

Bírálat

Mastalir Ágnes

Rétegszerkezetű és mezopórusos katalizátorok alkalmazása szerves kémiai reakciókban

c. MTA doktori értekezéséről

A nanoméretű fémrészecskéket és/vagy királis molekulákat tartalmazó heterogén katalizátorok tulajdonságainak tanulmányozása már évek óta a tudományos érdeklődés középpontjában áll. És valószínűleg így is lesz ez még jelentős ideig, mert a potenciális – gyakorlati – alkalmazások lehetőségei ma sem ismertek eléggé. Számos területen bemutatható, hogy a nanoméretű fémrészecskéket tartalmazó katalizátoroknak nemcsak az aktivitásuk nagyobb a megszokottnál, de szelektivitásuk is kiemelkedő. *Szerző* hosszú időre visszatekintve számol be nanoméretű (palládium és platina) szemcséket (esetenként királis molekulákat) tartalmazó rétegszerkezetű és mezopórusos katalizátorok előállításának új lehetőségeiről, valamint újszerű alkalmazásairól szerves kémiai reakciókban.

Az alapvetően kísérleti munka célkitűzése, hogy kibővítse a rétegszerkezetű és mezopórusos hordozók katalitikus alkalmazásainak körét. Ennek megvalósítása intenzív kutatómunkát igényelt, ami magában foglalja a katalizátorok aktivitásának és szelektivitásának jellemzésén túlmenően azok szerkezetének kutatását is. *Szerző* a katalitikus tulajdonságokat elsősorban alkének és alkinek, valamint származékaik folyadék-, ill. gázfázisú hidrogénezési reakcióiban tanulmányozta, de egyes esetekben alkilezési és metanol-reformálási folyamatokban is igazolta azok hatékonyságát. A kutatómunka komplexitása számos hatékony nagyműszeres vizsgálat szükségességét vetette fel. A részecskék méretét és morfológiáját jellemző transzmissziós elektronmikroszkópia, a szerkezeti tulajdonságokat jellemző röntgendiffrakció, valamint a katalizátorok felületi tulajdonságait jellemző adszorpciós módszerek, a katalizátorok, valamint a reakciótermékek összetételét megadó analitikai eljárások jól szolgálják *Szerző* célkitűzéseit, és nélkülözhetetlenek a munka eredményes megvalósításában. Megállapítom, hogy *Szerző* a kutatómunkát széles körű – hazai és nemzetközi – együttműködés keretében valósította meg, és kutatásában alkotó módon használta fel az SzTE Szerves Kémia, valamint Kolloidkémia Tanszékén felhalmozott ismereteket.

Mastalir Ágnes MTA doktori értekezésént benyújtott dolgozata 157 számozott oldalból áll. A hordozó anyagok típusa szerint négy fontosabb fejezetre tagolódik: Kationos, ill. Anionos

agyagásvány alapú katalizátorok (I. és II.), Grafit alapú katalizátorok (III.), és Mezopórusos katalizátorok (IV.). Ezek közül legterjedelmesebb a I. fejezet: 48 oldal. Kicsit zavaró, hogy nincs átfogó irodalmi áttekintés, a fő fejezetek oly módon tagolódnak további alfejezetekre (pl. az I. további háromra), hogy minden alfejezet követi a hagyományos szerkezetet, azaz irodalmi áttekintéssel kezdődik, annak végén található a konkrét célkitűzés, majd következik a kísérleti eljárások és végezetül az eredmények ismertetése. Ennek a felépítésnek nyilvánvaló előnye, hogy az Olvasó egy-egy kisebb alfejezet áttanulmányozása révén hiánytalan információt nyerhet a szóban forgó területről. Hátránya lehet viszont, hogy az általánosítható ismeretek nem jelennek meg kielégítően az írásműben, vagy ismétlésre kényszerül a *Szerző*. Ez a szerkezet ebben az esetben mégis elfogadható, mert a munka rendkívül sok anyagi rendszer vizsgálatát foglalja magában, amelyek hagyományos tárgyalása szétfeszítené az írásmű kereteit. A fő fejezeteket a rövid (1 oldalas) Bevezetés és Összefoglalás fejezetek fogják keretbe erősítendő a disszertáció koherenciáját. Mintegy 300 irodalmi hivatkozás nemcsak a terület gazdag ismereteit, hanem *Szerző* átfogó tájékozottságát is mutatja.

Az értekezés szövege viszonylag kevés elírást, betűhibát tartalmaz. Azonban több formai hiányosság említhető meg. *Szerző* rendszeresen „tizedes pontot” használ az ábrákon, táblázatokban és a szövegben is. A táblázatok feliratai nem elég részletesek, általában hiányzik az ott feltüntetett jelölések értelmezése. Indokolt lenne az alkalmazott jelölések függelékben való kigyűjtése. Nem világos a cisz-izomer szelektivitásának definiálása az 5. oldalon felírt összefüggéssel, amennyiben bármilyen szelektivitás csak pozitív értékű lehet. Többször használja valójában izometrikus részecskék megjelölésére a gömbszimmetrikus jelzőt (pl. 134. o.), holott egyetlen esetben sincs szó szabályos, gömb alakú részecskéről. Nehézséget okoz a minták jelölésének használata a IV. fejezetben.

Néhány megjegyzés a mérési eredmények bemutatásával kapcsolatban: vajon nem indokolatlan a részecskék átlagméretét századnanométer pontossággal megadni (1. táblázat)? Mennyi a transzmissziós elektronmikroszkóp (Philips CM 10) maximális felbontása? Érdeemes lenne a kémiai a katalizátorok jellemzése céljából megadott kémiai átalakulásokat bemutató ábrákon (pl. 6-9., 25-30., 32-34. ábrák) a mérési hibát megadni, hogy az olvasó felmérhesse az eltérések jelentőségét.

Az értekezés alapjául 19 folyóiratcikk szolgál, amelyek közül 16-ban *Mastalir Ágnes* az első szerző. Ennek megfelelően az értekezés számos eredményt tartalmaz a modellkatalizátorok előállítására, szerkezetének jellemzése és felhasználásuk területén. *Szerző* mindamellett nincs könnyű helyzetben, mert minél összetettebb egy rendszer (mint ebben az esetben is) annál inkább kerülendők a leegyszerűsített értékelések, a kísérleti eredmények értelmezése komplex megközelítést igényel. Éppen ezért a tapasztalati eredmények diszkussziója esetenként nehezen követhető, még ha a végkövetkeztetések helyesek is. Ily módon az értekezés nem könnyű olvasmány. Talán ennek is köszönhetőek kérdéseim és megjegyzéseim, amelyeket a fő fejezetek sorrendiségét figyelembe véve csoportosítottam.

I. Kationos agyagásvány alapú katalizátorok

1. Mi a diszperzitás számolás elvi háttere ($D=0,885/d$)? Az előállított Pd-szemcsék (Pd-M1 és Pd-M2) minden bizonnyal méretkvantált („size-quantized”) tulajdonságúak. Hogyan befolyásolja az aktív helyek felületi koncentrációját, ill. egy-egy aktív centrum kölcsönhatási képességét a részecskék mérete?
2. *Szerző* a (Pd-M1 és Pd-M2) katalizátorok aktivitását és sztereoselektivitását folyadékfázisú hidrogénezés során többféle oldószerben is tanulmányozta (és később más katalizátorokkal is). A kezdeti reakciósebességekben tapasztalt eltéréseket a hordozó eltérő aggregációs fokával magyarázta. A felületi reakcióban résztvevő molekulák szorpciós kölcsönhatásainak nem lehet szerepe? Vajon hogyan befolyásolja a polaritás a szorpciós kölcsönhatásokat (molekula-szilárd felület, fémrészecske-hordozó felület)? Ezzel kapcsolatban kérdezem, hogy mennyire irreverzibilis a részecskéknek a hordozó felületén megvalósuló szorpciója. Ez a katalizátorok újrahasznosítása esetén is fontos kérdés lehet.
3. Számos helyen hasonlítja össze a kereskedelemben kapható ún. Lindlar katalizátor viselkedését a Pd-M1 és Pd-M2 katalizátorokéval. Ismerjük a kereskedelmi termékben a Pd-szemcsék méretét, méreteloszlását?
4. Több esetben hangsúlyozza a katalizátorok szerkezeti jellemzése során, hogy a nemesfém szemcsék a hordozó felületén helyezkednek el (pl. 22. o.). Vajon láthatóak lennének elektronmikroszkóppal az agyagásvány lamellái közé interkalálódott szemcsék is?
5. A királis módosító molekula (cinkonidin-dihidroklorid = $CD \times 2HCl$) hozzáadása után redukált minta (Pt/B2) fémrészecskéinek átlagmérete kétszer nagyobb, mint a Pt/B1 mintáké (11. táblázat és 37. o.)? Mi lehet ebben a módosító molekulák szerepe?

II. Anionos agyagásvány alapú katalizátorok

1. Hidrotalcit alapú Pd-katalizátorok (Pd-HT1 és Pd HT-2) tulajdonságait fenilacetilén hidrogénezése során tanulmányozza. A konverzió időbeli értéke telítési függvény szerint változik (25. és 26. ábra). A függvény alakját a rétegek közötti Pd-szemcsék szerepével hozza összefüggésbe (57. o.). A rétegek közötti részecskék időbeli sebességet befolyásoló szerepe később is előtérbe kerül (pl. 105. o.). Célszerű lenne a kémiai reakció mechanizmusát ezekben az esetekben részletesebben taglalni, nemcsak a jobb érthetőség, hanem a fontosság szempontjai miatt is. Erről egyébként egy-két részlet található az értekezés utolsó fejezetében (135. o.).
2. Mire alapozza azon állítását, hogy a Pd-HT katalizátorokban az agyaglamellák között elhelyezkedő alkilánccok sűrűsége nagyobb, mint a Pd-M katalizátorok lamellái között levőké (63. o. alján és 64. o. tetején)?

III. Grafit alapú katalizátorok

1. Több magyarázat segíthetné az olvasót a 39. ábrán látható TEM-felvétel értékelésében.
2. Mivel indokolható a PdG1 és PdG3, valamint a PdG2 katalizátorok között megmutatkozó különbség (pl. a cisz-pent-2-én hidrogénezésében, 45. ábra, 86. o.). Csak közepes hőmérsékletű (673 K) redukció esetén történhet az aktív centrumok beágyazódása a grafit-hordozóba (87. o. lap alja)? Ebben az esetben különösen indokolt lenne az előállítási és katalitikus kísérletek ismételhetőségére utalni.
3. *Szerző* a Pd-szemcsék méreteloszlásának megváltozásáról számol be a Pd/GO katalizátor előállítása során (53. ábra, 99. o.). Az átlagméretek eltérése azonban csak két-három tized nm, a részecskeméretek ezt jóval meghaladó tartományban szórnak.
4. Pd/GO_i katalizátorok készítése során a prekursor ioncsere-reakcióban viszik be a hordozó felületére, majd annak „feleslegét” eltávolítják. Vannak-e ismeretek (feltételezések) az adszorpciós határréteg összetételéről? Ha az monorétegű, van-e elképzelés a redukció során kialakuló nanoméretű Pd-részecskék növekedésének mechanizmusáról? Ugyanez a kérdés a Pt-bentonit katalizátorok előállításánál is felmerülhet (30. o.).

IV. Mezopórusos katalizátorok

- IV.1 Csak az összehasonlítás kedvéért fontos volna közölni a mezopórusos (hordozó) szemcsék (átlag) méretét.

A bírálóban felsorolt észrevételek és kérdések csupán a szóban forgó komplex anyagi rendszerek tulajdonságainak és viselkedésének jobb megértését szolgálják. Összességében megállapítom, hogy *Mastalir Ágnes* értekezése sokrétű és eredményes alapkutatási munkáról számol be, melyek gyakorlati jelentősége vitathatatlan, ugyanis egyre nő az igény célzott kémiai anyagok hatékony előállítására. A téma korszerű, számos új eredmény született igen összetett anyagi rendszerek előállításában és az alkalmazások kutatásában. Fontos eredménynek tartom, hogy sikerült olyan heterogén Pd-katalizátorokat előállítani, amelyek szelektivitása a katalizátor mérgezése nélkül is megközelíti a kereskedelemben kapható (ún. Lindlar) katalizátorokét. Kiemelendőnek tartom, hogy a kifejlesztett hidrotalcit alapú katalizátorokat szelektív hidrogénezési reakciókban eredményesen tesztelte, valamint metanol reformálási reakciójában megvizsgálta és kimutatta, hogy a kereskedelemben kapható katalizátor (Cu/ZnO/Al₂O₃) hidrotalcittal való módosítása előnyös hatású a H-termelő folyamatra. Először számolt be grafit-oxid alapú heterogén katalizátorok előállításáról és alkalmazásáról folyadékfázisú hidrogénezési reakciókban. Szerző fontos eredményeket ért el Pd-tartalmú, mezopórusos MCM-41 vázat tartalmazó katalizátorok előállításában és kutatásában, igazolta azok alakszelektivitását.

Az értekezés téziseit elfogadom, és megállapítom, hogy *Mastalir Ágnes* kutatási eredményei jelentősen hozzájárultak az anyagtudományi kutatások fejlődéséhez. A mű hiteles adatokat tartalmaz. Fentiek alapján *Mastalir Ágnes* MTA doktori értekezésének elfogadását és nyilvános vitájának kitűzését javaslom.

Budapest, 2012. január 5.

Dr. Hórvölgyi Zoltán
az MTA doktora