

Válasz Prof. Dr. Bárány Sándor
„Anorganikus részecskék folyadék-fluidum határrétegbeli diszperziói és szilárd hordozós filmjei” című MTA doktori értekezésre adott bírálatára

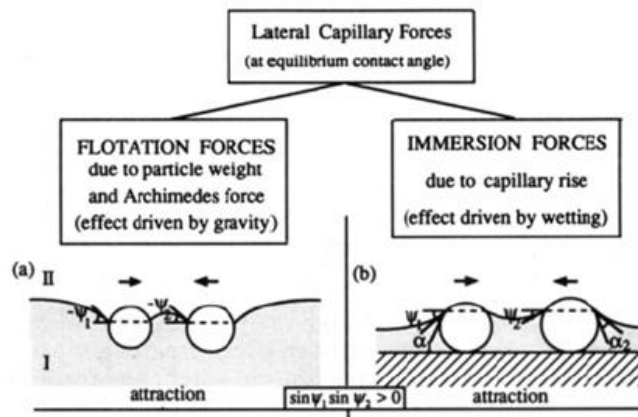
Mindenekelőtt köszönöm T. Bírálnak, hogy elvállalta az MTA doktora címre benyújtott dolgozatom értékelését. Külön köszönöm pozitív véleményét, amelyet az értekezés elolvasása után alakított ki. Kérdéseimért és megjegyzéseimért is hálás vagyok, mert azok néhány fontos témakör újbóli átgondolására ösztönöztek.

Kérdéseire, megjegyzéseire a bírálatban megfogalmazott sorrendnek megfelelően válaszolok.

1. „Sok esetben nem az adott koncepciót, elméletet kidolgozó szerzőre, eredeti publikációra hivatkozik.”

A strukturális kölcsönhatásokra vonatkozó elképzelések és koncepciók előzményeként az Ostwald–Buzágh-féle kontinuitási elvet jelöltem meg az értekezésben, és forrásként Rohrsetzer Sándornak a kolloidstabilitás közegadszorpciós elméletével foglalkozó írására hivatkozom (Rohrsetzer S., *A felületi- és kolloidkémia aktuális problémái* (szerk.: Csempe F., Hórvölgyi Z., Pászli I.), MKE, Budapest, 51, 1994). Elfogadom T. Bírálnak kritikáját, az orosz iskola érdemei vitathatatlanok a strukturális kölcsönhatások fogalmának bevezetése, valamint kísérleti vizsgálatuk területén. Tulajdonképpen már 1936-ban az ún. szétválasztó nyomás („disjoining pressure”) koncepciójának bevezetésekor rámutattak, hogy a két szilárd felület vízfázisban való közeledésekor fellépő taszítás az elektrosztatikus taszítás mellett szolvatációs hatásokkal is magyarázható (B. Derjaguin, E. Obuchov, *Acta Physicochimica*, URSS 5, 1, 1936). Ez akkor is így van, ha az újabb keletű erőmérő készülékekkel (D. Tabor, R.H.S. Winterton, *Proc. R. Soc. Lond A* 312, 435, 1969; J.N. Israelachvili, D. Tabor, *Proc. R. Soc. Lond A* 331, 19, 1972; J.N. Israelachvili, D. Tabor, *Prog. Surf. Membr. Sci.* 7, 1, 1973; J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd edition, Academic Press: London, 1991) pontos (0,1 nm és 10^{-8} N) mérések kivitelezésére van lehetőség. Az értekezés alapjául szolgáló eredeti közleményekben azonban több esetben is hivatkozom Derjaguin és Churaev munkásságára a strukturális kölcsönhatások értelmezésével kapcsolatban (l. a Tézisfüzetben megadott 1., 2. és 9. számú közleményeket, melyekben a következő munkákra hivatkozom: B.V. Derjaguin, *Kolloid Z.*, 69, 155, 1934; Ya.I. Rabinovich, B.V. Derjaguin, *Colloids Surfaces*, 30, 243, 1988; B.V. Derjaguin, N.V. Churaev, *Colloid Surfaces*, 41, 223, 1989).

A kapillaritás vizsgálata különösen a vékony folyadékfilmek kialakulásával és megszűnésével kapcsolatban megkülönböztetett figyelmet kap a flotációs folyamatok kutatásában. Tisztelt Bírálnak egyetértek abban, hogy a flotáció során lejátszódó elemi folyamatok értelmezésében az általa említett kutatók szerepe meghatározó. H. J. Schulze egyik fontos eredményére, mely a hidrofób felületek között kialakuló vízfilm stabilitásával kapcsolatos, az Értekezésben is hivatkozom (54. K.W. Stöckelhuber, H.J. Schulze, A. Wenger, *Chemical Eng. Technology*, 24(6), 624, 2001). A gravitáció eredetű flotációs kapilláris vonzás a folyadék-fluidum határfelületben csapdázódott mikrofázisok között (oldalirányban) lép fel, feltéve, ha méretük és sűrűségük elég nagy ahhoz, hogy környezetükben a folyadékfelszín deformálják („behorpasszák”, Válasz: I. a) ábra). A párkölcsönhatás számítására Nicolson előzetes közleményét (Nicolson, M., *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 45, 288, 1949) követően Chan és munkatársai dolgoztak ki eljárást (Chan, D. Y. C.; Henry, J. D.; White, L. R. J. *Colloid Interface Sci.*, 79, 410, 1981), mely az irodalomban elfogadottá vált. Úgy gondoltam, hogy elegendő az oldalirányú kölcsönhatás számítására vonatkozóan erre a két munkára hivatkoznom (27. és 28. sz. hivatkozások az Értekezésben).



I. ábra: Határfelületen csapdázódott mikrofázisok oldalirányú kölcsönhatásának lehetőségei. a) vonzó, flotációs kapilláris kölcsönhatás (két részecske folyadék-fluidum határfelületen). b) vonzó, immerziós kapilláris kölcsönhatás (két részecske szilárd felületen vékonyodó folyadékfilmben). (P.A. Kralchevsky, K. Nagayama, *Langmuir*, 10, 23, 1994).

2. „Itt felmerülhet a kérdés, szükséges-e egy MTA doktori értekezésben a leírtaknak megfelelő részletességgel tárgyalni a vizsgálandó kolloid rendszer előállítását és jellemzését. Szerintem ez adott esetben helyénvaló...”

T. Bírálóval egyetértek. Az értekezés megírásakor, mivel az alapvetően kísérleti jellegű munka eredményeit foglalja össze, mindig szem előtt tartottam az „ismételhetőség” elvét. Így a kísérleti modellanyagok előállítását és jellemzését ennek megfelelő részletességgel tárgyaltam.

3. „Felmerülhet a kérdés, hasonlóképpen stabilak maradnak-e a szolok a TDC-felesleg eltávolítása után is?”

A részecskéket acetonitrilben szilileztük. Ezt követően az acetonitrilt etanolra cseréltük folyamatos desztillációval. Az oldószerek, valamint a szililezőszerek forráspontjainak ismeretében (TDC: 54-55 °C, etanol: 78,4 °C, acetonitril: 82 °C) ésszerű feltételezés hogy a fáziscserével a felületmódosító ágens feleslegét eltávolítottuk. A hidrofobizált részecskék hidrodinamikai átmérőjét etanolos közegben határoztuk meg (dinamikus) fényszórásuk tanulmányozása révén. Ezek a méretek jó egyezést mutattak az elektronmikroszkópos méretmeghatározás eredményeivel (Értekezés: 5. táblázat), ami a vizsgált diszperziók kinetikai stabilitására utal a szililezőszer feleslegének eltávolítását követően is.

4. „Érdekes és nem triviális az a megfigyelés, hogy a részecskék közötti hidratációs taszítóerők növekednek a részecskék méretével (3.2.4.1.2 tézispont), hiszen nem bizonyított, hogy a részecskemérettel a felületi vírétegek vastagsága növekszik. Van-e a szerzőnek valamilyen elképzelése arra vonatkozóan, hogy ez mivel magyarázható?”

A nedvesedési vizsgálatok szerint a Stöber-féle szilikarészecskék felületének hidrofilitása függ az előállítás körülményeitől, pontosabban a kiindulási elegy víz és ammónia tartalmától. Feltételezésünk szerint a vizes ammónia-oldat relatív mennyiségének növelése az előállított részecskék felületének növekvő hidrofilitását (a jellemző víz peremszögek kisebb értékét) eredményezi. Ezt a feltételezést szilikarészecskék felületi szilanolcsoport-koncentrációjának vizsgálatával kapcsolatos irodalmi adatok is alátámasztják (104. T.I. Suratwala, M.L. Hanna, E.L. Miller, P.K. Whitman, I.M. Thomas, P.R. Ehrmann, R.S. Maxwell, A.K. Burnham, *J. Non-Cryst. Solids* 316, 349, 2003). Mivel a vizes ammónia-oldat relatív töménységének növelése

a képződő szilikarészecskék méretét is növeli, ésszerű feltételezés, hogy a különböző körülmények között előállított nagyobb részecskék körül vastagabb hidrátréteg alakulhat ki (Tézisfüzet: 3.2.3.3.3). A részecskék méretének, valamint hidrofilitásának növekedése azonban más kölcsönhatásokat is befolyásolhat (pl. dipólus-dipólus taszítás), tehát hatása összetett.

5. „A 17. táblázatban feltüntetett spektroszkópai módszerrel meghatározott szilika részecske-részecske távolságok monorétegű filmekben átlagosan sokszor kisebbek, mint az izotermából meghatározott értékek, de ehhez a jelölt nem fűz kommentárt.”

Ennek oka ma még nem ismert. A folyadékfázisból kihúzott lemez (hordozó) környezetében görbült folyadékfelszín (nedvesítő meniszkusz) alakul ki. A görbült határfelületben és a részecskék szilárd felszíni áttapadásának szakaszában feltételezhetően szerkezeti átrendeződés (tömörödés) megy végbe. Erre lehetőség nyílhat, mert a mozgó korlát (az állandó oldalnyomás biztosítása miatt) filmhúzás közben folyamatosan tömöríti a vízfelszíni filmet. A filmhúzás során végbemenő szerkezeti átrendeződés jelentőségére bidisperz rendszerekkel folytatott vizsgálataink mutattak rá.

6. „Talán túlzás az állítás, hogy az említett „részecskék közötti távolságok a részecskemérettel csökkenő „tendenciát mutatnak” (3 nm, 4 nm, 2 nm, 2 nm), lásd 106. o. Alighanem ezek az eltérések a mérések hibahatárán vannak.”

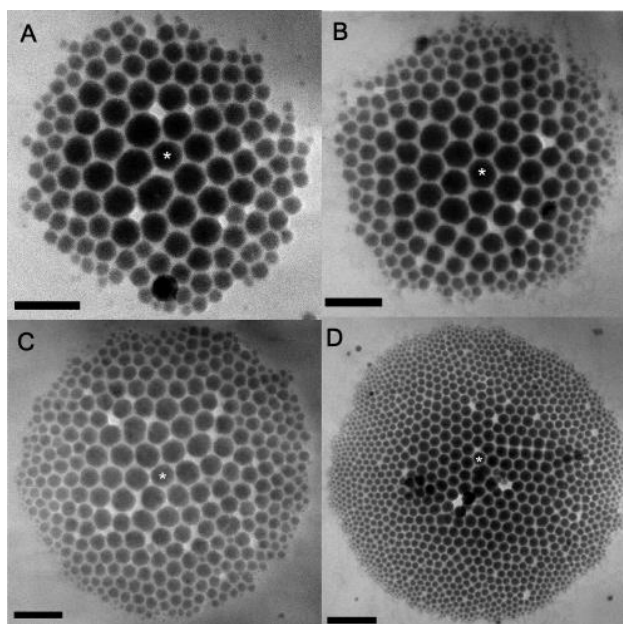
Egyetértek T. Bírálóval, a pásztázó szögű reflektometriai vizsgálatokból számított részecskeméret és távolságértékek szórása legalább ± 1 nm (Értekezés: pl. 13. és 14. táblázat). Ha azonban tényleg létezik ilyen tendencia (ezt azért megerősíteni látszanak a 17. táblázat adatai: a részecskemérettel növekedő törésmutató-értékek), annak hátterében az optikai modell „elromlása” állhat. És ez kapcsolódik T. Bíráló előző kérdéséhez is, hiszen merőben különböző vizsgálati módszerek különböző eredményeket adhatnak.

7. „Érdekes lett volna összehasonlítani a piacon lévő és gyakorlatban leginkább alkalmazott fotokatalizátorok és a munkában előállított minták hatékonyságát egyforma/hasonló rendszerekben és körülmények mellett.”

Az egyik legismertebb kereskedelmi termék, melyet fotokatalízisre használnak, a P-25 jelzéssel ellátott TiO_2 (Evonik-Degussa GmbH), amely szilárd porként kerül forgalomba. Az anatáz- és rutiltartalmú szemcsék mérete 25-85 nm. A kétféle kristálmódosulat keveréke különösen hatékony fotokatalizátor, amit szinergizmussal magyaráznak (Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, Kojiro Tokieda and Michio Matsumura, *Journal of Catalysis*, 203(1), 82, 2001). A fotokatalízis-vizsgálatokban, amelyek minél hatékonyabb fotokatalizátorok közvetlen előállítását célozzák, leggyakrabban ezt az anyagot használják referenciaként. Jelenlegi modellanyagaink valószínűleg nem tudnak ezzel versenyre kelni. Komoly kísérleti nehézségekkel kellene szembenéznünk, ha ebből a modellanyagból tervezett vastagságú filmeket, bevonatokat szeretnénk az általunk alkalmazott eljárásokkal létesíteni. Tapasztalataink szerint a kereskedelmi porhalmazok jelentős része (így a Degussa P-25 is) olyan mértékben agglomerálódik, ami lehetetlenné teszi a részecskék teljes dezaggregálását. A monorétegű filmképzés egyik legfontosabb feltétele a terítő szol kinetikai stabilitása.

8. „(1) a részecskékből képzett Langmuir-filmek izotermái eltérnek a molekuláris filmek izotermáitól, aminek oka többek közt a részecskék polidiszperzitása és különböző energiája. (Nem lehet-e itt szó a különböző méretű részecskék aggregációjának különböző mechanizmusáról?)”

Az általunk vizsgált rendszerekben a részecskék vízfelszíni terítésekor intenzív aggregációs-dezaggregációs folyamatok mennek végbe. Az aggregációt a terítő folyadék párolgása következtében fellépő immerziós típusú kapilláris vonzás (Válasz: I. b) ábra) váltja ki. Ez a nedvesedéssel kapcsolatos kölcsönhatás nanoméretű részecskék között is számottevő, melynek a szilárd felszínen kialakított folyadékfilmek esetén kvantitatív leírását is megadták (l. az Értekezés 2.2.2.1.1. fejezetét). Hatása akkor érzékelhető, ha a részecskék egy része már a levegőfázisba kerül. Ez méretfüggő, tehát először a nagyobb részecskék aggregálódnak, ami polidiszperz rendszerekben a részecskék méret szerinti szegregációját eredményezheti (Válasz: II. ábra).



II. ábra: Polidiszperz (50-60 nm átlagos átmérőjű) szilikarészecskék párolgó kloroformból kialakuló mintázata szilárd hordozón. A szerkezet a részecskék méretfüggő aggregációjára utal. (B.D. Rabideau, L.E. Pell, R.T. Bonnecaze, B.A. Korgel, *Langmuir*, 23, 1270, 2007)

A filmmérlegbeli terítés körülményei között (a terítőfolyadék párolgásának utolsó szakaszában) a felületi feszültség helyről-helyre változik, ami intenzív folyadékfelszíni mozgásokat vált ki. Ez pedig az első szakaszban keletkező aggregátumok felbomlásához vezet, de már a szegregációs folyamatot is zavarja. A jelenséget mikroszkopikus méretű részecskék terítése során tanulmányoztuk (Értekezés: 5.2.1 fejezet). Polidiszperz rendszerekben tehát a különböző méretű részecskék eloszlása a terített filmben gyakorlatilag véletlenszerű, azaz a komprimálási folyamatban az immerziós kapilláris vonzás következtében végbemenő aggregáció hatása ebből a szempontból már nem érzékelhető.

Ismételten köszönöm T. Opponens fáradtságos munkáját, értékelését és inspiráló kérdéseit.

Budapest, 2011. április 8.

Dr. Hórvölgyi Zoltán