



Bírálat

Sinkó Katalin

***Oxid alapú rendszerek szol-gél szintézise című***

MTA Doktori értekezéséről

Sinkó Katalin akadémiai doktori disszertációjának témája a szol-gél szintézis alkalmazása oxid alapú „rendszerek” előállítására. A módszer nemcsak arra alkalmas, hogy a hagyományos, jelentős energiabefektetést igénylő olvasztásos folyamatokat kiváltsa, hanem arra is, hogy segítségével tervezett szerkezetű és tulajdonságú, új anyagokat állítsunk elő. Így a témaválasztás és a kutatómunka is időszerűnek tekinthető. A Jelölt hazai munkásságát az ELTE Kémiai Intézetében, zömében hallgatókkal együtt dolgozva, illetve nemzetközi együttműködés keretében végezte. Az értekezés témaköréhez köthető tevékenysége gyakorlatilag egy teljes életművet felölel, a releváns folyóirat közlemények (33 db) az 1988-2017 közötti időszakban jelentek meg, magukba foglalva feltehetően a doktori disszertáció témakörét is (PhD 1996 – forrás: doktori.hu).

A disszertáció kitölti az *MTA Kémiai Tudományok Osztályának doktori követelményrendszerében* megengedett 150 oldalas terjedelmet, igaz, ezt egyes sorközzel teszi, sokszor a 12-es betűméretnél jóval kisebb karakterek alkalmazásával. Az értekezés kissé rendhagyó felépítésű, az **I. BEVEZETÉS** című fejezet 7 oldalon magába tömöríti a szol-gél technika összefoglaló áttekintését, a munka célkitűzését, valamint a kutatásnál alkalmazott vizsgálati módszerek leírását, majd ezt követően 7 érdemi fejezetre tagolódik. A disszertációból gyakorlatilag hiányzik a részletes, tételes irodalmi előzményeket ismertető fejezet, amit valamelyest pótolni igyekeznek a fejezetek elején esetlegesen előforduló, néhány soros irodalmi bevezető, ami azonban – tekintve a témakör népszerűségét a tudományos társadalomban – kevés információval szolgál, így rendkívül megnehezíti az értekezés és a tézisek súlyának megítélését nemzetközi kontextusban. A Jelölt hasonló stratégiát folytatott a kísérleti módszerek leírásánál is, ami miatt egyrészt több esetben fordul elő (főlegesen) ismétlődés, másrészt pedig – a reprodukálhatóság kritériumát szem előtt tartva – esetenként hiányos, így sérül az Olvasó megfelelő tájékoztatása. A kísérleti munka és eredmények ismertetését 119+1, szépen szerkesztett, gyakran összetett ábra és 34 táblázat illusztrálja. A disszertáció végén elhelyezett **Rövidítések** rész nagyon praktikus, bár néhány pontatlanság előfordul: termoanalitika hosszú í-vel, vagy nem említi pl. az USAXS és a SANS módszert. A **IX. Hivatkozások** listája 262 közleményt sorol fel, melyek között – jól elkülönítetten – szerepelnek a disszertáció alapjául szolgáló saját folyóirat cikkek is. Sajnálatos, hogy a hivatkozott közlemények kevesebb, mint 10%-a származik az elmúlt 10 évből, annak ellenére, hogy a témakörben évente megjelenő publikációk száma minimum több ezerre tehető. Ráadásul a lista tartalmilag és formailag is meglehetősen pontatlan, sok az önkényes folyóirat rövidítés (pl. *Ceramics Inter.* – *Ceram. Int.* (*Ceramics International*), *Phys Rew B* (pontok nélkül)), a nevek helytelen/hiányos feltüntetése (pl. D. Barthomeuf, *Barthomeuf, D(enise)* helyett, aki a tématerület igen jeles hölgy kutatója volt). A bíráló

szűrőpróbaszerűen rákeresett néhány hivatkozásra, és elég gyorsan talált téves referenciákat (volt tartalmi eltérés is) – ezekből ízelítő a bíráló végén.

A disszertáció – első ránézésre – szép kiállítású munka. Sajnos a stílusa kissé szokatlan, a bíráló számára több helyen magyartalannak tűnik, szakmailag nem feltétlenül a legadekvátabb megfogalmazásokat használja. (Pl.: nanoporozitású – 7.o.; „A mészkő CaO-ként lép reakcióba...” – 15.o.; „a foszfátion mintáinak felületén” – 40.o.; „Preparációs kísérletek” – több helyen; „Szintézis lépések kémiai karakterizációja” – 87.o.; „a kísérletek ... koncentráltak” – 118.o.; „kísérletek kémiai összetétele” – több helyen). 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. tizedesvessző vs. tizedes pont (magyarban nem elfogadott); egybe írás vs. külön írás (pl. röntgendiffrakció, ~tartalom: alumínium-tartalom vs. alumíniumtartalom ugyanazon az oldalon (62.o.), hőmérséklet-tartomány, pórustérfogat stb.). Sok helyen elegáns lett volna a nem-törő kötőjel és szóköz használata. A táblázat és ábra feliratok végén pont: nem egységes! Egy ilyen szintű tudományos műben jó lenne annak is nagyobb figyelmet szentelni, hogy a szóban akár még elfogadható „laborszlang” ne kerüljön nyomtatásba. Gyakran (és a bíráló megítélése szerint sok esetben indokolatlanul) tűnnek fel a szövegben angol szavak: pl. electrospray, pinhole, multilayer, ráta, szignál (főnévként), stb. Nem túl nagy számban, de elírások is akadnak: kedves színfolt pl. a ciromsav (4x is).

Sinkó Katalin disszertációja több évtizedes munka összefoglalását adja a szol-gél kutatások területén elért széleskörű eredményeiről. Óriási mennyiségű kísérleti adat bemutatásával illusztrálja, hogy az új technológiával előállíthatók olyan anyagok [pl. kalcium-szilikát (II. fejezet); kalciumfoszfát-szilikát (III. fejezet); alumínium-szilikát (IV. fejezet); valamint alumínium-oxid-(hidroxid) (VII. fejezet)], melyek a hagyományos, nagy olvasztási energiaigényű gyártáshoz képest jóval kisebb energiát használnak fel. Ezen túlmutatóan olyan kalcium-szilikátokat (II. fejezet) és alumínium-szilikátokat (IV. fejezet) állított elő és vizsgált, melyek a hagyományos olvasztásos módszerrel nem is alakíthatók ki. Kutatómunkája során foglalkozott extrém kis sűrűségű, kontrollált pórusrendszerű aero- és kriogélek előállításával, melyek nano- és mezopórusos, valamint hierarchikus pórusszerkezetű anyagokat eredményeztek [alumínium-oxid aero- és kriogélek (VII. fejezet); szilika, alumínium-szilikát, valamint hibrid (alumínium-szilikát – polimer) aerogélek (VI. fejezet) készítése és vizsgálata]. Alumínium-oxid-alapú kiindulási anyagokból szintén szol-gél előállítási módszerrel irányított szerkezetű rendszerek (különböző porozitású, szálalható, transzparens és opak tömör tömbök) széles skáláját nyerte (VII. fejezet). Extra kemény anyagok és szerves-szervetlen hibridek kialakítása céljából többkomponensű alumínium-szilikát alapú nanokompozitokat (V. fejezet) és hibrid rendszereket (VI. fejezet) állított elő, illetve vizsgált. A VIII. fejezet – kissé eltérve a disszertáció eddigi témakörétől – a napjainkban nagyon izgalmas kontrollált méretű nanoporok (kobalt-oxid és kobaltferrit nanorészecskék) előállításának világába kalauzolják az Olvasót.

A továbbiakban, követve a disszertáció szerkezetét, bírálatomat, megjegyzéseimet és a felmerülő kérdéseket fejezetenkénti tagolásban ismertetem. Mivel a bíráló „tiszte a közőködés”, itt az érdekem további taglálása helyett elsősorban a fejezetekben előforduló egy-két hiányosságra, pontatlanságra hívnám fel a figyelmet.

**II. KALCIUM-SZILIKÁT RENDSZEREK ELŐÁLLÍTÁSA OLVASZTÁSSAL ÉS SZOL-GÉL TECHNIKÁVAL** című fejezetben a Jelölt a biokompatibilitásuk révén csontimplantátumként alkalmazható kalcium-szilikátok különféle előállításával és jellemzésével foglalkozik. A 12. oldalon található II.1.

táblázatban bemutatott adatok szerint a dekarbonizáció jelentősen függ  $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$  tömegaránytól: megítélése szerint ezeket az értékeket mennyire befolyásolhatja a felfűtési sebesség? Mi a magyarázata annak, hogy a II.2. táblázatban a szélső összetételekhez (0,2-es és 10-es tömegarány) tartozó adatokat nem ismerteti? Mintáiban (II.2. és a II.3. ábra) röntgendiffrakciós módszerrel krisztobalit jelenlétét mutatta ki, de erről a fázisról nem esik szó a későbbiekben. Miért? A jobb követhetőség érdekében talán érdemesebb lett volna a kalcium-szilikát rendszerek előállítását ismertető sémát a II. fejezet elején elhelyezni. A szűk tématerületen kevésbé járatos olvasó számára talán hasznos lett volna egy összefoglaló a lehetséges kristályfázisokról is. Milyen jelenség áll annak a hététerében, hogy a szol-gél módszerrel előállított minták bioaktivitása jobb (15.o.)? Milyen szerkezetűek a 15. oldalon említett  $\text{Ca}(\text{OR})_4$  és  $\text{Ca}(\text{OEt})_4$  anyagok? [A II.2. fejezethez kapcsolódóan egy konkrét példával szeretném bemutatni, hogy miért nem 100%-ban olvasó-barát a disszertáció. Több helyen előfordul a dolgozatban, hogy a Szerző egy-egy fejezetet szakmai megállapításokkal kezd (mint pl. az előbb említett bioaktivitás), amit azonban csak a későbbiekben támasztanak alá mérési eredmények. Hasonló, inverz logikai felépítést tapasztal a bíráló a 16. oldalon, ahol olvasás közben kérdésként felmerül, milyen (esetleg szerves) közegben, mekkora víztartalom mellett készültek a mérések. (A későbbiekben hasonló az 52. oldalon tett megállapítás: „Az 1-propanol bizonyult a legalkalmasabb oldószernek.”, ami az adott szövegkörnyezetben előzmények nélküli állítás.) Ezekre a válasz megtalálható ugyan, de csak a későbbiekben.] Milyen mechanizmussal működik az elektrosztatikus taszítás csökkentésére hozzáadott TEOS, mint adalékanyag (17.o.)? II.2.1.1. fejezet: Mennyiben tekinthető a Si-hoz képest jelentős mennyiségben hozzáadott anyag katalizátornak? A foszforsav esetén jól tetten érhető a szerkezetbe történő beépülés is. Ez egyébként hozzájárulhat-e például a már említett bioaktivitáshoz? Az ammónia katalizált kalcium-szilikát gélek esetén (23.o.) az  $\text{NH}_3/\text{Si}$  molarány jelentős változtatásával kialakuló pH-változásnak milyen jelentőséget kell tulajdonítanunk? Kissé zavaró, hogy a *Röntgendiffrakciós mérések eredményei* című II. 2. 1. 3. fejezet első mondata így kezdődik: „A kalcium-szilikát minták morfológiájának átfogó, gyors összehasonlítását nyújtja a II. 11. ábra SEM felvételei és a felvételekkel párhuzamosan elkészített EDX spektrumok.” A II.11. ábrán olvashatatlanul kicsi karakterek fordulnak elő. Az itt bemutatott SEM felvételek alapján mekkora biztonsággal állapítható meg a minták homogenitása/inhomogenitása? Általában, a vizsgált minták vonatkozásában milyennek ítéli a SEM vizsgálatok reprezentativitását? A II.4. táblázat csak két katalizátorra mutatja be a kristályos fázisok hőmérséklet tartományát, az ígéretesnek tartott foszforsavas katalízis esetén ezek nem hordoznak információt? Az itt táblázatba foglalt adatok értelmezése egyébként is kissé nehézkes: a fejlécben „Hőmérséklet-tartomány (°C)” szerepel, az oszlopokban viszont számok vannak feltüntetve, azok is néha értelmezhetetlen tagolásban (szerepel pl. 300 és 500, de nem derül ki, mit is szolgál ez a bontás). A II.12. ábra nem tartalmazza a minták előállításának a hőmérsékletét, ami a szöveg alapján a 80-500°C-os tartományba esik. (Kissé zavaró, hogy a reflexiók azonosítására görög betűs jelölést alkalmaz a Szerző, az amúgy is görög betűs névvel ellátott fázisok esetén.) Az ábrán látható azonosítatlan reflexióknak nincs jelentőségük a mintában? A korábban már említett „szükszavú” kísérleti leírásból fakadó kérdése a bírálónak: a 28-29. oldalon eltérő **katalizátor** : **Si** vagy **Ca** aránnyal előállított mintákat mutat be (II.6. táblázat és II.16. ábra), ami nagy mértékben megnehezíti az összehasonlítást a szövegben említett növekvő foszfortartalom tekintetében, ellentmondásossá téve a táblázat és az ábra adatait. Milyen összetételű az alkalmazott SBF? Lehet-e ennek kapcsolata a tapasztalt tömegnövekedéssel? A II.17-18. ábrán bemutatott SEM felvételek elemzéséből nem szerencsés hidroxi-apatit, Ca-foszfát, stb. következtetni, még akkor sem, ha ezt rögtön követi az alátámasztó

IR analízis. A korábban ígéretesnek tűnt foszforsavas minták viselkedését nem tanulmányozták SBF-ben (II.19. ábra)? Az olvasztásos mintáknál vizsgálták, hogy kialakul-e a hidroxí-apatit nukleáció (II.3. fejezet)? A II.3. fejezet az olvasztással és a szol-gél módszerrel készített kalcium-szilikát minták összehasonításával foglalkozik. Nagy vonalakban sikerül kidomborítani az utóbbi előnyeit, ugyanakkor a részletek ismertetése során számos, a bíráló számára kevésbé követhető elem csúszott a leírásba. A foszforsavas TG görbén (II.21. ábra) különösen nehéz kivenni a három tömegvesztési lépcsőt (31.o. lap alja). Nem világos, hogy a II.20. ábrán melyik katalizátorral készített szol-gél minta van feltüntetve? A porkeverékre vonatkozó TG analízis a hőmérsékletek vonatkozásában kissé ellentmondó a 31. és 32. oldalon. A 560-575 °C hőmérséklet tartományhoz rendelt endoterm csúcsot is nehéz felfedezni a porkeverék DTA görbájén. (Amúgy pedig a II.21. ábrán se porkeverékre vonatkozó információ, se DTA adat nem található.) A II.22. ábrán a leírás alapján elvileg a „szol-gél módszerrel előállított mintasorozat” *in situ* röntgendiffraktogramjait várná az Olvasó. Milyen minta az, ami az ábrán végül látható, és teljes biztonsággal állítható-e, hogy még 1300 °C-on is amorf karakterű? Miként értelmezhető ez az eredmény a II.12. ábrán látható röntgendiffrakciókkal összevetve? Mit jelent a II.7. táblázatban a porozitás (%) mellett zárójelben feltüntetett SEM? A lábjegyzet szerint a meghatározás N<sub>2</sub> szorpció segítségével történt. Mit ért porozitáson? Ebben a táblázatban %-ot tüntet fel, a VI. fejezet táblázatai viszont azt sejtetik, mintha a pórustérfogat (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>) szinonimájaként szerepelne (pl. VI.1&2. táblázatok felirata és fejlécben szereplő mennyiségek). Mi volt a N<sub>2</sub> adszorpció mérés hőmérséklete (33.o. lábjegyzet 277 K ↔ 11.o. 25 °C), és miért ezt a hőmérsékletet választották a méréshez? Mit jelent a II.7. táblázatban a fajlagos felület alatt a „(CCl<sub>4</sub> adszorpció)”? Köztudott, hogy a N<sub>2</sub> adszorpció felületmeghatározás pontossága a kisebb értékek esetén jelentősen romlik. Mi a magyarázata annak, hogy a táblázatban közölt adatok ennek többnyire ellentmondanak? A 34. oldalon olvasható „A SEM-felvételek jól szemléltetik a szol-gél minták jelentősebb porozitását”, alatta pedig az ábrán a C felvétel illusztrálja a szol-gél módszerrel előállított mintát. Melyik minta SEM felvétele látható az ábrán? A II.4. fejezet első bekezdésében felsorolja, hogy vizsgálta az oldószer hatását a kialakuló kalcium-szilikát szerkezetekre, ugyanakkor a II. fejezet korábbi részében erről nem sok információt kap az Olvasó. A 37. oldalon olvasható következtetés szerint „a kalcium-szilikát tömbök esetében csak elhanyagolható mértékű tömegvesztés” figyelhető meg. Ez az állítás hogyan egyeztethető össze a 29. oldalon közölt diagrammal?

**III. KALCIUM-FOSZFÁT-SZILIKÁT RENDSZEREK SZOL-GÉL ELŐÁLLÍTÁSA** című fejezetben a Szerző a kiváló bioaktivitással rendelkező, így implantátumként vagy csontcementként alkalmazható anyagok előállítását és tulajdonságait tanulmányozta. Milyen mechanizmussal működik az ammónia, mint lecsapószer ilyen eltérő karakterű vegyületek esetén? És mi a helyzet (ld. később), amikor az ammónia katalizátorként működik? A III.5. ábrán látható SEM felvételeket kiegészítették EDX mérések is, ami alátámaszthatja a szövegben említett foszfát kiválást? 42. oldal: A III.6. és III.7. ábrák feliratában szereplő „WAXS és XRD spektrumok” nagyon bántják a bíráló szemét, még akkor is, ha esetleg ezek egyfajta rövidítésként, az FTIR spektrumokkal való összevonást szolgál(hat)ják. (Ugyanakkor a VIII.4. és VIII.5. ábrákon önállóan szereplő „XRD-spektrumai” tengely feliratot végképp nem tudom empatikusan szemlélni, így elfogadni sem.) A P-beépülés ezekbe a szerkezetekbe kulcsfontosságú: dicséretre méltó, ahogy a Jelölt a fejezet mérési eredményeit, tudományos puzzle-ként illeszti össze. A III.13. ábra tartalmaz-e új információt a III.3.(4) insethez képest?

**IV. ALUMÍNÍUM-SZILIKÁT RENDSZEREK SZOL-GÉL ELŐÁLLÍTÁSA** című részben az itt megcélzott anyagcsalád rendkívüli tulajdonságai motiválták a Jelöltet, hogy a szol-gél szintézis lehetőségeit kihasználva jóval nagyobb kötött alumínium-tartalom elérésével a szilikáttérhálóban tovább javítsa ezeket a sajátságokat. A Google Tudós az „aluminum silicate sol-gel synthesis” kifejezésre nagyjából 44000 találatot adott ki, így ebben a fejezetben a bíráló különösen kevésnek érzi, hogy a saját hivatkozások mellett mindössze 3, ráadásul húsz évnél régebbi idegen hivatkozást tartalmaz. A dolgozatban több helyen is felmerül az az előny, ami a salétromsav termikus instabilitásából fakad. Az 50. oldalon szereplő kifejezést „nitrátionok spontán csökkenése” nem sokkal később követi egy fejtegetés, ami szerint az oldószerként alkalmazott *n*-propanol reakcióba lép a salétromsavval. Melyik folyamat dominál: a bomlás vagy a reakció? A IV.1. ábrán (jobb oldal) feltüntetett gélesedési idő – hőmérséklet diagram milyen oldószer/(Si+Al) molarány (mint fontos paraméter!) értékek mellett lett ábrázolva? A bíráló számára nem világos, mi a különbség az 51. oldalon definiált R és R’ között, illetve a IV.2. ábrán melyik érték függvényében történt az ábrázolás. A IV.2. táblázatban bemutatott adatsor milyen R érték mellett készült? Úgy tűnik, a dielektromos állandó fontos paraméter a gélesedési idő szempontjából: a *n*-butanol oldószer vizsgálata-e egyéb paraméterek mellett, hogy elkerülje a csapadék kiválást, de a gélesedési idő lecsökkenését kihasználhassa? Miként vethető össze a IV.3. és IV.1 táblázat adatai (pl. R=9-nél)? Milyen kapcsolatba hozható egymással a IV.7. ábra IR spektrumaihoz kapcsolódó elemzés és az 53-54. oldalon a katalízis vonatkozásában található fejtegetés? A IV.10. ábra *y* tengelyének feliratán túl, szeretnék bővebb tájékoztatást kapni a Jelölttől az ábráról és a hozzá kapcsolódó IV.4. táblázatból kinyerhető információk kapcsolatáról. A 340 °C körüli exoterm reakcióhoz miért nem rendelhető tömegvesztés, ha az valóban szerves anyagok elégéséhez köthető? A 61. oldalon a propanolos közegben keletkező salétromsav hőkezelések során lejátszódó oxidációs reakcióiról olvashatunk elemzést. Hogyan értelmezhető ez a 115. oldalon tett állítás fényében: „*a n-propanol csökkenti a közeg polaritását, és ezáltal elősegíti a nitrátion proton felvételét, mely salétromsavként 80 °C körül elbomlik*” (115.o.)? A bíráló számára nemcsak a hiányos tengelyfelirat miatt nem világos, hogy a IV.11. ábra milyen többlet információt hordoz, és a hozzá kapcsolódó szöveges interpretáció sem ad segítséget ehhez. A fejezet összefoglalásában legjobb eredményként 60-70 %-os beépülést említ a legkisebb víztartalmú összetételeknél: a IV.1-2-3. táblázatokban egyik kötött Al-tartalom sem éri el a 60 %-ot\*.

**V. ALUMÍNÍUM-SZILIKÁT NANOKOMPOZITOK** fejezet nagy mechanikai szilárdságú hidro- és xerogél létrehozásával és a szárítás idejének lecsökkentésével foglalkozik. Az V.3. fejezetben ismertetett alumínium-szilikát szerkezetek milyen kritériumok alapján tartoznak a nanokompozitok családjába? A 67. oldalon említett zeolit (V.6. ábra) milyen szerkezetű pontosabban? Milyen Miller indexhez rendelhető a kb.  $4^\circ$   $2\theta$ -hoz rendelhető jelentős reflexió? 67.oldal: „*a  $\geq 2$  Al/Si aránynál a kis intenzitású kis (nano) méretű kristályos részecskék jelenlétét valószínűsítik*” – meghatározták-e a röntgendiffraktogramokból a szemcseméretet? Mi „*tűnik el*” 300°C, és mi „*alakul ki*” 500°C felett? Milyen magyarázat kínálkozik arra vonatkozóan, hogy ezeknél az anyagoknál az acetáttartalom szokatlanul magas hőmérsékleten („*400°C körül*”) bomlik el? Mihez rendelhető ugyanezen az ábrán (V.7.) a 200°C alatti tömegcsökkenés, és ez milyen %-os értékeket takar? Hogyan értelmezhető a V.5. és V.6. ábrák közötti különbség, amikor (látszólag) azonos anyagokról nagyon eltérő reflexiókat ábrázol egy-egy hőmérséklet tartományban? A SAXS mérések alapján valószínűsített 2 nm-es kristallit méret nem vezetett a diffrakciós csúcsok kiszélesedéséhez (V.5. ábra)?

**VI. SZOL-GÉL MÓDSZERREL ELŐÁLLÍTOTT AEROGÉLEK** című rész az aerogélek előállítása során alkalmazott paraméterek hatását vizsgálja a szupramolekuláris, 3D-s térszerkezet vonatkozásában. Az aerogélek törekenységének csökkentése érdekében polimerekkel hibrid szerkezeteket alakít ki a Jelölt. Milyen kísérletekkel igazolták, hogy „A komponensek javarészt kémiai kötással kapcsolódnak egymáshoz, molekuláris szinten keveredve.”, amikor a későbbi leírás arról szól, hogy a polimereket szerves nanoméretű oligomerek kialakítását követően adták a rendszerhez (74.o.)? Miként módosították a Freltoft egyenletet és miért? Mit takar a „form faktor” kifejezés? Milyen mennyiségek szerepelnek az alkalmazott egyenletekben? Milyen fizikai kép köthető a fraktáldimenzió értékekhez? A VI.4. táblázatban milyen magyarázat tartozik az 5-6-7 felső indexekhez? „A polimerek 2-5- szőrösére javították az aerogélek mechanikai szilárdságát.” (81.o.) állítás alátámasztására a disszertáció nem tartalmaz adatokat (ellentétben pl. a II. és V. fejezetekkel), jóllehet, ezen hibrid anyagok „előállításának célja az aerogélek törekenységének csökkentése volt”. A szol-gél eljárások hátrányaként (7.o.) általánosan említett törekenység: egy esetleges ipari alkalmazást miként befolyásolhatja a léptéknövelés folyamata?

**VII. ALUMÍNIUM-OXID-(HIDROXID) RENDSZEREK** fejezetben bemutatott kutatások célja kis költségű, egyszerű, gyors módszer kidolgozása volt szálak, valamint porózus és kompakt tömbök előállításra. Szerencsés lett volna az VII.1. ábrát kicsivel később bemutatni, így az Olvasó nem keresné a C és F betűket az ábécéből. A VII.3. ábrafelirat (*karakterizáció*) nemcsak szokatlan a magyar nyelvhasználatban, de anyagtudományi tématerületen kissé félrevezető is. Milyen tulajdonságok emelték ki az (A), (B) és (D) anyagot, hogy az a három került a VII.1. táblázatba? Van-e valami triviális magyarázat (ami elkerülte a bíráló figyelmét) arra, hogy a (B) és (D) anyagok összetétele pontosan megegyezik? A 89. oldalon bemutatott kondenzációs séma töltésmérlege hibás. A VII.5. ábra 4h mintáinál a hőkezelés hőmérsékletét mi alapján választotta ki, összhangban vannak-e a későbbiekben bemutatásra kerülő termogravimetriás eredményekkel? A 93. oldalon olvasható állítást („Az 1000 – 1300 °C-on hőkezelt minta spektrumában már csak egy csúcs jelenik meg, ami igazolja az egységes szerkezet kialakulását a SAXS eredményekkel egyetértésben.”) alátámasztó mérést bemutatja-e a dolgozatban? Nem szerencsés a részecskefizikában jól definiált „*elemi részecske*” kifejezés használata (VII. és VIII. fejezet). A SAXS mérések továbbá kimutatták, hogy a 130°C-os és a 180°C-os minták szerkezete között „*ugrásszerű különbség*” van (99.o.). Alátámasztják-e ezt a megfigyelést termoanalitikai eredmények? A VII.13. ábrához kapcsolódóan a 100. oldal tetején elemzés olvasható a 800°C felett bekövetkező jelentős fázisátalakulásról – miként jelenik ez meg az (amúgy is nehezen áttekinthető) ábrán? A 180°C alatti amorf karakter miként értelmezendő a kisebb 2θ értékeknél? A 600°C felett megjelenő átmeneti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fázisokhoz milyen reflexiók rendelhetők? A bíráló ismételt segítséget kér a VII.14. ábrán bemutatott DTG és DTA görbék értelmezéséhez. Miként köthető a két tömegvesztési lépcső a szövegben említett 160°C- és 360°C-os értékekhez? A második lépcsőhöz rendelt jelentősebb csökkenés a nitráttartalom távozásával kapcsolatos – hogyan függ ez össze a 89-90. oldalon kifejtett mechanizmussal? „800°C felett újabb bomlás indul meg, az AlOOH-ból Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alakul ki.” – ez a változás nem észrevehető a görbéken? A 104. oldalon 1,84 g·cm<sup>-3</sup>-as sűrűséget említ, ami meglehetősen nagy értéknek tűnik, ráadásul nem is szerepel a hivatkozott VII.4. táblázatban. A kriogél előállítása VII.2. ábrán bemutatott séma alapján csak az utolsó lépésnél ágazik el. HA ez igaz, akkor a VII.17. és VII.5. ábrákon látható <sup>27</sup>Al MAS NMR spektrumok miért ennyire eltérőek? A 106. oldaltól olvashatunk arról, hogy a fagyasztás sebessége milyen jelentősen befolyásolja a liofilizálással előállított kriogélek tulajdonságait. A 106. oldal előtt bemutatott eredmények milyen fagyasztási sebességgel

készültek? (A bíráló háklis a „BET fajlagos felület” kifejezésre, mivel a BET mozaikszóhoz egy módszer rendelhető.) A VII.20. ábrán angol felirat maradt – ráadásul hibásan. A 108. oldal egyaránt tartalmaz kollona-t és kolonna-t, illetve lamellás és lemelláris szavakat. 111.o.: Miként detektálható SEM-mel  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristallitok jelenléte? Hogyan történt a porozitás értékek (%) meghatározása SEM-mel (112.o.)? A VII.29. ábrán bemutatott TEM felvételek alapján levont következtetések mennyire megalapozottak a pórusszerkezet vonatkozásában (250000× nagyítás mellett 1 cm – 40 nm)? Az NMR krioporozimetriás mérési módszer nem szerepel az I. fejezetben, és magyarázat nélküli felbukkanása az <sup>27</sup>Al MAS NMR spektrumok között kissé váratlan. A bíráló kísérletet tett arra, hogy összevesse a 114. oldalon ismét felbukkanó Freltoft egyenletet a 75. oldalon találhatóval – sajnos eredménytelenül. Bár a második megjelenésnél legalább korlátozott információkat találunk az egyenletben szereplő mennyiségek mibenlétéről. Az „A” konstansban változók szerepelnek? Különösen nehezen értelmezhető az egyenlet alábbi részlete:  $(1 + q^2\xi^2)^{(D-1)/2} - 1)q\xi$ . A VII.7. táblázat „Pórusméret/SEM” oszlopában a kriogéleknél kettős értékek jelennek meg, feltehetően a 107. oldalon korábban említett mezo- és makropórusos szerkezetnek köszönhetően. A „Pórusméret/N<sub>2</sub> adszorpció” oszlopban hasonlóval nem találkozunk: a pórusméret eloszlás a BET módszer segítségével – ami hasonlóan tükrözné a bimodális jelleget – nem határozható meg? Egy korábbi kérdésemhez kapcsolódóan (II. fejezet): hogyan értelmezhető, hogy itt egy táblázaton belül találkozhatunk porozitás és pórustérfogat mennyiségekkel? A 115. oldalon olvasható állítás („A kriogéleknek nagyobb porozitása és össz pórustérfogata van, mint az aerogéleknek, viszont az aerogéleknek nagyobb a fajlagos felületük a nanopórusoknak köszönhetően.”) az Olvasó számára kissé ellentmondásos a korábbi fejtegetést követően. A bíráló megítélése szerint a 116. oldalon található mondat („Ráadásul a kezelés során a felszabaduló nitrózus gázok által felhasadt kötések újra tudnak foltozódni a nagy töménységnek és a folytatódó kondenzációs reakcióknak köszönhetően.”) is kiegészítésre szorul.

**VIII. NANORÉSZECSKÉK SZOL-GÉL ELŐÁLLÍTÁSA** című rész valamelyest más tématerületre kalauzolja az Olvasót. A cél irányított kémiai összetétellel, szerkezettel és morfológiával rendelkező kobalt-tartalmú nanorészecskék szintéziséhez szervesetlen prekursorokból kiinduló szol-gél eljárás kidolgozása volt. Ismét zavaró az Olvasó számára, hogy kísérleti paraméterekre (pl. oldószer) – klasszikus kísérleti rész hiányában – megint elég későn derül fény. A 117. oldalon bemutatott séma (hidrolízis, oláció, oxoláció), a 6. és a 104. oldal után éppen harmadjára kerül bemutatásra. Az „együttes lecsapás”-t miként kell értelmezni? („Az együttes lecsapás során két fő folyamat játszódik le; gyors nukleáció, amikor az oldat az egyes komponensekre nézve túltelítetté válik, majd ezt egy lassú gócnövekedés követi.”) A bíráló a következő mondatnál is értelmezési nehézségekbe ütközött: „A mikroemulzió kolloidális nanodiszperzió.” Hogyan kell elképzelni a dodekanolt, mint redukciós reagenst (118.o.)? 119.o.: A lúgos lecsapószer „durva, nagyméretű (>1 μ[!]), nehezen kezelhető csapadékot eredményeztek”; próbálták-e a lecsapószer pH-ját csökkenteni? Az VII.1. táblázat adatai helyett sokkal informatívabb lett volna hisztogrammal bemutatni a részecskeméret eloszlást. Miért esett a választása az 1 m/m% tenzid-koncentrációjú sorozat bemutatására? A DLS az „I. 3. Kutatásnál alkalmazott vizsgálati módszerek” fejezetből hiányzik. VII.2. táblázat: mi lehet a magyarázat arra, hogy a PDMS koncentrációjának növelésével nő a részecskeméret (következő fejezetben citromsavval szol-géllal előállított mintáknál fordítva van)? Normálta-e esetleg móltömeg egységre az eredményeket? Van-e feltételezett növekedési mechanizmus? Készült-e további elemzés VII.3. táblázatban közölt adatokkal kapcsolatban, mi történik a hőkezelés során? Termoanalitikai módszerrel tanulmányozta-e a Co-csapadékok viselkedését? A VII.4. táblázat

adatainak bemutatása után a bírálónak hiányérzete támad: hiányzik egy mondat a végéről, hogy az etil-acetáttal készült mintákkal mik a tapasztalatok, és hogy ezzel folytak további kísérletek (csak két koncentrációban?) 122.o.: „Tehát a kobalttartalmú csapadékot nem lehet hőkezelti 300 és 900 °C körül.” – nem lenne szerencsésebb megfogalmazás, hogy lehet, csak nem érdemes? A 123. oldal alján olvasható mondattal („A részecskék alakját, méretét pásztázó elektronmikroszkóppal kontrolláltuk (VIII. 2 és 3 ábra).”) kapcsolatban: a bíráló által ismert nyelveken a kontrollál ige irányítást jelent, így a mondat nehezen értelmezhetővé válik. Szintén sajátos kifejezés a három sorral lejjebb olvasható amorf alakúak: a Szerző mit ért ezalatt? Sajnos az alfejezetek tagolásának logikája is nehezen követhető: miért szerepel a „VIII. 2. ábra. Különböző lecsapásos technikával készült kobalt-oxid szemcsék SEM-felvételei 1000 °C-os hőkezelés után” a „VIII. 1. 2. Kobalt-oxid nanorészecskék előállítására szol-gél módszerrel” című fejezetben? A VIII.3. ábrán bemutatott SEM felvételek milyen hőkezelés után készültek? A bíráló nem mondaná teljes határozottsággal, hogy a részecskék „gömb szimmetriájúak”, sőt a nagyobb nagyításokkal készült felvételek kifejezetten érdekes morfológiai sajátosságokról árulkodnak: mit gondol erről a Jelölt? VIII.4. ábrán a reflexiók asszignációja – a bíráló megítélése szerint legalábbis – kicsit randomra sikeredett. Van-e valami mechanizmus elképzelés arra, hogy az egyébként csak 1000°C-on, levegőben történő hőkezelés után keletkező  $\text{Co}_3\text{O}_4$  megjelenik a propanolban, 80°C-on, szol-gél módszerrel előállított mintában? A VIII.5. ábra jobb alsó röntgendiffraktogram alapján a nitrogénes hőkezelés folyamán kizárhatjuk, hogy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  is keletkezik a rendszerben? Ha igen, milyen kristálylapok dominanciáját jelzik a  $31^\circ$ , (a  $62^\circ$ -oshoz képest jelentős intenzitású)  $37^\circ$ ,  $59^\circ$  és  $65^\circ$   $2\theta$ -nál megjelenő „CoO” reflexiók? A VIII.6. nagyon rosszul látszik az 1-2-3-4 jelölés, illetve nem elegáns, hogy az alsó két felvételtől lemaradt az eredeti méret-jelölés (még akkor is, ha az ábraaláírás jelzi, hogy 100000× a nagyítás). Az alfejezetek címe és tartalma ismét nincs teljes összhangban: a VIII. 2. 1. Kobalt-ferrit nanorészecskék együttes lecsapáson alapuló szintézise felületaktív anyagok jelenlétében c. rész többféle előállítási módszerről szól (129.o. lap alja: adalékok ↔ VIII.7. táblázat információi). A VIII.7. táblázatban szereplő lábjegyzetekkel kapcsolatos kérdésem: az 5 felső index-nek mi a jelentése az „Adalék” oszlopban, továbbá a  $^6m/m\%$  alatt mit kell értenünk? Mivel „A kutatási munka célja mágnesez kobalt-ferrit ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanorészecskék szintetizálása volt”, felmerül a kérdés, hogy miért esett minden esetben a választás a Co:Fe = 1:1 molarányra a kísérletek összeállításakor. „A karbonátos csapadékképzés átlagosan 66%-os hatékonyságú volt, az oxalátosé és a hidroxidosé 49% (VIII. 6. ábra, VIII. 7. táblázat).”: a SEM felvételek alapján miként ítélné meg a csapadékképzés hatékonysága? „A részecskék szeparálása nano- és mikrométer méreteloszlásuk miatt centrifugálással történt.” A VIII.8. táblázat átlagos részecskeméret értékei centrifugálás előtti vagy utáni adatok? Az ammóniás lecsapószer nem adott értékelhető eredményeket? VIII.7. ábra: nem világos, mi van rajta, és sajnos a kapcsolódó leírásból sem tud meg többet az Olvasó. Vélhetően zavaró a NaCl-ként azonosított „lapkaszemcsék” jelenléte: nem próbálkoztak ennek eltávolításával egyszerű vizes mosással? A VIII.9. és VIII.11. ábrák összevetésekor milyen értelmezése adódik arra, hogy a  $60^\circ$   $2\theta$  körüli kobalt-ferrit reflexiók „változó” értékeknél jelennek meg? A VIII.6. és VIII.12., illetve a VIII.10., SEM felvételeket tartalmazó ábrák összehasonlításakor a bírálónak olyan benyomása támad, mintha az utóbbi nagyobb nagyítású képet mutatna: miért szerepel mégis az utóbbi ábraaláírásában, hogy „Nagyítás: 7500 – 12000×”, az előbbiekében pedig 100000×? A 134. oldalon leírt elemzésben inhomogén fázisösszetételt említ a Szerző: hogy jelenik ez meg a VIII.11. ábrán feltüntetett reflexiókban? Kiemeli a hematit keletkezését, a „rúdalakú szemcsék”-et pedig „vas-oxidok”-ként említi. Ezekről van-e további információ? Befolyásolja-e a tiszta oxidok megjelenését az alkalmazott Co:Fe molarány? A VIII.13. ábra értelmezéséhez szerencsés lett volna



egy hematitról készült röntgendiffraktogram bemutatása. A VIII.15. ábra aláírása nem említi a bemutatott EDX spektrumot, amelyen amúgy olvashatatlanok a tengelyfeliratok. Mi indokolja a VIII.16. ábrán feltüntetett mintánál a 600°C-os hőkezelést követően 800°C-os hőkezelést is alkalmazni? Történik változás a +200°C hatására (készült DTA)? És hová tűnik a 400°C-on hőkezelt mintában még jelenlévő hematit<sup>#</sup>? A kobalt-ferrit nanorészecskék szol-gél előállításánál – szemben a korábbi fejezetekkel – nem említi a rendszerben (kristályvíz formájában) jelenlévő víztartalom hatását: ezeknél a kísérleteknél ez elhanyagolható?

**TÉZISEK:** A disszertáció részletekbe menő bírálatát követően a bíráló a tézisek véleményezését rövidebbre fogja. Néhány kivételtől eltekintve az **Új tudományos eredmények tézisszerű összefoglalását** a jelenlegi formában elfogadom. A kalcium-szilikátokhoz kapcsolódó 1. tézispontot – tekintettel a témakör nemzetközi irodalmára – túl általánosnak találok, feltételezem, hogy a Szerző érdemei egy szűkebb területre korlátozódnak. A 4. tézispont vonatkozásában a 80%-os kötött Al-tartalom\* kísérleti alátámasztása a bíráló számára vitatható: ennek elfogadását csak megfelelő dokumentálás után javasolom (ld. még a IV. fejezet végén leírtakat). (Kicsit meglepő, hogy a VI. fejezetben ismertetett hibrid aerogélekhez kapcsolódóan nem fogalmazott meg a Jelölt tézispontot.) A 16. tézispont vonatkozásában ismét pontosítást javasolnék a hematit vonatkozásában<sup>#</sup>, mivel ez az állítás, jelenlegi formájában túl általános, így vitatható.

Sinkó Katalin akadémiai doktori értekezése hatalmas mennyiségű kísérleti eredményt mutat be. A bírálónak a mű olvasása során mindvégig az volt a benyomása, hogy a kevesebb, több lett volna. Így aztán – feltehetően terjedelmi okok miatt – sok helyen elmarad az ok-okozati elemzés, az eredmények részletes interpretációja. Talán segíthette volna a bírálatot, ha a több helyütt felszínesnek tűnő leírást kiegészítette volna az eredeti cikkek mellékletben történő benyújtása, amelyből (feltehetően) számos kérdésre visszakereshető lett volna a válasz. A bíráló szívesen olvasott volna átfogó következtetéseket, a fejezetekben különállóan ismertetett eredményekről szóló szintetizáló fejtegetést, amit a 30 év vonatkozó tapasztalata szükségképpen kialakít(hatott volna). Jóllehet, a bírálónak nem tiszte a habitusvizsgálat, ugyanakkor fontosnak tartom kiemelni, hogy a disszertáció alapját képező 33 publikáció jelentős (27!) részében Sinkó Katalin első szerző, így elvitathatatlan a disszertációban ismertetett tudományos eredményekhez a hozzájárulása.

A fentiekben megfogalmazott kritikai észrevételek azonban nem jelenthetik akadályát annak, hogy a Sinkó Katalin által benyújtott doktori mű a nyilvános vitán bemutatásra kerüljön. A 1., 4. és 16. tézispontok tekintetében a bíráló ugyan csak a nyilvános vita során kíván végleges álláspontot kialakítani, de a többi tézispontot, mint új tudományos eredményt elfogadja.

Szeged, 2018. május 28.



Irodalmak – eltérésekkel:

[252] N. R. Panchal, R. B. Jotania, *Nanotechnol Nanosci.* 1. 17 (2010)

By: Panchal, NR (Panchal, Nital R.)<sup>[1]</sup>; Jotania, RB (Jotania, Rajshree B.)<sup>[1]</sup>  
[View ResearcherID and ORCID](#)

**NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY LETTERS**

Volume: 4 Issue: 6 Pages: 623-627

DOI: 10.1166/nnl.2012.1361

Published: JUN 2012

Document Type: Article; Proceedings Paper

[View Journal Impact](#)

[248] Z. Gu, X. Xiang, *J Phys Chem.* 112. 18459 (2008)

Zhijun Gu, Xu Xiang, Guoli Fan and Feng Li\*  
State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, P.O. Box 98, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China

*J. Phys. Chem. C*, 2008, 112 (47), pp 18459–18466

DOI: 10.1021/jp806682q

Publication Date (Web): October 31, 2008

Copyright © 2008 American Chemical Society

 Cite this: *J. Phys. Chem. C* 112, 47, 18459-18466

 RIS Citation 

[208] G.M. Pajonk, *Revue de Physique Appliquee* 24. 13 (1989)

► To cite this version:

G. Pajonk. DRYING METHODS PRESERVING THE TEXTURAL PROPERTIES OF GELS. *Journal de Physique Colloques*, 1989, 50 (C4), pp.C4-13-C4-22. <10.1051/jphyscol:1989403>. <jpa-00229478>

[41] D. De S. Meneses, *J. Non-Cryst Solids* 352. 5301 (2006)

By: Meneses, DD (De Sousa Meneses, D.); Malki, M (Malki, M.); Echegut, P (Echegut, P.)

[View ResearcherID and ORCID](#)

**JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS**

Volume: 352 Issue: 50-51 Pages: 5301-5308

DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.08.022

Published: DEC 1 2006

Document Type: Article

[View Journal Impact](#)