

VÉLEMÉNY

Dr. Kukovecz Ákos „Egydimenziós nanoszerkezetek és hálózataik létrehozása, módosítása és néhány felhasználási lehetősége” - című akadémiai doktori értekezéséről

1. A formai követelmények teljesülése

Az értekezés a formai követelményeknek minden szempontból megfelel. A teljes dolgozat 159 oldal, melyből a „Bevezetés” fejezet 11 oldal, az „Irodalmi áttekintés” rész 22 oldal, a „Kísérleti eszközök és módszerek” fejezet 6 oldal, az „Eredmények és értékelésük” rész 84 oldal. A munka eredményeinek összefoglalása 6 oldalt tesz ki. A dolgozat egy – számmal kezdődő – értelemzavaró mondat kivételével (123. oldal) stiláris és gépelési hibákat gyakorlatilag nem tartalmaz, nyelvezete, stílusa megfelelő, a szakmai mondanivaló megfogalmazása tömör és szabatos. Az angol kifejezések magyar nyelvű megfeleltetésével kapcsolatos vitákat a szerző ügyesen elkerüli azzal, hogy egy „Nevezéktani megjegyzések” című fejezetben röviden ismerteti az angol szakirodalomban általánosan használt kifejezések magyarosítására való törekvéseket, de elegáns módon inkább betűszavakat használ a dolgozatban, mint például BP (buckypaper), vagy SWCNT (single wall carbon nanotube).

2. Bevezetés

A „Bevezetés” fejezet nem szokványos módon a nanotechnológia történetét mutatja be, mely mind a szakember, mind a laikus olvasó számára érdekes olvasmány. Különösen fontos ennek a fejezetnek az a része, amely gyakorlati példákon keresztül mutatja be, hogy a nanoanyagok használata egyidős az emberiséggel, hozzájárulva ezzel a tématerület divatirányzatként való kezelésével kapcsolatos tévhitek eloszlásához. Egyet lehet érteni a szerző azon megállapításával, hogy a „Tudományos divat és tudományos-fantasztikus misztifikálás nélkül a nanotechnológia – mint bármely más technológia – valódi értéke annyi, amennyivel az általa megnyíló új lehetőségek a gyakorlatban is működő megoldásokkal szolgálják a haladást”.

3. Irodalmi áttekintés

Az „Irodalmi áttekintés” fejezet célja a jelölt kutatásaihoz közvetlenül kapcsolódó publikált eredmények megismertetése. Ennek részei a mechanokémia és a kísérlettervezés, valamint a mesterséges ideghálózatok alapjainak ismertetése, a dielektromos spektroszkópia módszertanának bemutatása, valamint a pórusos felületek nedvesítésével és száradásával kapcsolatos ismeretek összefoglalása. Ez utóbbi témával kapcsolatban Ilic és Turner eredményeire hivatkozva (100. hivatkozás) megemlíti, hogy „...a száradás sebessége a szárítóközeg hőmérsékletének emelésével és a kiindulási nedvességtartalom csökkenésével csökken”. Nem ellentmondás ez? Bár a dolgozatban felhasznált forrásmunkák száma (beleértve a szerző saját közleményeit

is) közel 500, amely első közelítésben soknak tűnik, valójában azt az esszenciális minimumot adja, amely az új tudományos eredményeknek a szakirodalomban publikáltakkal való összevetéséhez szükséges („*A szén nanocsöves tudományos dolgozatok száma 2011 óta már évente több mint tízezerrel növekszik*”, állapítja meg szerző). A szén nanocsövek a szerző szerint „...egy kizárólag sp^2 állapotú szénatomokból álló, hatszöges kötésrendszerű grafénsík csővé hajtásával képzelhető el”. Felvetődik a kérdés, milyen hajtóerő, termodinamikai ok állhat a csőképződés mögött. Más hatszöges kötésrendszerű szeretlen rendszerek, pl. kaolinok esetében is van példa arra, hogy a tömbi fázis delaminálásával kapott nanorétegek csővé (ez esetben halloysit-típusú nanocsövekké) álljanak össze, bár ennek a hajtóereje a kettősrétegeket felépítő tetraéderes és oktaéderes síkok méretkülönbségéből következő feszülés. A szén nanocsövek folyadékkromatográfiás alkalmazásával kapcsolatban megemlíti a szerző, hogy ezek „*az egyszerűbb hidrofób kölcsönhatásoknál összetettebb módon befolyásolhatják a mozgófázisbeli komponensek megkötődését, amely ígéretes az oszlopok szelektivitásának javíthatósága szempontjából*”. Összehasonlítva egy hagyományos kémiaiilag kötött fordított fázisú rendszerrel (kefe-típusú állófázis), milyen retenciót befolyásoló kölcsönhatások lehetségesek ez esetben? (A kérdés azért érdekes, mert a kromatográfiás elemzések több mint 90 %-át ezzel a rendszerrel végzik).

4. Célkitűzések

A „*Célkitűzések*” rész a dolgozat alapvető célját „*az egydimenziós nanorészecskéből felépülő hálózatok*” gyakorlati alkalmazását segítő tudományos ismeretek megszerzésében jelöli meg. Ennek főbb részei az 1D nanoszerkezetek előállítása és jellemzése, az azokból felépülő hálózatok tulajdonságainak hangolása, önhordó filmek gázadszorpciós és gázáteresztő képességének vizsgálata, a nanoszálak vízgőz-adszorpciójának leírása, valamint a „*párolgási profil*” alapú új analitikai módszer kidolgozása.

5. Kísérleti eszközök és módszerek

A „*Kísérleti eszközök és módszerek*” fejezet az alkalmazott anyagokat és vizsgálati módszereket ismerteti. Az egyfalú szén nanocsövek egy részének kivételével valamennyi felhasznált anyagot a szerző saját laboratóriumában állították elő. Az alkalmazott – mintegy 10 – különböző vizsgálati módszer között kulcsszerepe van a mikroszkópos technikáknak (SEM, TEM) és a rezonancia Raman spektroszkópiának. Hiányolom az emissziós infravörös spektroszkópia (IRES) alkalmazását, melynek segítségével a nem reflektáló, nem transzmittáló porózus fekete anyagok is vizsgálhatók lennének, s pl. a funkcionizált rendszerek esetében a funkciós csoportok azonosítása mellett azok termikus stabilitása is vizsgálható lenne. Ugyancsak érdekes lehetne a kontrollált sebességű termogravimetria (CRTA) alkalmazása is. Abban az esetben, ha az evolúciós folyamat sebességmeghatározó

lépése a hőtranszport lassúsága (folyadékok párolgásánál valószínűleg erről van szó), akkor egy adott erősséggel a felülethez kötődő folyadék távozása spontán izoterm folyamat. Az esetleges nem-izoterm jelleg (a hőmérséklet spontán növekedése) alapján különbséget lehetne tenni a kötődés erősségében (pl. az erősebben kötődő víz magasabb hőmérsékleten távozik a beállított konstans – pl. 0.05 mg/perc – párolgási sebesség mellett).

Az önfordó nanofilmek (BP-k) gázáteresztő képességének mérésére, a nyomás-ellenállás karakterisztika meghatározására a szerző saját módszert, illetve vizsgálati berendezést fejlesztett ki. Ugyancsak saját fejlesztésű a PP mérőrendszer is, amely elvben terepi mérésekre is alkalmazható.

6. *Eredmények és értékelésük*

Az „*Eredmények és értékelésük*” fejezet a tézisek alapjául szolgáló eredményeket mutatja be, alapvetően két anyagtípus (szén-, illetve titanát nanocsövek és nanoszálak) vonatkozásában. Az egyszerű rendszerektől az összetettebb struktúrák felé haladva az eredmények bemutatása jól követhető, s logikus rendszerbe foglalható. Kérdéseim, illetve megjegyzéseim ehhez a fejezethez:

- A DOE statisztikai kísérlettervezési módszert alkalmazva a szerző bemutatja, hogy 7 paraméter esetében az előkísérletek száma 128-ról 8-ra csökkenthető a 2^{7-4} típusú III-as felbontású részleges faktoriális terv segítségével. A 15. ábra alapján a válaszfelület illesztési lépésénél a metánáramlási sebesség, a reakcióidő és a katalizátor tömeg rögzítése a középértéken történt, így az optimalizálást 3 változóra (hőmérséklet, vas mennyiség és Ar áramlási sebesség) végezte (az előfűtésnek nem volt hatása). Mivel magyarázható, hogy a vas mennyiségére kapott érték (0.149) jelentősen kívül esik a kísérleti tartományon (0.5 – 2.0)?
- A többfalú szén nanocsövek szintézisének optimalizálására elvégzett DOE megközelítés szerint „*a reakcióhőmérséklet emelése csak akkor befolyásolja pozitívan a termék minőségét, ha a Fe/Co arány alacsony.*” A 16.b ábra szerint ez fordítva igaz, s a 6-paraméteres jóság maximumhoz is 0.89-es Fe/Co arány tartozik.
- A 24. ábra az átlagos nanocső-hossz és a Raman I_D/I_G hibahely tényező várható alakulását mutatja az ütközések számának függvényében golyósmalomban való őrlés esetén. Mivel magyarázható, hogy gyakorlatilag nincs különbség a 40 és a 100 mJ/beütés ütközési energiák esetén, amikor a küszöbérték 0.35 mJ/beütés?
- „*Az egyfalú szén nanocsövek kötegvastagságának befolyásolása*” - című (6.2.1) fejezetben tárgyaltak szerint „*egyértelmű a kapcsolat a salétromsavas kezelés és a nanocső köteg átmérője között*”. Valóban, 14 M HNO_3 -ban 3 óráig történő kezelés után az átlagos átmérő 4.7 nm-ről 12.5 nm-re nő, melyet a szerző az oxidáció miatt a felületen képződő karboxil-csoportok közötti erős másodrendű kötések

kialakításával magyaráz. Ha azonban ezt a mintát 12 órán át 800 °C-on vákuumban tartjuk, a kötegátmérő nem csökken (13.3 nm). Hogyan magyarázható ez, mivel a karboxil-csoportok ezen a hőmérsékleten már nem lehetnek jelen?

- „Az önfordó szén nanocső film (BP) előállítására”- című 6.2.2 fejezet a szűrőlepleny szűrővel való kialakítását ismerteti, különböző szálakból. Mivel magyarázható a szűrőlepleny vastagságának oldószer-függése (pl. 5 mg nanocső szűrése DMF-ből 97 nm, Acac-ból 160 nm vastag leplenyt eredményez)?
- A 37. ábra (76. oldal) jobb oldali panelje az ábrafelirat alapján nem értelmezhető.
- „A BP elektromos ellenállásának nyomásfüggése” – című 6.2.5 fejezet egy, a lepleny összenyomás hatására bekövetkező elektromos ellenállás-változásának számítására alkalmas nanocső réteges modell megalkotásával foglalkozik. Az egyszerűsítő feltételek között szerepel, hogy a „...nanocsövek...deformációtípusai (csavarás, összenyomás, megnyúlás) elhanyagolhatók”. Ez azt jelenti, hogy az egymást keresztező nanocsövek egy ponton érintkeznek, míg a szerző „elliptikus érintkezési terület” kialakulásáról beszél, ahol lehetőség nyílik az elektronvezetésre. Tehát akkor a csövek részlegesen deformálódnak (behorpadnak)?
- A 44. ábra jobb panelje a BP ellenállás-változását mutatja a nyomás függvényében. A dopolatlan, illetve a piezoelektromosságot nem mutató NaCl esetében az ellenállás a nyomás növekedésével – a várakozásoknak megfelelően – lineárisan csökken, míg a piezoelektromosan aktív KNbO₃-al dopolt BP semmilyen ellenállás-változást nem mutat. A szerző ezt azzal magyarázza, hogy „a KNbO₃ nyomás hatására bekövetkező polarizációja kiüriti a BP vezetési csatornáinak egy részét, és ez az effektus éppen kompenzálja a nanocső-nanocső kapcsolatok számának növekedéséből származó vezetőképesség növekedést”. Nehezen hihető, hogy a két ellentétes hatás pontosan azonos mértékű.
- A 6.2.7 fejezet „Üvegfelület titanát nanoszál borítottságának finomhangolásával”-val foglalkozik. A mártással készített 2D hálózat esetébe egy relatív borítottsági mutatót használ. Érdekes lenne, hogy pl. a mártási ciklusok ismétlésével, vagy a bemártás idejének növelésével milyen mértékű „abszolút” borítottság érhető el (feltéve, hogy a szálak nem keresztezik egymást).
- A 6.1.8 fejezet az irodalomban elsőként TiONW-MWCNT szendvics fotokatalizátor készítését írja le. A szerző megjegyzi, hogy „valamivel kisebb aktivitása ellenére a TiO₂ nanoszálakból kialakítható véletlenszerű hálózat pórusszerkezete miatt alkalmasabb a finom hangolható tulajdonságú katalizátor rendszerek építésére, mint az ipar standardként elfogadott Degussa P25”. Nem világos, hogy „finomhangolás” alatt mit ért a szerző, mindenesetre komoly előrelépés lenne, ha a fotokatalizátor immobilizálható (ezáltal újra felhasználható) lenne, vagy ha a működési tartományt el lehetne tolni a látható fény irányába.

- A szerző által a 6.4.2.3 fejezetben ismertetett, szerves folyadékok azonosítására kidolgozott, az egyes komponensek eltérő párolgási profiljának vizsgálatán alapuló módszer kvalitatív azonosításra ígéretes, de ahogy a szerző is megállapítja, elegyek vizsgálata esetén az ellenállás és a görbealak változása tekintetében a „*monotonitás nem törvényszerű*”. Mennyire lehet itt figyelembe venni az elegyek nem-ideális viselkedését és az asszociatív tulajdonságokat?
- A víz párolgása nem-funkcionalizált nanocső-lepényen anomális viselkedést mutat (4.2.4.1 fejezet), míg a funkcionalizált rendszer esetében a párolgási profil a szerves oldószerekéhez hasonló. Az anomális viselkedés (mely szerint a lepény ellenállása nedves állapotban a száraz érték alá csökken), magyarázatra szorul. A szerző 4-féle – részben irodalmi – hipotézist vizsgál, de ezek érvényességét elveti. A saját értelmezés szerint a nanocsövek felületén kialakuló néhány nm-es egybefüggő vírétegben „*a víz felületindukált autodisszociációja miatt a protonok mennyisége nagyságrendekkel megnő, így azok az elektronokkal versengeni képes töltéshordozóvá lépnek elő*”. Ezt a magyarázatot alátámasztja ugyan a titanát nanoszálakból és nem-funkcionalizált többfalú szén nanocsövekből készített kompozitokkal végzett kísérletek eredményei, de egyet lehet érteni a szerző azon megállapításával, hogy a párolgási profil jelenség pontos fizikai-kémia modellje még nem áll rendelkezésre.

Összességében elmondható, hogy Kukovecz Ákos tehetséges, jól felkészült kutató. Széleskörű szakmai ismertetekkel, intuitív készséggel, a jelenségek értelmezéséhez, a kísérleti eszközök megtervezéséhez kellő tapasztalattal rendelkezik. A dolgozat az átlagot jóval meghaladó színvonalú, az eredmények nemzetközi összehasonlításban is kiemelkedő jelentőségűek.

A tézispontokban megfogalmazott eredményeket kivétel nélkül elfogadom új tudományos eredményeknek. Fentiek alapján Kukovecz Ákos MTA doktori értekezését elfogadásra javaslom, s annak nyilvános vitára bocsátását messzemenően támogatom.

Veszprém, 2018. június 7.

Dr. Kristóf János