

Bírálat

Kónya Zoltán MTA Doktori Értekezéséről

A dolgozat nanocsövek, nanoszálak és nanopórusos anyagok jellemzéséről és felhasználási lehetőségeinek kutatásáról szól mintegy 150 oldalon. Az irodalmi összefoglaló 25 ábráját és 2 táblázatát további 158, általában többmezős ábra és 25 táblázat követi. A dolgozat bírálata komoly fizikai és szellemi kihívás volt. Jelölt számára ugyancsak kihívás lehetett volna az 59 közleményben (és több PhD dolgozatban) tárgyalt eredmények újragondolása, a lényeg kiemelése, és az eredetileg több publikációban közölt eredmények összefüggéseinek feltárása, újraértelmezése, tömörebb, világosabb bemutatása. Ehelyett inkább a cikkek magyarra lefordított és hagyományos disszertáció szerkezetbe összeszerkesztett változatát vehettük kézbe.

A pontozásos sportágakban általában külön értékeli gyakorlat nehézségi fokát és a kivitelezés minőségét. Jelölt tudományos teljesítményét egy műkorcsolyázó teljesítményével párhuzamba állítva azt mondhatom, hogy nagy nehézségi fokú elemekkel rakta tele mutatványát ugyanakkor a látványos elemek összekötése elég gyengén sikerült és a nagy „ugrások” kivitelezése sem volt mindig hibátlan.

Az egyoldalas bevezető után egy tisztességesen megírt, 26 oldalas, 240 közleményt feldolgozó irodalmi összefoglalót kapunk. Az egész dolgozat egyébként 417 közleményt hivatkozik. Ha csak saját és a hivatkozott közlemények mennyiségi viszonyát tekintjük, arra következtethetünk, hogy Jelölt szakterülete eredményeinek tiszteletre méltó hányadát magáénak is tudhatja. (Jelölt többes szám első személyben fogalmaz, talán azért, mert fontosnak tartja érzékeltetni, hogy egy kutató csapatban dolgozott. Szerencséje, hogy olyan kiemelkedő kutatóknak lehetett hosszabb-rövidebb ideig munkatársa, mint Kiricsi Imre, B. Nagy János, vagy Somorjai Gábor. Abban ugyanakkor nem kételkedem, hogy a dolgozatban tárgyalt eredmények létrejöttében Jelöltnak meghatározó szerepe volt.)

A fél oldal terjedelmű „Célkitűzések” részben a doktori értekezés általános célját, és nem a kutatás céljait fogalmazza meg. Az értekezés célja nyilvánvalóan a doktori cím elnyerése. A kutatás célja lehet egy új ismeret, összefüggés feltárása, egy új anyag előállítása, vagy egy új eljárás kidolgozása, de nem lehet maga a vizsgálat, ami Jelöltnél a célok között többször megjelenik.

A hagyományos PhD dolgozatokra emlékeztető disszertáció szerkezet mellett a hozzávetőleg 7 oldalas „Kísérleti rész” a 115 oldalas „Eredmények és értékelésük” fejezethez képest elég tömör. Ez nem lenne baj, ha nem maradt volna ki belőle néhány módszer és kísérlet leírása, ami később az eredményekkel együtt került ismertetésre, pl. a Mössbauer spektroszkópia, vagy ott sem, például a kísérletek átváramlásos csőreaktor alkalmazásával, vagy a hőmérséklet programozott reakció (TPR), amiről a dolgozat utolsó lapjain van szó. Említés történik viszont impedancia spektroszkópiai mérésekről. Ilyen mérési eredményeket a dolgozatban nem találtam. Az viszont érthető, hogy a munkája eredményeként létrejött szintézis módszereket, például a szén nanocső szintézist micella templáttal szintetizált nanopórusos szilikátok, un. MTS anyagok, pórusrendszerében, vagy a szilícium-dioxid (szilika) nanocsövek előállítását az eredmények fejezetben tárgyalja. Ha része volt a hővezetőképesség-mérő

berendezés kifejlesztésében (erre utal a 34. ábra felirata), akkor berendezés leírása is a kísérleti rész helyett az eredmények közé kerülhetett volna.

Az „Eredmények és értékelésük” fejezet lényegét Jelölt négy téziscsoportban, 36 db tézisben összefoglalja.

-Két téziscsoport az egy- és a többfalú szén nanocsövek keletkezéséről, előállításáról, módosításáról és a szén nanocső tartalmú kompozit anyagokról szól (16 db tézis).

-Egy téziscsoport szilikát nanocsövekre, az MTS anyagokra (2 db tézis), továbbá a titanát nanocsövekre és kompozitokra vonatkozik (8 db tézis).

A negyedik téziscsoport fém nanorészecskéket (Pt, Au, Ag, Ni) tartalmazó MTS anyagok előállításával foglalkozik (4 db tézis) valamint a Pt ill. Ni/SBA-15 aktivitásáról ciklohexén hidrogénezésben/dehidrogénezésében (6 db tézis)

Egy mérési, vizsgálati eredménynek önmagában akkor tulajdonítok tudományos értéket, ha az adott jellemző mérése korábban nem volt lehetséges. Egy rutinszerűen alkalmazott módszerrel kapott mérési vagy vizsgálati eredmény, akármilyen érdekes, önmagában, értelmezés nélkül, véleményem szerint, nem tézisértékű tudományos eredmény.

Jelölt téziseit három csoportba sorolom:

I., Új tudományos felismerések (10 tézis). 3.1. ii; 3.2. v, vi, vii, xi, xii; 3.3. ii, iii; 3.4. vi, vii.

II., Új anyagok és módszerek (9 tézis). 3.2. viii, ix, 3.3.i, v, vi, vii, 3.4.i, iii, v.

III., Nem tézisértékű gondolatok, vizsgálatok és mérési eredmények (17 tézis). 3.1.i; 3.2.i, ii, iii, iv, x, xiii, xiv; 3.3. iv, viii, ix, x; 3.4. ii, iv, viii, ix, x.

I. Az új tudományos felismerések csoportjába sorolt tézisek:

A 3.1. ii tézis felvázolja az egyfalú szén nanocsövek képződésének lehetséges mechanizmusát. A mechanizmus kulcseleme, hogy reakció közben a katalitikusan aktív fémrészecske felületén vékony folyadékfilm alakul ki, melyben a szén oldódik. Van kísérleti eredmény, adott esetben saját kísérleti eredménye, mely a folyadékfilm létrejöttét bizonyítja vagy valószínűsíti? Amennyiben nincs, nem mechanizmus képpel, hanem csak egy érdekes, vizsgálatra váró hipotézissel van dolgunk.

A 3.2. v tézis a szén nanocső képződést befolyásoló tényezőkre vonatkozik az MTS anyagok pórusaiban. A tézisben megfogalmazottakat új tudományos felismerésként fogadom el.

A 3.2. vi tézis szerint kapcsolat van az idegen fémmel (Al, Ti) szubsztituált MTS anyagok savassága és szén nanocső előállításában mutatott aktivitása között. Az eredményt új tudományos felismerésnek fogadom el.

A 3.2. v és vi tézis kapcsán foglalkozik a nanocső termék minőségének kérdésével. Ha a cső fala nem hibátlanul grafityszerű szerkezetű, Jelölt a terméket gyengébb minőségűnek nevezi. Ez nem számszerűsített, szubjektív megítélése az anyagnak. Talán bizonyos alkalmazását tekintve, pl. műanyag töltőanyagként, minősíthető az anyag gyengébb minőségűnek, egyébként olyan, amilyen. (A grafitizálásról, mint műveletről, óhatatlanul az utcai firkálás,

grafitizés/graffitizés jut eszembe. Talán máshogy kellett volna a grafit szerkezet kialakulását fogalmazni?)

A 3.2. vii tézis a „nanodetonációt” jelöli meg az oxigéntartalmú templátból történő nanocsőképződés mechanizmusának az MTS anyagok pórusaiban. (Jelölt azt írja, hogy a nanodetonáció a nanocsőképződés jól ismert mechanizmusa. Ehhez képest a 61. oldalon egyetlen kínai szerző közleményét hivatkozza.) Ha a nanodetonáció fontos tényező, akkor mi lehet a nanocsőképződés mechanizmusa az MTS anyagok pórusaiba bejuttatott szénforrásból, pl. divinil-benzolból teljesen oxigénmentes környezetben (3.2. v tézis)? Hogyan befolyásolja a savasság (3.2. vi tézis) a nanodetonációt? Ha oxigénmentes környezetben nem a nanodetonáció irányítja a nanocsőképződést, miért gondoljuk, hogy az oxigenátokból történő képződésnél ennek tézisértékű szerepe lehet?

A mechanokémia (3.2. xi tézis) szellemes módszer a szén nanocsövek tulajdonságainak módosítására, funkcionálisítására. Annak kimutatását, hogy a funkciós csoportok szigeteket alkotnak, az okok feltárása és kinyilvánítása nélkül, inkább a harmadik téziscsoportba sorolnám. Nem kétkem, hogy Jelöltnek van magyarázata a jelenségre.

A 3.2. xii tézis kísérleti elektronmikroszkópos vizsgálatokkal alátámasztott mechanizmuskép a többfalú szén nanocsövek törésére. Szép eredmény.

3.3. ii tézis szerint kimutatta, hogy a reakcióelegybe vitt fémionok a micella templát szerkezetének befolyásolása révén hatással vannak az a képződött MTS anyag (nevezetesen az SBA-15) szerkezetére és morfológiájára. A vizsgálati eredmények alkalmasak a javasolt hatásmechanizmus alátámasztására.

A titanát nanocsövek torzult trititanát szerkezetének kimutatása új tudományos eredmény (3.3. iii tézis).

A 3.4. vi tézis tudományos értéke nagyon csekély. A számított és a mért, adszorpció által kiváltott OH frekvencia eltolódások legalább azonos tendenciája szerintem elvárható.

A 3.4. vii tézis a tetraéderes és a köbös Pt nanorészecskéket tartalmazó SBA-15 hordozós katalizátorok ciklohexén hidrogénezési/dehidrogénezési aktivitására vonatkozik.

A kutatást Jelölt neves társszerzőjének, Somorjai Gábornak egy korábbi SFG-GC technikát alkalmazó munkája motiválta [J. Mol. Cat. A: Chem. 163 (2000) 43]. Utóbbi szerzők arra következtettek, hogy a Pt(111) kristálylapokon kisebb a hidrogénezési reakció aktiválási energiája, mint a Pt (100) lapokon, azaz hidrogénezésben a Pt(111) lapok atomjai aktívabbak. Megállapították továbbá, hogy a dehidrogénezés szerkezetérzékeny reakció. Ilyenkor a Pt (100) lapok aktívabbak mint a Pt(111) lapok. Mind a hidrogénezés, mind a dehidrogénezés közti termékei között megjelent az 1,3-ciklohexadién. Hidrogénezésnél 1,4-ciklohexadién is.

A köbös Pt kristallitoknak (100) kristálylapjai, míg a tetraéderes Pt kristallitoknak (111) kristálylapjai vannak. Jelölt munkahipotézise az volt, hogy tisztán köbös illetve tisztán tetraéderes kristallitokat tartalmazó katalizátorokat használva valóshoz közeli reakció körülmények között egyszerű katalitikus kísérletek eredményeivel erősítheti meg, vagy cáfolhatja Somorjai következtetéseit. A jó gondolatra sokkal jobb kutatást lehetett volna építeni, mint ami ténylegesen megvalósult.

A 168. ábra szerint hidrogénezésben, szobahőmérsékleten a köbös nanokristályokat [Pt(100) lapokat] tartalmazó katalizátoron nagyobb az átalakulás sebessége, mint a tetraédres kristályokat tartalmazón. 100 °C-on viszont fordított sorrendet mértek, azaz az átalakulás tetraédres krisztallitokat [Pt(111) lapokat] tartalmazó katalizátoron volt gyorsabb. (A 3.4. vii tézis látszólag a 168. ábra adatain alapszik, de a közölt számadatok nincsenek összhangban az ábra számadataival. A H₂/ciklohexén arány sincs definiálva, holott a 168. és a 169. ábra mutatja, hogy a katalizátorok hidrogénezési sebesség szerinti sorrendje a hidrogén parciális nyomás változásával megváltozhat.)

A két katalizátor dehidrogénező aktivitását 200 °C-on hasonlítja össze. A reakció a köbös krisztallitokat [Pt(100) lapokat] tartalmazó katalizátoron bizonyult gyorsabbnak.

Mivel a 3.4. vii tézis az itt említett kísérleti eredményeket foglalja össze, a tézist lehetett volna a III. „Nem tézisértékű eredmények” csoportba sorolni. Igazán erős tézis akkor lehetett volna, ha az eredmények alapján pontosítani lehetett volna a Somorjai által felvázolt képet. Megítélésem szerint erre a konverziós görbék összevetése alapján nincs lehetőség. A reakciósebesség és a konverzió függ a ciklohexén és a hidrogén parciális nyomásától és a hőmérséklettől is. Noha a katalizátorok azonos tömegű és közel azonos szemcseméretű Pt krisztallitokat tartalmaztak, az aktív Pt felület a két katalizátorban különböző kellett legyen. [Ha a kocka és a tetraéder élének hossza azonos, és a kétféle testből ugyanolyan térfogatú (adott esetben Pt tömegű) anyagot veszünk, a tetraéderek felülete csaknem pontosan 2-szer akkora, mint a kockáké.] Jobb lett volna aktiválási energiákat összehasonlítani. Azonos reakciókörülmények mellett átalakulási frekvenciákat lehetett volna összevetni, de még ilyenkor is felmerülhet a kérdés, hogy mi legyen az összevetés alapja - a platina felületre, a felületi platina atomok számára, az élek hosszára, vagy a sarkok számára vonatkoztatott átalakulási sebesség?

A 162. ábra (jobboldal) azt ígérte, hogy az szilanol csoportok adszorpció hatására eltolódott infravörös sávjából sávfelbontással inkább lehet következtetni az adszorbeált gyűrűs C₆ képződmények telítettségére, mint az adszorbeált képződmények spektrumából. Ha adszorbeált állapotú ciklohexén, kétféle ciklohexadién, benzol és ciklohexán is van, akkor öt eltolódott komponens OH sáv megjelenése várható. A 163. ábra legalább öt komponens OH sávot mutat. Igaz, nem mindnek van meg a megfelelő referencia sávja a 162. ábrán. A konverzió függvényében Jelölt csak a ciklohexán, ciklohexén és a benzol adszorpcióját követi (171. ábra). Kimutathatók voltak-e a reakció közti termékei, a ciklohexadiének? A közti termékek megadása nélkül a 175. ábra az ábrafeliratnak megfelelően valóban inkább csak séma, mint mechanizmuskép.

II., Az új anyagok és módszerek téziscsoport.

A 3.2. viii tézis új, hierarchikus pórusszerkezetű mikro/mezopórusos zeolit előállítására vonatkozik új módszerrel. Az elektronmikroszkópos (TEM) módszerrel meghatározott nanocső és pórusátmérő eloszlások hasonlósága meggyőző, de mégis csak az anyag egy kis részletének vizsgálatából származik. A nitrogénadszorpciós izotermák analízise lehetővé tette

volna az új anyag teljesebb jellemzését a mezopórusok felületével, térfogatával és méreteloszlásával is. Mindazonáltal a tézist új tudományos eredményként fogadom el.

3.2. ix tézis új, elágazó nanocső szerkezetek előállítására vonatkozik a nanocsövek kémiai funkcionálásával és kovalens kötések kialakításával a funkciós csoportok között. Az alkalmazott TEM módszer jó az elágazások létezésének kimutatására. Ugyanakkor jó lenne tudni a kapcsolódások számát a szén tömegére vagy felületére vonatkoztatva is. A tézist új tudományos eredményként fogadom el.

A szilika nanocsövek kialakítása szén nanocső templát és ózonos kiégetés kombinált alkalmazásával szerintem téziserejű új módszer (3.3.i tézis).

Jelölt tudományos eredményének ismerem el a fém (Cd, Zn) szulfiddal módosított titanát nanocső előállítás eljárásának kidolgozását (3.3. v tézis).

A Jelölt által előállított titanát nanocső szuperfonatok és nanoszálak nem teljesen új anyagok, de előállításuk módja és eszköze is új (3.3 vi tézis).

A polimer töltőanyagok felületének módosítása sztearátokkal jól ismert. Jó gondolatnak tartom a titanát nanocső ioncserélő tulajdonságának kihasználását a sztearátos módosítás megvalósításához (3.3.vii tézis).

Jelölt új, egyszerű és hatékony módszert javasolt alak és méretszabályozott fém nanorészecskéket tartalmazó mezopórusos anyagok előállítására (3.4. i).

Arany részecskék szelektív tioladszorpciójának röntgenadszorpciós (XANES) vizsgálatával sikerült bizonyítani, hogy az Au részecskék a szintéziselegetből az MCM-48 nevű MTS anyag pórusaiba kerültek. Amennyiben a kísérletben alkalmazott módszerek és a hozzá kapcsolódó megfontolások átvihetők más fém/pórusos hordozó rendszerek vizsgálatára is, a megállapítást nem vizsgálati eredménynek tekintem, hanem tézisnek fogadom el. (3.4. iii tézis).

A ciklohexén katalitikus hidrogénezésének/dehidrogénezésének követésére kidolgozott infravörös spektroszkópiai komplex módszert tézisértékűnek fogadom el, amennyiben 3.4. vii tézissel kapcsolatban megfogalmazott, a módszer teljesítőképességét érintő fenntartásaimat Jelöltnek sikerül eloszlatni (3.4. v).

III., Nem tézisértékű gondolatok, vizsgálatok és mérési eredmények

A csoportba 17 tézist soroltam. A besorolást az alábbiakban mindegyik tézisre megindokolom.

A 3.1.i 3.2.i, 3.2. ii tézisek azt állítják, hogy a nanocső szintézisben a különféle átmeneti fémek összes kombinációja aktív volt, minden katalizátoron keletkeztek szén nanocsövek, a hordozónak komoly hatása volt, néhány katalizátor pedig különösen aktív volt. Ez így a tapasztalatok szubjektív és semmitmondó összegzése.

A 3.2. iii és a 3.4. iv tézis leírja, hogy mi volt a nanocső szintézisben különösen aktív katalizátor rendszerek szerkezet vizsgálatának eredménye. A szerkezet és az aktivitás között nem állapít meg összefüggést.

A 3.2. x tézis nem fogalmaz meg törvényszerűséget. Az őrlési idő és a nanocső hossza közötti összefüggést bizonyára számos tényező befolyásolja, pl. az őrlődob átmérője, a golyóméret, a golyótömeg/szén arány, a nedvességtartalom, a fordulatszám stb. A dolgozat egy adott kísérleti összeállításhoz adja meg az összetartozó őrlési idő nanocsőhossz adatokat.

Közhely szerű megállapítás, hogy a töltőanyag hatása a polimer mechanikai tulajdonságaira a töltőanyag és a polimer tulajdonságaitól egyaránt függ (3.2. xiii tétel).

A 3.2. xiv tétel a szén nanocső tartalmú polimer kompozitok elektromos és hőátadási jellemzőit hasonlítja össze, de a tapasztalt különbségeket nem értelmezi, összefüggéseket a változók között nem mutat ki. Alkalmazástechnikai szempontból fontos adatok, de tudományos értékük, véleményem szerint, csekély.

Kétlem, hogy Jelölt elsőként írta volna le, hogy a titanát nanocső kationcserélő tulajdonságú. Ha mégis így van, bocsánatot kérek, és a felismerést tézisként fogadom el (3.3. iv tétel).

3.3.viii, ix és x tézisek a titanát polimer töltőanyag hatását írják le töltőanyag tartalmú polimerek mechanikai tulajdonságaira. Alkalmazástechnikai szempontból fontos adatokat összegeznek, de az adatok értelmezése nélkül a megállapítások tudományos értéke, véleményem szerint, csekély.

A 3.4. ii tétel kísérleti megfigyelés. Úgy gondolom, hogy nem is volt várható, hogy az egyforma inert fémrészecskék, csak eltérő anyagi minőségük miatt, eltérő hatással legyenek az MTS hordozó szerkezetére

A katalizátor készítésnél alkalmazott ultrahangos kezelés illetve a katalizátor pasztilla préselés kísérleti körülményeinek optimalizálása a kutatási célok elérése szempontjából fontos volt, de az optimális körülmények definiálása önmagában, szerintem, nem tézisértékű (3.4. iv).

Nincs kizárva, hogy a jövőben fém nanorészecskék méret alak és eloszlás kontrolljával jobb ipari katalizátorokat lehet majd előállítani Ugyanakkor ez nem tudományos értékű megállapítás (3.4. viii tétel).

A 3.4. ix tétel az Ni, NiO aktív komponens diszperzitásáról állítja, hogy az függ a szén hordozó szerkezetétől. A katalízisben jól ismert a hordozó hatás. A szén hordozó szerkezete és a diszperzitás összefüggésének valamilyen szintű feltárása elfogadható tétel lehetett volna.

3.4. x tétel egy kísérleti megfigyelés leírása. A nanocső szerkezet termikus stabilitását meghatározó tényezők és mennyiségi összefüggések definiálása jó tétel lehetett volna.

Fentieket összegezve Jelöltnek 16 olyan megállapítása van, melyet nem ítélték tézisértékűnek.

Feltétel nélkül új tudományos eredménynek fogadtam el 13 tézist (6 jelentős felismerést és 7 új anyagot vagy módszert).

El tudom képzelni, hogy bírálatomra adott válaszában, a dolgozatban közölt információkat kiegészítve és teljesebb magyarázatot adva a tárgyalt jelenségekre Jelölt meg tud győzni arról,

hogy további 7 tézisét is fogadjam el. Ezek a 3.1 ii, 3.2 vii, 3.4 vii, 3.3iv, 3.4 vi tézisben foglalt felismerések, továbbá a 3.4 iii és 3.4 v tézisben igényelt módszerek újdonsága.

Az MTA Doktora címre pályázóktól elvárható lenne, hogy gondosan szerkesztett, nyelvileg is helyes dolgozatot nyújtsanak be könnyen áttekinthető, jól feliratozott képekkel, ábrákkal és táblázatokkal. Jelölt ebben a tekintetben még sokat javíthatott volna dolgozatán. Nagyobb odafigyelés mellett nem maradt volna le a tézisfüzet 3-5 oldalának aljáról néhány sor, nem került volna a 43. ábra a 164. ábra után, nem lenne a 67. ábra feliratában héliumos, a szövegben pedig nitrogénes kezelés, nem csúszott volna a 103. ábra felirata az ábrától külön, a következő oldalra. Néhány, fél oldal szélességűre kicsinyített ábra számait csak nagyítóval tudtam elolvasni (pl. a 162. ábra számait). Kifogásolható a „rendelkezik” ige gyakori, használata birtokviszonyt kifejező segédigeként, a magyar és az angol kémiai helyesírás szabályainak egyéni ötvözése (pl. „hexadeciltrimetilammónium-bromid”), helyenként megjelenik a laborzsargon is (például a 39. oldalon a „nanocsövek produktivitása”, a katalizátor „produkál”, „162. ábra. A reaktánsok gáz és adszorbeált fázisú IR spektrumai”). A 163. ábra felirata nemcsak laborzsargon, hanem szakmailag is rossz hiszen „nem az adszorbeált fázis dekonvolált IR spektrumai” vannak az ábrán, hanem az OH vegyértékrezgés-tartomány.

A dolgozatban, minden hibája és hiányossága ellenére, alkalmas volt arra, hogy képet adjon Jelölt eddigi munkásságáról. A teljes munkásság bemutatásának szándéka lehetett az oka annak, hogy a dolgozatban rengeteg mérési eredmény és a doktori cím elnyeréséhez szükségesnél lényegesen több, helyenként megkérdőjelezhető megállapítás között kellett bírálónak az igazán értékes tudományos eredményeket megtalálni. Nem kellett volna, hogy így legyen.

A doktori munka tudományos eredményeit elegendőnek tartom az MTA doktori cím megszerzéséhez. A nyilvános vita kitűzését javaslom. Döntésemet nagyrészt a dolgozatra alapoztam, de befolyásoltak Jelölt tudományometriai adatai is, leginkább elismertségét mutató magas frakcionált idézettsége.

Budapest, 2010. szeptember 3.

Valyon József

a kémiai tudomány doktora