

**Válasz Prof. Dr. Bányai István**  
**„Anorganikus részecskék folyadék-fluidum hattárrétegbeli diszperziói és szilárd hordozós filmjei” című MTA doktori értekezésre adott bírálatára**

Köszönöm T. Bírálónak, hogy vállalta az MTA doktora címre benyújtott dolgozatom áttanulmányozását, köszönöm értékes megjegyzéseit, előrevivő kérdéseit, és nem utolsósorban elismerő sorait, ami további munkára inspirál.

Kérdései és észrevételei három témakörbe sorolhatók: Az első témakörbe a dolgozat formájával, megjelenésével kapcsolatos megjegyzései, a másodikba tényleges szakmai kérdések tartoznak. A harmadikba pedig az új, tudományos eredményekre vonatkozók sorolhatók. Válaszomat eszerint csoportosítva készítettem el.

## **1 A dolgozat formájával, megjelenésével kapcsolatos kérdések**

*„Időnként félkövér (bold típusú) sorok jelennek meg a dolgozatban, mintha valamit a szerző ki akarna emelni.”*

Az észrevétel teljesen helytálló, a színes nyomtató beállítása nem volt megfelelő, ezért számos helyen mutatkozik ez a probléma. Nagyon sajnálom, és elnézést kérek minden opponensemtől, amiért munkájukat ily módon is nehezítettem.

A „bekezdések közötti dupla soremelés” tudatos megfontolásom következménye. Mivel a szöveget egyes sorközzel szerkesztettem, úgy gondoltam, hogy a bekezdések közötti soremelés kedvezhet az áttekinthetőségnek, így az olvasónak. Sajnálom, hogy ezzel ellenkező hatást értem el.

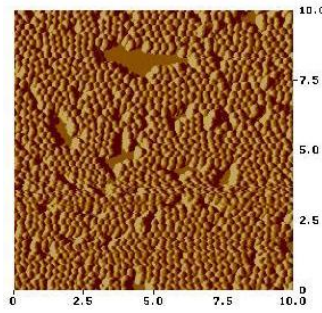
A dolgozat alfejezetekre bontásával kapcsolatos kritikát elfogadom és köszönöm, a jövőben körültekintőbb leszek. Ugyanígy elfogadom az értelemzavaró megfogalmazásokra, esetenként magyartalan kifejezések használatára vonatkozó véleményt. A dolgozat címe nekem tetszik ugyan, de szívesen engedtem volna az „anorganikus” szó kiváltását célzó, már korábban is megfogalmazott kritikáknak. A „szervetlen” jelzőt azonban nem találtam elég kifejezőnek a részecskék megjelölésére. Egyéb átalakítás pedig a cím bővítését vonta volna maga után, amit mindenképpen kerülni akartam.

## **2 Szakmai kérdések**

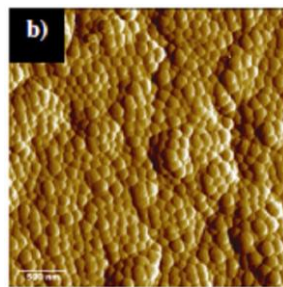
1. kérdés: *„A. 106. oldalon szereplő megállapítás számomra nem teljesen érthető. Miért nő meg a fényszórás, ha a szerkezet hézagosabbá válik? A 98. ábrán én inkább azt látom, hogy az S60C nagymértékben szililezett nanorészecskék esetében ugrásszerűen nő meg a szórás. Nem méretváltozás következik be?”*

A szilikarészecskék hidrofobizálása befolyásolja a részecskék vízfelszíni filmjeinek komprimálhatóságát, amit az oldalnyomás-terület-izotermákból származtatott kontakt keresztmetszeti területértékek igazolnak (Értekezés 57-58. és 62-63. ábrái): a komprimálhatóság a hidrofobizálás hatására csökken, azaz lazább, hézagosabb szerkezet alakul ki. Ezt a hatást tükrözi az Értekezés 80. ábráján bemutatott képsorozat, amelyen különböző nedvesíthetőségű, kb. 200 nm-es szilikarészecskék egyrétegű, hordozós filmjeinek AFM-felvételei láthatók. Az effektus nyilvánvaló: elegendően hidrofób részecskék komprimált filmjeiben a részecskék átmérőjét meghaladó hézagok is maradnak (Válasz: I. ábra). Másfelől, hidrofób részecskék tömörített filmjeiben az egyedi részecskék méretét meghaladó léptékben alakulhat ki felületi érdesség. Néhány db részecskét magukba foglaló tartományok a film síkja fölé, ill. alá kerülhetnek (Válasz: II. ábra). Az utóbbi hatás azonban

csak a kollapszusnyomást megközelítő tartományban jelentkeznek. Ezek a szerkezeti inhomogenitások hidrofób részecskék vízfelszíni filmjeire és hordozós bevonataira jellemzők.



I. ábra: hidrofobizált szilikarészecskék monorétegű filmjében kialakuló hézagok csillám hordozón (a részecskék mérete:  $217 \pm 19$  nm); 1. az értekezés 80. ábráját (AFM-felvétel).



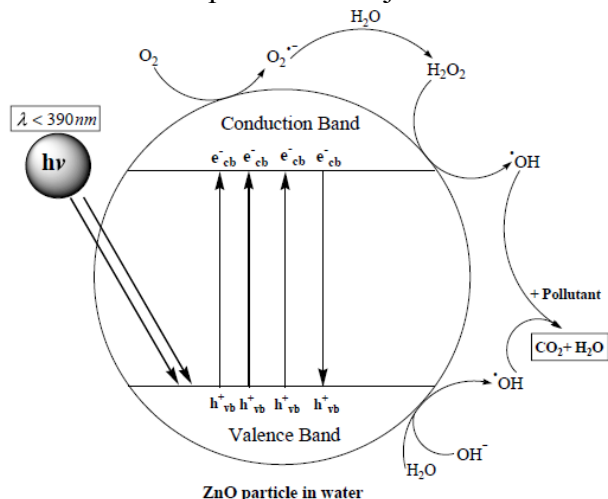
II. ábra: hidrofobizált szilikarészecskék monorétegű hordozós filmjének felszíne (a részecskék mérete:  $92 \pm 10$  nm); 1. az értekezés 81. ábráját (AFM-felvétel).

Tapasztalatok szerint a 100 nm-es izometrikus részecskék tömör szerkezetű, hordozós bevonatai még nem okoznak számottevő fényszórást a hullámhosszak látható tartományában. Ennél nagyobb méreteknél (ill. nagyobb léptékű felületi inhomogenitások esetén) a filmek nem tekinthetők a látható fény hullámhossztartományában folytonosnak. Ez a szórt fény intenzitásának (ill. látszólagos abszorpciójának) számottevő növekedésében nyilvánul meg. A folytonosságot tehát optikai értelemben a kérdésben szereplő részecskék tömör illeszkedése biztosítaná. Kísérleti tapasztalataink szerint a részecskék hidrofobizálása (szililezése) nem okoz kimutatható változást a részecskék méretében (Gy. Tolnai, F. Csempesz, M. Kabai-Faix, E. Kálmán, Zs. Keresztes, A.L. Kovács, J.J., Ramsden, Z. Hórvölgyi, *Langmuir*, 17(19), 2001, 2683), így a megnövekedett szórásintenzitás csak az említett inhomogenitással hozható összefüggésbe. Mérési pontjaink száma kevés ahhoz, hogy eldönthessük, mennyiben ugrásszerű a szórt fény intenzitásának változása a hidrofobizálás mértékének függvényében. Ésszerű feltevés azonban, hogy kapcsolatuk nem lineáris.

2. kérdés: „Milyen kémiai folyamatban következik be a metilnarancs degradációja? Feltehetőleg oxidáció. Ha ezt a ZnO katalizálja, akkor mi az elektronakceptor? A levegő oxigénje, azaz autooxidáció következik be? A 20. oldalon szereplő irodalmi ismertetés alapján én ezt vélelmezem. Ha ismert a kémiai folyamat, akkor ez lehetőséget ad a mechanizmus megértésére. Ismert, hogy milyen mechanizmus szerint játszódik le a katalízis jelen tudásunk szerint?”

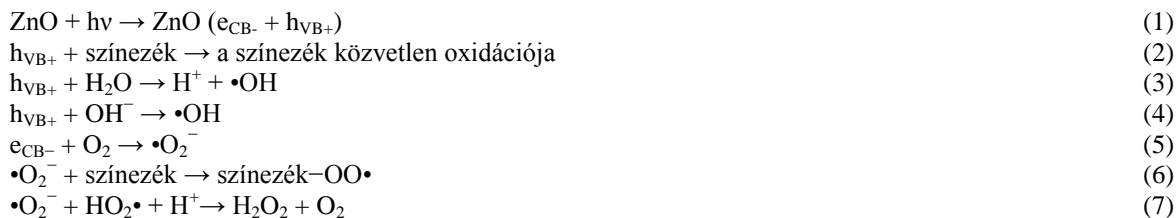
A metilnarancs fotokatalitikus degradációja oxidációs folyamatban megy végbe. A szerves molekulákból végső soron szervesetlen anyagok keletkeznek:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ , és

különböző kén- és nitrogéntartalmú ionok (N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 162 (2004) 317 és I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, Appl. Catal. B: Environ. 49, 2004, 1). A megvilágított félvezető által katalizált fotodegradációban mind a vezetési sávba került elektronok, mind a vegyértéksávban maradt lyukak rész vehetnek (Válasz: III. ábra és a reakciósémák /1-9/). A folyamatokban erősen oxidáló hatású hidroxil-gyökök keletkeznek, amelyek a színezékmolekulákat több lépésben oxidálják.



III. ábra: Félvezető által katalizált fotodegradációs folyamat egyszerűsített sémája.

A III. ábrán jelölt folyamatoknak megfelelő reakciósémák ( $h\nu_{VB+}$  a pozitív töltésű lyukakat és  $e_{CB-}$  a vezetési sávba került elektronokat jelöli):



A hidrogén-peroxid átalakulásával hidroxil-gyökök keletkeznek. Ennek feltételezett mechanizmusai (8-9):



Az elektronakceptor valóban a levegő oxigénje (5) vagy a vegyértéksávban keletkező lyuk, amely a szerves molekula közvetlen oxidációjára is képes (2).

### 3 Az új, tudományos eredményekre vonatkozó megjegyzések és kérdések

1. „Nem tartom szerencsésnek a 1.2 pontban leírtakat, ezek nem tartoznak az új eredményekhez, legalább is nem derült ki számomra, hogy az ebben leírt vizsgálatok olyanok-e, amelyet a szerző először végzett el, vagy dolgozott ki.”

A téziseket az összefoglalás további tömörítésével fogalmaztam meg, emiatt azok az eredmények, melyeket nem tekintettem új tudományos eredménynek, csak az összefoglalásban szerepelnek, de nem említem a Tézisfüzetben szereplő tézisek között. T.

Opponensem által említett, a „Tézisszerű összefoglalás” 1.2 fejezetében leírtakat nem emeltem a Tézisek közé.

2. *„Nem tartom külön kiemelendő eredménynek a ZnO és SiO<sub>2</sub> rétegeinek a 3.2.2 pontban leírt felváltva való felvitelét. Ismeretem szerint ilyen Langmuir-Blodgett-rétegeket már készítették.”*

A tényleges kísérleteket 2007-2008 telén végeztük, a kéziratot pedig 2008 júniusában küldtük el a folyóiratnak. Akkoriban nem volt tudomásunk hasonló szerkezetű, megnövelt fényáteresztésű és fotokatalitikus (bifunkciós), összetett bevonatok Langmuir-Blodgett-típusú eljárással való előállításáról (Tézisfüzet: 3.3.2.2). Ezt a cikk bírálói sem tették szóvá.

3. *„Kissé bátor dolognak tartom következtetni a rétegek szerkezetére a fotokatalitikus hatásból, ha annak mechanizmusa nem ismert (3.2.2.1) tézispont.”*

A fotokatalitikus reakcióban részt vevő kémiai komponensek diffúzióval jutnak a félvezető felületére, és a termékek diffúzió révén távoznak onnan. A kémiai reakció mechanizmusának figyelembe vétele (Válasz: III. ábra) nem tesz szükségessé más megközelítést. A hordozó felületéhez közelebb levő félvezető ZnO-részecskék felszínének elérése térbeli okok miatt gátolt. Ilyen megfontolások alapján következtettem – közvetett módon – a bevonat szerkezetére, ami összhangban volt az optikai vizsgálati eredményekkel is.

Ismételten köszönöm T. Opponens fáradtságos munkáját és részletekbe menő értékelését.

Budapest, 2011. április 8.

Dr. Hórvölgyi Zoltán