

OPPONENSI VÉLEMÉNY

Horváth Erzsébet

Réteges szerkezetű anyagok és vegyesoxid bevonatok vizsgálata

rezgési spektroszkópai módszerekkel

c. MTA doktori értekezéséről

A szilárd anyagok és a nanoméretű rendszerek tudományos és gyakorlati jelentőségét korunkban szükségtelen hangsúlyozni. Az anyagtudomány és a nanotechnológia nem csupán gyakran hallott hívószavak, hanem a kutatások és a technológiai fejlesztések egyik fő irányát képviselik. Horváth Erzsébet doktori munkája is e terület egy részéhez kapcsolódik.

A munka tárgya és célja a rendezett és rendezetlen kaolinit interkalációs komplexeinek jellemzése, valamint elektrokatalitikus vegyesoxid-bevonatok képződésének és szerkezetének leírása volt. Ahogy a Bevezetésben is olvashatjuk, a munka egyfajta „szolgáltatás” és „alapkutatás jellegű”, amely az alkalmazások fejlesztését is segíteni kívánja. Más szavakkal: modern analitikáról van szó, vagyis arról, hogy a tárgyakat összetételük, szerkezetük és tulajdonságaik szempontjából jellemezzük, tekintettel a potenciális alkalmazás céljaira is. A vizsgált rendszerek két csoportját is elsősorban a vizsgálati metodika kapcsolja össze, amit az adott esetben megfelelőnek és indokoltnak tartok. A rezgési spektroszkópia és a felhasznált egyéb mérés technikák ugyanis kellően széleskörű adatokat szolgáltatnak a feltett kérdések megválaszolásához, és nem korlátozzák a tartalmi lehetőségeket. A témaválasztást időszerűnek és érdekesnek, a megközelítés módját modernnek és célravezetőnek tartom.

Maga az értekezés összesen 118 oldal terjedelmű. A Bevezetés rövid áttekintést ad a kutatás tárgyáról és céljáról, illetve körvonalazza a dolgozat szerkesztési elveit. Ezt a 20 oldalas Irodalmi összefoglaló, majd a 3 oldalnyi Kísérleti rész követi. Az Eredmények ismertetése (3. fejezet) két részből áll, a kaolinit interkalációs komplexeket 49 oldalon, a vegyesoxid-bevonatokat 21 oldalon tárgyalja az értekezés. Ezt követi a rövid Összefoglalás (4. fejezet), majd a Tézisek (5. fejezet). A tézisek alapjául szolgáló közlemények listája (6. fejezet) 65 közleményt tartalmaz, valamennyi rangos nemzetközi folyóiratban jelent meg. A dolgozat az irodalomjegyzékkel, néhány fogalom és összefüggés magyarázatával (7-8. fejezet) és a köszönetnyilvánítással zárul.

Az alábbiakban az elvégzett munkára és eredményeire összpontosítva, a disszertáció fejezeteinek sorrendjében fejtem ki véleményemet és fogalmazom meg a részletekre vonatkozó kérdéseimet és megjegyzéseimet. A választ megkönnyítendő ez utóbbiakat számozással látom el (zárójelben).

A konkrét észrevételek és kérdések természetesen főleg azokhoz a részekhez kapcsolódnak, melyekkel kapcsolatban pontosítást vagy kiegészítést látok indokoltnak – vagy ahol érdekelne valami, amire a dolgozat nem tér ki. Előre bocsátom azonban, hogy mindez nem érinti a munka egészéről kialakult igen jó véleményemet, melyet a bíráló végén foglalok össze.

A 20 oldalas Irodalmi összefoglaló (1. fejezet) a vizsgált rendszerekkel kapcsolatos legfontosabb sajátságainak bemutatása mellett kitér a módosított kaolinok és az elektrokatalitikus oxidrétegek vizsgálati lehetőségeire, valamint működő és potenciális alkalmazásaira is. E fejezet háttérét 111 irodalmi hivatkozás adja. A részletekre vonatkozó irodalmi előzményeket (további 34 hivatkozás) az eredmények tárgyalásánál említi meg a Jelölt, amivel szerintem megkönnyíti a korábbi és a saját eredmények összevetését.

Az igen tömör Kísérleti rész (2. fejezet) az interkalációs komplexek és az oxidbevonatok előállítását, valamint az alkalmazott vizsgálati módszereket foglalja össze. Imponáló a vizsgálati technikák listája: a rezgési spektroszkópiai módszerek (DRIFT, IRES, Raman mikrospektroszkópia) mellett megjelenik a termikus analízis (kapcsolt módszereivel együtt), a röntgendiffrakció, a SIMS, TEM, SEM, illetve a molekulamechanika (az optimalizált geometriára vonatkozó ab initio számításokkal együtt).

(M1) Míg a kaolinit interkaláció tanulmányozása esetén egyértelmű, hogy mit értünk belső és külső felületeken, az oxidrétegek esetében megkönnyítené az eredmények megértését, ha a dolgozat megadná a rétegek teljes vastagságát, és azt, hogy az egyes vizsgálati módszerek esetén a jellemzett felület valójában milyen mélységű réteget jelent.

A 3.1. alfejezet foglalkozik a kaolinok kálium-acetáttal, hidrazinnal, formamiddal, karbamiddal és dimetil-szulfoxiddal képzett interkalációs komplexeivel. A Jelölt igen nagyszámú, körültekintően megtervezett és elvégzett kísérletből kiindulva vont le következtetéseit. Mindegyik reagens esetében modellt állított fel az interkalációs komplexek szerkezetére, leírta a hőmérséklet-változás hatására lejátszódó átalakulásokat. A kálium-acetátos és a DMSO komplexekre nézve molekulamechanikai és ab initio számításokkal is hozzájárult a szerkezetek megismeréséhez. Különösen érdekesnek és értékesnek tartom a száraz őrléssel aktivált kaolinit formamidós komplexére vonatkozó eredményeket (szuperaktív centrumok, sav-bázis jelleg változásai), és a karbamidos interkalátumból előállított csövecske morfológiájú nanoszerkezetek és alkalmazási lehetőségük bemutatását.

(M2) Könnyebbé tette volna a munka tanulmányozását és áttekintését, ha az olvasó az egyes tézispontoknál hivatkozást találna a megfelelő közleményekre.

(K1) A 31-32 oldalon található 13-14. ábrával és a magyarázattal kapcsolatban: A feltételezett szerkezetek stabilitásában, illetve a rezgési frekvenciákban van-e szerepe

a vegyértékszögek torzulása miatti feszülésnek – pl. a B szerkezet kérdőjeles verziója esetén? A C szerkezetben az acetácion megtartja-e sík elrendeződését, vagy a metilcsoport kitér a COO síkból, ahogy a rajzon látszik? Ha megmarad az acetát sík, akkor ferdén áll-e a kaolinit rétegekhez képest, vagy párhuzamos velük? (1.1 és 1.2. tézis)

(K2) Kálium-acetáttal a kristályos (királyhegyi) kaolint interkalálta, hidrazinnal a rendezetlent (szegi), míg a DMSO esetében mindkét kaolinnal előállított komplexet. Mechanokémiai aktiválásnak csak a rendezetlen kaolint vetette alá. Mi volt a választás oka?

(K3) Szépek és informatívak a 36-37 oldalon leírt CRTA mérések. A négyféleképp kötött hidrazin már a kiindulási szerkezetben jelen van egyidejűleg, vagy (részben) egymásból alakulnak ki a melegítés közben?

(M3) A 3.1. tézis azzal kezdődik, hogy a száraz őrlés hatására a kaolinit részleges dehidroxilációja megy végbe. Az őrlés hatására bekövetkező dehidroxiláció az agyagásványok körében már ismert. Nem meglepő az sem, hogy a kezelés az aktív felület növekedéséhez és a rendezettség csökkenéséhez vezet, valamint hogy az őrlési idő növelésével a dehidroxiláció hőmérséklete csökken. Ezt figyelembe véve javasolom ezt a tézispontot átfogalmazni és a következővel összevonni.

(K4) Mivel magyarázható, hogy az adszorbeált és az interkalált formamid eltávoztása csak az öröletlen anyag esetében különül el a TG-MS felvételeken? (29. ábra)

(K5) A szuperaktív felületi centrumokon TG-MS és DRIFT módszerrel víz, szén-monoxid, szén-dioxid és ammónia keletkezését mutatták ki, és az előzetes őrlési idő változtatásának hatását a sav-bázis tulajdonságok megváltozásával értelmezték. A hangyasav és a karbonát reakciójában, melynek terméke a 48 oldalon szereplő egyenlet szerint szén-dioxid és víz, mi veszi fel az elektronokat? Milyen irodalmi adatok, illetve saját megfigyelések erősítik meg, hogy az adott hőmérséklet-tartományban a rendszerben előforduló fémionok katalitikus hatása elég erős a szén-monoxid és a víz reakciójának jelentős felgyorsításához?

(M4) A 34. ábrán kétféle kapcsolódási modell látható a karbamid és a sziloxán felület között, erre a szöveg nem utal (52-53 oldal). A két modell közül csak az egyikben kapcsolódik mindkét NH₂-csoport, így (a szöveggel szemben) a 4.2. tézis fogalmaz helyesen: a kapcsolódásban mindkettő részt vehet.

(K6) A d₆-DMSO – a nem deuterált vegyülethez képest - kevésbé interkalálja a kaolinitot. Ismer-e hasonlóan erős izotópeffektust a H-kötések körében?

(M5) A molekulamechanikai számításokat tárgyaló rész elején idézett állítás „The ability to perform a calculation is no guarantee that the results can be trusted” (Jensen) persze igaz. Másfelől, sajnos, kísérleteket is lehet rosszul végezni. A számítási kémia kinőtt a gyermekkorból, már nincs eleve alárendelt szerepben.

(K7) A karbamidos komplexből kiinduló teljes delaminációs eljárásnak mik az előnyei és hátrányai más prekursorokhoz, illetve más delaminációs technológiákhoz képest? Milyen kiegészítő információk várhatók a szükségesnek ítélt Raman mikrospektroszkópai és termoanalitikai vizsgálatoktól?

A vegyesoxid-bevonatokról szóló rész (3.2. alfejezet) először a $\text{RuO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ és az $\text{IrO}_2 - \text{SnO}_2$ oxidfilm kialakulását tárgyalja, majd a cirkónium-oxiddal stabilizált $\text{IrO}_2 - \text{ZrO}_2$ és $\text{RuO}_2 - \text{ZrO}_2$ rendszer felületi szegregációját mutatja be. A Jelölt azonosította a prekursorokból szől-gél eljárással kapott bevonatban a hőkezelés közben a felületen és a réteg belsejében keletkező átmeneti termékeket, és leírta a végtermék (a vegyesoxid-bevonat) kialakulásának hidrolitikus és oxidációs mechanizmusát. Választ adott a cirkónium-oxidot tartalmazó rendszerekben a felületi szegregáció kérdéseire. Eredményei jelentősen hozzájárulnak az oxidbevonatok képződésének, szerkezetének és tulajdonságainak megértéséhez, a későbbi technológiai fejlesztésekhez.

(K8) A ruténium-kloridból, illetve a nagyobb arányban ruténiumot tartalmazó vegyes prekurból kiinduló reakció TG görbéi $500\text{ }^\circ\text{C}$ felett tömegnövekedést mutatnak (50-51. ábra). Elképzelhető-e, hogy a hevítés közben átmenetileg 4-nél kisebb oxidációfokú ruténium-vegyületek jöttek létre, és ezek magasabb hőmérsékleten oxidálódtak vissza?

(K9) A 9.1 tézisben az a kitétel, hogy a prekursor sók keverékéből a vegyesoxid-bevonat kialakulása egy lépésben megy végbe, nyilván a TG-görbén látható folyamatos változásra utal. Kémiai értelemben – ahogy az a következő pontban is szerepel - összetett folyamatról van szó. A tézispont utolsó mondata számomra nem volt világos. Kérdezem, hogy mit ért a Jelölt a „filmképződés maximális hőmérsékletén”? A bomlási folyamatok befejeződésének hőmérsékletét (az adott körülmények között), vagy esetleg azt a hőmérsékletet, melyen e folyamatok az adott körülmények között a leggyorsabbak?

(K10) Az ón(IV)-oxid filmbevonat előállításában közben $-\text{Sn}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Sn}(\text{OH})_2-$ láncok keletkezését igazolta a Jelölt. Kialakulhat-e véleménye szerint térhálós a láncok közötti oxigénhidak révén?

(M6) A cirkónium-oxidos rendszerekben a SIMS mélységprofil vizsgálatok eredményeit a porlasztási idő függvényében adja meg a Jelölt. Az eredmények megértéséhez jó lett volna a becsült mélység értékeket is közölni (ld. még az M1 megjegyzést).

Néhány megjegyzés a Fogalmak és magyarázatok fejezethez (8.)

Bragg egyenlet (114 old.): a megadott hullámhossz mellett jó lett volna feltüntetni, hogy az a Cu K_α vonalára vonatkozik

Miller index (116 old.): az (100), (010) és (001) nem minden kristályrendszerben egyenértékű; a negatív indexeket valóban felülvonással jelzik, de nem értem a $hkl) = -1*(hkl)$ egyenletet.

A polimorfizmus (116 old.) általánosan használt fogalom a kristályos anyagok körében. Itt az agyagásványok polimorfizmusáról és politípiájáról van szó

Az értekezés felépítése logikus és arányos. A fogalmazás tömör és jól érthető. Az ábrák és táblázatok informatívak és áttekinthetők, a külalak is szép. A tartalomhoz méltó stílust jogosan várjuk el egy akadémiai doktori dolgozattól – a követelményeket teljesíteni viszont nem könnyű, ha olyan nagy anyagra támaszkodik az értekezés, mint a jelen esetben is.

A formai jellemzőkről (is) kialakult jól véleményemet nem érintik az alábbi kisebb szerkesztési és fogalmazási hibák:

A tartalomjegyzékben szereplő oldalszám nem felel meg a valóságosnak a 4. fejezettől (Összefoglalás) kezdve végig.

A 12. ábra (30 old.) A és B részében, a 46. ábra (76 old.) két részében eltérő a lépték.

A 14. ábrán (31 old.) az A jelű szerkezetben az acetátcsoport és a kaolinit OH-csoportja között a vízmolekula hibásan van megrajzolva.

Az ásványnevek írása több helyen is következetlen (magyar, ill. angol írásmód).

A karbamidos komplexből kiinduló teljes delaminációról szóló fejezetben (a 73 oldaltól) összesen két hivatkozást találtam: az első a környezeti szempontokkal kapcsolatos, a második (Letaief et al.) csak a szövegben szerepel, az irodalomjegyzékben nem – pedig ez tartalmazza a delaminációs eljárást.

Az irodalomjegyzékben a folyóiratcikkek általában cím nélkül, néhány esetben azzal együtt vannak megadva.

Az „XRD diffrakciós felvételek” kifejezés (118 old.) nem szerencsés, hiszen a diffrakció már benne van a rövidítésben.

Véleményemet a következőkben foglalom össze:

Horváth Erzsébet doktori munkájának témája időszerű és érdekes, a kitűzött célok eléréséhez a módszereket jól választotta meg, és azokat hozzáértően használta. A disszertáció és a tézisek igen nagy volumenű kísérleti munkára, a kísérleti és számítási eredmények alapos és magas színvonalú értékelésére támaszkodnak. A munka eredményeiről a Jelölt – munkatársaival együtt – 65, rangos nemzetközi folyóiratban megjelent cikket közölt. A tézisek döntő többségét jelen formájukban, a 3.1 és 3.2. valamint a 9.1 tézispontokat az előzőekben javasolt pontosítások és összevonások után elfogadom, az azokban foglaltakat új tudományos

eredménynek ismerem el. Úgy ítélem meg, hogy a doktori munka és az értekezés maradéktalanul megfelel a tartalmi és formai követelményeknek.

Javaslom az értekezés nyilvános vitára bocsátását, és Horváth Erzsébetnek az MTA doktora fokozat odaítélését.

2011. július 30.

Pokol György
a kém. tud. doktora