

Bírálat

Horváth Zsolt Endre

Inverz egydimenziós nanoszerkezetek mikroszkópos jellemzése és néhány alkalmazása című

MTA Doktori értekezéséről

A disszertáció az inverz egydimenziós nanoszerkezetek témakörében íródott, ami egy hallatlanul izgalmas és aktuális terület a XXI. század kutatói társadalma számára. A Jelölt a munkásságát egy nemzetközi szinten is kiemelkedő teljesítményeket nyújtó kutatóműhelyben, az MTA Akadémia Energiatudományi Kutatóközpontja Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetének Nanoszerkezetek Osztályán végezte. Jóllehet, a bírálónak nem tiszte a habitusvizsgálat, fontosnak tartom kiemelni Horváth Zsolt Endre tudományometriai mutatóit, melyek rendkívül impozánsak, és jelen disszertációban a megjelent közleményeinek mindössze alig több, mint 10%-a került tárgyalásra.

A disszertációban a 3 oldalas *Bevezetés*-t egy 26 oldalas *Irodalmi áttekintés* követi, amelyben a tanulmányozott nanoszerkezetek (pórusos szilícium, mezopórusos szilikátok, szén nanocsövek) szerinti tagolásban (kevés kivételtől eltekintve) széleskörűen ismerteti azok szakirodalmi előzményeit. A 3. fejezet *Transzmissziós elektronmikroszkópia és más mikroszkópos módszerek a nanoszerkezetek vizsgálatában* címmel részletes 12 oldalas összefoglalót ad a későbbiekben ismertetésre kerülő eredmények műszeres háttéréről. A *Saját eredmények* című rész 72 oldalon, 5 alfejezetben ismerteti a Jelölt munkásságának érdemi részét. A *Pórusos szilícium rétegek TEM vizsgálata*-t 9 oldalon fejt ki, mely eredményekből 4 publikáción alapuló 3 tézispont született. A következő 3 oldalon a *Gömb alakú, átmenetifémet tartalmazó mezopórusos MCM-41 részecskék TEM vizsgálata*-ról olvashatunk (1 tézispont, 1 publikáció). A *Saját eredmények* legnagyobb kiterjedésű alfejezete a 29 oldalas *Szén nanocső minták szerkezeti, morfológiai vizsgálata* című rész, amely 7 közlemény alapján 7 tézispontot eredményezett. A lehetséges alkalmazások közül elsőként a *Szén nanocsövek kémiai érzékelési tulajdonságainak vizsgálata*-t ismerteti 18 oldalon (2 tézispont, 2 publikáció), majd újabb 12 oldalon a *Fröccsöntött szén nanocső/polikarbonát kompozitok vezetési tulajdonságainak értelmezése mikroszkópos vizsgálatok alapján* című alfejezet következik (1 tézispont, 1 publikáció). Az általánosan szokásos összefoglalás helyett a művet a *Tézisek és A tézisek alapjául szolgáló tudományos közlemények* listája zárja. Elismerésre méltó az a korrektség, amellyel a Jelölt mindvégig különválasztja a saját maga, illetve az együttműködő partnerek által végzett kísérleteket.

A disszertáció szép kiállítású, jó stílusban megírt, arányosan tagolt mű. Helyesírási hibát, elütést csak elvétve tartalmaz. A magyar helyesírás szabályai az utóbbi időben meglehetősen dinamikusan – esetenként követhetetlenül – változnak, így a bíráló leginkább annak híve, hogy legalább egy disszertáción belül következetes írásmódot kell választani, pl. „nagy felbontású” vagy

„nagyfelbontású”. Egy ilyen szintű tudományos műben jó lenne annak is nagyobb figyelmet szentelni, hogy a szóban akár még elfogadható „laborszeng” ne kerüljön nyomtatásba. Legkirívóbb talán a szén nanocső gyakori degradálása egyszerű nanocsövekké, esetenként szimplán csövekké (84-85., 94. old). Egy mondaton belül a szóismétlés elkerülése céljából elfogadható a rövidítés, de pl. egy tézispont megfogalmazásánál nem tekinthető szabatosnak (5.5 tézispont). A szöveg gördülékeny, csak időnként kényszerítik ismételt olvasásra a bírálót a helyenként túl hosszú mondatok, amiknek megértését tovább nehezíti az esetenként helytelen vagy hiányos központosítás. A referencia lista első ránézésre egységes, tetszetős, de a közleményeknél helyenként túl-ig oldalszám szerepel (néha kötőjellel, néha gondolatjellel elválasztva), máshol nem. A disszertáció végén elhelyezett 8. *Fontosabb jelölések és rövidítések* nagyon praktikus fejezet, bár a Jelölt alkalmazhatott volna kicsit nagyobb szelekciót a felsorolt rövidítések kiválasztásánál: egyetlen egyszer szerepel az UHV a 43. oldalon, az XRD a 13. oldalon az irodalmi ismertetőben, hasonlóképpen a CBED, SAED, az FFT, illetve az STEM-et feloldja a 41. és a 42. oldalon is, aztán kizárólag a 84. oldalon egy irodalmi referenciához kapcsolódóan használja. Az RBS két helyen fordul elő, mindkét alkalommal a módszer teljes neve is ki van írva. Szintén kisebb formai probléma a pontok használata a címek és az ábra aláírások végén (ráadásul következetlenül), mivel általában nem mondatokról van szó. A szöveg jobb megértését és illusztrálását szolgálja a jól szerkesztett, áttekinthető 43 ábra és 8 táblázat, amelyből 11 ábra a nem saját eredmények bemutatására szolgál a 3. és 4. fejezetben.

Az *Irodalmi áttekintés* alapos és jól követhető áttekintést ad a témák szakirodalmi előzményeiről. Mivel a bíráló tiszte a „közőködés”, itt az érdekek további ismertetése helyett a fejezetben előforduló egy-két hiányosságra, pontatlanságra hívnám fel a figyelmet. 136 irodalmi referencia feldolgozásával foglalja össze a Jelölt által művelt területek tudományos előtörténetét. Tekintettel az érintett témák sokféleségére ez a szám elég alacsony, és valamelyest hiányérzetet kelt a bírálóban. Mint ahogy az is, hogy a hivatkozott közlemények közel 90%-a 10 évesnél régebbi, annak ellenére, hogy a kutatott témák mindegyike napjainkban is jelentős aktualitással bír. A pórusos szilícium témakörben például bizonyára hasznos ismeretekkel szolgál(t volna) Michael J. Sailor *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications*, First Edition című monográfiája (© 2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA). A 10. oldalon kezdődő, a mezopórusos szilikátokról, illetve a zeolitokról áttekintést nyújtó összefoglalás tudományos igényessége kívánnivalót hagy maga után. A leírás alapján a témában kevésbé járatos Olvasó számára kissé keveredhet a mezo- és nanopórusos jelleg, illetve az ioncsere kapacitás és az izomorf szubsztitúció fogalma. Szintén nem világos, hogy a „szilíciumon és az alumíniumon kívül kisebb-nagyobb arányban Na, Ca, Li, K, Ba, Mg és Sr kationok” miként alakítják a szerkezetet. Feltételezhető, hogy az 1. ábra (jelöletlen) szakirodalmi forrásból származik. Ezzel kapcsolatosan a bírálónak nem sikerült megfejtene az 1. (c), (d), (e) és (f) ábrák tartalmát, mint ahogyan azt sem, hogyan kerülnek ide a disszertáció szempontjából irreleváns speciális zeolit-féleségek, az ALPO-szerkezetek. Egy ilyen színvonalú tudományos műben a bíráló megengedhetetlennek tartja az első alkalommal a 17. oldalon felbukkanó tévedést, miszerint a CNT-ben a „rétegek közti távolságot kb. 0,34 nm-nek határozta meg, a tömbi grafit rétegei közti távolsággal” megegyezően (ugyanakkor a 20. oldalon már helyesen szerepel, hogy a CNT-k turbosztatikus jellege miatt ez a két érték nem azonos). [Fontos hangsúlyozni, hogy a következő megjegyzés semmilyen mértékben nem érinti a disszertáció érdemeit, kizárólag a történeti hűség (és a bíráló lelki egyensúlya) miatt kerül a bírálatba: a bíráló 1994-ben a (közelmúltban elhunyt) Prof. Fejes Pál által vezetett tanszékről (ergo: nem Dr. Kiricsi Imre csoportjából) került tartós kiküldetéssel a belgiumi (akkor még) FUNDP-re a Dr. B.Nagy János által vezetett csoportba, ahol szén nanocsövek szintézisével kezdett

foglalkozni, és 1995 óta folyamatosan publikál ebben a témában.] A 26. oldalon található mondat „A CCVD módszerek esetén a szénforrás általában valamilyen légnemű vagy folyékony halmazállapotú szénvegyület.” felcsigázta a bíráló kíváncsiságát és ötleteket várna az egyéb lehetőségeket illetően. A hordozó+katalizátor eltávolítása a CVD szintézist követően valóban jelentős kihívás. Szerencsére napjainkra már több olyan hordozó is létezik, amelyik egyszerű sósavas (nem oxidáló!!! 29. oldal) mosással eltávolítható. A szénformák oxidatív eltávolításánál pedig a reaktivitáson kívül rendkívül fontos paraméter ezen folyamatok kinetikája. A szuperkapacitás (32. old.) helyett talán elterjedtebb a szuperkondenzátor kifejezés (legalábbis a Google keresője szerint 10× gyakoribb).

A *Transzmissziós elektronmikroszkópia és más mikroszkópos módszerek a nanoszerkezetek vizsgálatában* című fejezet – a Jelölt fő profiljának megfelelően – igen alapos, részletes és mély leírást ad különböző mikroszkópos módszerekről. Kérdésem, hogy az ismertetés minden eleme (beleértve a különleges mintapreparálási technikákat, és a SAED és CBED, az STEM, az EELS módszereket) releváns a disszertációba foglalt saját eredmények szempontjából? Bizonyára már közhely, de talán érdemes lett volna egy bekezdést szentelni a mikroszkópos módszerek reprezentativitásának, különösen, hogy más mérési technikák eredményei a disszertációban nem nagyon kerültek bemutatásra.

A disszertáció központi eleme a *Saját eredmények* című, az írásmű kb. kétharmadát elfoglaló fejezet.

Ennek első alfejezete a *Pórusos szilícium rétegek TEM vizsgálata*, amelyben a mai napig intenzíven kutatott izgalmas anyag, a pórusos szilícium különböző módszerekkel előállított (elektrokémiai, nedveskémiai marással) és módosított változatainak beható tanulmányozását folytatta. Az anyag népszerűségét jól bizonyítja a WoS statisztika: 2001-ig pórusos szilícium-ra közel 5300 (amiből magyar vonatkozású 64), napjainkra közel 18500 publikáció látott napvilágot. Ennek a fejezetnek az első oldalán fordult először elő a „deionizált víz” fogalma, ami a magyar nyelvben, bármennyire is érthető a jelentése, nem honosodott meg. Az angolból tükörfordítással előálló változat helyett az „ionmentes víz” kifejezés használata terjedt el.

A viszonylag rövid alfejezet – *Gömb alakú, átmenetifémet tartalmazó mezopórusos MCM-41 részecskék TEM vizsgálata* címmel – ismerteti a Jelölt eredményeit a szegedi csoport által előállított minták elektronmikroszkópos vizsgálatáról, amely alapján egy pontosított szerkezeti modell volt felállítható. Az 54. oldal második bekezdésében található egy kisebb szakmai pongyolaság: „... ehhez abszolút alkoholt kevertek”, ami az adott esetben rendkívül izgalmas kérdés lehet, hiszen az alkohol szerkezete nagymértékben képes befolyásolni a kialakuló MCM-41 struktúrát. A szintézis menetének ismertetése után a bíráló kissé hiányosnak találja a szubsztitúcióval kapcsolatos leírást. Ez pótolható? Az is izgalmas kérdés, hogy a szóban forgó MCM-41 előállítása miben tér el a klasszikus szintézistől, ily módon gömb morfológiát eredményezve? Ez a módosítás kihatással van-e a kialakuló pórusszerkezetre? Végeztek a mintákon röntgendiffrakciós méréseket? Meghatározták-e független módszerrel a valóban beépülő fém mennyiségét? (Általános megjegyzés a 4. fejezettel kapcsolatosan: praktikus lett volna, ha a Jelölt a tézispontok alapjául szolgáló tudományos közleményeket mellékletként csatolta volna a disszertációhoz, így megelőzhető lettek volna az ilyen kérdések – ismételten tisztelve a Jelölt azon szándéka előtt, hogy csak a saját eredményeit kívánta ismertetni.) A 2. tézispont, különösen annak második fele – a bíráló megítélése szerint – nincs kellően alátámasztva a disszertációban ismertetett eredményekkel.

A 4. fejezet legnagyobb terjedelmű alfejezete a *Szén nanocső minták szerkezeti, morfológiai vizsgálata* címet viseli, és a következő témákat öleli fel.

A 4.3.1. rész (*Víz alatti váltóáramú ívkisüléses módszerrel növesztett szén nanocsövek vizsgálata*) egy speciális CNT növesztési módszert ismertet, víz alatti ívkisülés felhasználásával. Bár az eljárás – a disszertációban is elemzett okok miatt – nem optimalizálható a szelektív növesztés irányába, mégis sok érdekes tapasztalatot eredményez. A leírásban említett CO/CO₂ képződést detektálták valamivel? Észlelhető buborékképződés/gázfejlődés? A 60. oldal alján leírtak (a szén nanocsövek és nanohagymák arányának tekintetében) nincsenek ellentmondásban a 3. tézisponttal? A „másik fajta elektródákkal” megismételt kísérletek során (61. old) miért változtatták meg az 57. oldalon megadott feszültség értéket, és miért mértek az ott feltüntetett áramerősség tartományon kívül? A 63. oldalon nagyon röviden megemlíti a nagyfrekvenciás váltóárammal végzett kísérleteket: van arra elképzelés, hogy ezek a paraméterek miért eredményeztek átlagosan nagyobb hosszúságú szén nanocsöveket? Mi magyarázhatja az etanolban végzett méréseknél az amorf szén arányának növekedését? Végeztek kísérleteket más szerves oldószerben is? Ferrocén adagolása után „jelentősen javult a nanocsövek aránya és minősége”. Ezek alapján végeztek-e további kísérleteket ezzel a rendszerrel?

A 4.3.2. részben a *Hordozós katalizátoros kémiai gőzfázisú leválasztással (CVD) növesztett egyfalú szén nanocsövek vizsgálatának* eredményeit mutatja be a jelölt. Ennek során MgO hordozós Co katalizátoron az egyfalú szén nanocsövek CVD-vel történő növesztésének léptéknövelése volt a cél. A por állagú katalizátor rétegvastagságának („minden határon túli”) növelése – a transzportfolyamatok várható gátoltsága miatt – eléggé bizarr ötlet ennek megvalósítására, de feltételezem, hogy ez nem a Jelölt elgondolásából fakadt. [A kritikai megjegyzések sorát ismét egy privát – a disszertáció megítélését nem befolyásoló! – megjegyzéssel kell kezdenem. A referenciák között is említett publikációban (Hernadi et al 2001) a szén nanocsövek jelzői angolul: coiled, spiral, helical, melyek közül egyik sem felel meg a magyar hullámos kifejezésnek.] A 65. oldal alján leírt módszer segítségével kb. mennyi katalizátor fémet sikerült kioldania? A 22. ábrán bemutatott TEM felvételek már a tisztítási procedura után készültek? Rövid idejű szintézis (5-10 perc) után is megfigyelhető a katalizátor szemcsét körülvevő amorf szén vagy grafit réteg? Lát-e kapcsolatot az adott rendszerben ezen réteg kialakulása és a katalizátor mérgeződése között? A 22. ábrához és az 1-2. táblázathoz kapcsolódó interpretáció kialakításában volt-e segítségére egyéb mérési módszer? Pl. a „Kisebb mennyiségben, többnyire a SWCNT kötegekhez tapadva vékony, 2, 3, 4, esetenként 5 falú MWCNT-eket is megfigyeltem.” megállapítását alátámasztotta-e nagyfelbontású TEM vizsgálat, esetleg egyéb módszer? A szövegben és a fent említett 2 táblázatban az egyfalú szén nanocsövek jelölése nem azonos módon történik. Észlelte-e a kiindulási katalizátor tömegének csökkenését a reakció hőmérsékletén, reaktánsok adagolása nélkül? A 2. táblázatból hiányoznak a teljes szén mennyiség adatok. Készítettek-e anyagmérleget? A bíráló számításai szerint az 1. táblázatnál a rendszerbe kerülő szén mennyisége (a disszertációban megadott 75 (CH₄) és 300 (H₂) mL/perc-es gázáramok felhasználásával) 15 perc alatt 0,541 g. Hogyan értelmezhetők az ennél nagyobb „teljes szén mennyiség” adatok? Mi a magyarázata annak, hogy a 4-es minta relatív szén mennyiség adatai eltérőek a két táblázatban (15 perc, 32 g paraméterek mellett)? És hogyan lehet ez az érték kisebb 25 percnél? (Adódna a kérdés a reprodukálhatóságról...) Az SWCNT arány értékek változása (2. táblázat) hogyan értelmezhető a 10-nél hosszabb reakcióidők esetén? Nem próbálkoztak-e a szénforrás mennyiségének növelésével növekvő katalizátor mennyiséghez? 32 g katalizátor 0,8 g kobalttal elég tekintélyes mennyiség a 15 perc alatt bevitt 0,54 g szénhez képest.

A 67. oldalon található állításról („Ezek szerint a kötegek egy része már elér egy, a végleges hosszával összemérhető hosszt, mikor a katalizátorszemcsék nagyobb részéből még el sem kezdődött a növekedés. A szemcsék nyilvánvalóan különbözőek, illetve különböző kémiai környezetben vannak a

reaktorban, emiatt nem meglepő, hogy az inkubációs szakasz a különböző szemcséknél eltérő ideig tart.”) a bíráló szívesen hallana kicsit bővebben is. Hogyan lehet értelmezni az adott reakciókörülmények között a katalizátor szemcsék ilyen mértékű (aktivitásbeli) különbözőségét?

Következésképpen a 4. tézispontot a jelenlegi formájában nem tartom elfogadhatónak.

A *Porlasztásos pirolízis módszerrel növesztett szén nanocsövek vizsgálata* során a Jelölt – kooperációban a Babeş-Bolyai Tudományegyetemmel – a ferrocén/benzol oldat porlasztásos pirolízisével kvarc felületen növesztett szénlerakódást tanulmányozta tömegméréssel és többféle mikroszkópos módszerrel. Miért választották a minták tisztításához a 40 tömeg%-os salétromsavat, amikor kémikus körökben általánosan elfogadott, hogy a salétromsav csak 50% felett oxidáló hatású, ami pedig fontos az amorf szén reakciója szempontjából? Mi a magyarázat arra, hogy 975°C felett kevés és szabálytalan CNT-k növekedését tapasztalták (69. oldal), amikor sok vizsgálat utal arra, hogy a hőmérséklet növelése kedvez a grafitosodásnak? A 23. és 24. ábrán (és a fejezetben máshol is) a ferrocént tartalmazó benzol oldat betáplálását (feed) mL/h-ban – az adott rendszerben különösen – nem szerencsés hozamnak (yield) nevezni. (Érdekes, hogy a vonatkozó, Carbon-ban közölt publikáció angol nyelvű szóhasználata korrekt.) Hogyan kell értelmezni a 72. oldal tetején leírtakat: „...csökkenő valószínűséggel érik el a hordozó felületét.”? Mit takar a hordozó ebben a rendszerben? Az irodalmi adatok rendkívül heterogén képet mutatnak a hasonló technikával készült minták esetén, sokféle morfológia, különböző CNT/CF átmérők, stb. A problémakörhöz tartozó kérdéseim: A kemence melyik zónájában rakódott ki a szén? Milyen volt a hőmérsékletprofil a kályha belsejében? Mérték-e a hőmérsékletet a valódi reakciótérben? A gázáramot előmelegítették-e a kályhába történő bevezetés előtt? Az alkalmazott 500 L/h-s argon áram milyen mértékben változott a ferrocént tartalmazó benzol oldat betáplálásának változásával? Még mindig 72. oldal: Mi a magyarázat arra, hogy a másodlagos „csövek” és a primer lerakódásban keletkező CNT-k átmérője ennyire különböző, azaz miért tér el ennyire a ferrocénből származó katalizátor diszperzitása a változatlan körülmények ellenére? Hogyan lehet értelmezni azt, hogy a másodlagos CNT-k grafitossága sokkal alacsonyabb fokú? A 26. ábrán látható statisztika hány szén nanocső figyelembe vételével készült? A 0,07 g/mL ferrocén/benzol oldatkoncentráció esetén mennyire meggyőző a bimodális jelleg? A hisztogram értelmében a kisebb átmérő CNT-k jelenléte dominál. Nincs ez ellentmondásban a TEM felvételekkel, ahol a másodlagos CNT- aránya szemmel láthatóan kisebb? A 27. ábra interpretációjában mi okozhatja azt, hogy nagyobb betáplálás esetén kisebbek a folyadékcspek? Mi a magyarázata annak, hogy a ferrocénnel izomorf nikkelocén és kobaltocén oldhatósága (ami a helyes nomenklatura, nem pedig oldékonyság a mennyiség neve – 75-76. oldal) közel egy nagyságrenddel kisebb (v.ö.) ugyanabban az oldószerben. A 29. ábra aláírásában és a 3. táblázat adatai szerinti, n-oktánhoz tartozó koncentrációk ellentmondásban vannak. Mivel a klasszikus szerves kémia „törvényszerűségei” kb. 500°C fölött jórészt érvénytelenné válnak (és a pirolízis dominál), így a 75. oldalon kezdődő fejtegetés a reaktánsok kémiai jellegéről nem igazán megalapozott, és feltehetően az 5.3. tézispont mögé is más magyarázat kíváncsokra. A 76. oldalon szereplő „telített szénláncos oldószerek” kifejezés helyesen: telített szénláncú oldószerek. A porlasztásos pirolízissel foglalkozó fejezetben a Jelölt többször utal kvantitatív következtetésekre, még a tézispontokban is, ugyanakkor adatokkal nem támasztja alá ezeket a kijelentéseket. A heteroatomok (kén és nitrogén) beépülése során – utalnék itt Motojima munkásságára – megfigyeltek-e a tiofén jelenlétében jellegzetesen megjelenő rúgó szerkezetű szénszálakat a termékben? A 32. (a) ábrán bemutatott szén nanokúpok szerkezetét tanulmányozták-e nagyfelbontású TEM-mel? A 32. (b) ábrán bemutatott modell saját eredmény vagy a Jaszczak-féle cikkből átemelés? A piridin+benzol méréseknél miért alkalmaztak a korábbtól eltérő (7 mg/mL)

ferrocén koncentrációt (avagy 50 ml-ben 3,5 g ferrocént oldva biztosan ezt a koncentrációértéket kapjuk?)? A pirolízises fejezetben nem kerül elő hangsúlyosan a reakcióidő, mint paraméter. A 4. táblázat adataihoz kapcsolódóan kérdezem, hogy készítettek-e anyagmérleget, mekkora volt a szénbevitel, mekkora a szórása a „keletkezett minta tömege” adatsornak. Milyen mechanizmus elképzelés alakult ki a 33. (b) ábrán (81. oldal) fehér nyilakkal kiemelt elágazások növekedésével kapcsolatosan? Mi a hasonlóság és mi az eltérés a tiofénes mintákhoz képest? A 82. oldalon található állítás „Az 50%-os (33.d ábra) és afeletti piridinkoncentrációjú mintákban jellemzően háromféle típusú nanocsövet találunk” háttérben milyen növekedés közbeni fizikai kép állhat? Honnan lehet tudni azt, hogy a tisztítatlan piridines minta (33. (e) ábra) TEM felvételén látható szemcsék a katalizátortól származnak? A 84. oldalon felbukkanó csőhéj kifejezés – a bíráló megítélése szerint – épületgépészeti hirdetésekben teljesen elfogadható, egy MTA doktori értekezésben talán helytállóbb lenne a geometriából ismert hengerpalást szóhasználat a CNT-k vonatkozásában. Megbizonyosodott-e valamilyen módszerrel a heteroatomok (N, S) tényleges beépüléséről a szén nanocső szerkezetekbe?

A *Szén nanocsövek kémiai érzékelési tulajdonságainak vizsgálata* című fejezetben a Jelölt különbözőképpen módosított/funkcionalizált szén nanocsövek véletlenszerű hálózatainak ellenállás változását vizsgálta különféle anyagok detektálására. A 86. oldalon leírt előzményeket talán célszerűbb lett volna az *Irodalmi áttekintés* című fejezetben elhelyezni. Az SZTE-ről származó CNT minták mellé adtak-e jellemzést? (Ha igen, miért nem lett felhasználva az interpretációban?) A CNT minták elkészítése és a szenzoros mérésekhez történő felhasználása között mennyi idő telt el? Biztosított volt-e, hogy a kialakított felületi csoportok ne sérüljenek/alakuljanak át? A mérések első sorozatának kivitelezéséhez készített készülék – már konstrukciójából adódóan is – meglehetősen sok hibalehetőséget rejt magában. A „szobalevegő” felhasználását megelőzően megtörtént-e annak tisztítása, nedvességtartalmának eltávolítása? Ha nem, tapasztalta-e a „szobalevegő” páratartalmának zavaró hatását? Lehetséges-e összefüggés azzal, amit a 92. oldalon említ, miszerint a vízre kevés szenzor érzékeny? A 89. oldalon induló megállapítás „A különböző vegyületek telített gőzének parciális nyomása, illetve párolgási sebessége eltérő, ezért egymással nem hasonlíthatók össze kvantitatíve a különböző gőzök esetén kapott görbék.” ellen a vizsgált folyadékok tenzió adatainak felhasználásával próbálkoztak-e mégis valamilyen szintű kvantifikálással? Mi történik a felülettel 1000°C-on, N₂ atmoszférában végzett kezeléssel (G01 → G24), ami ekkora különbséget eredményez pl. az etanol érzékelésében? A 90-91. oldalon bemutatott szenzoros méréseket megelőzően előkezelték-e a mintákat (a deszorpciót elősegítendő akár csökkentett nyomáson, akár magasabb hőmérsékleten)? Szintén a 92. oldalon írja, hogy „de nehéz lenne az alkalmazott kémiai kezelések és az érzékelt gőzök kémiai jellege között összefüggést találni”. Kérdésem: miért? Rögtön ezután: „jó általános érzékenységet látunk, azoknál is, amelyek őrlése nem reaktív atmoszférában történt, mint a levegőn őrlött G10”. A levegő, leginkább annak oxigén tartalma a szén nanocső szemszögéből nem reaktív? A bíráló megítélése szerint a kiindulási CNT-k jellemzése nagymértékben elősegíthette volna a fejezetben ismertetett mérések interpretálását. De a meglévő eredmények birtokában is jelentős előrelépést eredményezett volna az értelmezésben a kémiai és adszorpciós törvényszerűségek konkrét alkalmazása (pl. 92. o.), ami választ adhatott volna például a nedveskémiai eljárással, illetve az őrléssel funkcionalizált szenzorok hasonlóságára, vagy akár a különböző rétegvastagságú szenzorok viselkedésére. A szenzorok működési elvének, valamint a felhasznált CNT minták sokféleségének ismeretében talán túlzottan leegyszerűsített modellnek tűnik az érzékenységnek a szerkezeti hibák mennyiségével való korreláltatása (ezért a bíráló kiegészítést vár a 6.1. tézisponthoz). Az Ar⁺ ionokkal végzett besugárzásos kísérletek tervezésekor mi volt a feltételezett, várható eredmény? Lehetett-e

sejteni, hogy az ionbesugárzás révén a rendszerbe juttatott energia elősegítheti a meglévő szerkezeti hibák „behegedését”, a feltételezett funkciók csoportok eliminálódását? A 7. táblázat elemzéséből kiderül, hogy „a toluol és xilol érzékelését rontotta leginkább az ionbesugárzás”. Mi a helyzet a butil-acetát gőz érzékelésével? Mi lehet a magyarázata a 37.d ábrán bemutatott érdekes adszorpciós-deszorpciós kinetikának? (A besugárzott G12 minta válaszüzeje vízgőz érzékelésekor rendhagyó, eddig még egy esetben sem tapasztalt lomhaságot mutat.) Kérem, definiálja a 96. oldalon előforduló „szórócentrum” fogalmát az adott szövegkörnyezetben! Szintén a 96. oldalon ismertetett elvi interpretáció alapján kivitelezhető lett volna a bíráló által már a korábbiakban is hiányolt konkrét elemzés, ami – feltehetően – a felmerülő kérdések jelentős részére egyúttal válaszként is szolgálhatott volna. A szenzoros mérésekhez a későbbiekben (elektrodás vizsgálatokhoz) alkalmazott, a gőzök áramoltatására továbbfejlesztett rendszer segítségével nagymértékben javult a mérések kontrollálhatósága. A mérésekhez kiválasztott G01 és G12 minták mellett talán érdekes lett volna még egyéb, pl. valamelyik funkcionizált vagy a G13 minta vizsgálata is. A mikroelektrodák előállításakor a PMMA érintkezett-e a CNT-vel? Ha igen, hogyan bizonyosodtak meg a szenzoros mérést megelőzően arról, hogy a felületről maradéktalanul eltávolítható-e a lakk? Hogyan történt az adszorptívumok kiválasztása a szenzoros tesztekhez? Mi a magyarázat arra, hogy (az összehasonlíthatóságot kockáztatva) nem pontosan ugyanazokat a tesztmolekulákat használták, mint az előző alfejezetben? A fejezet végén ismertetett kapilláris kondenzációs elmélet csak fiziszorpciót tételez fel. Az adott rendszerekben kizárható a kemiszorpció?

A Fröccsöntött szén nanocső/polikarbonát kompozitok vezetési tulajdonságainak értelmezése mikroszkópos vizsgálatok alapján című fejezetben a Jelölt a szén nanocsövekkel alkotott polimer kompozitok rendkívül izgalmas témakörével foglalkozik. A 104. oldalon említett túlzott szeparáció hátrányának magyarázataként milyen fizikai képet képzelhetünk el? Rendelkezésre áll-e a minták elkészítéséhez alkalmazott mesterkeverék alapjául szolgáló szén nanocsövekről (akár a gyártótól, akár saját) jellemzés? (A szén nanocső átmérők, illetve morfológiájuk reprezentációja a mikroszkópos felvételeken bemutatott nagyítás mellett miként értelmezhető?) Milyen arányú hígítást (105. o.) alkalmaztak a fröccsöntött polikarbonát lapok elkészítésénél? A 300°C-on nyert eredményekből (8. táblázat) egyértelműen kitűnik, hogy a fröccssebesség jelentős (kedvező) hatással van mind a „Fajlagos ellenállás”, mind a „Vezető rész aránya” értékeire. Ezek alapján miért nem alkalmaztak egyéb/kisebb fröccssebességeket a többi ömledékhőmérsékletnél? A 40. ábrához készült-e SEM felvétel az F5 mintáról, ami az állandó fröccssebesség mellett a harmadik, ráadásul köztes ömledékhőmérsékletet (köztes fajlagos ellenállással) képviseli? A 41-42. ábrákhoz kapcsolódó interpretáció nem minden esetben egyértelmű, pl. „egymást átfedő nanocső klaszterek” a mesterkeverék felvételén, az F2-n a „több mikronos fűrtök”. Szintén érdekes lenne olvasni az alapanyag TEM képének jellemzését. Mi lehet a magyarázata annak, hogy a 43. ábrán látható CT-AFM képeken látható foltok aránya (8. táblázat) az azonos koncentráció ellenére több, mint 20× eltérést mutat? Készült-e statisztika a foltok méreteloszlásáról? A CT-AFM képek hogyan korrelálnak a korábbi TEM és SEM felvételekkel? Milyen fizikai kép alapján lehet összefüggést találni a „vezető rész arány (%)” és a „fajlagos ellenállás ($10^3 \Omega \text{cm}$)” értékek között? Ez utóbbi adatokat – az összehasonlíthatóság kedvéért – érdemes lett volna megadni a mesterkeverékre, illetve az alapanyag esetében is.

Összességében elmondható, hogy Horváth Zsolt Endre jelen disszertációban összefoglalt munkássága átfogó képet nyújt az inverz egydimenziós nanoszerkezetek mikroszkópos tanulmányozásáról az általa vizsgált rendszerek esetén. Ugyanakkor a bírálónak kissé hiányérzete támad a tudományos történet kereksege tekintetében: a disszertációban ismertetett állítások alátámasztásához további nem-

mikroszkópos (pl. XRD, Raman, stb.), de akár a mikroszkópok által kínált lehetőségek révén (EDX, több HR vizsgálat, stb.) egyéb eredmények ismertetése nagymértékben hozzájárulhatott volna, mivel a tézispontokban összefoglalt következtetések esetenként túlmutatnak a csupán mikroszkópos vizsgálatokból levonható következtetéseken.

A fentiekben megfogalmazott kritikai észrevételek azonban nem jelenthetik akadályát annak, hogy a Horváth Zsolt Endre által benyújtott doktori mű a nyilvános vitán bemutatásra kerüljön. A 2., a 4., az 5.3. és a 6.1. tézispontok tekintetében a bíráló ugyan csak a nyilvános vita során kíván végleges álláspontot kialakítani, de a többi tézispontot, mint új tudományos eredményt elfogadja.

Szeged, 2016. november 25.

