

Bírálat

*Dr. Hórvölgyi Zoltán***„Anorganikus részecskék folyadék-fluidum határrétegbeli diszperziói és szilárd hordozós filmjei” c. MTA doktori értekezésére**

Az értekezés témája mind tudományos, mind az eredmények lehetséges ipari alkalmazása szempontjából aktuális és fontos. Egyrészt a modern kolloidkémiai elvek felhasználásával a szerző eljárást dolgozott ki anorganikus részecskékből álló, nanoszerkezetű vékony bevonatok előállítására, melyek alkalmazási területei szinte beláthatatlanok (ma ismereteink szerint ez orvos-biológia, katalízis, űrkutatás, optikai műszerek, mikroelektronika stb.). A kidolgozott megközelítés és módszer jelentős mértékben új, számos vonatkozásban úttörő jellegű. Másrészt a kapott eredmények, a kutatás során tett megfigyelések és megállapított törvényszerűségek lényegesen bővítik ismereteinket a nanorészecskék Langmuir és Langmuir-Blodgett filmjei előállításának feltételeiről, szerkezetéről, a filmekben elhelyezkedő részecskék közötti kölcsönhatásokról. A kutatás sikerének záloga a nanorészecskék előállítása és tulajdonságai problémakörének és a klasszikus kolloidkémiai megközelítések szerves illesztése, ötvözése, valamint az elérhető legmodernebb módszerekkel elvégzett vizsgálatok komplex jellege.

Hórvölgyi Z. disszertációja a klasszikus séma szerint van megírva és tartalmazza a kötelező elemeket, nevezetesen az irodalmi összefoglalót, az alkalmazott metodikák ismertetését, majd a kísérletek és kapott eredmények leírását és értékelését, az új eredmények (tézisek) megfogalmazását, a felhasznált irodalmi források jegyzékét. A beadott dolgozat egy modernül gondolkodó, a téma rejtelmeiben járatos, a mesterségét kitűnően értő, nagy tudású kutató alkotása. De vegyük sorjában szemügyre a leírtakat.

A tömör (20 oldal) irodalmi áttekintésben a szerző taglalja a nanorészecskék Langmuir- filmjeinek kialakulását, a szilárd mikrofázisok határrétegbeli elhelyezkedését megszabó legfontosabb tényezőket, többek között az ebből származó kölcsönhatások természetét, a részecskés Langmuir-filmek komprimálásának problémakörét, e filmek szerkezetét és ennek vizsgálati

módszereit, valamint a Langmuir-és Langmuir-Blodgett filmeket felépítő nanorészecskék (szilika és cink-oxid) előállításának módozatait és tulajdonságait. Az áttekintés jól tükrözi a kutatási téma előzményeit, az eddig felhalmozott alapvető ismereteket és elképzeléseket, a megoldásra váró problémákat. Megfogalmazása tömör és világos. Ugyanakkor sok esetben nem az adott koncepciót, elméletet kidolgozó szerzőre, eredeti publikációra hivatkozik, hanem más szerzők későbbi véletlenszerű vagy összefoglaló cikkeire. Egy igényes munkában illik az eredeti szerzőkre hivatkozni. Példák. A taszítást eredményező hidratációs erők (ún. „harmadik típusú erők”) létezésére Derjaguin és Kuszakov még a világháború előtt mutattak rá (Derjaguin B.V., Kussakov M.M. *Acta physicochim. URSS*, 1939, vol. 10, No 1, pp. 25-44, No 2, pp. 153-174), majd Derjaguin és Churaev vezették be a szétfeszítő nyomás strukturális komponensének (strukturális erők) fogalmát (Derjaguin B.V., Churaev N.V., *J. Colloid Interf. Sci.*, 1974, v. 49, pp. 249-255). A problémát részletesen tárgyalja Derjaguin-Churaev-Muller színvonalas monográfiája (Derjaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M., „Surface Forces” Consultants Bureau, A Division of Plenum Press Publ. Co. New York, 1987). Kísérletileg a hidratációs erők szerepét a kolloidstabilitásban elsőként Derjaguin, Voropaeva és Kabanov demonstrálta, akik tömény elektrolit-oldatokban (melyekben a kettősréteg zsugorított) fémszálak között jól mérhető taszítást fedeztek fel (*Colloid Journal*, 1962, vol. 24, 396-404). A dolgozatban említett [48] és [52] szerzők csak egyesek a sok közül, akik alkalmazzák a fent említett kutatók által kidolgozott koncepciót. A flotációs kapilláris erők elmélete szintén jelentős mértékben Derjaguin B. és Dukhin S, valamint Schulze H.J. kutatásaira vezethető vissza (l.pl. Schulze H.J. *Elementary Pocesess in Flotation*, Elsevier, Amsterdam, 1984).

A célkitűzések c. rövid fejezetben (egy oldal) a szerző részletesen indokolja a kutatás fő problémakörét és célkitűzéseit, nevezetesen a nanorészecskékből képzett Langmuir és Langmuir-Blodgett filmek előállításának kidolgozását, a bennük lévő részecskék kölcsönhatásainak, a filmszerkezet kialakulásának, összetételének és szerkezetének vizsgálatát. A jellegzetesen alapkutatási célkitűzések mellett új vizsgálati módszereket is javasol az említett típusú filmek szerkezetének meghatározására.

Imponáló az alkalmazott kísérleti módszerek és eszközök listája, a vizsgálati eljárások részletes ismertetése (4. fejezet, 28 oldal). Ezek magába foglalják a

klasszikus kolloidkémiai praktikákat és eszközöket (pl. Wilhelmy- filmmérleg, gáz -adszorpciós mérőkészülék, mikroszkópok, piknométer stb.), valamint a rendszer fizikai és fizikai –kémiai paraméterei meghatározásra alkalmas modern berendezéseket is (kisszögű röntgenszórás, pásztázó reflektométer, dinamikus fényszórás, transzmissziós elektronmikroszkópia, atomerő-mikroszkópia (AFM), pásztázó elektronmikroszkópia, ellipszo-porozometria stb.). Figyelemreméltó, hogy a szerző számos műszert saját maga házilag állított elő, vagy épített át a kutatás céljára, ami a metodikák és berendezések igen alapos ismeretére utal. A jó másfél tucat vizsgálati módszer alkalmazása nem öncélú, valamennyien direkt módon a kutatás eredményességét szolgálják, nem „díszítésként” kerültek a dolgozatba, ellentétben azzal, amit manapság számos publikációban és tanulmányban tapasztalhatunk. A bíráló csodálattal adózik a jelölt kísérleti módszerekben való járatasságát, felkészültségét illetően.

A nanorészecskék filmjeinek alkotóiként szolgáló szilika és cink-oxid részecskék felületi tulajdonságait és méreteloszlását a szerző részletesen jellemezte. 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, hiszen új típusú rendszerekről van szó, és a kísérleti eljárások részletezése lehetővé teszi ezek reprodukálását akár tudományos vizsgálatok, akár gyakorlati alkalmazások szempontjából.

Értelemszerűen az értekezés legfontosabb része a kísérleti eredményeknek és értelmezésüknek szentelt 5. fejezet (80 oldal). A bíráló nem érzi, hogy feladata a nagyszámú, sokrétű és számos vonatkozásban új eredmény egyenkénti részletes értékelése. Csak korlátozott tudása és tapasztalata alapján elemezheti a számára legérdekesebbnek és legfontosabbnak tűnő eredményeket, ami természetesen nem kisebbiti az egyéb eredmények jelentőségét.

A szerző először is a filmképzési eljárások nanorészecskés modelljeinek előállítását és a részecskék felületmódosítását ismerteti. A kutatáshoz tizenöt 20-350 nm mérettartományba eső, közel monodiszperz Stöber-szilika részecskék, illetve négy különböző méretű részecske hidrofobizált mintái alkoszolvait használta. Kimutatta, hogy a felületmódosítás nem befolyásolja a részecskeméretet, és számottevően nem változtatja meg a (jelentős mennyiségű módosító- szert tartalmazó) szolok aggregatív állandóságát. Felmerülhet a kérdés,

hasonlóképpen stabilak maradnak-e a szolok a TDC- felesleg eltávolítása után is? Jelentős volumenű kutatást igényelt a két különböző méret-tartományba (néhány nm és néhány száz nm) eső ZnO nanorészecskék előállítása és belőlük stabil organoszol - képzés feltételeinek megválasztása.

A szerző víz-levegő határfelületen lévő szilika részecskék oldalnyomás-terület izotermáiból meghatározta a részecskék közötti kölcsönhatási energiák értékeit, melyek jelentősen meghaladták a DLVO elméletből számolt értékeket. Ezt- helyesen- a részecskék között fellépő hidratációs (strukturális) taszítóerők döntő szerepével magyarázta. Itt helyénvaló lett volna utalni arra, hogy: 1) ez az állítás csak a jól hidratált, kis töltéssel rendelkező (kb. pH 2-8 –as közegben lévő) szilika részecskékre helytálló, 2) hasonló következtetésekre jutottak pl. Matijevic (Allen L., Matijevic E., J. Colloid Interf. Sci., 1969, v.33, 420-428), Csernoberezsskij és Golikova (lásd pl. a fent említett Derjaguin-Churaev-Muller monográfiában), Shabanova N. (Colloid J. 1983, v.45, 509-514) és mások szilika szuszpenziók ultramikroszkóppal végzett aggregációs kinetikai vizsgálatok és számos más módszerrel végzett mérések alapján, és 3) a szétfeszítő nyomás strukturális komponensének értéke és hozzájárulása a taszítóerőkhöz annak is függvénye, hogy az elektrosztatikus taszítást a felületi potenciál konstans vagy felületi töltés konstans feltételnél számítják. 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 vízrétegek vastagsága növekszik. Van-e a szerzőnek valamilyen elképzelése arra vonatkozóan, hogy ez mivel magyarázható?

A szerző részletesen vizsgálja az általa kidolgozott technikával előállított Langmuir-Blodgett filmek optikai és fotokatalitikus tulajdonságait (5.3. alfejezet). Mivel az elsőket jelentősen befolyásolják a filmet képző nanorészecskék közötti kölcsönhatások, így - vice versa –a filmek optikai tulajdonságainak vizsgálata közvetve információval szolgál ezek szerkezetüket illetően is. A 17. táblázatban feltüntetett spektroszkópiai módszerrel meghatározott szilika részecske-részecske távolságok monorétegű filmekben átlagosan sokszor kisebbek, mint az izotermából meghatározott értékek, de ehhez a jelölt nem fűz kommentárt. Talán túlzás az állítás, hogy az említett „részecskék közötti távolságok a részecskemérettel csökkenő tendenciát mutatnak” (3 nm, 4nm, 2nm, 2 nm), lásd 106 ol. Alighanem ezek az eltérések a mérések hibahatárán vannak. Gyakorlati, pl.

optimális felületi filmrétegek, bevonatok előállítása szempontjából igen jelentősek a különböző mértékben hidrofobizált mono-és bidiszperz szilika részecskékből felépített mono-és polirétegek, ill. ezekből képzett homogén és inhomogén bevonatok vastagságának, lehetséges szerkezetének és optikai tulajdonságainak meghatározása (18-20 táblázatok). Hasonló vizsgálatokat végzett a szerző a ZnO részecskékből, illetve ZnO és szilika részecskékből szilárd hordozókon képzett összetett LB filmek területén is. A kolloidkémiai módszerekkel nyert kísérleti eredményeket összevetette a filmek szerkezetének számítógépes modellezéssel kapott adataival.

Igen jelentős az előállított LB filmek fotokatalitikus tulajdonságainak és az ezeket befolyásoló tényezők (részecskeméret, részecske-tartalom, a filmeket alkotó rétegek száma) vizsgálata. Érdekes lett volna összehasonlítani a piacon lévő és gyakorlatban leginkább alkalmazott fotokatalizátorok és a munkában előállított minták hatékonyságát egyforma/hasonló rendszerekben és körülmények mellett.

A szerző részletesen, talán kicsit túl részletesen, ismerteti értekezésének új tudományos eredményeit (34 tézispont!). Érthető, hogy a szerző az igen sokrétű, szerteágazó új eredményeket rendszerezi kíváncsi, és sok pontba, al- és további alpontba szedte. Kiemelek egy néhányat az általam fontosnak tartott új eredményekből, megállapításokból:

(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?),

(2) a gömb alakú részecskékből képzett Langmuir- filmréteg kollapszusának magyarázatára - és ennek feltételeit feltáró - megfogalmazott két mechanizmus (kiszorítás és gyűrődés),

(3) a folyadékfelszíni rétegek alkotó részecskék peremszöge meghatározására kidolgozott új eljárások,

(4) jól reprodukálható eredmények nyerésére alkalmas módszer kifejlesztése a nanorészecskék nedvesíthetőségének meghatározására reflektometriai vizsgálatok alapján,

(5) eljárás kidolgozása szilika és cink-oxid nanorészecskék Langmuir-Blodgett filmjeinek előállítására, ezek szerkezetének és tulajdonságainak részletes vizsgálata a lehető legmodernebb módszerekkel, illetve a filmek keletkezésének,

és különböző behatásokra a szerkezetükben bekövetkező változások. számítógépes modellezése.

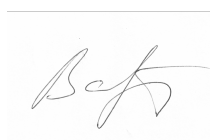
(6) eljárás kifejlesztése a szilika részecskék közötti kölcsönhatás-távolság függvényének meghatározására a részecske-filmek oldalnyomás-terület izotermáiból (a kapott eredmények jól egyeznek a matematikai modellezéssel számolt közelítés adataival).

Az értekezésben ismertetett, elsősorban alapjellegű kutatás gyakorlati jelentősége vitathatatlan, amit a szerző kitűnően illusztrált a „Kitekintés” c. rövid (3 oldal) utolsó fejezetben.

Összességében elmondható, hogy Hórvölgyi Z. doktori értekezése egy jól átgondolt, a tudomány mai színvonalának minden tekintetben megfelelő, aktuális, ígéretes és igen bonyolult területén megvalósított, jelentős, nemzetközileg is elismert eredményeket felmutató kutatás. A bírálatban felsorolt megjegyzések és kérdések a vizsgált igen összetett rendszerek tulajdonságainak és viselkedésének jobb megértését szolgálják. A dolgozatban megfogalmazott téziseket (bár szerintem ezeket tömörebben és kevesebb tézispontban is meg lehetett volna fogalmazni) elfogadom.

Hórvölgyi Zoltán eredeti kutatási eredményei, publikációi és ezek alapján összefoglalt MTA doktori értékezése jelentősen hozzájárultak a kolloidkémia egyik legmodernebb és sokat ígérő területének továbbfejlődéséhez. A mű kétségen kívül minden tekintetben hiteles adatokat tartalmaz. A fentiek alapján Hórvölgyi Zoltán disszertációja elfogadását és nyilvános vitájának kitűzését javaslom.

Miskolc, 2010. november 2.



Prof. dr. Bárány Sándor
a kémiai tudomány doktora