

ZÁRÓJELENTÉS

Multifunkcionális polimer gélek és kompozitok kifejlesztése

OTKA azonosító szám: NK 68750

Vezető kutató: Zrínyi Miklós

A projekt kezdete: 2007 07 01, a lezárás dátuma: 2010 12 30.

CoO és Co₃O₄ nanoporok oldatfázisú előállításánál a kísérletek alapvetően két, oldatalapú technikával folytak: lecsapásos (csapadékképzéssel járó) és szol-gél módszerrel, kombinálva termikus bontással. Vizsgáltuk a szintézis paramétereinek hatását a részecskék méretére, valamint annak eloszlására. A kísérletek a *lecsapószer* (ammónium-hidroxid, oxálsav és nátrium-karbonát); a *felületaktív anyagok* (PDMS, Triton X-100, NaDS, NaDBS, TTAB, citromsav és etil-acetát); a *tenzidek koncentrációja* (0 – 10 %); az alkalmazott *oldószer* (deszt. víz, etanol és n-propanol); valamint a hidrolízis, a termikus bontás, a hőkezelés *hőmérséklete* (80 – 1000 °C) és *atmoszférája* (levegő, nitrogén) hatásának felmérésére terjedtek ki. A részecskék méretének és méreteloszlásának meghatározását dinamikus fényszórás mérések szolgálták. A hőmérséklet emelésének hatására bekövetkező kémiai átalakulásokat szabályozott atmoszférás termoanalitikai vizsgálatok regisztrálták. A röntgendiffrakciós mérések a kristályszerkezet azonosításához nyújtottak segítséget, a pásztázó elektronmikroszkópos felvételek (SEM) pedig a szemcseméret és alak meghatározásához, szemléltetéséhez.

A felületaktív anyagok jelenlétében végrehajtott *lecsapásos* módszerekben a legalkalmasabb kobalt-prekursornak a kobalt-nitrát bizonyult, vizes közegben telített értékhez közeli, 5 mol dm⁻³ koncentrációban alkalmazva. Ilyen nagy kobaltsó koncentrációt más szervesen kobalt-vegyülettel nem lehet elérni. A töményebb oldat elősegíti a kobalttartalmú részecskék nukleációját. Az alkoholos oldatok felhasználása lecsapásos technikában nagyon kis hatékonyságot eredményeznek a bennük elérhető kis só koncentrációk miatt.

Ammóniával végrehajtott kobalt-hidroxid *leválasztások* durva, nagyméretű (>1 µ), nehezen kezelhető csapadékot eredményeztek vizes közegben. A karbonátos és az oxalátos lecsapásokkal sokkal finomabb szemcsézetű csapadékok keletkeztek.

Az *oxálsavas leválasztás* amorf, anizotróp, polidiszperz (100 – 2000 nm) részecskéket eredményezett. A felületaktív anyagok alkalmazása sem hozta meg a várt javulást. A különböző mennyiségű PDMS-sel végrehajtott sorozatkísérletekben sem mutatkozott jelentős különbség a részecskék méretében, ill. méreteloszlásában. A kedvezőtlen eredmények miatt az oxálsavas lecsapásos technika így háttérbe szorult. A leválasztott és 80 °C-on kiszáritott csapadékminták kémiai összetétele – termoanalitikai mérések és komplexometriai titrálások alapján – 3 CoC₂O₄ · 5 H₂O képlettel jellemezhetők.

A *karbonátos leválasztással* készített lemezes formájú minták adalékanyag nélkül szintén elég polidiszperzek (60 – <1000 nm). A számított összetétel a karbonátos lecsapásból származó, 80 °C-on szárított termékre vonatkozóan: CoCO₃ · 2 Co(OH)₂ · H₂O. Felületaktív anyagok nélkül a leválasztott karbonátos részecskék lemezes alakúak.

A részecske méretek csökkentése, az aggregáció elkerülése érdekében felületaktív anyagokat alkalmaztunk 0,5, 1, 5 és 10 m/m % koncentrációban; anionos nátrium-dodecilszulfátot, NaDS-t; nátrium-dodecylbenzolszulfonátot, NaDBS-t; kationos tetradecil-trimetilammónium-bromidot, TTAB-t; nemionos oktilfenol-poli(etilén-glikol-éter)-t Triton X-100-t; valamint szintén nemionos poli(dimetil-sziloxán) (PDMS) különböző molekulatömegű mintáit. Általános elmondható, hogy a felületaktív anyagok hatékonysága csak a csapadékképzés előtti fázisban érvényesül. A kationos és a nemionos felületaktív anyagok hatékonyabban csökkentették a részecskék méretét, átlag 30-60 %-kal, és a részecskék mérettartományát is jelentősen szűkítették. A felhasznált felületaktív anyagok közül a PDMS bizonyult a legalkalmasabbnak, de csak a 10 000 g · mol⁻¹ alatti molekulatömegűek. Mind az 550, mind az 5600 g mol⁻¹-os PDMS esetében az 1 m/m %-os koncentrációval készült

porok mutatták a legkisebb méreteket (100-150 nm), valamint a legszűkebb szemcseméret-eloszlást (130-230 nm).

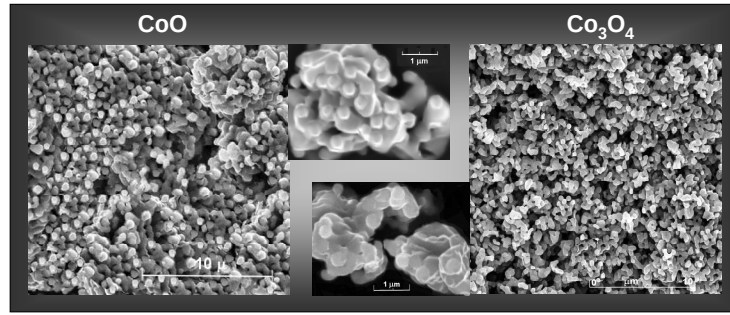
Co₃O₄ képzéséhez a bázikus kobaltsók 700 °C-os hőkezelésére volt szükség oxidatív (pl. levegő) atmoszférában, CoO kialakításához pedig 1000 °C-ra és inert (pl. N₂) atmoszférára. A 700 °C-os hőkezelés jelentősen nem változtatta meg a részecskék méretét, kis mértékben csökkentette azt. A 700 °C feletti hőkezelés viszont már egyértelműen növelte a kivált porok nagyságát.

A *szol-gél módszer*en alapuló előállítások kobalt-nitrát hidrolízisén és kondenzációján alapulnak alkoholos (etanolos és 1-propanolos) közegben. Hidrolízis révén keletkeznek a kondenzációhoz szükséges hidroxidcsoportok, a kondenzáció pedig az elemi részecskék kialakulását és növekedését eredményezi. A hidrolízis és a kondenzáció sebességének arányával jól lehet szabályozni a kialakuló részecskék méretét. A hidrolízis és a kondenzáció sebességének arányát a víz/alkohol aránnyal, a közeg polaritásával, a prekursor koncentrációjával és a pH-val lehet hatékonyan szabályozni. A nagyobb víztartalom a részecskék növekedését okozza, ezért csak azt a víz mennyiséget alkalmaztuk a kísérletek során, amely a kobaltsók kristályvíztartalmából származott. A lúgos közeg ugyancsak méretnövekedést iniciál, ezért a kiindulási oldatok enyhén savasak voltak, melyet a kobalt-nitrát hidrolízise eredményezett. A kiindulási koncentrációt a kobalt-nitrát oldhatósága szabályozta az alkoholos oldatokban (~0,5 mol dm⁻³ etanolban, ~0,4 mol dm⁻³ 1-propanolban).

A szol-gél módszernél, etanolos oldószer mellett az alkalmazott adalékanyagok citromsav és PDMS (550 és 5600 g mol⁻¹) volt. Citromsav alkalmazásánál a legkisebb méreteket 0,5 és 1,0 m/m %-os koncentrációval lehetett elérni. Ily módon sikerült 100 nm-nél kisebb méretű (70-80 nm) részecskéket is előállítani. 1 m/m %-nál nagyobb citromsavat tartalmazó, ragacos mintákat nagyon nehezen lehetett kiszáritani, szárításnál tömbbé álltak össze. A PDMS alkalmazása, a lecsapásos oldattechnikához hasonlóan, a szol-gél előállításnál is szűk méreteloszlást eredményezett. A legkisebb diszperzitást, valamint a legkisebb átlagos részecskeméretet (~100 nm) a 0,5 m/m %-os PDMS koncentrációval sikerült kialakítani. A nagyobb PDMS koncentráció alkalmazása ugyan 100 nm-nél kisebb (70–90 nm) részecskeméretet eredményezett, viszont a diszperzitás romlott és az átlagos szemcseméret is nőtt (~100 nm-ről ~200 nm-re). A szol-gél technika etanolos közegű hidrolíziséből származott és 80 °C-on szárított bázikus mintája Co(NO₃) · Co(OH)₂ · H₂O összetételűnek bizonyult.

A *n-propanolos közegű szol-gél módszer*ben az etil-acetát adalékanyag alkalmazása hozta a legjobb eredményt. Evvel a technikával nagyon kis diszperzitású (70-100 nm), átlag 85 nm átmérőjű, többé-kevésbé gömb alakú szemcsék keletkeztek (1. ábra). A propanol és az etil-acetát kisebb polaritása és a savas közeg elősegíti a nitrátionok bomlását salétromsav kialakulásán keresztül. A nitrátból származó salétromsav lassú bomlásával fokozatosan nő a közeg pH-ja, intenzívebbé válik a kobaltionok hidrolízise és kondenzációja. Ezt bizonyítja az a tény, hogy a propanolos közegű szol-gél előállításban keletkezett bázikus csapadék jóval kisebb mennyiségű nitrátot tartalmaz, mint az etanolos közegben létrejött csapadék. (Co(NO₃) · 2 Co(OH)₂ összetételű só keletkezik etil-acetát mellett, n-propanolban; PDMS alkalmazásával, etanolban pedig Co(NO₃) · Co(OH)₂ · H₂O.)

Érdekes eredménnyel zárult a hőkezelés hatásának vizsgálata a szol-gél módszerrel kapott szemcsék méretére. Az átlagos szemcseméret nem mutat folytonos, egyirányú változást a hőkezelés hőmérsékletének függvényében, hanem minimummal rendelkezik 500 és 700 °C között, illetve 900 és 1000 °C között. A szerkezeti átalakulások (500–700 °C: dehidratáció, kobalt-oxid kristályszerkezet kialakulása, és 900 °C-on a kristályszerkezet módosulása) során jelentősen nő a szemcseméret. 1000 °C-os kalcinálással kaptuk a legkisebb, 80 nm-es átlagos szemcseméretet. Az optimális hőkezelés hőmérsékletét ezekhez a minimumokhoz kell rendelni.



1.ábra: Szol-gél módszerrel készített kobalt-oxid részecskék SEM felvételei.

Összefoglalva: szol-gél módszerrel (1-propanolban, etil-acetát mellett) előállított szemcsék sokkal szabályosabb alakúak, jóval egységesebb méretű, izotróp részecskék, mint a lecsapásos technikával készültek. Az inert atmoszférát igénylő CoO és a levegőben is kialakítható Co₃O₄ szemcsék között egyik kísérletsorozatban sem lehetett jelentősebb különbséget felfedezni sem méreteloszlásban, sem a részecskék alakjában. A kobalt(II)-oxid köbös Fm3m tércsoportú rácsot alkot, míg a Co₃O₄ köbös Fd3m szimmetriát mutat a röntgendiffrakciós mérések tanúsága szerint. A Co₃O₄ porok annak ellenére, hogy főleg antiferromágneses jellegű anyagok, gyenge ferromágnességet is mutatnak, különösen alacsony hőmérsékleten. Ez a ferromágneses karakter a feleslegben levő felületi spinelek ferromágneses rendezettségének köszönhető. A Co₃O₄-ban az alacsony spinű Co³⁺-ionok nem mágnesesek, a Co₃O₄ mérhető mágneses szuszceptibilitása a Co²⁺-ionoktól származik. A gyenge mágneses karakterű Co₃O₄-t tehát érdemes átalakítani CoO-dá, mely erősebb ferromágnességgel rendelkezik.

Polidimetilsziloxán (PDMS) térhálóba építettünk be mágneses részecskéket kétféle módon. A koloid stabilitás fenntartása mellett a mágneses részecskéket homogén eloszlásban zártuk a térhálóba. Ugyanilyen összetételű géleket állítottunk elő homogén mágneses térben. A magnetoreológiai hatás következtében a mágneses részecskék láncszerű füzéreket képeztek, amit a térhálósítással rögzítettünk. Az eredmény nagymérvű mechanikai és duzzadási anizotrópiát mutató gél. A láncszerű aggregátumok által elfoglalt térrész mérete a duzzadásfok növelésével megnő, ami alkalmassá teszi ezeket a géleket szabályozható nyitó-záró mechanizmus megvalósítására.

Homogén eloszlású mágneses részecskéket tartalmazó polimer gélek duzzadásának termodinamikai analízisét is elvégeztük. Megállapítottuk, hogy a mágneses gélek egyensúlyi duzzadásfokát csak igen nagy intenzitású ($B > 0,5$ mT) homogén térrel lehet érzékelhetően előidézni.

$$P_E = 4\pi\epsilon_1 K_E R^3 E \quad P_H = 4\pi\mu_1 K_H R^3 H \quad (1)$$

$$f_{DEP} = 2\pi\epsilon_1 R^3 K_E \nabla E^2 \quad f_{MAP} = 2\pi\mu_1 R^3 K_H \nabla H^2 \quad (2)$$

$$T_E = P_E \times E \quad T_H = P_H \times H \quad (3)$$

$$K_E = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \quad K_H = \frac{\mu_2 - \mu_1}{\mu_2 + 2\mu_1} \quad (4)$$

2.ábra: R sugarú koloid részecskékre ható f_{DEP} dielektroforetikus és f_{MAP} magnetoforetikus erő, E elektromos és H mágneses tér által keltett P_E és P_H polarizáció és T_E és T_H forgatónyomaték. A Klausius-Mosotti függvény adja meg, hogy milyen mértékben polarizálható egy ϵ_1 permittivitású részecske ϵ_2 permittivitású fluidumban, vagy μ_1 permeabilitású részecske μ_2 permeabilitású folyadékban.

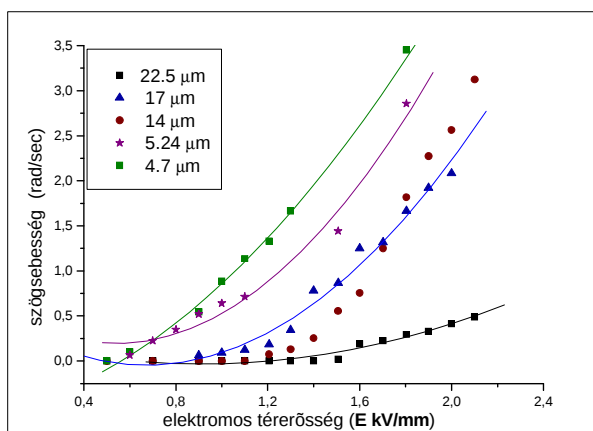
Vizes és organikus közegű (szilikon olaj, lenolaj) stabil mágneses és elektorreológiai folyadékokat állítottunk elő, és vizsgáltuk a reológiai tulajdonságaikat. Megállapítottuk, hogy bár az elektro- és magnetosztatika törvényei alapján sztatikus elektromos és mágneses térben hasonló reológiai viselkedés várható, mégis található olyan jelenség, amely – jelenlegi ismereteink szerint - csak az elektorreológia folyadékoknál lép fel. Ilyen például az elektrokonvekció, vagy az általunk részletesen is tanulmányozott részecske elektrorotáció (Quincke rotáció).

Ha $K > 0$ akkor az effektív dipólusmomentum vektor azonos irányú a térerősség vektorral, ha $K < 0$ akkor ellentétes irányú. A $K_E < 0$ eset következménye a Quincke-rotáció, ami abban mutatkozik meg, hogy homogén sztatikus (DC) elektromos térben a megfelelő anyagi tulajdonságokkal rendelkező kolloid méretű részecskék intenzív forgó mozgást végeznek. A jelenséget a névadó Quincke már 1896-ban felfedezte, de a jelenség értelmezése mind a mai napig vita tárgyát képezi. Az elfogadott elméleti leírás szerint a forgás Ω_{DC} szögsebessége az alábbi módon függ a E elektromos térerősségétől:

$$\Omega_{DC} = \frac{1}{\tau_{MW}} \sqrt{\frac{E^2}{E_0^2} - 1} \quad (5)$$

ahol τ_{MW} a Maxwell-Wagner féle relaxációs idő, E_0 pedig az a kritikus elektromos térerősség, amelynél megindul a rotáció. Mivel az 5-ös összefüggés egyik mennyisége sem függ a részecskemérettől, ezért a kisszámú szakirodalomban a Quincke-rotáció mérettől való függetlenségéről beszélnek.

Különböző méretű FeO(OH) részecskék lenolajban történő viselkedését tanulmányozva megállapítottuk, hogy a Quincke-rotáció sebessége igen jelentős mértékben függ a részecskemérettől.



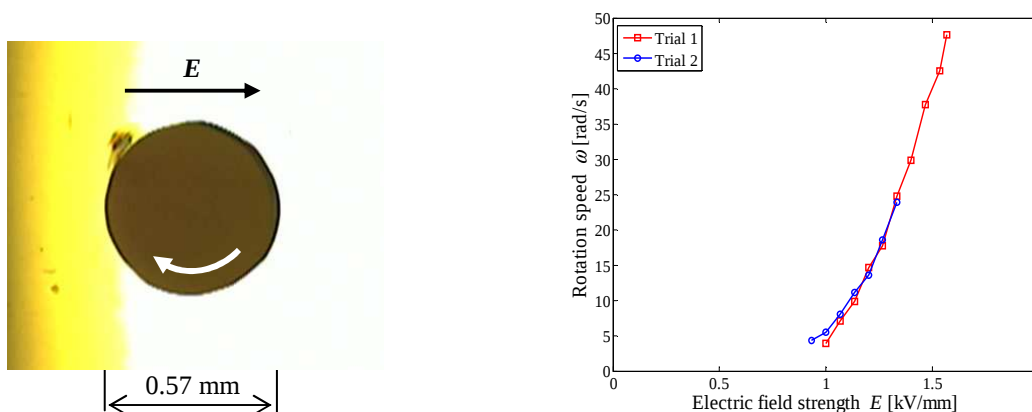
3.ábra: FeO(OH) részecskék Quincke-rotációjának függése az elektromos térerősségtől és a részecskemérettől.

A Quincke-rotáció lehetőséget teremt viszonylag könnyen vezérelhető mikro-motor (esetleg nano-motor) készítésére. Problémát jelent azonban az, hogy a jelenséget mutató szervesetlen anyagok, többnyire félvezető oxidok, mechanikailag nem stabilak, könnyen törnek és nehézkes adott alak létrehozása. Ez motivált bennünket arra, hogy kifejlesszünk olyan jól megmunkálható polimer kompozitokat, amelyek mutatják a Quincke-rotáció jelenségét.

Szabályos geometriájú polimer korongokat állítottunk elő és vizsgáltuk a korongok forgását az elektromos teret biztosító két elektróda közötti síkban. Elsőként állítottunk elő olyan polimer kompozitokat és (olyan polimert!), amely forgása széles határok között szabályozható a térerősséggel. Vizsgáltuk a polimer korongok forgását váltakozó elektromos térben is.

Megállapítottuk, hogy forgás csak kis frekvenciájú térben ($f < 2$ Hz) következik be és ebben a tartományban a korong forgása periodikusan irányt vált.

A másik eltérés az elméleti jóslattól a szögsebesség térerősségétől való függésében van. Míg az 5-ös egyenlet konkáv $\Omega_{DC} = f(E)$ függést jósol, addig a kísérleti eredményeink alapján (lásd 3. ábra) a $\Omega_{DC} = f(E)$ függés konvex.



4.ábra: Sztatikus elektromos tér hatására forgó polimer korong forgási sebességének függése a térerősségtől.

Olyan biokompatibilis géleket állítottunk elő, amelyek vázát alapvetően vagy kizárólagosan aminosavak építik fel, és amelyek duzzadásfokuk jelentős megváltozásával érzékenyen reagálnak különféle környezeti hatások, például a közeg pH-jának, hőmérsékletének, ionkoncentrációjának, redoxpotenciáljának változására. Ennek első lépése diamino-butánnal (DAB) keresztkötött poliszukcinimid (PSI) térháló előállítás és a hálóláncok hidrofíl/hidrofób jellegének módosítása ojtással (graftolással). A második lépés a PSI alapú térháló hidrolízise, amelynek eredménye poliaszparaginsav (PASP) alapú gél. Új potenciometrikus módszert dolgoztunk ki a PASP gélek hálólánc-koncentrációjának meghatározására. Megállapítottuk, hogy a térhálóstó DAB molekulák egy jelentős része nem kapcsolódik mindkét végével a hálóláncokhoz, hanem szabadon mozgó oldalcsoportot képez.

Vizsgáltuk a PSI és PASP gélek duzzadási kinetikáját abból a célból, hogy összehasonlítsuk a tisztán diffúzióra épülő elméleti megközelítést a mechanikai és termodinamikai tulajdonságokat is magában foglaló elméleti leírással. A kinetikai vizsgálatokat különböző átmérőjű, gömb alakú PSI és PASP géleken végeztük. Megállapítottuk, hogy a tisztán diffúzióra épülő duzzadási kinetika nem alkalmas a folyamat leírására, mert a kinetikai egyenletek paraméterei a gél méretétől is függenek. Meghatároztuk a Tanaka- Hocker-Benedek féle elméleti modell alapján a hálóláncok kooperatív diffúziós együtthatóját, amelynek segítségével a PSI és PASP gélek duzzadási kinetikája mérettől függetlenül helyesen írható le.

OTKA Publikációk 2008-2010

Gyenes T., Torma V., Zrínyi M.: Swelling Properties of Aspartic Acid-Based Hydrogels, Colloids and Surface A. **319**. 1-3. 154-158 (2008)

Fleit, E., Melicz, Z., Sándor, D., Zrínyi, M., Filipcsei, G., László, K., Dékány, I., Király, Z.: Intelligent Activated Sludge Operated by Nanotechnology - hydrogel microcarriers in wastewater treatment – Progress in Colloid and Polymer Science. **138**. 209-217 (2008)

Némethy Á, Szilágyi A, Filipcsei G, Tombácz E, Zrínyi M: Characterization of Poly(N-isopropylacrylamide) and Magnetic Poly(N-isopropylacrylamide). Progress in Colloid and Polymer Science. **135**. 194-199 (2008)

T.Gyenes, V.Torma, B.Gyarmati, M. Zrínyi: Synthesis and swelling properties of novel pH-sensitive poly(aspartic acid) gels, Acta Biomaterialia **4**. (3) 733 (2008)

Zrínyi Miklós: Kis részecskék, nagy kihívások: különlege tulajdonságú lágy anyagok. Magyar Kémiai Folyóirat, **114**. 4. 145-153 (2008)

K. Sinkó, N. Hüsing, G. Goerigk, H. Peterlik: Nanostructure of gel-derived Aluminosilicate Materials. Langmuir **24**. 949-956 (2008)

A. Meiszterics, K. Sinkó: Sol-gel derived calcium silicate ceramic Colloid Surface A. **319**. 143-148. (2008)

K. Sinkó, A. Meiszterics, L. Rosta: Comparative study of calcium silicate bulk systems produced by different methods. Progress in Colloid and Polymer Science. **135**. 130-138 (2008)

K. Sinkó, A. Meiszterics, U. Vainio, C. Baehtz: „Nanostructure of Gel-Derived Calcium Silicate Phosphate and Aluminum Oxide Biomaterials” Annual Report, Hasylab p. 135-137. (2008)

K. Sinkó, V. Torma, A. Kovács: SAXS Investigation of Porous Nanostructures. J. Non-Cryst. Sol. **354**. 5466-5474 (2008)

G. Filipcsei, M. Zrínyi: Swelling of ferrogels in uniform magnetic field, a theoretical approach. Periodica Polytechnica-Chemical Engineering. **53**. 2. 93-96 (2009)

M.Zrínyi, M.Nakano, T.Tsujita: Development of Micro-motor for MEMS utilizing Novel Smart Polymers Sixth International Conference on Flow Dynamics, Nov. 4-6 Sendai, Japan, Proceedings p. 114-115 (2009)

K. Molnár, Zs. Varga, V. Torma, M.Zrínyi Swelling Kinetics of Polyelectrolyte Gels. Sixth International Conference on Flow Dynamics, Nov. 4-6. Sendai, Japan, Proceedings p. 358-359 (2009)

K. Sinkó, A. Meiszterics: Chapter “Application of the sol-gel process in the preparation of bioceramics” in „Bioceramics: Properties, Preparations and Applications” edited by W. Kossler, J Fuchs, Nova Science Publisher, ISBN 978-1-60741-056-0, NY (2009)

K. Sinkó, A. Meiszterics, U. Vainio: Nanostructure of gel-derived calcium silicate, calcium silicate phosphate biomaterials” Annual Report, Hasylab p. 122-124 (2009)

- V. Torma, T. Gyenes, Z. Szakacs, M. Zrínyi: A novel potentiometric method for the determination of real crosslinking ratio of poly(aspartic acid) gels. *Acta Biomaterialia*. **6** (3), 1186-1190 (2010)
- G. Filipcsei, M. Zrínyi: Magnetodeformation effects and swelling of ferrogels in uniform magnetic field. *J. Phys.: Condens. Matter*. **22**, 276001 (2010) Online at stacks.iop.org/JPhysCM/22/276001
- Zs. Varga, K. Molnar, V. Torma, M. Zrinyi: Kinetics of volume change of poly(succinimid) gels during hydrolysis and swelling. *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 12670- 02675 (2010)
- M. Zrinyi, M. Gadhvi, M. Nakano, T. Tsujita: Study on Micro-motor utilizing Quincke Rotation of Novel Smart Polymers. *Proceedings of the Tenth International symposium on Advanced Fluid Information and Transdisciplinary Fluid Integration, CRF-49, Proceedings p. 132-133 Sendai, Japan, Nov. 1-3 (2010)*
- M. Zrinyi, M. Gadhvi, M. Nakano, T. Tsujita: Development of Micro-motor for MEMS utilizing Novel Smart Polymers II. From single particle rotaton to Rotating Polymer Disk. *Proceedings of Seventh International Conference on Flow Dynamics. OS3-27 , Proceedings p. 284-285. Nov. 1-3 Sendai, Japan (2010)*
- K. Sinkó. „Influence of Chemical Conditions on Nanoporous Structure of Silicate Aerogels” review, *Materials* **3**(1), 704-740. (2010)
- A. Meiszterics, L. Rosta, H. Peterlik, J. Rohonczy, S. Kubuki, P. Henits, K. Sinkó: “Structural characterization of gel-derived calcium silicate systems” *J. Phys. Chem. A* **114**. 10403-10411 (2010)
- K Sinkó, G. Szabó, M. Zrínyi: „Liquid-phase syntheses of cobalt oxide nanoparticles” *J. Nanosci. Nanotechn.* **11**. 1-9 (2011)
- M.Zrinyi:: Colloidal particles that make smart polymer composites deform and rotate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* közlésre elfogadva

A témával kapcsolatos diplomamunkák és PhD disszertációk:

- Juriga Dávid: Poliszukcinimid és poliaszparaginsav előállítása és funkcionálizálása. BSc diplomamunka, BME-SE (2010)
- Molnár Kristóf: Poliaszukcinimid és poliaszparaginsav gélek duzzadási kinetikája. BSc diplomamunka, BME-SE (2010)
- Géza Szabó: Kobalt-oxid nanorészecskék oldatfázisú előállítása. MSc diplomamunka, ELTE (2010)
- Manek Enikő: Kobalt-ferritek oldatfázisú előállításai. MSc diplomamunka, ELTE (2011)
- Meiszterics Anikó: Bioaktív kalciumtartalmú gél- és kerámiarendszerek. PhD disszertáció, ELTE (2011)