

Bírálat

Németh Katalin „*Chemical modification and optical spectroscopy of single-walled carbon nanotubes*” című doktori értekezéséről

Németh Katalin doktori disszertációja a kortárs nanotechnológiai kutatások egyik fő irányában, az egyfalú szén nanocsövek tanulmányozásában közöl új tudományos eredményeket. Az utóbbi évek „2D divatja” ellenére a szén nanocsövek továbbra is fontos és érdekes anyagok, így a dolgozat témaválasztása időszerű. Ismerve a kutatócsoport egyéb munkáit az is elmondható, hogy ez a szerencsés témaválasztás jól illeszkedik Kamarás professzor csoportjának más kutatásaihoz is.

A disszertáció érdemi része 70 oldal terjedelmű és három fő részre van tagolva, ezek arányai megfelelők. A megértést 41 számozott ábra, 25 egyenlet és 3 táblázat segíti. Az ábrák jól átláthatók, szépen szerkesztettek, a nem saját készítésűek megfelelően hivatkozva vannak. A 93 elemű irodalomjegyzék még éppen elegendő áttekintést ad a témáról. Sajnálatos azonban, hogy a legfrissebb hivatkozás is 2012-es, és ilyen cikkből is csak hármat találunk. Kár, hogy a szerző nem dolgozta fel az utóbbi három év szakirodalmát is.

A doktori munka alapját 2 db első szerzőként jegyzett saját közlemény képezi, melyek a szakterületük második kvartilisébe sorolt folyóiratokban jelentek meg (SCImago Journal and Country Rank Q2 besorolás, <http://www.scimagojr.com>). A Doktori Iskola habitusvizsgálata szerint ez elegendő a doktori fokozat odaítélésére. Ugyanakkor ismerve a csoport kiváló publikációit, számomra kissé csalódás ez az alacsony publikációs mutató, különösen annak fényében, hogy a jelölt a disszertációhoz nem kapcsolódó munkáiban sokkal több cikket tudott társszerzőként megjelentetni magasán jegyzett folyóiratokban.

A disszertáció angol nyelven íródott, magyarul csak kivonatot és tézispontokat találunk. Kár, hogy ebbe a viszonylag rövid magyar szövegbe is több sajtóhiba került:

- Az első magyar nyelvű tézispont első sorában van egy felesleges soremelés.
- Elválasztási hibák a magyar tézispontokban: „es-etén” (1. pont), „je-lenlévő” (2. pont), „szerepet” (5. pont).
- Betűhibák. Kivonat 2. bekezdésben „elsődleges”, majd a végén: „elsődleseges”. Tézispontok 3. pont: „...arányonál”, 5. pont: „termograviemtria”.
- Kötőjelek hibás használata: „hidrogén-tartalom”, „átmérő-tartomány”, „átmérő-szelektivitás” szerintem egybeírandók.

Az angol szövegben kevés betűhibát találtam, a szöveg minősége magyar anyanyelvű szerzőtől átlagosnak mondható. Stílusán lenne még mit fejleszteni: a szöveg ugyan hibákkal terhelt, de ez a megértést általában nem zavarja. Néhány példa:

- Foreword első sorban: „significantly interesting” és „very unique”.
- 24. oldal: „...a very important, moreover, determinative role...”

- A dolgozatban keverve használja a brit és amerikai angol írásmódot, ezt jó lett volna egységesíteni.
- Szórendi és egyeztetési problémák az angol nyelvű tézispontokban.

Néhány további formai észrevétel:

- A rövidítéseket az első használatkor definiálni kell, ez néhány esetben elmaradt. Pl. a 40. oldalon a THF nincs definiálva.
- Az internetes hivatkozásoknál (2 ilyen van) helyes lenne megadni az utolsó megtekintés idejét, ez elmaradt.
- A 22-es hivatkozás formázása eltér a többitől (Sólyom J. szerepel benne J. Sólyom helyett).
- A hivatkozott diplomamunkák és doktori disszertációk címe dőlt betűvel van szedve, cikkek esetén viszont a cím nem formázott és a folyóirat neve a dőlt betűs. Jobb lett volna egységesíteni a tipográfiát.

A doktori munka szerkesztése nagy vonalakban megfelelő, de sajnos több kifogásolható elemet is találtam benne. Ezek:

- A 33. oldal tetején találunk először olyan információt, ami a doktori munka konkrét motivációjára utal. Nagyon szerencsétlen szerkesztési mód ilyen sokáig várni az olvasót.
- A célok („2.1 Objectives”) alfejezetnek a Kísérleti rész („2. Experimental”) elejére történő illesztése szokatlan, indokolatlan és kissé értelemzavaró is. Maga a szerző is küszködik itt: keveredik a nagyon specifikus és a nagyon általános tárgyalásmód, és végül nem is derül ki világosan, hogy mi volt ennek a doktori munkának a célja.
- 25 évvel a felfedezésük után szerintem ilyen részletesen felesleges bevezetni egy PhD disszertációban a szén nanocsöveket. Elég lett volna az alapokra ismert tényekként hivatkozni, így több hely jutott volna a munkában ténylegesen felhasznált P2, HiPco, CoMoCat csövekkel kapcsolatos korábbi eredmények bemutatására.
- Az 1.10 és 1.11 ábrák együtt 1,5 oldalt foglalnak el a disszertáció összesen 70 oldalnyi érdemi részéből. Maguk az ábrák önmagukban persze nagyon érdekesek és hasznosak, de közismert irodalmi összefoglalás mindkettő. Érzésem szerint a jelölt hasznosabban tölthette volna ki ezt a helyet akkor, ha többet ír a konkrétan vizsgált reakciók irodalmáról.
- Indokolt lett volna legalább vizsgált nanocsőtípusonként egy-egy HRTEM képet és Raman RBM tartományt bemutatni. A doktori disszertáció érvelésének leghangsúlyosabb pontja a nanocsövek átmérője és reakcióképessége közötti összefüggések elemzése, így különösen furcsa, hogy az átmérő meghatározásának két legfontosabb kísérleti módszerével nyert eredményeket egyáltalán nem találunk benne.
- A 3.1 és 3.2 ábrák diszkussziójában írja: *“On the Raman spectra of both series of samples (shown in Figures 3.1 and 3.2), it can be seen ...”*. Valójában a 3.1 ábráról képtelenség megállapítani a D/G arány aprócska megváltozását, a számszerű értékeket pedig nem közli a szerző. A 3.2 ábrán az “1x” minta D/G aránya tényleg nagyobbnak látszik a kiindulásinál, de ugyanez a “2x” és “3x” mintákra már nem igaz, azok a kiindulási minta spektrumára jobban hasonlítanak, mint a “1x”-re. A P2 és a CoMoCat csövek interkalációját bemutató Raman spektrumsorozatokon (3.9 és

3.10 ábrák) a kiindulási minta és az „1x” spektrum D/G aránya közötti különbség látható, de a további hidrogénezési lépések hatását szabad szemmel nem lehet megállapítani.

- Nagyon furcsa, hogy a 3.3.1 al-fejezeten belül önálló „Introduction” és „Results” szekció is van. Ezzel a 3.3.1-et teljesen elidegeníti a disszertáció fő tömegétől, így az olvasó nehezen tudja felmérni a szerző saját szerepvállalását a modellezési munkából.

A munka szakmai részének színvonala összességében szintén megfelelő. Kapcsolódó kritikai megjegyzéseim:

- 24. oldal: „...from a simple Raman experiment, the quantitative determination of the amount of a nanotube with a specific diameter is not possible....” Ez a fogalmazás arra utal, hogy több Raman kísérletből talán meg lehetne határozni az adott átmérőjű nanocsövek mennyiségét kvantitatíven. Bár ez elvileg persze nem kizárt, valójában a CNT Raman spektroszkópiát abszolút mennyiségek meghatározására használni nagyon komoly kalibrálás után lehetne csak, így a fogalmazását félrevezetőnek érzem.
- 1.1.6 fejezet: az 1.8 ábra diszkusziójába még említés szintjén sem került be az 500-1200 cm^{-1} közötti és az 1750 cm^{-1} fölötti sávok magyarázata, pedig ezek intenzitása a bemutatott spektrumon összemérhető a D sávával.
- 1.2.4 fejezetben „The base of the reaction is” Ez félrevezető fogalmazás. A “base” angol kémiai szövegben alapértelmezésben bázist jelent, nem pedig “alap”-ot ahogyan a szerző itt használja a szót.
- Valamennyi Raman spektrum normálva van ábrázolva, de a disszertációban nem találtam meg, hogy mire történt a normálás.
- A 3.3 és 3.4 ábrákon “tipikus” TG-MS görbéket látunk. Szerencsésebb lett volna pontosan megmondani, hogy melyik mintához tartoznak, ha már a 3.1 és 3.2 ábrákon olyan gondosan megkülönböztette az egyes hidrogénezési lépéseket.
- A 3.4 ábra tömegvesztési tengelye tetszőleges egységben (a.u.) van ábrázolva, ennek nem sok értelme van. Helyesebb lett volna a 3.3 ábrához hasonlóan a TG görbét tömegvesztési százalékban ábrázolni.
- 78. oldal második bekezdésének szövege („Below a certain limit...”) ellentétes a kapcsolódó 3.23 ábrával. Az ábra szerint a rács tágulásához szükséges energia nem egy adott ionméret alatt, hanem pont a fölött válik nullává.

A disszertáció érdekes témája miatt több kérdés is felmerült bennem, melyekre a védésen szeretnék választ kapni. Ezek:

1. Miért nem próbálta ki mindkét alkálifémet mindhárom nanocsőre? Nekem úgy tűnik, így sokkal biztosabb lábakon állhatnának az átmérőszelektivitással kapcsolatos megállapításai.
2. A színváltozásnál kvantitatívabb lehetőséget nyújt az interkaláció követésére például a nanocsőfilm elektromos ellenállásának mérése. Miért nem élt ezzel a lehetőséggel?
3. A 41. oldalon azt írja, hogy az interkaláció sikerességét a minta arany/réz-színűvé válása jelezte. Ugyanakkor a 2.2 ábra fényképén a minta feketének látszik, pedig a szöveg szerint káliummal interkalált. Kérem, magyarázza!

4. Miért használt $1/3 - 1/5$ mennyiséget a HiPco csövekből az NMR mérésekhez, mint a másik két csőfajtából?
5. A 2.5 ábra szerint az optikai átmenetek illesztésére nagyszámú Lorentz függvényt használt. Kérem, fejtse ki, hogy miért pont ennyi függvénnnyel illesztett és pontosan hogyan, mely paraméterek rögzítésével végezte az illesztéseket? Véleménye szerint mennyiben befolyásolhatná munkája következtetéseit az illesztés bizonytalansága?
6. Mi lehet az oka a 3.2 ábra "2x" Raman spektrumán 1640 cm^{-1} körül megjelenő éles csúcsonak, miért hiányzik ez a többi spektrumból?
7. Változott-e az alkálifém-interkaláció közben a Raman spektrumban a lélegző rezgés tartománya?
8. Mi lehet az oka annak, hogy a csak káliummal interkalált HiPco nanocsövek esetén a hidrogénfejlődés fő tömegét az elsődleges, C-H kötés szakadással járó folyamat adja (3.3 ábra), míg a Birch redukcióval készült mintában a másodlagos folyamatok okozta hidrogénfejlődés a meghatározó? Kizárható-e kísérleteiben teljesen a molekuláris hidrogén adszorpciója a nanocsöveken?
9. TG mérései szerint a hidrogénezett nanocsöveket inert atmoszférában melegítve azok 800 Celsius fokig elveszítik tömegük több, mint 12%-át. Kérem, hasonlítsa össze ezt az adatot az irodalomban korábban leírtakkal és a saját referencia méréseivel (feltételezve, hogy voltak ilyenek, hiszen a dolgozatban nem szerepelnek)! Mások is ilyen jelentős tömegvesztést mértek? Elkészíthető-e a rendszer szénmérlege?
10. A butilezett HiPco csövek hőbomlásának vizsgálatakor miért a propilcsoportot követte butil helyett (3.7 és 3.8 ábrák)? Van esetleg olyan irodalmi adat, ami szerint az n-butilezett szén nanocsövekről a csőhöz kötött első szénatom termikusan nem hasad le? Ha igen, ezt hivatkozni kellene!

Összefoglalásként elmondható, hogy Németh Katalin doktori disszertációja a fokozatszerzés követelményeinek megfelelő színvonalú tudományos munka. Tézispontjait új tudományos eredményként elfogadom. A munka legnagyobb értékének azt a szellemes új ötletet tartom, hogy az interkalált nanocső köteg alkálifém tartalmát használja ki a csövek funkcionálisására. Sikeres védelem esetén a doktori (PhD) fokozat odaítélését javaslom.

Szeged, 2016. január 6.

Dr. Kukovecz Ákos
egyetemi docens, SZTE TTIK AKKT