

VÁLASZ
Dr. Hórvölgyi Zoltán bírálata

Mindenekelőtt szeretném megköszönni opponensemnek, Dr. Hórvölgyi Zoltánnak értekezésem alapos áttanulmányozását, elismerő észrevételeit és kritikai megjegyzéseit egyaránt. Kérdéseire és megjegyzéseire az alábbi válaszokat adom.

A dolgozatom alapját képező tématerületek szakirodalma rendkívül szerteágazó, ezért egy összesített irodalmi áttekintés összeállítása meglehetősen bonyolult feladatot jelentett volna, és várhatóan megnövelte volna az értekezés terjedelmét. A tömörség és a könnyebb áttekinthetőség érdekében választottam azt a megoldást, hogy az egyes tématerületek szakirodalmát az egyes fejezetek elején ismerttettem. Arra törekedtem, hogy az adott tématerületek szakirodalmából a saját kutatásaimhoz kapcsolódó legfontosabb eredményeket emeljem ki. A különböző témák irodalmi előzményei között jelentős átfedést nem találtam.

Értekezésemben a számadatok ismertetése során valóban tizedespontot használtam, amelynek alkalmazása az angol nyelvű közleményekben általánosan elfogadott gyakorlat. Ezért magam is ezt alkalmaztam, bár valóban helyesebb lett volna a magyar nyelvű dolgozatokra jellemző tizedesvessző használata.

A táblázatok feliratozását olyan módon végeztem, ahogy ezek az értekezésem alapját képező közleményekben megjelentek, esetenként lábjegyzetek alkalmazásával.

Bírálóm jogosan kifogásolta, hogy pontatlanul adtam meg a *cisz*-alkén szelektivitásának képletét. A helyes képlet a következő: $S_{\text{cisz}} = [\text{cisz-alkén}]/[\text{cisz-alkén}] + [\text{transz-alkén}] + [\text{alkán}]$.

Valóban több alkalommal használtam egyes fém nanorészecskék jellemzésére a "gömbszimmetrikus" jelzőt, annak ellenére, hogy a részecskék szabályos gömbszimmetriájáról nem győződtünk meg. Helyesebb lett volna a "megközelítőleg gömbszimmetrikus" megnevezés. A képződött fémrészecskék kristályszerkezetét részletesen nem tanulmányoztuk.

Egyetértek bírálóm észrevételével, amely szerint elegendő lett volna a fém nanorészecskék átlagos méretét tized nanométer pontossággal megadni. Egyes minták (pl. Pd-MCM-3, Pd-MCM-4, 26. táblázat) esetében azonban az átlagos részecskeátmérők között olyan kis különbséget találtunk, amelyet csak század nanométerben lehetett kifejezni.

A transzmissziós elektronmikroszkóp pont felbontása 0,5 nm, vonal felbontása 0,34 nm volt, amely lehetővé tette az 1 nm méretű fémrészecskék biztonságos azonosítását.

Értekezésemben valóban nem tüntettem fel a katalitikus reakciók mérési hibáját, ezek az adatok azonban több alkalommal szerepeltek az értekezés alapját képező közleményekben (pl. Á. Mastalir, Z. Király, J. Catal. 220, 372, 2003). Kísérleti eredményeink alapján megállapítottuk, hogy egy adott katalitikus reakció konverziógörbét $\pm 2,5\%$ mérési hibával lehetett reprodukálni, a főtermékek szelektivitásában tapasztalt eltérés pedig nem haladta meg a gázkromatográfiás analízis kísérleti hibáját ($\pm 0,1-0,3\%$).

Vizsgált katalizátoraink diszperzitását az átlagos részecskeátmérő meghatározását követően, egy irodalomból ismert összefüggés ($D=0,885/d$) alapján számítottuk (P.C. Aben, J. Catal. 10, 224, 1968). Az összefüggést hordozós Pd katalizátorok hidrogén kemisorpció és elektronmikroszkópos vizsgálata alapján határozták meg, figyelembevéve, hogy minden hozzáférhető Pd atomon 1 H atom adszorbeálódik.

A fémrészecskék méreteloszlása nagymértékben függ a katalizátorok előállításának módjától, és számos felületi jelenség függvénye, amelyek természete pontosan még nem ismert. Minél kisebb a fémrészecskék mérete, annál nagyobb a felületi fématomok aránya az összes fématomhoz képest. Hordozós fémkatalizátorok esetében a szerkezet-érzékenység tartománya 1-5 nm. Az 5 nm-nél nagyobb fémrészecskék felületi fématomjainak az összes fématomra vonatkoztatott aránya jelentősen nem változik, míg az 1 nm-es részecskék nagy számban tartalmaznak koordinatív telítetlen aktív centrumokat (éleket, csúcsokat), amelyek fokozott katalitikus aktivitással rendelkeznek, mivel a reaktánsmolekulák számára könnyen hozzáférhetőek (G.A. Somorjai, Catal. Lett. 7, 169, 1990). Az 1 nm-nél kisebb részecskék fématomjainak túlnyomó része felületi atom, ezért katalitikus aktivitásuk általában nagyon magas. Jellemzésük azonban bonyolult, és a hagyományos vizsgálati módszerekkel nem végezhető el, mivel tulajdonságaik a fém tömbfázisától jelentősen eltérnek, valamint a hordozóval rendszerint erős kölcsönhatást létesítenek (B.C. Gates, Catalytic Chemistry, 6. fejezet: Catalysis on Surfaces, 378. oldal).

Rétegszerkezetű katalizátoraink vizsgálata során több alkalommal tanulmányoztuk az oldószernek a reakció kezdeti sebességére gyakorolt hatását. Összehasonlítás céljából az oldószer hatását a tipikusan hordozós katalizátornak tekintett Lindlar katalizátorra is megvizsgáltuk (21. oldal, 5. táblázat), amelyre a kezdeti sebességek eltérését a rétegszerkezetű katalizátorokhoz képest lényegesen kisebbnek találtuk. Ezzel igazolható azon megállapításunk, amely szerint az agyagásvány alapú katalizátorokra meghatározott reakciósebességek jelentős oldószerfüggését a hordozó eltérő aggregációi fokával értelmeztük.

Az értekezésemben ismertetett kutatómunka keretében a felületi reakciókban résztvevő molekulák sorpció és kölcsönhatásait és a polaritás szerepét nem tanulmányoztuk. Ennek vizsgálata további, részletesebb kutatások elvégzését teszi szükségessé.

Vizsgált katalizátoraink fémtartalma a folyadékfázisú hidrogénezési reakciók körülményei között nem változott, amely igazolta, hogy a redukált fémrészecskék a hordozóval irreverzibilis kölcsönhatást létesítettek. A katalizátorok aktivitásának csökkenését – függetlenül az alkalmazott oldószertől – többszöri felhasználásukat követően sem tapasztaltuk.

A Lindlar katalizátor a kereskedelmi forgalomban kapható, speciálisan mérgezett, hordozós Pd katalizátor, amelynek kimagasló szelektivitását ólom-oxid, vagy ólom-acetát, ill. kinolin módosító alkalmazása biztosítja. Összehasonlítás céljára alkalmaztuk, mivel jelenlegi ismereteink szerint alkinszármazékok hidrogénezési reakcióiban napjainkban is ez a leghatékonyabb katalizátor. A Lindlar katalizátor elektronmikroszkópos vizsgálatát elvégeztem, fémrészecskéinek méretét azonban nem tudtam reprodukálhatóan meghatározni, mivel az ólom-oxid adalékanyag olyan mértékben árnyékolta le a felületi Pd részecskéket, hogy azok nehezen, vagy egyáltalán nem voltak azonosíthatók.

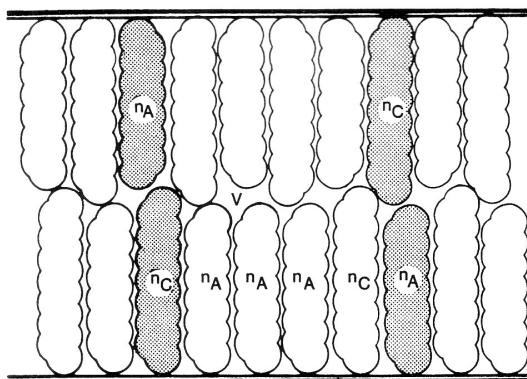
Rétegszerkezetű katalizátorok esetében az elektronmikroszkóppal azonosítható fémrészecskék közvetlenül a hordozó felületén, vagy a felület közelében található rétegek között helyezkednek el. Tapasztalataim szerint a rétegek közötti térben található fémrészecskék alakja a gömbszimmetrikustól eltérő, kontrasztja pedig lényegesen kisebb, mint a hordozó felületén levő fémrészecskéké. Hasonló megállapítást tettem a Pd-MCM-4 minta, valamint a Pd-grafit rétegvegyületek esetében. Az utóbbiak felületi fémtartalommal egyáltalán nem rendelkeztek, ezért fémtartalmuk azonosítását csak a minták alapos elporítását követően lehetett elvégezni.

A Pt/bentonit redukcióját NaBH_4 feleslegével végeztük, amelynek alkalmazására jellemző, hogy rövid idő alatt nagy mennyiségű kristálygóc képződik. Az ilyen módon előállított fémrészecskék általában monodiszperzek, méretük 2 nm körüli érték, vagy annál kisebb. Ezt tapasztaltuk a Pt/B1 minta esetében. A királis módosító jelenléte feltehetően elősegítette a képződött Pd gócok aggregációját, és ezáltal növelte meg az átlagos részecskeátmérő értékét 3,1 nm-re. Ez utóbbi érték megfelel a hagyományos hordozós fémkatalizátorok részecskeméretének, és a szerkezet-érzékenység tartományába esik, ezért jelentős mértékű aggregációról ez utóbbi esetben sem beszélhetünk.

Az alkinszármazékok hagyományos hordozós fémkatalizátorokon végzett hidrogénezése tipikusan nulladrendű reakció, amelynek sebessége állandó, amíg a reaktáns teljes mennyisége átalakul (G. Carturan, G. Facchin, G. Cocco, S. Enzo, G. Navazio, J. Catal. 76, 405, 1982). Rétegszerkezetű fémkatalizátoraink esetében több alkalommal tapasztaltuk a reakció sebességének csökkenését, ekkor a konverzió a reakcióidő függvényében telítési görbe szerint változott. A sebesség csökkenése arra utalt, hogy nemcsak a felületi, hanem az interlamelláris térben található fémrészecskék is résztvettek a katalitikus reakcióban. Mivel az utóbbiak a reaktánsok számára kevésbé hozzáférhetőek, ezért a reakció sebességének csökkenése

transzportfolyamatokkal hozható összefüggésbe. Egyetértek opponensem javaslatával, amely szerint érdemes lett volna ismertetni a hidrogénezési reakció mechanizmusát. Ezt valóban nem tettem meg, mivel az értekezésemben idézett közleményekben az alkinek hidrogénezésének mechanizmusa részletesen szerepelt (M. Bartók, *Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysts*, Wiley, Chichester, 1985, 225. oldal; Á. Molnár, M. Varga, A. Sárkány, *J. Mol. Catal.* 173, 185, 2001).

Az értekezésemben szereplő állítást, amely szerint a hidrofób Pd/HT katalizátorok interlamelláris terében elhelyezkedő alkilláncok sűrűsége nagyobb, mint az organofil montmorillonit alapú katalizátorok esetében, irodalmi előzményekre alapoztam. Lagaly és munkatársai korábban részletesen tanulmányozták a hidrotalcitok interlamelláris terében elhelyezkedő anionos tenzidmolekulák elrendeződését, amelyet az anyagok bázislaptávolságával hoztak összefüggésbe (H. Kopka, K. Beneke, G. Lagaly, *J. Colloid Interface Sci.*, 123, 427, 1988). Megállapították, hogy 3 nm-t meghaladó bázislaptávolságok esetében a legvalószínűbb elrendeződés szerint az alkilláncok a rétegek közti térben kettős réteget képeznek, és az agyaglamellákra merőlegesen, szoros illeszkedésben helyezkednek el (1. ábra).



1. ábra

Különböző anionos tenzidmolekulák (n_C : alkil-szulfát, n_A : n-alkanol) elrendeződése hidrotalcit lamellák között (bázislaptávolság: 2,4-5,6 nm)

Számos esetben valószínűsítették az alkilláncok elhajlását is (G. Lagaly, *Naturwissenschaften*, 68, 82, 1981). Lagaly és munkatársai szerint az anionos tenzidmolekulákat tartalmazó hidrotalcitok interlamelláris terének szerkezete a hidrofób montmorillonit alapú agyagásványokétól jelentősen különbözik, annak ellenére, hogy a bázislaptávolságok az alkilláncok hosszának függvényében hasonló mértékben változnak. A montmorillonit típusú agyagásványok interlamelláris terében elhelyezkedő alkilláncok elrendeződése lehetővé teszi,

hogy a rétegek közötti térbe viszonylag nagy mennyiségű reaktánsmolekula lépjen be. A hidrotalcitok lamellái között az alkiláncok sűrűsége lényegesen nagyobb, ezért a rétegek közötti tér a reaktánsmolekulák számára csak korlátozott mértékben hozzáférhető, még akkor is, ha az alkiláncok a lamellákra merőlegesen helyezkednek el.

A 39. ábrán látható elektronmikroszkópos felvétel egy Pd-grafit vegyület fémtartalmát mutatja be. A felvételen jól megkülönböztethetők a rétegek közötti térben elhelyezkedő Pd részecskék, amelyek mérete széles tartományban változott. Az ábra értelmezése valójában a részecskék méreteloszlásának meghatározása, amely a 40. ábrán látható. A 39. ábra alatt szereplő szövegrész mindhárom Pd/grafit mintára vonatkozik, mivel fémtartalmuk méreteloszlása között jelentős különbséget nem állapítottunk meg.

A 45. ábrán látható konverziógörbék szerint a *cisz*-pent-2-én hidrogénezési reakciójában a legkisebb aktivitást a 673 K-en redukált Pd/grafit minta mutatta, amely arra utal, hogy a minta rétegek közötti fémtartalma beágyazódott a grafitrétegek közé, és a többi mintánál kevésbé bizonyult hozzáférhetőnek a reaktánsmolekulák számára. Annak ellenére, hogy az egyes Pd/grafit minták elektronmikroszkóppal azonosítható fémtartalmának méreteloszlása lényegesen nem különbözött, katalitikus aktivitásuk eltérőnek bizonyult. A reakciótermékek szelektivitás-értékei között azonban lényeges eltérést nem állapítottunk meg.

A Pd/grafit minták előállítását és röntgendiffrakciós vizsgálatát kutatási együttműködés keretében kutatópartnerem, Dr. Jürgen Walter végezte az osakai egyetemen. A Pd/grafit vegyületeket több alkalommal előállította, és meggyőződött a szintézismódszer reprodukálhatóságáról. A Pd/grafit mintákat készen kaptam, elektronmikroszkópos jellemzésüket és katalitikus vizsgálatukat magam végeztem. A katalitikus reakciók konverziógörbéit és a reakciótermékek szelektivitás-értékeit $\pm 2,5\%$ eltéréssel lehetett reprodukálni.

Köszönettel fogadtam opponensemnek az adszorpciós határréteg összetételének meghatározására vonatkozó javaslatát. Az értekezésben ismertetett kutatómunka keretében ilyen jellegű vizsgálatokat nem végeztünk, mivel ezek kivitelezése döntően kolloidkémiai ismereteket és szemléletet igényelt volna, erre vonatkozó javaslat azonban együttműködő partnereim, az SZTE Kolloidkémiai Tanszékének munkatársai részéről nem merült fel. Hasonló okból nem vizsgáltuk a redukció során képződő Pd részecskék növekedésének mechanizmusát sem, bár megállapítottuk, hogy a kristálygócok képződése rövid idő alatt, szinte pillanatszerűen ment végbe. A fenti vizsgálatok elvégzése valóban elősegítené a redukált Pd részecskék képződési mechanizmusának alaposabb értelmezését, és további kutatómunka tárgyát képezheti.

A mezopórusos fémkatalizátorok hordozója az általunk szintetizált, szabályos hexagonális pórusszerkezettel rendelkező MCM-41 volt. A mezopórusos anyagok tulajdonságait alapvetően pórusméretük határozza meg, amelynek értéke 2-50 nm között változhat, az MCM-41 típusú anyagok pórusmérete pedig jellemzően 3-10 nm. A mezopórusok mérete a szintézis során alkalmazott kationos vagy anionos tenzid segítségével szabályozható. Az MCM-41 képződésére javasolt "folyadékkristály-templátképző" mechanizmus szerint a szilikátváz a szabályosan elrendeződő tenzid micellák között épül ki (C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature 359, 710, 1992). A fenti módon szintetizált nanoszerkezetű anyagok szervesetlen klaszterek spontán aggregációja révén, finom eloszlású csapadék formájában képződnek, amelynek részecskemérete a szub-mikrométer tartományba esik (C.G. Göltner, M. Antonietti, Adv. Mater. 9, 431, 1997).

Végül még egyszer megköszönöm opponensemnek pozitív hangvételű, részletes és alapos bírálatát.

Szeged, 2012. április 2.

Mastalir Ágnes