefoglalóval zárja. A Dolgozat az adott rendszerek előállításával és tulajdonságainak ismertetésével foglalkozik. A vizsgálati módszerek „szolgáló lány” szerepét töltik be (pozitívan fogalmazva: a részletekben nem veszik el), minden esetben az anyagi tulajdonságok sokoldalú jellemzését kívánja adni. Ezért is elfogadható az Értekezés elején a vizsgálati módszerek szokatlan rövid tárgyalása. Az Értekezés egységes, könyvszerű stílusban és formában íródott. A beillesztett fényképek (nagy részben SEM felvételek) nagymértékben segítik a megértést, jól kiegészítik a műszeres eredmények görbéit, ezen felül jó esztétikai hatást nyújtanak.

Konkrét megjegyzéseim és kérdéseim (sorszámmal ellátva) az alábbiak.

A kolloidkémiában nagyjelentőségűek azok a módszerek, amelyek a különböző önszerveződésű állapotokat, lokális megjelenésű fázisokat azonosítani tudják. 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 a SAXS információ is szükséges)? (1)

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

A 11. oldalon az XRD vizsgálatoknál szerepel, hogy a röntgennyaláb hullámhossza 0,695277 Å. Valóban megadható a hullámhossz ilyen pontossággal ennél a berendezésnél? (3) Ugyanezen az oldalon szerepel (és később is), hogy a porozitás és fajlagos felület N₂ adszorpció módszerrel történő meghatározása 25°C-on történt. Ez elírás? (4)

A II. fejezetben tárgyalt SiO₂ – CaCO₃ rendszer olvadéktechnológiával előállított formáinak ismertetése kapcsán ajánlatos lett volna a fázisdiagram bemutatása. A módszer ismertetőben szerepel, hogy a DESY-nél lévő berendezésnél a mintatartó 1000°C-ig fűthető (és ott a mintatartó vákuumban van). Az ábrák tanúsága szerint az ELTE berendezésénél 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? (5)

A 17. oldalon bemutatott II.5. ábra nehezen követhető. Képileg zavaró és az összehasonlítást nehezéssé teszi, hogy a minták spektrumainak sorrendje különbözik az egymás mellé tett ábrákon (ez más esetekben is előfordul). Az adott ábrán 1100 1/cm-nél nem látok semmilyen sávot. (Azt a [34sk] irodalomban találtam meg.) Sokkal átláthatóbb, ha a sávok azonosítására szolgáló atomcsoportok/funkciós csoportok/ionok szimbóluma csak a megfelelő spektrumhoz van téve. A II.5. ábra kapcsán azt kérdezem, hogy hogyan történt a foszforsavval katalizált és 700°C-on hőkezelt minta spektrumán látható 7 csúcs szignálása? (6)

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

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

A II.20. ábrán (32.oldalon, valamint a későbbiekben: IV. 10. ábra és VII.14. ábra) hiányzik a DTA görbe alapvonalának bejelölése, így a hőfelszabadulással és elnyeléssel járó folyamatok, főleg azok határai, nehezen különíthetők el a görbék alapján.

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? (10)

A III.10. ábra (45.old.) WAXS göbéinek $2\theta = \approx 8^\circ$ -tól $\approx 20^\circ$ -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? (11)

Az Értekezés számos, a gyakorlat számára hasznos új anyagok előállítását mutatta be. Az alumínium-szilikát gél (különösen az Al/Si = 2 – 4 aránynál) esetében azt kérdezem, hogy a rendszer alkalmasnak látszik-e kompozitok létrehozására? (12)

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

A 70.ábrán a 2,5 Al/Si feliratú görbe és a 71.ábrán a 70°C-os szárítás kezdőlépéséhez tartozó görbéknek meg kellene egyeznie. Miért van eltérés? A SAXS görbék kifutó szakaszában látható diffúz csúcsok korrelációs csúcsok, amelyek változása a kémiai összetétellel (V.8. ábra) és eltolódása és egyben változása (V.9. ábra) a víztartalom csökkenésével jár együtt. A korrelációs csúcsok karakterisztikus távolságok (rétegtávolságok) megjelenését mutatják, kevésbé valószínű, hogy azok kristálméretet határoznának meg.

Kérem, fejtse ki a 75.oldal első bekezdésében lévő mondatot: „Az alumínium-nitrátból nyert aerogélek esetén még a fraktál szerkezetet felépítő részecskék is inkább fraktál karakterrel jellemezhetők ($du=2,1 - 2,2$).” (14)

A 75. oldal lábjegyzetében szereplő, az aerogélek SAXS görbéjének leírására szolgáló Freltoft egyenlet közlése esetén az abban szereplő változókat, paramétereket meg kell nevezni. Ugyanakkor az egyenlet/modell diszkutálása nem szerepel az értekezésben, ezért az egész, Freltoft-féle leírás bemutatása szükségtelen (azért is, mert ennél fontosabb összefüggések sem szerepelnek az értekezésben). Ugyanígy szükségtelennek találok a piezoelektromossal kapcsolatos képletek ismertetését is. Az ezzel kapcsolatos eredmények szöveges/táblázatos ismertetése elegendő.

Valóban meglepő és értékes felismerés, hogy az $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ –ból és propanolból álló rendszerből milyen sokféle szerkezetet lehet létrehozni. Ennek kapcsán többször szóba kerül, hogy szálasisítható termék állítható elő. Hogyan magyarázható, hogy az $\text{Al}(\text{III})$ optimális koncentrációja 9,5 m/m %? (15) A VII. fejezetben tárgyalt alumínium-oxid-(hidroxid) rendszerekben, ill. ezeken kívül a többi rendszerben, volt-e a mintákban makroszkopikus irányrendezettség megfigyelhető? (Erre kivételes lehetőséget nyújt a kisszögű szórás, amelyet 2D detektoron rögzítünk.) (16)

A 94. és a 95. oldalon bemutatott IR spektrumok kapcsán el kell mondanom néhány további kritikai észrevételt, azon kívül, hogy hiányoznak a sávok azonosításai. A transzmittancia helyett előnyösebb az abszorbancia ábrázolása, mert az információs jel jobb, ha pozitív irányba fordul. A spektrum második deriváltja finom, jól elválasztható effektusok feltárását teszi lehetővé. Ennek révén a minták közötti különbségek, a hőmérséklet, a reakció idő hatásának kvalitatív és részben kvantitatív, lényegesen gondosabb értékelése válik lehetővé. Számos esetben ajánlatos lett volna a víz spektrumának levonása (ezáltal pl. a vegyértékrezgések azonosítása történhet meg). A spektrumok készítését nem előzte meg gondos előkészítés. Valószínűleg a KBr-al történő pasztillázás során a minta koncentrációja nem került optimalásra (PIKE technika nincs, PIKE Technologies a gyártó cég).

Az értekezésben kissé szétváltak a SAXS – WAXS/XRD eredmények interpretációi. A SAXS görbék változójaként a „q”, míg a nagyszögű szórási tartományból származó görbék változójaként a szórási szög (2θ) szerepel. A két tartomány azonos változóval a VII. 31. ábrán van bemutatva (114. old.). Véleményem szerint sok esetben lett volna hasznos a két tartomány összekálázása és egységes módon való kezelése (akár komplett görbeként való ábrázolása, pl. a 114. oldali ábra esetében). A nagyszögű görbék sok esetben nagyon zajosak. Kirívó a különbség, ha az olvasó a VIII. 4. (vagy VIII. 5.) és a VIII. 9. ábrákat szemléli. A VIII. 16. ábrán (137. old.) valószínűleg nem jelzett x-tengely eltolás van. A diffrakció csúcs-kiszélesedéséből domén-méretet lehet meghatározni, amely a kisszögű szórással meghatározott mérettel való összehasonlítási lehetőséget kínál. Az értekezésben ilyen jellegű adatot és összehasonlítást nem találtam. Volt-e ilyen jellegű próbálkozás? (17)

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 eredete. Az ábrákkal kapcsolatban azt kérdezem, hogy milyen adatok kerültek megrajzolásra, azok honnan származnak és milyen módon kerültek kiszámításra? (18)

Sinkó Katalin által ismertetett tézisek állításait elfogadom. Emellett azonban a tézisek megfogalmazásával és azok számával nem értek egyet. Nem kell a tézisek közé csoportosítást

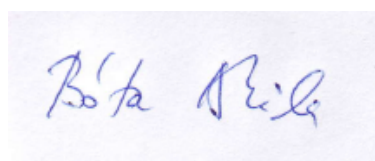
szolgáló címeket adni (Kalcium-szilikát rendszerek, Alumínium-szilikát rendszerek szol-gél előállítás, stb.). A „sikerült” szó nem szerencsés egy tézispontban (az elért eredmény ténye a siker). Nem jó, hogy illusztráló ábrák vannak a tézispontok között. A 4. tézispont utolsó mondata, 8. tézispont első mondata és az 5. és 6. tézispontok átírásra szorulnak. A 9. és 8. valamint a 14., 15. és 16. tézispontok összevonását, így a tézispontok számának 16-ról 13-ra való csökkentését javaslom bemutatni a védés alkalmával.

Végezetül, az előbbieken feltett kérdéseken felül (amelyekre írásos válaszokat várok) kérem, hogy a nyilvános védés alkalmával, a kívánt szórásgörbe kivetítésével, konkrétumok megadásával válaszoljon az alábbi átfogó kérdésekre:

1. Egy tipikusnak mondható kisszögű szórásgörbe segítségével mutassa be az aerogélek szórásának általános formáját. Foglalja össze a szórásgörbe szakaszainak információ-tartalmát, milyen esetekben és feltételek mellett és hogyan lehet fraktáldimenziókat, valamint szemcseméretet és szemcseméret-eloszlásokat meghatározni, belső rendezettséget jellemezni! (19)
2. Az Értekezésben említésre került, hogy kisszögű neutronszórást is alkalmazott. Ilyen jellegű eredmények nem szerepelnek a műben. Milyen meggondolásból hagyta ki ezeket az Értekezésből? Milyen előnyökkel jár, ha a kisszögű röntgenszórás mellett kisszögű neutronszórást is alkalmazunk? (20)

Összefoglalásként kijelentem, hogy Sinkó Katalin alkotó tevékenységét, amely számos új, kedvező tulajdonságú anyag létrehozására irányult, magas szintűnek ismerem el. Az új anyagok előállításával az Anyagtudományt gazdagította. A bírálóban megfogalmazott, az anyagi tulajdonságok részleteinek megismerésével kapcsolatos kritikai észrevételek mellett is meggyőződésem, hogy jelentősen hozzájárult a Kémia fejlődéséhez. Javaslom a nyilvános vita kitűzését és a sikeres védés után a doktori mű elfogadását.

Budapest, 2018. június 8.



Bóta Attila

tud. tanácsadó, MTA TTK Biológiai Nanokémia Kutatócsoport