



UNIVERSITAS SCIENTIARUM SZEGEDIENSIS
SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Válasz Prof. Pekker Sándor, az MTA doktora által az „*ÖSSZETETT NANOSZERKEZETEK KÉSZÍTÉSE, JELLEMZÉSE ÉS NÉHÁNY FELHASZNÁLÁSI LEHETŐSÉGE*” című akadémiai doktori értekezésre adott bírálatra

Mindenekelőtt köszönetet mondok azért, mert opponensem elvállalta értekezésem bírálatát, valamint azért, mert időt és fáradságot fordított a munka alapos áttanulmányozására és véleménye megírására.

A bírálatra adott válaszómban, a könnyebb követhetőség érdekében, bírálóm problémafelvetési sorrendjét követem.

Opponensem kiemelte, hogy törekvésem, miszerint doktori értekezésemben minél szélesebb spektrumát szerettem volna bemutatni az eredményeinknek, becsülendő, ugyanakkor így kevesebb lehetőségem maradt a lényeges pontok részletesebb kifejtésére. Egyetértek Opponensemmel, mert a kétféle törekvésem, hogy sok eredmény bemutassak, ugyanakkor azokat tömören és összefüggéseiben elemezzem, nem mindig sikerült. Azóta többször átolvastam a disszertációt és mindig voltak újabb és újabb ötleteim, amik egybecsengtek Bírálóm megjegyzéseivel. Abban is elfogadom Bírálóm véleményét, hogy néhány helyen az értekezés túlságosan tömörre sikerült, néhol pedig részletesebb kifejtés segítette volna a mondanivaló követését.

Opponensem kérdéseire a következő választ adom:

A 78-79. ábrákon látható elágazásokban a szén nanocsöveket a funkcionálisztóló molekulák kapcsolják össze. Lehetséges-e ezek magas hőmérsékletű kezelésével, vagy valamilyen más módszerrel az elméleti munkákban láthatóhoz hasonló tiszta nanocső-nanocső elágazásokat kialakítani?

Úgy gondolom nem. Az elméleti munkákban olyan Y-elágazásokat tartalmazó nanocsövek vannak, ahol a nanocső belső csatornája összefüggő. A mi esetünkben egy ép nanocső külső falához kötünk egy másik nanocsövet, azaz a csatornák nem érnek össze. Ha magas hőmérsékletű kezelést alkalmaznánk, az inkább a falak további grafitizálódást segítené elő, ami a kialakított kötés felszakadását idézné elő. A külső fal magas hőmérsékletű kezelés hatására bekövetkező grafitizálódását és a rajta lévő funkcionális csoportok eltűnését bizonyítottuk is elegyadszorpciós izotermák segítségével (*Quantitative characterization of hydrophilic-hydrophobic properties of MWNTs surfaces*, T. Kanyó, Z. Kónya, A. Kukovecz, F. Berger, I. Dekany, I. Kiricsi, *Langmuir*, 20, 1656-1661, 2004).

KÓNYA Zoltán, Ph.D.
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1. Tel/Fax: 06-62-544-619
WEB: www.sci.u-szeged.hu/appchem / E-mail: konya@chem.u-szeged.hu



A szén nanocső/polimer kompozitoknál a nanocső tartalmat praktikus okokból 25 tömeg % alatt tartotta. A szakirodalomban ugyanakkor gyakran találkozunk tiszta nanocsővekből készített fonalakkal és szövetekkel. Vizsgálatai tükrében mennyire látja reálisnak ez utóbbiak jövőbeli alkalmazását, figyelembe véve mechanikai tulajdonságaikat és előállítási költségeiket?

A szén nanocső alapú polimer kompozitok egyik nagy problémája a polimer mátrixba való bejuttatás/bekeverés a nanoszerkezetek aggregálódási hajlama miatt. Ha a kompozit rendszerbe aggregátumok kerülnek, akkor a nanoszerkezetek nem tudják kifejteni az erősítő hatásukat, sőt jónéhány ilyen esetben előnytelenül befolyásolják a mechanikai tulajdonságokat. Ennek oka az, hogy ilyenkor kevesebb nanoszerkezet vesz részt az erősítésben, sőt az aggregátumok hibahelyként is viselkedhetnek (pl. a bevitt levegő miatt). A nanoszerkezetek megfelelő eloszlására már számos módszer létezik, azonban ezek rendszerint bonyolultak, és fokozott körülményt igényelnek. A nanoszerkezetek felületkezelésével, az előállítási módszerek tökéletesítésével igen kedvező tulajdonságokkal rendelkező anyagokat lehet előállítani (*Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review*, X.L. Xie, Y.W. Mai, X.P. Zhou, *Mat. Sci. Eng. R*, 49, 89-112, 2005; *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*, J.N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y.K. Gun'ko, *Carbon*, 44, 1624-1652, 2006; *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review*, P.C. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, J.K. Kim, *Composites A – Appl. Sci. Manufact.*, 41, 1345-1367, 2010;).

A szén nanocsővekből előállított szálak, majd az azokból font szövetek megoldhatják a problémákat, azonban ahogy Bírálóm is látja, az előállítás költségei még mindig nem vetekedhetnek a szénszálak előállítási költségeivel. Ugyanakkor ezek az anyagok anyagtudományi és technológiai megközelítésben is különlegesek. A szén nanocsővekből font cérna sűrűséggel normált szakítószilárdsága 50 és 500 MPa/g.cm⁻³, ami igen jónak mondható. A nanocső cérna sűrűséggel normált Young modulusa és húzószilárdsága 2x jobb, mint az acélé, a szívóssága pedig 20-szorosa az acélnek (*Super-tough carbon-nanotube fibres*, Alan B. Dalton, Steve Collins, Edgar Muñoz, Joselito M. Razal, Von Howard Ebron, John P. Ferraris, Jonathan N. Coleman, Bog G. Kim, Ray H. Baughman, *Nature* 423, 703-703, 2003; *Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology*, M. Zhang, K.R. Atkinson, R.H. Baughman, *Science*, 306, 1358-1361, 2004).

A szén nanocsővekből szövetet is lehet készíteni. A megfelelően kialakított szövet sűrűséggel normált húzószilárdsága 465 MPa/g.cm⁻³, ami jobb, mint az ultrakönnnyű repülőgépeknél használt Mylar és Kapton szövetek 160 MPa/g.cm⁻³-os, vagy az ultraerős acél 125 MPa/g.cm⁻³-os értéke (*Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets*, M. Zhang, S. Fang, A.A. Zakhidov, S.B. Lee, A.E. Aliev, C.D. Williams, K.R. Atkinson, R.H. Baughman, *Science*, 309, 1215-1219, 2005).

KÓNYA Zoltán, Ph.D.
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék



UNIVERSITAS SCIENTIARUM SZEGEDIENSIS
SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM



<http://nextbigfuture.com/2008/02/large-sheets-of-carbon-nanotube.html>

Érdekes felhasználási lehetőség lehet a szén nanocső fonatok izomszövetként (*actuator*) való alkalmazása. Baughman és munkatársai előállítottak 2x50 mm-es szén nanocső szalagokat, és vizsgálták ezen szalagok feszültség hatására történő mechanikai változását. Az alapjelenség a szén nanocsövek megnyúlása, illetve rövidülése az alkalmazott elektromos töltés függvényében. Néhány voltnyi elektromos feszültség hatására az emberi izomnál sokkal nagyobb húzófeszültség kifejtésére képesek (*Giant-Stroke, Superelastic Carbon Nanotube Aerogel Muscles*, A.E. Aliev, J. Oh, M.E. Kozlov, A.A. Kuznetsov, S. Fang, A.F. Fonseca, R. Ovalle, M.D. Lima, M.H. Haque, Y.N. Gartstein, M. Zhang, A.A. Zakhidov, R.H. Baughman. *Science*, 323, 1575-1578, 2009).

A molekuláris szén nanocsövekhez képest a kristályos jellegű titánoxid alapú nanoszerkezetek jóval merevebbnek és törékenyebbnek tűnnek. Hogyan módosítja ez a mechanikai tulajdonságokat titánoxid/polimer kompozitokban a szén nanocső kompozitokhoz képest? Javulnak-e a mechanikai tulajdonságok például a kalciumkarbonáttal töltött polimerekhez képest?

Polimer nanokompozitokat állítottunk elő titanát nanocsövek és nanoszálak felhasználásával. A találmány azon az új felismerésen alapszik, hogy a hidrotermális szintézissel előállított $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanocsövek, nanoszálak az előállításnál alkalmazott technológiától függően amfifilikus tulajdonságúak, így a különböző apoláros és poláros polimer mátrixokkal egyszerű technológiai eljárással társíthatók és így sokoldalúan felhasználható nanokompozitok hozhatók létre. Tapasztalataink szerint a hidrotermális eljárással előállított titanát nanocsövek és nanoszálak a legszélesebb hidrofilitású, illetve hidrofobitású polimer mátrixokkal (LDPE, HDPE, PP, PS, PVC, HIPS, PMMA, etilénvinilacetát-kopolimer, poliamid, PET, stb.) már kis mennyiségben is kedvező mechanikai tulajdonságú kompozitokat adnak, és adott esetben fokozhatják a kompozit biokompatibilitását, így orvosi-, protetikai- és gyógyszerészeti alkalmazását. Találmányunk címe „Titanát-polimer nanokompozitok és eljárás előállításukra”, a Magyar Szabadalmi ügyiratszám P0700484. Szabadalmunk 2007-ben elnyerte a Debreceni Egyetem innovációs díját.

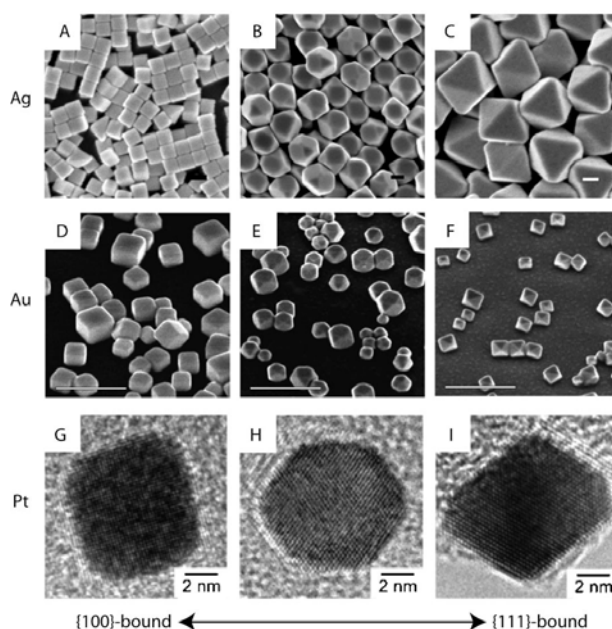
KÓNYA Zoltán, Ph.D.
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1. Tel/Fax: 06-62-544-619
WEB: www.sci.u-szeged.hu/appchem / E-mail: konya@chem.u-szeged.hu



A védőpolimerek jelenlétében előállított Pt nanorészecskék a 146. ábra alapján kocka, vagy tetraéder alakúak, hiányoznak viszont az oktaéderek. Mivel a tetraédereket és az oktaédereket egyaránt (111) lapok határolják, azt várhatnánk, hogy ezek vegyesen képződnek. Hogyan magyarázható az oktaéderek hiánya, más körülmények között ezek előállíthatók-e, és ha igen, akkor ezek katalitikus hatása hasonlít-e a tetraéderekéhez?

Opponensem kérdése arra irányul, hogy a tetraéderen és a hexaéderen kívül egyéb platina nanorészecskék is megjelennek-e a szintéziseleegyben és ezeknek milyen katalitikus tulajdonságaik vannak. A nanorészecskék szintézise során alkalmazott alakmódosító ágensek minőségének és mennyiségének változtatásával szabályozni lehet a képződő részecskék alakját és méretét (*Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles*, T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, M.A. El-Sayed, *Science*, 272, 1924-1925, 1996). A csak 100 vagy 111 lapok által határolt platina nanorészecskék kontrollált szintézise komoly segítség lehet a katalitikus folyamatok tanulmányozására, mivel az egykristályoktól elléphetünk a 3D rendszerek irányába. Ugyanakkor természetesen szinte minden poliédert elő lehet állítani a nanorészecskék világában is. Peidong Yang és csoportja végzett komoly kutatásokat a területen (*Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals*, A. Tao, S. Habas, P. Yang, *Small*, 4, 310-325, 2008).

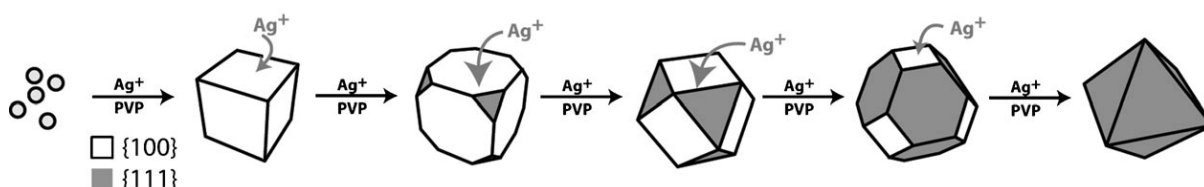


Hexaéder, kubo-oktaéder és oktaéder alakú Ag, Au és Pt nanorészecskék (P. Yang et al., *Small*, 4, 310-325, 2008)

KÓNYA Zoltán, Ph.D.
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

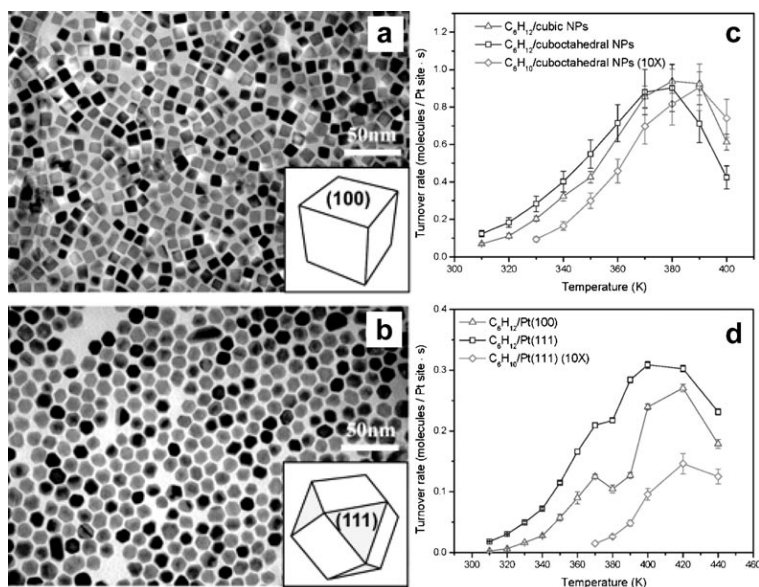


Kimutatták, hogy ezüstionok hozzáadásával lehet folyamatosan befolyásolni a Pt nanorészecskék átalakulását.



Pt nanorészecskék alakjának változása ezüstionok hozzáadásával (P. Yang et al., *Small*, 4, 310-325, 2008)

A különböző kristálylapokat tartalmazó nanorészecskék különbözőképpen viselkednek a kémiai reakciókban, ahogy disszertációmban is megmutattam. A csak 100 lapokat tartalmazó hexaéder és a csak 111 lapokat tartalmazó tetraéder jó kiindulási alap arra, hogy megmutassuk a katalitikus hatásukban tapasztalható különbségeket. Természetesen más alakú Pt nanorészecskék katalitikus tulajdonságai is összehasonlíthatók; Yang és munkatársai Pt kocka és kuboöktáéder alakú nanokatalizátort hasonlítottak össze és kimutatták, hogy a köbös kristálykákon (csak 111 lapok) szelektíven ciklohexán keletkezik, míg a kuboöktáédereken (100 és 111 lapok) ciklohexán és ciklohexén vegyesen, ami jó összhangban van az egykristályon tapasztaltakkal.



Benzol dehidrogénezése Pt hexaédereken (A) és kuboöktáédereken (B)

KÓNYA Zoltán, Ph.D.
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék



UNIVERSITAS SCIENTIARUM SZEGEDIENSIS
SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Végezetül még egyszer megköszönöm az értekezés áttanulmányozásába ölt időt, a gondolatébresztő kommentárokat, és azt, hogy a művet és a téziseket bírálóm elfogadásra méltónak találta.

Szeged, 2010. december 1.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Kónya Zoltán'.

Kónya Zoltán

KÓNYA Zoltán, Ph.D.
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1. Tel/Fax: 06-62-544-619
WEB: www.sci.u-szeged.hu/appchem / E-mail: konya@chem.u-szeged.hu