Opponensi vélemény

Kristófné Makó Éva *„Mechanokémiai és interkalációs kutatások”* című akadémiai doktori értekezéséről

1. A tudományos eredmények újdonságtartalma

Az értekezés kimagasló újdonságtartalommal bír mind a szilárdtest-kémiai/mechanokémiai folyamatok alapkutatási megértése, mind a rétegszilikátok célzott interkalációjának anyagtudományi fejlesztése terén egyaránt.

- Úttörő eredmény a mechanikailag aktivált dolomit kétlépéses termikus disszociációjának tisztázása kis CO_2 parciális nyomás mellett *in situ* magas hőmérsékletű röntgendiffrakcióval, valamint az anizotróp rácssík-leépülés sorrendjének feltárása. Kifejezetten új megközelítés a kemény, abrazív adalékok (kvarchomok, szilikapor, diatomaföld, trassz) mikroméretű őrlőtestként való tudatos alkalmazása, amellyel a kaolinit amorfizációjának sebessége többszörösére növelhető, az energiaigény pedig drasztikusan (akár 94%-kal) mérsékelhető.
- Jelentős újdonság annak igazolása, hogy nem szükséges a teljes (100%-os) kaolinit-amorfizáció elérése a csúcs-reaktivitáshoz: a ~90%-os amorfizációs szintnél visszaszorul a káros másodlagos agglomeráció, így a geopolimerekben és cementkötésű rendszerekben a kereskedelmi metakaolinnál magasabb nyomószilárdság érhető el, lényegesen alacsonyabb termikus/mechanikai energialábnyom mellett.
- A hagyományos, napokig tartó, nagy reagensfelesleget igénylő szuszpenziós technikákat felváltó *homogenizációs és szolvotermális* reakcióutak kidolgozása mérföldkő. Új tudományos eredmény a környezetbarát kaolinit–karbamid prekurzorból kiinduló közvetlen szolvotermális CTAC-interkaláció (kétlépéses eljárás előzetes metanolos lépés összevonásával), valamint az atomi szintű transzmissziós elektronmikroszkópiával és szimulációkkal igazolt, invertált (belül tetraéderes felületű) nanotekercsek azonosítása.

2. A tézispontok megalapozottsága és forráskritikai alátámasztottsága

A dolgozat 4. fejezetében kifejtett és az 5. fejezetben szintetizált megállapítások szigorú kísérleti logikára épülnek. Az állítások mindegyikét egymást kölcsönösen kiegészítő, független spektroszkópiai, diffrakciós és termoanalitikai adatsorok támasztják alá (pl. amorfizációfok, félértékszélesség-változások, Al_2O_3/SiO_2 kioldási arányok, nyomószilárdság-mérések). A bemutatott tézisek szervesen és közvetlenül következnek a jelölt 29 darab, nemzetközileg magasan jegyzett szakfolyóiratban

(*Langmuir*, *Applied Clay Science*, *Journal of Colloid and Interface Science*, *Cement and Concrete Research*, stb.) megjelent saját és társszerzős közleményeiből. A társszerzőkkel végzett munka határai világosan tisztázottak a szövegben (a molekuláris szimulációk, az elektronmikroszkópos felvételek és bizonyos termoanalitikai mérések kollégák általi elvégzését a jelölt korrektül nevesíti).

3. A módszertan korszerűsége

Az értekezés metodikai szempontból a legmagasabb nemzetközi nívót képviseli. A klasszikus porröntgendiffrakció (XRD) mellett az Anton Paar kamrával végzett dinamikus *in situ* fűtéses/hűtéses XRD mérések, valamint a fluorflogopit belső standarddal elért precíziós rácsparaméter-meghatározások kifejezetten magas fokú kísérleti rendről tanúskodnak. Az ATR- és transzmissziós FT-IR, TG/DTG, Raman-mikroszkópia, BET fajlagos felületmérés, lézeres szemcseméret-analízis (PSD), valamint a HRTEM, SAED és STEM tomográfia integrált alkalmazása lehetővé tette a mechanikai igénybevétel során keletkező mikrofeszültségek, rendezetlenségi átmenetek és nanoméretű morfológiai átfordulások teljes körű felderítését. A mechanikai energiasűrűség becslésére használt módosított Burgio-modell, az Avrami–Erofeev szilárdfázisú kinetikai leírások, a szimulációs csoporttal végzett molekuláris dinamikai számítások, valamint a cementipari (MSZ EN 196-1, EN 196-12:2024) szabványos vizsgálatok garantálják az adatok precizitását és ipari relevanciáját.

4. A szakirodalom ismerete

A szakirodalmi feldolgozás példaértékű, mind mélységében, mind naprakészségében. A jelölt tisztelettel és pontos hivatkozásokkal építi be a hazai szilikátkémiai és mechanokémiai iskola alapjait (Juhász Zoltán, Opoczky Ludmilla, Tamás Ferenc munkásságát), organikus folytatását adva e nagy múltú műhelynek. A mechanokémia és az interkalációs agyagtudomány vezető nemzetközi szakirodalma (pl. Bergaya & Lagaly, Frost, Detellier, Kuroda, Boldyrev, Suryanarayana) hiánytalanul, kritikai szemlélettel jelenik meg. A szerző nem pusztán felsorolja a korábbi eredményeket, hanem pontosan megjelöli azokat a fehér foltokat (pl. felesleges oldószerhasználat, kevéssé ismert szobahőmérséklet alatti AAc interkaláció, abrazív adalékok hatásmechanizmusa), amelyekre saját kutatásai adtak választ.

5. A mű szerkezete és stílusa

Az értekezés felépítése logikus és arányos. A tömör bevezetést és a lényegretörő irodalmi felvezetést jól strukturált módszertani leírás követi, amely szervesen készíti elő a két fő pillérre (Mechanokémiai aktiválás; Interkaláció és nanotekercsek) osztott kísérleti eredményfejezetet. A fogalmazás szabatos, tömör és felesleges sallangoktól mentes. A szerző magabiztosan, hibátlanul alkalmazza a kristálytani, ásványtani és fizikai-kémiai szakterminológiát. Dicséretes a mértékegységek koherens kezelése (a szakterületen gyakran megjelenő Å helyett a nm következetes használata). Habár jelezném, hogy az ásványtanban az Å használata továbbra is elfogadott, megengedett. Az ábrák és diagramok kivitelezése informatív, az XRD- és TEM-felvételek feliratozása szakszerű. A táblázatos összefoglalók áttekinthetőek, a bibliográfiai hivatkozások pontosak és megfelelnek a legszigorúbb akadémiai formai követelményeknek.

6. Szakmai-módszertani és tartalmi észrevételek

- A szerző rozsdamentes acél és cirkónium-dioxid őrlőedényeket/golyókat alkalmazott intenzív, akár több órás száraz őrléseknél. A 7. ábrán látható, hogy a savas kezelés előtt a minták Fe_2O_3-tartalma kismértékben nőtt az őrlési idővel, ami acélkopásra utal. Bár a dolgozat megemlíti a golyók kopásának veszélyét, hiányzik annak részletesebb tárgyalása, hogy a finom acél- vagy cirkónium-szennyezés kifejt-e katalitikus hatást az amorfizációra, illetve befolyásolja-e a hidratációs folyamatokat a cementpépekben.
- Az őrlés során kialakuló szoros mikroméretű aggregátumok/agglomerátumok esetében a szemcseméret-mérést ultrahangos diszpergálás után végezték. Nem teljesen egyértelmű, hogy az ultrahangos kezelés milyen mértékben bontotta vissza az aggregátumokat primer lemezekre/gömbökre, vagyis a mért lézeres szemcseméret-eloszlás mennyire tükrözi a kötőanyag-keverés közbeni valós agglomeráltsági állapotot.
- A kaolinit–karbamid prekurzorból kiinduló kétlépéses szolvotermális eljárásnál a jelölt maga is jelzi, hogy az együttes interkalációs duzzadás pontos szubmolekuláris lépései még további vizsgálatot igényelnek. A védés során érdemes kitérni arra, hogy az *in situ* reakciókinetika miként írja le a metanol és a CTAC belépését.

7. Kérdések

1. **A gazdaságos ipari méretnövelés (scale-up) kérdése.**
    - A laboratóriumi bolygómalmokban elért 94%-os fajlagos energialábnyom-csökkenés (trassz adagolásával, ~90%-os amorfizációnál) kiváló eredmény. Ipari méretben a bolygómalmok ritkák, a cementiparban inkább golyósmalmokat, függőleges görgősmalmokat vagy keverőmalmokat (*stirred media mill*, pl. az említett *meca-clay* technológia) alkalmaznak. Véleménye szerint a 90%-os amorfizációs határértékre és az abrazív adalékokra vonatkozó mechanokémiai kinetikai törvényszerűségek hogyan adaptálhatók egy folyamatos üzemű ipari keverőmalomra?
2. **A nanotekercsek stabilitása és irányított szintézise.**
    - A HRTEM vizsgálatok igazolták, hogy nem várt módon olyan nanotekercsek is képződtek, ahol a tetraéderes sík a tekercs belsejében, az oktaéderes pedig a külső felületen található. Milyen kísérleti paraméterekkel (pl. oldószer polaritás, prekurzor-típus, szolvotermális hőmérséklet) befolyásolható vagy vezérelhető célzottan ezen belső-külső polaritás aránya a jövőbeli katalizátorhordozó-fejlesztések érdekében?
3. **Tartóssági kérdések a cementkötésű rendszerekben.**
    - A 100%-ban és 90%-ban amorfizált kaolinitkeverékek kismértékű adagolása javította a 7 és 28 napos szabványos nyomószilárdságot. Végeztek-e (vagy terveznek-e) hosszabb távú (90 vagy 360 napos) vizsgálatokat, illetve miként befolyásolja az amorfizált kaolinban konzerválódott koordinációs víz (gélvíz) jelenléte a cementkő szulfátállóságát és a száradási zsugorodást?

8. Egyéb észrevételek

Az értekezés alapos átvizsgálása alapján – a munka kiemelkedő tudományos értéke és magas színvonala mellett – az alábbi kisebb formai és szövegezési hibák, szakmai-módszertani észrevételek, valamint a védésen megválaszolandó kérdések fogalmazhatók meg.

Helyesírási hibát szinte alig találtam. Ezek közt egy-egy zárójel lemaradása, mondatvégi írásjelek hiánya, vagy egyszerű elgépelés található csak.

A 11. ábra feliratában (47. oldal): *„diatomalföldet (DE)”* szerepel elgépelve *„diatomaföldet”* helyett.

A 9. ábra feliratában (43. oldal): *„Zettliz-i”* szerepel a szövegben következetesen használt *„Zettlitz-i”* alak helyett. Ugyanez a gépelési hiba előfordul a 13., 18. ábra és a 20. ábra feliratában is (56, 68. és 72. oldal).

A 4. fejezet 1. egyenlete (64. oldal): Az értekezésben a 9. és 10. oldalon már szerepeltek az 1–7. számozású kémiai egyenletek. A 64. oldalon az Avrami–Erofeev kinetikai egyenlet újra „(1)” számmal van ellátva, ami megtöri az egyenletszámozás folytonosságát.

A 2. táblázatban (24. oldal) a szegi kaolin izzítási veszteségéhez 14,33% míg az ásványos összetételnél 46% kaolinit, 49% halloysit szerepel (95% 1:1 rétegszilikát össztartalom). Az oxidos összegzésnél az egyes komponensek összege meghaladja a 100%-ot; a szövegben érdemes lett volna röviden kitérni a normalizálási vagy analitikai kerekítési konvencióra.

Összegző vélemény

Kristófné Makó Éva doktori értekezése kimagasló színvonalú, nemzetközileg elismert tudományos munka, amely mind az elméleti szilárdtest-fizikai-kémia, mind a környezettudatos építőanyag- és nanotechnológiai alkalmazások terén alapvető új megállapításokat tesz. A tézisek maradéktalanul megalapozottak és a jelölt saját publikációin alapulnak.

Az értekezésben foglalt tudományos eredményeket az MTA doktora cím eléréséhez elegendőnek tartom és a nyilvános védés kitűzését javaslom.

Pécs, 2026. szeptember 7.

Kovács János
egyetemi tanár
Pécsi Tudományegyetem