



UNIVERSITAS SCIENTIARUM SZEGEDIENSIS
SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Válasz Prof. Valyon József, 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 némi negatív éllel jegyezte meg, hogy a doktori értekezésem inkább az alapját adó közlemények magyarra fordítása és disszertációs formába való rendezése, mintsem azok újragondolt, tömörített és világosabb bemutatása. Bizonyos szempontból egyet kell értenem 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 segített volna a mondanivaló követését.

A hővezetőképesség mérő berendezés teljesen a mi fejlesztésünk, elfogadom Opponensem véleményét, hogy ennek részletesebb leírására inkább az eredmények fejezetben kellett volna sort keríteni.

Opponensem kritikusan számba vette a disszertációban leírt tézispontokat, és jónéhányat kifogásolt. A bíráló megjegyzések alapján újra áttekintettem és átgondoltam a tézispontokat. Az elfogadottakat tézispontokat is csiszoltam némileg, és javítottam az előforduló hibákat, de alapvetően a problémásnak tartott tézispontokra koncentráltam. Opponensemnek teljes mértékben igaza van abban, hogy a tézispontok nem egyforma súlyúak, és némelyiknek téziséreje is vitatható. A problémát úgy igyekeztem orvosolni, hogy egyrészt a kisebb súlyú megállapításokat beleolvastottam egy nagyobb, opponensem által is elfogadott tézispontba, másrészt összevontam tézispontokat, így, remélhetőleg sikerült téziséreje megállapításokhoz jutni. A javításokat, változtatásokat a téziszűzetbe átvezettem.

A műveletet a továbbiakban részletezem.

Az eredetileg külön tézispontokba szedett 3.1.i, 3.2.i, 3.2.ii, 3.2.iii és 3.2.iv megállapításokat egy tézisponttá gyúrtam össze és a kísérleti tapasztalatokat irodalmi kontextusba helyeztem (ez lett a 3.1. tézispont, értelemszerűen a módosított téziszűzetben a tézispontok hivatkozási számai is módosultak).

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



- 3.1. *Egy- és többfalú nanocsövek előállításakor azt tapasztaltuk, hogy az általános hiedelemmel ellentétben nem csak Co-alapú hordozós katalizátorok aktívak ebben a reakcióban, hanem a Ni-, Fe- és V-tartalmúak is. Különlegesen nagy aktivitással rendelkeznek a Fe,Co/Al₂O₃- és Ni,V/ZSM-5-katalizátorok. Kísérleti eredményeink szerint a nagy aktivitásért a nanocsőszintézis körülményei között létrejött Fe-Co ötvözet a felelős Fe,Co/Al₂O₃-katalizátor esetén, míg a Ni,V/ZSM-5-katalizátoron tapasztalt nagy aktivitás fémes vanádium keletkezésének és a nikkel felületi profilt megváltoztató hatásának (amely elősegíti a VO_x részecskék beépülését a zeolitrácsba) köszönhető.*

Az eredetileg 3.2.x megállapítás lényeges részét befoglaltam a nanocsövek mechanokémiai módosításával foglalkozó tézispontba (most 3.1.2.vi).

- 3.1.2.vi *Módosított golyósmalomban – a törés alatt (a törés optimális ideje, méréseink szerint, 100 óra, melynek következtében a nanocsövek hossza 200–300 nm-re csökkent) különböző reaktív gázokat (Cl₂, CO, NH₃, CH₃SH, COCl₂) vezetve át a rendszeren – elvégeztük a tisztított többfalú szén nanocsövek mechanokémiai funkcionálizálását. Megmutattuk azt is, hogy a nanocsövek felületén a funkciós csoportok nem elszórtan, hanem „szigeteket” alkotva helyezkednek el.*

A polimer–polimer nanokompozitok mechanikai, elektromos és termikus tulajdonságaival foglalkozó tézispontokat összeolvastottam, és a megfogalmazást szikárabbá tettem. Ugyanezt tettem a titanát–polimer kompozitok mechanikai tulajdonságaival kapcsolatos tézispontokkal is. Meglehet ezeknek a megállapításoknak így sincs hatalmas tudományos súlyuk (habár a titanát–polimer nanokompozitok esetén mi végeztünk először ilyen méréseket), ám alkalmazott kutatási és gyakorlati szempontból fontosak.

- 3.1.2.viii *A különböző szén nanocső-tartalmú HDPE- és PP-mátrixú polimerek mechanikai tulajdonságait vizsgálva megmutattuk, hogy az erősítő hatás mértéke jelentősen függ a polimermátrixtól – ezt a HDPE polimernél sokkal jelentősebbnek találtuk, mint a PP polimer esetén. A kapott nanokompozitok elektromos tulajdonságait vizsgálva kimutattuk, hogy a nanocsőtartalom növelésével specifikus ellenállásuk csökkent, azaz a minták egyre inkább vezetővé váltak. A hővezetési tulajdonságokat vizsgálva azt találtuk, hogy a CNT/PP esetén – hasonló CNT tartalom mellett – a hővezetési együtthatók jóval alacsonyabb értékeket mutattak, mint a CNT/HDPE nanokompozitok esetén, miközben a hődiffúziós együtthatók megegyeztek.*

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



3.2.viii *Elsőként vizsgáltuk meg a hidrotermális úton előállított titanát nanoszerkezetek (titanát/poliuretán, titanát nanocső/polisztirol) polimer erősítő hatását. Szakítóvizsgálatok során megállapítottuk, hogy a töltőanyag-tartalom növelésének hatására a Young modulus és a folyáshatárhoz tartozó húzószilárdság megnövekszik, a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás pedig csökken. A fenti két kompozitra kidolgoztuk a maximális erősítéshez szükséges bekeverési protokollt.*

A fémrészecske–mezopórusos anyagok témakörben kifogásolt tézispontokat (szintézis és kísérleti módszer leírása) megfelelő módosítás után belefoglaltam az idetartozó első tézispontba. Akárcsak a 3.4.viii tézispontot az öt megelőzőbe (most ez a 3.3.v tézispont), és kihagytam az ipari katalizátorokra történő jóslást.

3.3.v *A tetraéderes és a köbös Pt nanorészecskék katalitikus aktivitását a ciklohexén hidrogénezési-dehidrogénezési reakcióban vizsgáltuk. Különbséget tapasztaltunk a két különböző szimmetriájú, nanométer méretű kristálylapokat tartalmazó Pt-katalizátorok között. A ciklohexén hidrogénezési reakcióban a modellkatalizátor tetraéderes részecskéket tartalmazva 298 K-en 90 perc alatt alakította át a kiindulási anyagot, míg a köbös nanokristálykákat tartalmazónak mindössze 30 percre volt szükség ugyanekkora konverzió eléréséhez. Magasabb hőmérsékleten (323 K) viszont a köbös Pt nanorészecskéket tartalmazó mezopórusos SBA-15 kisebb aktivitást mutatott az átalakulásban, mint a tetraéderes szimmetriájú Pt nanorészecskéket tartalmazó mezopórusos szilikát. Dehidrogénezési reakcióban 473 K-en a köbös nanorészecskéket tartalmazó katalizátor nagyobb aktivitást mutatott, mint a tetraéderes. Az eredményeink azt mutatják, hogy a fém nanorészecskék teljes körű – méret, alak, eloszlás – kontrolljával az egykristályokhoz hasonló nagy szelektivitású, ugyanakkor a polikristályos katalizátorok hatékonyságát megközelítő nagy aktivitású katalizátorokhoz juthatunk.*

Az eredeti tézisfüzetben 3.4.vi pont alatt lévő egyik, csekély súlyúnak ítélt megállapítást (a kísérleti és számított OH-eltolódások azonos irányú eltolódása) megtartottam a most már 3.4.iv tézispont részeként, mert úgy vélem, hogy a kísérleti munka és a számítások összhangja egyértelműen jelzi a módszer helyességét, ezért említést érdemel.

Az eredetileg utolsó két tézispontot, amely a különféle szénhordozós Ni-katalizátor szerkezetéről és katalitikus aktivitásáról szólt összeolvasztottam és jelentősen átfogalmaztam.

3.3.vi *Különféle szénelapú (grafit, aktív szén, többfalú szén nanocsövek) hordozós, Ni nanorészecskéket tartalmazó katalizátorok vizsgálatakor azt tapasztaltuk,*

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



UNIVERSITAS SCIENTIARUM SZEGEDIENSIS
SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

hogy a ciklohexén hidrogénezési reakció sebessége jelentős mértékben függ a hordozótól. A függés nem egyszerűen a fém-fémoxid-részecskék eltérő méretéből adódik, hanem a hordozó és a fém-fémoxid-részecskék kölcsönhatásából. Megmutattuk, hogy a legnagyobb és legállandóbb aktivitású tört nanocső hordozó katalizátor esetén a fém-fémoxid-részecskék beeszik magukat a tört nanocső falába, amelynek eredményeképpen a nanocső struktúra eltűnik, de egy nagy és tartós aktivitású katalizátor jön létre.

Az átalakítási munka eredményeképpen úgy vélem, hogy sikerült a vitatott tézisek közül néhánynak (főként az összeolvasztás és átfogalmazás eredményeképpen) súlyát valóban téziserejűvé növelnem. Néhány, az eredeti műben külön tézispontban szereplő megállapítást pedig megfelelő élesítéssel beépítettem opponensem által is téziserejűnek elismert megállapításokba, azok súlyát tovább növelve.

Opponensem kérdésére, hogy van-e kísérleti bizonyíték szén nanocsövek keletkezésekor létrejövő filmréteg kialakulására, a válaszom az, hogy természetesen van. A legmutatósabb talán a 2004-ben Helveg és munkatársai által publikált dolgozat (S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, *Nature* 427, 426-429, 2004), melyben a szerzők in situ TEM vizsgálatokon mutatták be a szén nanoszerkezetek képződését. A videón jól látszik, hogy a fém részecske alakja folyamatosan változik, ami nem magyarázható mással, mint a felületi folyadékréteg kialakulásával. Egy másik példa a fémekkel töltött szén nanocsövek előállítására, ahol a fémek nanocsőbe jutásának hajtóereje a megfelelő felületi feszültség, ami szintén feltételezi a folyadékállapotot (N. Grobert, M. Mayne, M. Terrenes, J. Sloan, R.E. Dunin-Borkowski, R. Kamalakaran, T. Seeger, H. Terrones, M. Riihle, D.R.M. Walton, H.W. Kroto, J.L. Hutchison, *Alloy nanowires: Invar inside carbon nanotubes*, *Chemical Communications*, 5, 471-472, 2001).

Opponensem kifogásolta, hogy szubjektívan „rosszabb minőségűnek” tituláltam a kevésbé grafitos falú nanocsöveket. Egyetértek Opponensemvel, ez egy rossz beidegződés, aminek az a háttere, hogy a kezdeti időkben a törekvésünk a minél jobb minőségű – értsd grafitizáltságú – szén nanocsövek előállítása volt.

Opponensem kérésére, hogy tisztázzam a szén nanocsövek pórusokban való keletkezését, a következőket válaszolom. Kimutattuk, hogy az MCM-41 és az MCM-48 pórusai alkalmasak arra, hogy a bennük lévő templátmolekulákból, illetve az oda bejuttatott szénforrásból (divinil-benzol) szén nanocsöveket állítsunk elő megfelelő hőmérsékleten, átmenetifém centrumok jelenléte nélkül. Ezzel szemben az SBA-15 nem volt alkalmas szén nanocsövek szintézisére. Ezt elsősorban az SBA-15 nagyobb pórusméretével, valamint a mikropórusok jelenlétével magyaráztuk. Próbáltunk részleteiben is utánajárni a kérdésnek,

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



ennek érdekében termoanalitikai méréseket végeztünk. Kimutattuk, hogy a templát, vagy a posztszintetikusan bevitt polimer oxigéntartalma határozza meg a bomlás minőségét. Ha az oxigéntartalom nagy, akkor inkább az égés kerül előtérbe és a nanocsőképződés visszaszorul, ha azonban az oxigén mennyisége nem elégséges az égéshez, akkor a krakkolódás és a grafitizálódás veszi át a főszerepet. Hasonló okok miatt befolyásolja a savas centrumok jelenléte is a nanocsövek képződését. A savas centrumok jelenlétében a pórusokban lévő templát/polimer bomlása felgyorsul, így nem nanocsövek, hanem egyéb, jellemzően amorf szénformák alakulnak ki.

Arra a kérdésre, hogy a mechanokémiai funkcionálizálás során miért szigetszerűen helyezkednek el a funkciós csoportok, a válasz a következő. Bár az ütközések száma nagyon nagy, statisztikailag még mindig jóval kevesebb, mint a szén nanocsövek száma, ezért egy-egy nanocső csak korlátozott számú nagyenergiájú ütközésben vesz részt. Mivel pedig a funkciós csoportok a mechanikai erőhatás révén kialakuló primer sp^3 hibahelyek környezetében alakulnak ki, és az erőhatások nem pontszerűek, így a funkciós csoportok szigetszerűen fognak elhelyezkedni, nem pedig folyamatos borítottságban vagy egyedülálló funkciós csoportok formájában.

Opponensem részletesen kitért a disszertáció különböző alakú és méretű Pt nanorészecskék katalitikus tulajdonságait bemutató fejezetére. Több szempontból is igazat kell adnom Bírálómnak. Igaza van, hogy nem sikerült pontosítanunk Somorjai professzor elméletét. Igaza van, hogy a konverziós görbék adatai alapján erre nem is lehetett nagy esélyünk. Ugyanakkor el szeretném mondani, hogy céloom inkább volt a munka anyagtudományi vonalának megoldása, mintsem a katalitikus vizsgálatok elmélyítése. Szerettem volna azonos anyagi minőségű, de különböző alakú nanorészecskéket tartalmazó mezopórusos anyagokat előállítani: sikerült. Céloom volt, hogy vizsgáljam a szerkezet tulajdonságait, a paraméterek hatását a képződő kompozit anyagokra: úgy érzem, sikerült. Az irodalomban először kísérleti bizonyítékot akartunk szerezni arra, hogy a nanorészecskék – időnként nagyobbak, mint maga a pórus – ténylegesen a pórusokban vannak: ez a jól megtervezett kísérletsorozattal sikerült. Úgy gondolom, az igazság valahol a két végpont között van, ahogy Bírálóm meg is fogalmazta: „A jó gondolatra sokkal jobb kutatást lehetett volna építeni, mint ami ténylegesen megvalósult” – ugyanakkor nem a munka katalitikus szempontú elmélyítése volt a cél.

Az, hogy a titanát nanocsövek ioncserélő tulajdonságúak, természetesen nem új keletű megfigyelés, hiszen ezt már a tömbi titanátra 20 éve is leírták (*J. Lehto, A. Clearfield, The ion-exchange of strontium on sodium titanate $Na_4Ti_9O_{20} \cdot xH_2O$, J. Radioanal. Nuclear Chem. 118, 1-13, 1987*). Sajnos a tézispont megfogalmazása hibás volt, ahogy Bírálóm is felhívta rá a figyelmem. A tézispontban azt kívántam megfogalmazni, hogy mi mértük ki és írtuk le először a trititanát nanocsöveken az ioncsere követését Raman spektroszkópiával. A módosított tézispont a következő:

KÓNYA Zoltán, Ph.D.

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék



UNIVERSITAS SCIENTIARUM SZEGEDIENSIS
SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

3.2.iv *Elsőként állítottunk elő titanát nanocsöveket koncentrált Na₂S-oldattal kihasználva a titanát nanocsövek ioncsere képességét. Megmutattuk, hogy az ioncsere szerkezetmódosító hatása Raman spektroszkópiával követhető. Ez az előállítási módszer adta az alapot a CdS-dal módosított nanocsövek egy- és kétlépéses szintézisének kidolgozásához.*

Opponensem szerint nem várható, hogy az egyforma méretű, de kémiaiailag különböző nanorészecskék csak eltérő anyagi tulajdonságaik miatt eltérő hatással legyenek az MTS hordozó szerkezetére. Véleményem szerint a kísérleteink előtt még az sem volt triviális, hogy 10 nm-es részecskéket körül lehet-e építeni az MTS hordozóval – esetünkben SBA-15-el és MCM-41-el. Kísérleteinkkel bizonyítottuk, hogy még kisszámú nanorészecske micellaszerkezetbe való beépülésével is kitágult a 3D szerkezet, és így egy kevesebb feszültséget tartalmazó, jobban rendezett struktúrát kaptunk, ami energetikailag kedvezőbb, mint egy különböző átmérőjű csatornákat (tehát hibahelyeket) tartalmazó, így szükségképpen heterodiszperz csatornaátmérő-eloszlású szerkezet. Vizsgáltuk azt is, hogy 2-5 nm-es, és 1-10 nm-es részecskék különböző összetételű keverékének milyen hatása van az SBA-15 szerkezetére. Mivel adott 5, illetve 10 nm-es nanorészecskék mellett három nagyságrendben változtattuk a kisebb nanorészecskék mennyiségét, és az eltolódás mértéke mégsem változott, csak az 100 reflexió szélesedett ki egy kissé, bizonyítottuk, hogy az 100 reflexió eltolódása nem függ a kisebb nanorészecskék koncentrációjától, azaz mindig a nagyobb nanorészecske határozza meg a szerkezet kitágulását.

Opponensem véleménye szerint akkor lehet elfogadni tézispontnak a fentebb bemutatott eredményt, ha ez általánosan is alkalmazható technika. Ez természetesen így is van. Az alapkérdés, hogy be tudjuk-e bizonyítani, hogy a nanorészecskék a pórusokban vannak. Ehhez választani kell egy megfelelően mérhető effektust – mi az arany-kén kötést választottuk, ehhez meg kell találni a megfelelő vegyületeket – mi a ciklohexil-tiól és a 2-metil-propán-2-tiól használtuk, és végül választani kell egy megfelelő technikát, ami az effektust mérni tudja – mi a XANES technikát választottuk. Úgy gondolom, a módszerünk tetszőlegesen általánosítható más nanorészecskékre és pórusokra.

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.

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