

Válaszok Dr. Horváth Zsolt Endre bírálatára

Mindenekelőtt szeretném megköszönni Bírálom alapos munkáját, észrevételeit.

Ezek közül a legfontosabb az 5. tézispontra vonatkozik.

Az 1. – 4. tézispontokat feltétel nélkül elfogadom. Az 5. tézispont esetében viszont hiányosnak érzem az állítás kísérleti adatokkal való alátámasztását. A jelölt nem mutat be a dolgozatban olyan termogravimetria-tömegspektrometriás ábrákat, amelyeken a többször egymás után elvégzett reakciók hatása látszana. A védésen ezt szükséges lenne pótolni, hogy ez a tézispont is elfogadható legyen.

A dolgozatban valóban nem szerepelnek olyan TG-MS ábrák, amelyeken mintáról mintára látszódna a növekvő tendencia a funkciós csoport tartalmat illetően. Ennek oka, hogy a tendencia a görbéken nem is látható, csak az abból számolt adatokon. Az 1-2. ábrákon bemutatott TG-MS görbék - hasonlóan a dolgozat többi TG-MS ábrájához - önkényes egységben tartalmazzák az egyes fragmensek MS jelét. Ennek oka, hogy adott hőmérséklet-tartományban a tömegvesztéshez előzetes kalibráló mérések és tapasztalati megfontolások alapján lehet hozzárendelni az egyes fragmensek hozzájárulását (a mérhető MS intenzitás nem arányos a mennyiséggel). Ez különösen a hidrogéntartalom számításánál elengedhetetlen [1–3].

A butiltartalom az 1 n-Bu/100 C kimutatási határ közelében van minden mintában (vagy mennyisége nem meghatározható) tehát a butiltartalom egyértelmű növekedése a reakciók számával nem állítható, csak az, hogy az össz-funkciós csoport-tartalom (H+n-Bu) növekszik.

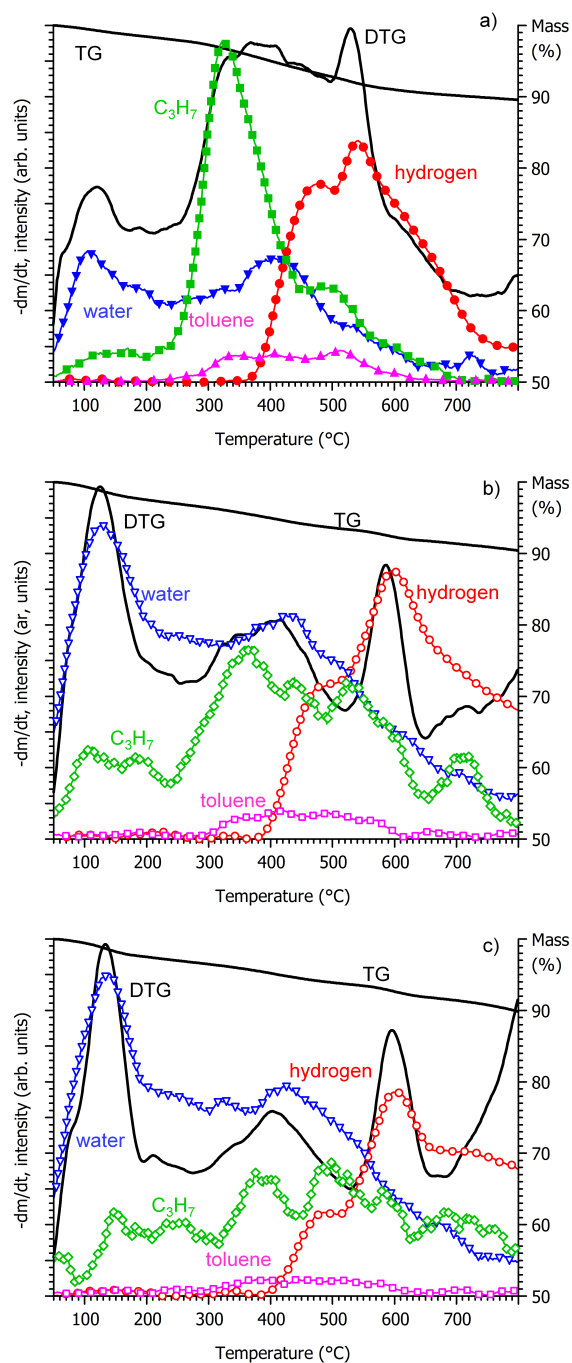
Ennek figyelembevételével az 5. tézispont pontosított megfogalmazása:

Módosított Birch-redukcióval, illetve kálium interkalációval hidrogénezett HiPco nanocsöveket állítottam elő. Három egymást követő lépésben elvégezve a reakciókat, termogravimetria-tömegspektrometriás mérésekkel kimutattam, hogy a kitermelés mindkét reakciótípusnál növelhető egymást követő lépések alkalmazásával. Ezt a nanocső-kötegek lépésenkénti fokozatos fellazulásával magyaráztam, amely szerepet játszik még a homogén fázisú módosított Birch-redukciónál is.

I prepared hydrogenated HiPco single-walled carbon nanotubes by modified Birch reduction and potassium intercalation in three successive steps, respectively. It was demonstrated by thermogravimetry-mass spectrometry that the degree of functionalization could be increased at both types of reactions by applying successive steps. I explained this by the step-by-step loosening of the nanotube bundles. This even affects the homogeneous phase modified Birch reduction.

A Bíráló további kérdéseire adott válaszaim:

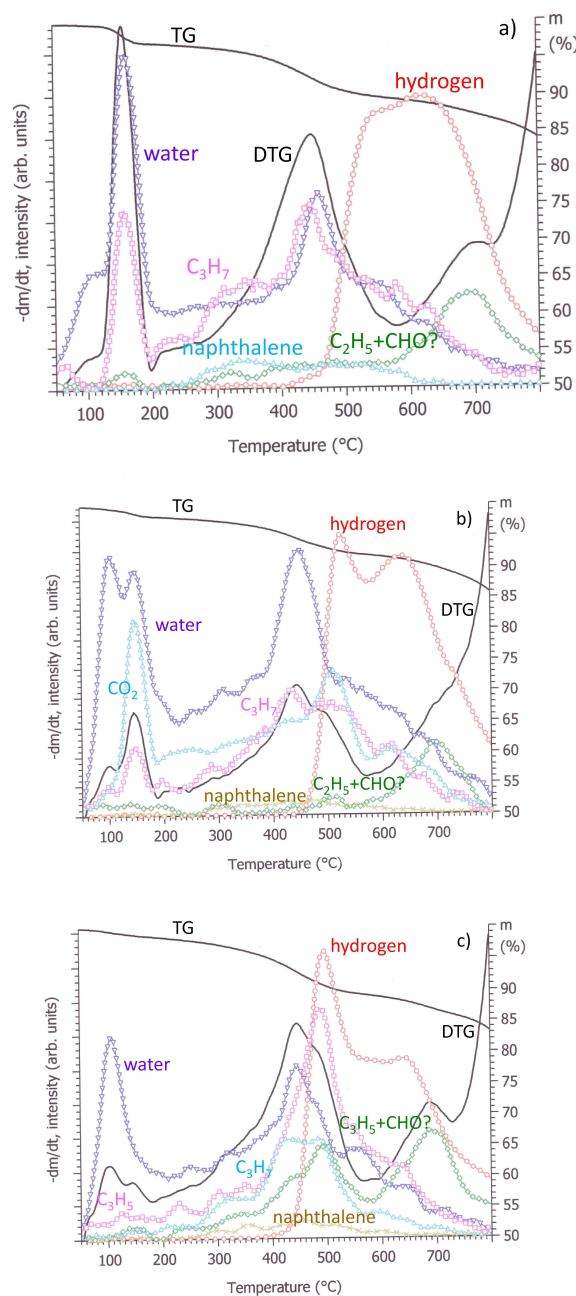
1. *A 3.3 és 3.4 ábra hidrogénre vonatkozó DTG görbéinek összehasonlításából látszik, hogy a K-interkalált HiPco mintából a hidrogén nagyobb arányban szabadul fel 500 °C*



1. ábra. A K-interkalációval butilozott HiPco minták TG-MS görbéi. a)-c): sorrendben 1x, 2x és 3x butilezett minták.

környékén, vagyis a nanocső falak C-H csoportjaiból, mint 600-700 °C között, másodlagos bomlástermékekből. Ezzel szemben a Birch-redukcióval hidrogénezett HiPco mintánál a 600-700 °C közötti hidrogéncsúcs jelentősen nagyobb, mint az 500 °C környékén látható váll. Mi lehet a kémiai oka ennek az eltérésnek?

A káliummal interkalált és a Birch-redukcióval készült kétféle minta előállításánál különböző kémiai anyagokkal érintkezett. A Birch-redukció során az interkalált mintához képest többféle H-tartalmú anyaggal és nagyobb mennyiségben érintkezett a nanocső,



2. ábra. Módosított Birch-redukcióval butilozott HiPco minták TG-MS görbéi. a)-c): sorrendben 1x, 2x és 3x butilezett minták.

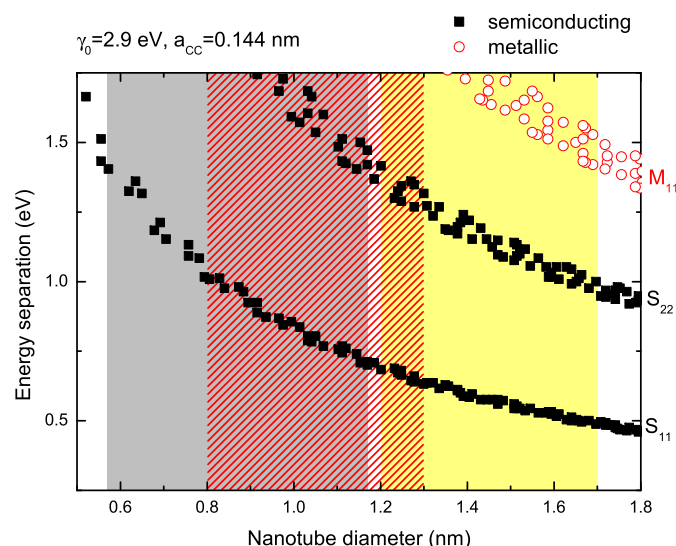
melyek egy része a végső hőkezelés után is benne maradhatott a mintában (a kötegek között adszorbeálódva, esetleg a nyitott nanocsövek belsejében, ahonnan az alkalmazott végső hőkezeléssel nem távolítható el) és bomlástermékei megjelennek a TG-MS görbén. Összevetve a dolgozatban vizsgált kétféle hidrogénezési reakció eltérő átmérő-szelektivitását (a spektroszkópiai mérések alapján, 3.5 és 3.6 ábrák a dolgozatban), az sem kizárható, hogy a Birch-redukcióval hidrogénezett nanocső (mely esetben a kisebb átmérőjű csövek reaktívabbak, tehát azok tartalmaznak több H-t, amely C-H kötés magasabb hőmérsékleten bomlik) TG-MS görbéjén a H₂ -váll 550 °C-nál a nagyobb átmérőjű

funkcionalizált nanocsövek C-H kötéseiből eredő elsődleges H₂, míg a fő maximum 650 °C körül együtt tartalmazza a másodlagos H-t és a kis átmérőjű nanocsövek C-H kötéseiből származó elsődleges H-t.

2. A CoMoCat nanocsövek optikai spektrumain megfigyelhető, hogy az S_{11} és S_{22} csúcs is mellékcúcsokra hasad fel. A P2 és HiPco csöveknél ez sokkal kevésbé jelentkezik. Mi lehet az eltérés magyarázata?

A 3. ábrán bemutatott Kataura-diagramon látható, hogy akkor nagyobb a különbség két közeli átmérőjű nanocső S_{11} illetve S_{22} átmenetei energiája között, ha a csövek átmérője kicsi (pl. CoMoCat). Az is látható, hogy az S_{22} átmenetek két közeli átmérőjű nanocső esetén energiában mindig jobban elkülönülnek az S_{11} átmenetekhez képest.

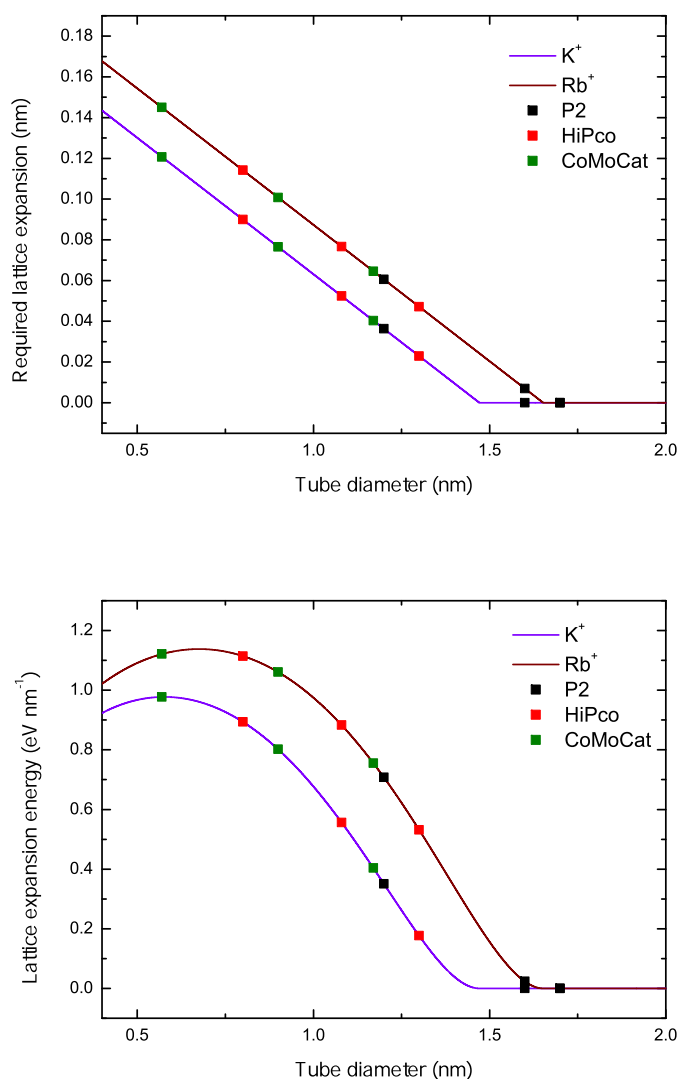
Az egyedi csövekhez tartozó átmenetek energiái között tehát akkor nagyobb a különbség, ha a minta közepes átmérője kicsi, átmérőeloszlása széles és kevés különböző kiralitásindexű csövet tartalmaz. A CoMoCat minta pontosan ilyen. A HiPco és a P2 minta nagyobb közepes átmérőjű, ezért az S_{11} csúcsok jobban (HiPco) vagy teljesen (P2) egybeolvadnak, az S_{22} csúcs struktúráltabb.



3. ábra. Kataura-diagram. Színes téglalapok jelzik az egyes nanocsőfajták átmérő-tartományát. Szürke: CoMoCat, piros csíkos: HiPco, sárga: P2 [4].

3. Vajon milyen átmérő-szelektivitást tapasztalnánk Rb^+ ionos interkalációs hidrogénezési reakció esetén HiPco és P2 nanocsöveknél?

A dolgozat 3.3.1 fejezetében leírt megfontolásból kiindulva, a nagyobb méretű Rb^+ interkalációjához szükséges kötegtágulási energia minden nanocső átmérőre nagyobb, mint a K^+ interkalációjához szükséges kötegtágulási energia. Ugyanúgy mindig nagyobb az a kritikus minimális nanocső átmérő is, ami fölött nem szükséges a köteg tágulása (4. ábra). A 4. ábrán az is látható, hogy a HiPco nanocsövek jellemző átmérői a kötegtágulási energia-nanocső átmérő görbe ugyanazon szakaszára esnek Rb^+ esetén is, tehát itt is fordított átmérő-szelektivitás várható. Ugyanakkor, mivel a görbe ezen szakaszának meredeksége kisebb, a fordított átmérő-szelektivitás is várhatóan kisebb mértékű lesz. Másrészt, mivel a kötegtágulási energia nagyobb, kisebb H-tartalom várható. P2 nanocső esetén



4. ábra. Nanocső köteg belsejébe történő K^+ és Rb^+ interkalációhoz szükséges kötegtágulás és kötegtágulási energia.

a jellemző átmérők szintén a görbe azonos szakaszain vannak, kivéve a középső átmérő, amely a Rb^+ esetén már a görbe felszálló ágának kezdetén van. Itt tehát ideális esetben fordított átmérő-szelektivitás lenne várható (hasonlóan a HiPco/K rendszerhez, de a P2/K rendszertől eltérően), de ez a gyakorlatban jó eséllyel kimutathatatlanul kis mértékű.

Hivatkozások

- [1] F. Borondics, M. Bokor, P. Matus, K. Tompa, S. Pekker, and E. Jakab. Reductive functionalization of carbon nanotubes. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 13:375, 2005.
- [2] S. Pekker, J.-P. Salvetat, E. Jakab, J.-M. Bonard, and L. Forró. Hydrogenation of carbon nanotubes and graphite in liquid ammonia. *J. Phys. Chem. B*, 105:7938, 2001.
- [3] F. E. Pinkerton, B. G. Wicke, C. H. Olk, G. G. Tibbets, G. P. Mesiner, M. S. Meyer, and J. F. Herbst. Thermogravimetric Measurement of Hydrogen Absorption in Alkali-Modified Carbon Materials. *J. Phys. Chem. B*, 104:9460, 2000.
- [4] <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>. Utoljára megtekintve: 2016. január 22.

Végezetül szeretném ismételtlen megköszönni Bírálóm lelkiismeretes munkáját.

Budapest, 2016. január 31.

Tisztelettel:


Németh Katalin
doktorjelölt