

Vélemény

Juzsakova Tatjana

MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF ADVANCED MATERIALS FOR ENVIRONMENTAL APPLICATIONS

című MTA doktori értekezéséről

Juzsakova Tatjana a fenti címmel nyújtotta be doktori értekezését a MTA Kémiai Osztályához. A cím igen sokat mondó és ígéretes, hiszen az egészséges, biztonságos környezet, ezen belül a vizeink iránti igény soha nem volt még követelőbb, mint napjainkban. Az egyre bővülő és összetettebbé váló szennyezési helyzetek megoldása új vagy új típusú, biztonságos anyagokat, olyan méretnövelhető technológiákat igényel, melyek kialakítása és megvalósítása biztos kémiai, fizikai-kémiai, anyagtudományi és környezetkémiai alapokon nyugszik. A dolgozat által megcélzott új/újszerű szorbensek a huszadik század végén újra felfedezett szén nanocső ill. a fénoxid nanorészecskék, valamint az ezek módosításával és kombinálásával előállítható funkcionális anyagok. A középpontba helyezett környezeti probléma egyike a víztisztítás, a vizsgált eljárás pedig a régóta ismert és széles körben eredményesen alkalmazott szorpció, ahol az újonnan előállított és új tulajdonságokat hordozó funkcionális anyagok szolgálnak szorbensként, különböző olajos és szerves festéktartalmú modell szennyvizekből. A dolgozat másik problémaköre fémionok szelektív elválasztása. Ennek motivációja az alumíniumgyártás melléktermékeként visszamaradó vörös iszapban található, egyre nagyobb érdeklődést vonzó ritka földfémek kinyerése, szelektív elválasztása, új típusú makrociklusos molekulák felhasználási lehetőségei az extrakciós folyamatokban. A címben és a rövid összefoglalóban ígért problémakör tehát tudományos, környezetvédelmi és nem utolsósorban gazdasági szempontból is felcsigázza az olvasó érdeklődését.

Egy MTA doktora címért készülő disszertáció összeállítása a Szerző által választott hagyományos (nem rövid összefoglaló) formában is nehéz feladat, hiszen általában 10-20 év kutatási eredményeit kell szintetizálva összegyűjteni úgy, hogy közben a fontos részletek ne vesszenek el. Jelen munka a szerző által az MTMT-ben ill. Web of Science-ben jegyzett 500-at, ill. 80-at meghaladó munkájából 45 közleményre épül, ezek közül a tézispontjaihoz tételenként 8 közleményt rendelt. Ezek közül 7 angol nyelvű folyóiratban jelent meg, egy pedig egy GINOP pályázat magyar nyelvű zárójelentése.

A nyolc római számmal jelzett technikai oldalt összesen 97 oldalas, mellékletekkel és köszönetnyilvánítással záruló, a tartalomjegyzék szerint hagyományos felépítésű angol nyelvű dolgozat követi. A fejezetcímek felsorolásától itt eltekintek. Az Irodalomjegyzék 13 oldalnyi, alfabetikus sorrendbe szedett hivatkozást tartalmaz, melyek zömmel az elmúlt 8-10 évben jelentek meg. Érdekes módon ebben, a felsorolásban a dolgozat alapjául szolgáló munkákból mindössze 5 szerepel. A munka nyelvileg jól olvasható, kevés elütést tartalmaz.

A fejezetcímek mögött nem feltétlenül következik összefogott, koherens tartalom. A 13 oldalas *Introduction* tagolatlan, egymástól esetenként független, nem azonos „súlycsoportú” információk sorozata, sok szempontból sem végiggondolt integrálónak szánt összeállítás (pl. az 1. és 2. ábra ugyanazt az információt hordozza; foglalkozik a fémoxidok gerjesztési energiáját, amikor fotokatalízisről szó sincsen a dolgozatban). Egy, az MTA doktora fokozathoz készült dolgozat bevezetőjétől elvárható a tárgyalni kívánt környezetileg releváns rendszerek „felülnézeti”, szintetizáló látásmódja is. Hiányolom pl. a nanorészecskék környezeti rendszerekben történő alkalmazásakor a morfológiájukkal (nanocsövek) ill. kémiai természetükkel (fotoaktív nano fémoxidok) kapcsolatos megfontolásokat, gazdasági vonatkozásokat nem is említve. Mennyire jelentenek alternatívát a ma használatos szorbensekhez képest, vagy esetleg eddig nehezen elvégezhető eljárásokat képesek gazdaságosabban kiváltani. Szubjektív megjegyzésnek tűnhet, de a felhasznált hivatkozások sem mindig a legmegfelelőbbek. Pl. az olajszennyezési limitekről illene legalább uniós vagy hazai irányelvekre, a nanocső (újra)felfedezéséről az eredeti publikációra (Iijima, Nature 1991) hivatkozni másodközlések helyett. Több esetben ugyanakkor teljesen hiányzik a hivatkozás, pl. a szén nanocsövek gyári adatainak forrása, a szkandium világpiaci ára, stb. Általában, a hivatkozások között sok a „másodhivatkozás”, amikor NEM az eredeti forrást, hanem egy arra hivatkozó cikket ad meg. Ez tapasztalatom szerint igen gyakran a pontos információ torzulását eredményezi.

A munka alapvetően két nagytémakört dolgoz fel, nagyjából 3:1 arányban. Egyrészt a többfalú szén nanocsövek alkalmazás-orientált módosításait víztisztítási célokra, másrészt a vörösiszap ritkaföldfém tartalmának, elsősorban a szkandiumnak a szelektív kinyerési lehetőségével foglalkozik. A címben ígért újszerű anyagot itt a ciklikus makromolekulák jelentik.

A 10 oldalas *Experimental* fejezet a felhasznált anyagok és módszerek összefoglalását ígéri, de ez megint csak részben teljesül, számos fontos részlet a dolgozat későbbi részében, ill. a cikkekből (sem) mindig derül ki. Nemcsak alaptudománnyal foglalkozó munkák esetén elvárás, hogy a vizsgált rendszerek komponensei, ill. maga a vizsgált folyamat körülményei jól definiáltak legyenek. Egy színvonalas tudományos munka gondosan leírt szintézismódszereket, a kiindulási és az előállított új anyagok gondos jellemzését, valamint gondosan ismertetett tesztelési eljárásokat feltételez. Az adatok értelmezése és a mechanizmusok felderítése csak így lehetséges tudományos igényességgel. Az új anyagok gyakorlati, technológiákban történő alkalmazhatósága ezen ismeretek nélkül nem bizonyított.

Sajnos, a dolgozat a felsorolt szempontok mindegyikében messze áll az elvárhatótól. Adszorpció és extrakció folyamatokban nagy szerepe van a hőmérsékletnek, fázisarányoknak. Ez időnként kideríthető, más esetekben nem. Általánosan hiányzik a kísérleti eredmények hibájának meghatározása vagy legalább becslése. (Nem tudományos igényű a szobahőmérséklet megfogalmazás sem, hiszen még egy laboratóriumon belül is változhat, az adott jelenség szempontjából szélesnek tekinthető határok közt.) Tovább

bonyolódik a helyzet, ha a tézisekhez felhasznált „saját” cikkekből próbálunk tájékozódni: esetenként eltérő protokoll szerint előállított, részben más jellemzőket mutató anyagok egyéb tulajdonságok mérésénél mégis azonos mérési eredményekhez vezetnek.

Kérdéseim, megjegyzéseim, észrevételeim:

1. A szén nanocsövek módosítása (funkcionalizálása), jellemzése és alkalmazási tesztek

A kiindulási szén nanocső tulajdonságai

A kiindulási többfalú szén nanocsövek kereskedelmi forgalomból származnak, saját adatként TG/DTG görbéjük, ill. Raman spektrumuk, alacsony hőmérsékletű nitrogéngőz adszorpciós izotermájuk (és az abból számított adatok) kerül ismertetésre, kétszer is. A bemutatott adatok közti eltérések jelentősek. Pl. a 12a és a 30a ábrák TG/DTG görbéi szerint a kiindulási nanocső nem tartalmaz katalizátormaradékot, a másik esetben ez meghaladja a 10 %-ot, és egy része még az intenzív savas oxidáció után is kimutatható. Számottevő eltérés (675 vs. 651 °C) van a DTG görbék minimumának pozíciója között is. Hasonló módon, a két kezeletlen MWCNT Raman spektrumának alakja, 200 1/cm alatti régiója, I_D/I_G és I_G/I_D intenzitásarányai jelentősen eltérnek egymástól (1,32 vs. 1.48 ill. 1,31 vs. 0,48).

Indokolatlanul nagy a különbség a N_2 gőz adszorpciós izotermákból származtatott jellemzők, pl. az ismeretlen módon meghatározott pórusátmérők, között is.

Van tapasztalatom ugyanebből a forrásból származó szén nanocsövekkel, de ilyen eltéréseket mi nem tapasztaltunk. Ennek alapján a kiindulási nanocső tulajdonságai rosszul definiáltak, ugyanakkor hiányosak. Különösen a későbbi módosítások hatásának szempontjából fontos lenne pl. a belső átmérő, a falak száma, és a felület kémiai tulajdonságára jellemző bármilyen adat (pl. O/C arány, felületi töltés, stb.).

Fémoxid nanorészecskék előállítása és tulajdonságai

A vanádium pentoxid előállítható a Jelölt által is kiindulási anyagnak választott ammónium-metavanadát hőbontásával. Mi indokolta, hogy választása a bonyolultabb CTAB-mediált eljárásra esett? (16. oldal). Mit lehet tudni a nanorészecskék várható felületi töltéséről a kompozitképzésnél használni kívánt reakcióközegben?

1.1. A szén nanocső módosítása

Mikroemulziós módosítás

Lehet-e bármit tudni a mikroemulzió tulajdonságairól? Olaj a vízben (O/V) vagy víz az olajban (V/O) típusú? Fontos-e ez a módosítás szempontjából? Mi történik az MWCNT halmazával a mikroemulziós kezelés során? Vizsgálták-e, hogy a mikroemulzió komponenseiből mi, mennyi és hogyan kötődött meg a nanocső felületén?

Szerző hipotézise szerint – az irodalommal összhangban – felületaktív anyagoknak a hidrofób része kötődik a nanocsőhöz, a töltéshordozó fej pedig a vizes oldat, az oldószer felé orientálódik. Várakozása szerint (Objectives and goals) ez tovább fogja növelni az eleve hidrofób nanocső hidrofobitását. Nincs itt ellentmondás?

A 30-31. oldalon található TG/DTG analízis szerint az adszorbeált mikroemulzió-komponensek (kb. 7 %) igen lazán kötődnek a felületen. Nem világos, mi okozza a bomlási hőmérséklet jelentős, 150 °C-os csökkenését a módosítás után. Mind a TG/DTG, mind a Raman spektrum értelmezéséhez hivatkozott irodalom (Lehman et al) oxidatív módosításra vonatkozik, jelen esetben ennek kicsi a valószínűsége. Eredményezhette-e a nanoemulziós kezelés a nanocső felületi tulajdonságainak (pl. hidrofobitás, polaritás, töltés) megváltozását? A 41. oldal 21. ábrája, mint javasolt szerkezet (a felületaktív anyag felületi elhelyezkedése ill. felületi sűrűsége) milyen megfigyelésen alapul? A hivatkozott irodalomban, ahonnan az ábra származik, három különböző hipotézist is ajánlanak. Az annak szerzői által alkalmazott, mind a nanocsőre, mind az anionos tenzidre nézve híg vizes tenzidoldatból (12 mg/l ill. 0,5 %) a SANS vizsgálat eredménye alapján választották ki a dolgozatban is adoptált modellt. A Jelölt által vizsgált módosító közeg nem híg vizes tenzidoldat, hanem egy víz-olaj mikroemulzió, amelyben lényegesen nagyobb az amfoter és hidrofób molekulák koncentrációja valamint a szilárd/folyadék arány, így ennek a modellnek a jogossága erősen kérdéses. Ezt látszik alátámasztani az is, hogy saját kísérletei alapján a módosítatlan nanocső 500 mg/l-es vizes oldatból már 30 perc alatt (szemben a mikroemulziós kezelés 4 órájával) 7,2 g/g ill. 4,8 g/g undekánt ill. kerozint képes megkötni, ami kb. 5 ill. $3 \cdot 10^{21}$ szénláncot jelent grammonként. A Raman spektrum alapján csak annyit tudunk, hogy hosszú hidrofób molekulákkal CH - π kölcsönhatás alakul ki, de miért feltételezi, hogy azok csak a mirisztin- és laurinsav K-sói lehetnek, amikor azokból csak 10 % van a módosító oldatban, az n-oktánból pedig 25%. Van-e kísérleti eredménye arról, hogy a módosított minták a későbbi szorpciós kísérletek közegében és körülményei között mennyire tekinthetők kémiaiilag és a megtapadt molekulák konformációja szempontjából stabilisnak.

Oxidatív módosítás

Ugyan ez „csak” a nanorészecskés módosításhoz készült intermedier, a módosítási körülmények rosszul definiáltak (pl. savkoncentráció, kitermelés). Nem vizsgálja a módosítás mértékét, csak általános irodalmi tapasztalatokra hivatkozik, hogy kialakulnak funkciós csoportok. Valószínűsíthető, hogy a termék jelentős mennyiségű erősen oxidált, fulvinsavhoz hasonló falmaradékot tartalmaz, ami az oxidáció után lúgos mosás hiányában a rendszerben maradt (Tóth *et al* doi:10.1016/j.carbon.2011.09.016). Indirekt bizonyíték az esetleges oxidációra a TG/DTG, Raman és N₂-adszorpciós adatok jellemzők kismértékű megváltozása. Amennyiben a cső töredezik és ezáltal a cső belsejéhez való hozzáférés könnyebbé válik, nem gondolja, hogy a kisebb átmérőhöz tartozó térfogatnak, mely Szerző szerint a cső belsejéhez tartozik, hogy növekednie kellett volna?

Az oxidált nanocső módosítása nano fénoxidokkal

Mi a jeletősége annak, a dolgozatban többször is részletesen bemutatott gerjesztési sávszélessége, mikor a dolgozatban bemutatott munka nem tartalmaz fotokatalitikus kísérleteket? Terveznek-e vagy történtek-e ilyen vizsgálatok?

Az oxidált nanocső fémoxidos módosítása során többféle MWCNT/fémoxid nanorészecske arányt alkalmazott, a kompozitok jellemzésére közölt primer adatok mégis azonosak a közleményekben. Ezt hogyan kell értelmezni? Ha már készített különböző nanocső: fémoxid rendszerekben kompozitokat, vizsgálta-e, hogy a kiindulási arány hogyan befolyásolja a kompozit összetételét és „teljesítőképességét”? Van-e a vizsgált szennyezők eltávolításának hatékonysága szempontjából meghatározható optimum?

Nehézségekbe ütközött a fémoxid-tartalom meghatározásánál. A dolgozatban közölt, EDAX-ból származó összetétel-intervallum (46. oldal) miből adódik? A dolgozat ill. a publikációk összehasonlítása alapján nehéz megítélni, hogy ezen és a TG/DTG adatokból becsülhető értékek egyáltalán azonos arányban összekevert mintákból származnak-e. Természetesen, az EDX és TG adatok közt elvi okokból is adódhat eltérés, hiszen a két módszer információs mélysége eltérő.

Kérem, fejtse ki, mit ért azon, hogy az S3. táblázatban megadott Raman jellemzők korrelálnak a TG/DTG eredményekkel (29. ábra feletti sor).

Megváltoz(hat)nak-e a fémoxid 3.2.2. pontban ismertetett tulajdonságai a kompozitképzés során?

Van-e kísérleti eredménye arról, hogy a módosított minták a későbbi szorpciós kísérletek közegében és körülményei között mennyire tekinthetők stabilisnak.

1.2. Módszerek

Alacsony hőmérsékletű N₂-gőz adszorpció

Mi indokolja, hogy a nemzetközileg elfogadott IUPAC osztályzástól eltérő pórusméret-kategóriákat használt (2.4. és 3.2.6. alfejezet)? Hogyan határozta meg a mikropórus (?) és tágabb pórusok térfogatát ill. hogyan számította az átlagos pórusátmérőt? Az izotermák alapján a 8-10. ábrához fűződő okfejtések nagy részével nem tudok azonosulni. Hogyan értelmezi a külső és belső pórusátmérőt (28. oldal)? Összehasonlította-e a mikroszkópos mérések, a nitrogéngőz adszorpciós mérések és a Raman adatokból (a meghatározó irodalmak álláspontja ellenére) számolt pórusméreteket?

Raman spektroszkópia

A szén nanocsövek Raman spektrumainak *alaptulajdonságait* két fejezetben is megismerhetjük (3.1.5 és 3.2.4). A 19. oldalon említett spektrális dekonvolúciót nem találtam a dolgozatban. Sajnálatos módon, bizonyos jelek értelmezése mindkét alfejezetben hibás. Számos esetben az idézett irodalmakat az azokban tárgyalt/leszűkített rendszerektől függetlenül kezeli, ami téves következtetésekhez vezet. Így pl. a kis hullámszámoknál jelentkező jel egyfalú nanocsövek esetén is csak speciális esetekben rendelhető megbízhatóan a cső radiális lélegző módusához (RBM), így csak ekkor alkalmas a csőátmérő meghatározására. Mértékadó referenciák szerint (Appl. Phys. A 67, 113–116 (1998), J. Appl. Phys. 129, 021102 (2021), ez utóbbira Szerző is hivatkozik) a Jelölt által vizsgált 10-15 falú szén nanocsőben ez a régió NEM értelmezhető a Jelölt által elvégzett számításra.

A szennyezésnek az I_G/I_D arányra gyakorolt hatását a dolgozat által hivatkozott forrás szerzői a nanocső szintézis amorf melléktermékeinek jelenlétére állították, nem szénhidrogénekkel történő szorpciós módosításra. A 3.1.5. fejezet utolsó mondatát kísérleti adat ill. hivatkozás hiányában nem tudom értelmezni. Az említett CH molekularészlet Szerző szerint feltehetően a lineáris szénhidrogénekhez tartozik (200 és 500 $1/\text{cm}$ tartományban Raman-aktív), 200 $1/\text{cm}$ alatt csak $n=18$ -tól jelenik meg (J. Phys. Chem. 1991, 95, 602-610, Results in Chemistry 7 (2024) 101293). A 200 és 500 $1/\text{cm}$ az intervallumban nincsen értékelhető információ a bemutatott Raman spektrumban (13. ábra).

TG/DTG

A 12. b ábra TG/DTG görbéinek értelmezése azt feltételezi i) hogy csak a lauril- és mirisztílsav K sója kötődött meg a felületen és ii) hogy a mikroemulziós kezelés kémiai elváltozást (új felületi hibahelyek kialakulása) okoz a nanocsövön („The significant decrease...indicates a functionalized surface and/or the structural defect sites...”), holott ezt kiegészítő mérések nem támasztották alá. Valójában mi okozhatja a nagyobb hőmérséklet-érzékenységet és a DTG görbe adott csúcsának kiszélesedését? Készült-e TGA vizsgálat a mikroemulzió komponenseivel, ill. a fémoxidokkal, a görbék értelmezésének alátámasztására?

XRD

29-30. oldal szövegéből nem világos, hogy a 11. és 24. ábrából a nanocső $2\theta \approx 25^\circ$ diffrakciójából származtatott d -értékek a kiindulási ill. oxidált nanocső mintákon mennyinek adódtak?

Szorpciós kísérletek vizes oldatokból

Alapvető gond, hogy hiányoznak a „vak” mérések eredményei. Gyakorló, a témában dolgozó kutatóként nehéz elképzelni, hogy az elhagyhatatlan, szorbens nélküli adszorpciós kísérlet, a hexános extrakció és a Na_2SO_4 -on történő szárítást is tartalmazó mintaelőkészítés során nincsen anyagveszteség (koncentráció-változás), amit korrekcióként figyelembe kellene venni a megkötési hatékonyság számításánál. Nem tudni, történtek-e párhuzamos mérések, ill. mekkora mérések hibája ill. reprodukálhatósága. A tesztek protokollja a dolgozatban ill. a saját publikációkban esetenként eltér, pl. az undekán/kerozin felvételhez használt elegy összetétele (fázisarányok, vagy pl. a dolgozatban ismertetett próbaszennyvíz nem tartalmaz felületaktív anyagot, P1 irodalommal ellentétben), a közölt eredmények nagy része mégis teljesen azonos. Ez hogyan lehetséges?

Szorpciós vizsgálatok során fontos annak ismerete, hogy a felhasznált szorbens tulajdonságai a teszt-közegben módosulnak-e pl. a módosítószeres leoldódása/deszorpciója miatt. Történtek-e ilyen vizsgálatok?

Milyen megfontolások alapján választotta ki a vizsgált szénhidrogéneket? Ismert-e a felhasznált kerozin vagy „kerozine-cut” pontos összetétele? Várható-e különbség az eltérő hosszúságú láncok viselkedése között?

Nem lehetett volna az UV-aktív toluol koncentrációját közvetlenül meghatározni a vizes oldatból a hexános extraktum helyett?

Miért lényeges a metilénkérek rezonanciaszerkezete a vizsgálatai ill. a kötési kölcsönhatások kialakulása során? Az alkalmazott koncentráció-tartományban kell-e számolni a festék dimerizációjával/oligomerizációjával? A 22. oldalon leírtak szerint 0,1 M NaOH vagy HCl oldatot kellett használnia a metilénkékes vizsgálatoknál a pH=7 beállítására. Milyen határok között változott a vizes szuszpenziók pH-ja annak állítása nélkül?

A kísérletekhez alkalmazott hőmérsékletek nem ismertek és még az sem biztos, hogy azonosak/állandóak.

1.3. Az adszorpció tesztek eredményei

Összességében hiányolom, hogy az oldószermolekulák lehetséges szerepe, a nanocsővégeinek szerepéhez hasonlóan kívül esnek a dolgozat látókörén.

Az eredmények diszkussziója során nem derül ki, hogy mennyire hasznosul ill. hozzáférhető-e a vizsgált nanocsövek belső felülete a különböző szénhidrogén- ill. festékmolekulák számára, azaz hol történik az adszorpció.

Toluol megkötés eredeti és mikroemulzióval módosított szén nanocsöveken

Szokatlan módon, a vizsgálati eredmények nem szorpciós izotermák felvételén, hanem egy pontos összehasonlításokból származnak. Az ehhez tartozó 4. táblázat adatait nehezen tudom értelmezni, és ennek csak részben oka a jelmagyarázat hiánya.

Mivel magyarázható, hogy a mikroemulziós kezelésen átesett nanocső kb. 20 %-kal több toluolt képes megkötni a 4. táblázat adataihoz tartozó körülmények között?

A csak hozzávetőleges fajlagos felülettel jellemzett kereskedelmi aktív szénrel való összehasonlítás a róka és a gólya vendégségére emlékeztet. Érdemi összehasonlítást véleményem szerint akkor lehetne tenni, ha az aktív szén esetén is legalább megközelítették volna a szorpciós egyensúlyt.

Bíráló számára nem melepő, hogy a legjobb illeszkedés a másodrendű kinetikai modellnél adódik, hiszen a legszemléletesebbnek tartott Langmuir féle szorpciós modell szerint az adszorpció másodrendű folyamat. Pontosan nem látom az alátámasztó erejét az f -elemek és radioaktív nuklidok (módosított) szén nanocsövön történő, feltehetően ionos adszorpciós mechanizmusával való összevetésnek.

A másodrendű kinetika NEM feltételez kemisorpciós sebességmeghatározó lépést, ellentétben a 38. oldalon az ábrák alatt tett megállapítással. A kemi- és fizisorpció adszorpciós és aktiválási energiája közt nincsen elvi határ. Az egyetlen biztos megkülönböztető mozzanat az elektronsere a szilárd felület és a megkötődő molekula között (F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin: Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. 2nd Edition, Elsevier 2014). Így a 40 kJ/mol-os aktiválási energiával való összehasonlítás hamis értelmezésre vezethet. Maga a referencia-közlemény, mely lényegesen eltérő rendszereket vizsgál, is csak feltételes módon fogalmaz és egy további irodalomra hivatkozik. A megkötődés

feltételezhetőleg a (módosított?) nanocsövek szabadon hozzáférhető külső felületén történik (erre utal a gyors kinetika). Maga a Jelölt is kézenfekvő javaslatot ad a hőmérséklet növelésével növekvő sebességi tényező növekedésére a 19. ábra feletti szövegben: a 25 és 60 °C között a molekulák mozgékonyasága és a közeg viszkozitása is jelentősen megváltozik, ezek hatása a sebességi tényezőt is befolyásolja, gyorsabban áll be a szorpciós egyensúly magasabb hőmérsékleten. A diffúzió-kontrollt valószínűsíti az is, hogy jelen esetben az adszorbeált mennyiség (19. ábra) nem változik a hőmérséklettel, tehát a „kötőhelyek” hozzáférhetősége nem, csak azok elérésének sebessége változik.

Nem tudhatjuk, hogy magasabb hőmérsékleten a fiziszorbeálódott mikroemulzió-komponensek hogyan viselkednek, deszorbeálódnak-e, megváltozik-e az orientációjuk, stb. Az ebben a fejezetben tett megállapítások nincsenek összhangban a később, a 3.2.7. fejezetben kifejtett gondolatmenettel.

Egyetértek, hogy a toluol-molekulák alapvetően π - π kölcsönhatással kötődnek meg a módosítatlan szén nanocső felületén, amint azt a 22. ábra is javasolja. A 3.2.7. fejezetben említi, hogy a metilénkéék molekulák a csövek belsejében is megkötődhetnek. Fennáll-e ez a toluolra molekulákra és ha igen, véleménye szerint megtörténik-e?

A 23. ábrán bemutatott mechanizmust a dolgozatban és a kiemelt publikációkban semmi nem támasztja alá. Nem tudjuk, mi kötődött meg és milyen mértékben a nanocső felületén. Van-e a nanocsőnek borítatlan része, esetleg π - π kölcsönhatás nem léphet-e fel. Ha van a csövön adszorbeált anionos tenzid, nem valószínű, hogy a vizes oldatban a K^+ -ion a karboxil-csoporthoz kötve marad (, hanem?), a C=O kettőskötés az itt bemutatott módon kis valószínűséggel lép kölcsönhatásba a toluollal.

Undekán és kerozin megkötése eredeti és mikroemulzióval módosított szén nanocsöveken
Készült-e anyagmérleg az olajmegkötési tesztek kapcsán? Mennyi szerves anyag kötődik meg az üvegszűrőn, vagy a GC minta előkészítése során használt szárítószeren?

Mi okozza, hogy az undekán és a kerozin megkötése között lényeges különbség van a kezeletlen nanocsőnél, az emulziókezelt nanocső esetén pedig látszólag azonos eredményt kapott? Van-e javaslata és milyen bizonyítékok alapján a megkötési mechanizmusra?

Lehet-e/kell-e összefüggést keresni a gyári ill. a mikroemulzióval módosított többfalú szén nanocső aromás, telített és telítetlen lineáris szénhidrogénekkal szembeni viselkedése (kapacitás, kölcsönhatás módja és erőssége) között?

Metilénkéék adszorpció eredeti és a fémoxidokkal módosított nanocsöveken

Vizsgálta-e a nanocső nélküli fémoxidok metilénkéék adszorpciós tulajdonságait? Miért a pH=7 értéket választotta a kísérleteihez, ha – a hivatkozott referencia szerint – magasabb pH-n erősebb kölcsönhatást is ki tudna alakítani?

Amint többször is említette, a vizsgált fénoxidok fotokatalitikus tulajdonságúak. Milyen fényviszonyok mellett történtek a vizsgálatok? Ha szokásos laboratóriumi körülmények között, a fény mennyire befolyásolta az eredményeit? A 32-34. ábráról hiányoznak a 0 időponthoz ill. 0 szorbens-tömeghez tartozó pontjai. Mérte-e ezeket?

Az 54. oldal tetején megállapítja, hogy a metilénkék mérete alapján be tud hatolni a kezeletlen és úgy gondolom, még inkább az oxidált nanocső belsejébe. Megtörténik-e ez? Mivel magyarázza, hogy a natív nanocső esetén csak a 35a, az oxidált esetben pedig csak a 35b ábrán bemutatott mechanizmust javasolja? Eredményei alapján a metilénkék megkötését fiziszorpciónak minősíti, az erről szóló publikációban azonban nem veti el a kovalens kötés lehetőségét.

Az eredményei szerint a fénoxidok egyenetlenül oszlanak el a nanocsövek felületén. Ezeken a csöveken mi történik a metilénkéekkel? Miért hatékonyabbak, mint a fénoxidot nem tartalmazó csövek?

A 3.2.7. fejezet utolsó mondatával nem tudok egyetérteni. Az adszorpció (fiziszorpció) termodinamikailag exoterm folyamat. Ez a kiindulópont.

2. Ritka földfémek extrakciója vizes közegből makrociklusok segítségével

Mi indokolta, hogy a vizsgált szupramolekulákra esett a választása, honnan szerezte be azokat?

Tudható-e, hogy a kísérleteiben az ionok milyen koordinációs számmal fordulnak elő, ill. az hogyan változik a pH-val az alkalmazott pH-beállító közegben ill. a komplexképzés során? A 12. tábla adatai szerint nincsen különbség a sósav és a salétromsav hatása között? Ez általános jelenség?

Hogyan kell elképzelnünk a szendvics-szerű komplexet, amivel a C2.2.2. makrociklus hatását magyarázza? A 64. oldalon szereplő effektív ionsugarak ill. az 1. táblázat adatai szerint a DC18-C6 molekula a C2.2.2-höz hasonló sugárral rendelkezik, mégis a leggyengébben teljesít. A szerző által hivatkozott Jong and Reinhoudt ([doi.org/10.1016/S0065-3160\(08\)60130-6](https://doi.org/10.1016/S0065-3160(08)60130-6)) és Zaleski (doi.org/10.1007/978-3-031-08576-5) szerint nem ez lenne várható. Mi ennek a magyarázata? Hogyan lehet értelmezni a 11. oldalon megadott háromfajta (sztérikus, elektronikus és oldószer) hatás esetleges szerepét részben a négy makrociklus és a Sc^{3+} esetén, ill. 64. ábrán bemutatott ionok és a C2.2.2. esetén?

A 3.3.6. fejezet meglehetősen szűkszavú. A 40. ábrából nem világos, de 71. oldal utolsó mondata alapján a makrociklusos extrakció a tributil foszfát alternatívája. Mi az előnye/hátránya a kétfajta lehetőségnek, ill. a harmadikként ajánlott szilárd fázisú extrakciónak?

3. Néhány további megjegyzés:

- Technikainak tűnő, de alapvető szemléleti megjegyzés, hogy az eredmények a diszkusszió után kerülnek rendre bemutatásra és a származtatott adatok megelőzik a primer adatként szolgáló spektrumot, TG-görbét, izotermát.
- Az 500 mg/l toluol vagy 500 mg/l karbon nem lehetnek szinonimák
- Hogyan kell értelmeznünk a 4. táblázat „Abs. λ 240-278 nm” oszlopát?
- A kinetikai méréseknél (6-7. ill. 10. táblázat) mit kell érteni experimental és calculated értékek alatt?
- 57. oldal 10. tábla alatt 3. sor mg/g helyett %
- Pontosabb lett volna a 3.3. fejezetben az ionok töltését következetesen kiírni.

4. Tézisek

Juzsakova Tatjana három csoportban, összesen 12 ponban foglalta össze új eredményeit.

A mikroemulzóval módosított nanocsövekkel kapcsolatos 4.1.1., 4.1.2., 4.1.4. és 4.1.5. állításokat a korábban elmondottak alapján nem tartom kellően alátámasztottnak és nem tudom jelenlegi formájában elfogadni. A dolgozatban és a P1-P2 hivatkozásokban nincsenek a tézispontok 1. ábrájára utaló kísérleti bizonyítékok, az 1. és 2. ábra közt is ellentmondás van.

A 4.2. pont alá tartozó állítások közül az utolsó kettő nem bizonyított, hanem irodalmi adatok alapján valószínűsített megállapításokat tartalmaz a saját szorbensei tulajdonságainak ismerete nélkül. A dolgozat és a kiemelt publikációk esetenként ellentmondásban vannak.

A 4.3.2. pontban összefoglaltak a dolgozat egy 11 soros bekezdésén alapulnak.

A 4.3.3. tézispontot alátámasztó összefoglalóhoz nincsen hozzáférésem.

Bíráló benyomása, hogy a dolgozat nem törekszik a vizsgálati eredmények elvárható szintézisére és megkérdőjelezi bírálóban, hogy a dolgozatban bemutatott munka tudományos színvonala elegendő-e az MTA doktori cím odaítéléséhez. Ezek alapján nem támogatom Juzsakova Tatjana MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF ADVANCED MATERIALS FOR ENVIRONMENTAL APPLICATIONS című MTA doktori értekezésének nyilvános vitára bocsátását.

Budapest, 2025. április 25.



László Krisztina
az MTA doktora