

# **Szén/szilikát nanokompozitok szintézise és jellemzése**

**Ph. D. értekezés**

**Kanyó Tímea**

**Szegedi Tudományegyetem  
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék**

**Szeged**

**2004**

**Témavezetők:**

**Dr. Kiricsi Imre**

**Dr. Kónya Zoltán**

## 1. Bevezetés

A különböző természetes és mesterséges szénfélések – grafit, aktív szén, fullerének, szénszálak, szén nanocsövek, stb. – számtalan kedvező tulajdonsággal rendelkeznek. Figyelemreméltó tulajdonságaik ellenére napjainkban mégis inkább különböző szervesetlen kompozitok alkotóelemeiként kerülnek az anyagtudomány középpontjába.

Különösen nagy érdeklődéssel tanulmányozzák a szén/szilikát kompozitok szintézisét szelektív adszorbensek előállítására céljából. A szén/szilikát kompozitok – poláris és apoláris fragmentumaikból eredő – hidrofil-hidrofób adszorpciós képességeikkel újgenerációs adszorbenseknek számítanak, melyek képesek adszorbeálni az apoláris és poláris anyagokat egyaránt. Így fontos szerepet játszhatnak a szelektív adszorpciós folyamatokban, gázok és folyadékok szárításában és tisztításában, valamint a különféle ipari folyamatok melléktermékeiként képződő, környezetre ártalmas hulladékok eltávolításában, illetve az értékes komponensek visszanyerésében. Ezen anyagok előállításának eddig alkalmazott módszerei (i) a szénhidrogének katalitikus bontása, illetve (ii) a hordozó felület és az adszorbátum részleges vagy teljes karbonizációja. Napjainkban a hidrotermális körülmények között történő előállítás egy új szintézismódszer lehetne.

A szén/szilikát kompozitok kutatása során néhány laboratóriumban szén/zeolit kompozitok szintézisét hajtották végre abból a célból, hogy a mikropórusos (pórusátmérő kisebb, mint 2 nm) zeolit kristályba mezopórusokat (pórusátmérő: 2-50 nm) hozzanak létre, melyek a zeolitokban növelnék a **molekula áramlás hatásfokát**. Mivel a zeolitoknak a kémiai, és különösen a petrokémiai iparban nagy jelentősége van, a katalitikus és az adszorpciós (elválasztási és tisztítási) folyamatokban érthető, hogy az újszerű felületi és szerkezeti tulajdonságokkal rendelkező, zeolit alapú anyagok kutatása továbbra is fontos feladat.

A szén nanocsövek (MWNT), mint polimerek töltőanyagai és kompozitok összetevői iránt egyre nagyobb az érdeklődés. A szén nanocsöveket a szintézist követően azonban általában valamilyen tisztítási folyamatnak kell alávetni, ami a felületük tulajdonságait – és ebből adódóan töltőanyagként való alkalmazásukat – jelentősen befolyásolhatja. Ezért szükséges a felület hidrofil-hidrofób tulajdonságainak jellemzése. Erre azonban ezideig még nincs egy általánosan elfogadott módszer.

## **2. Kísérleti módszerek**

Munkánk során hidrotermális körülmények között szintetizáltunk különböző szén/szilikát tömegarányban szén (aktív szén, grafit, többfalú szén nanocső)/Si-MCM-41 mezopórusos nanokompozitokat. A kompozit anyagokból a Si-MCM-41 szintéziséhez szükséges templátmolekulákat oldószeres extrakcióval, illetve inert (N<sub>2</sub>) atmoszférában, 540 °C-on hőkezeléssel távolítottuk el, keresve az optimális körülményeket. Az előállított és templátmentesített mintákat IR spektroszkópiás, röntgendiffraktometriás, transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópos, nitrogén adszorpciós, gőz adszorpciós, valamint etanol/ciklohexán elegyadszorpciós módszerrel jellemeztük.

Előállítottunk különböző szén/szilikát tömegarányban MWNT/LTA, FAU és MFI zeolit kompozitokat. Célunk kettős (bimodális) pórusszerkezettel rendelkező zeolitok előállítása volt. A többfalú szén nanocsöveket a másodlagos mezopórusok templátjaként alkalmaztuk. A szintézist követően a MWNT komponenst 600 °C-on levegő atmoszférában égettük ki a kompozit mintákból. Az előállított kompozit anyagokat és a kiégetett zeolit mintákat röntgendiffraktometriás, <sup>29</sup>Si- és <sup>27</sup>Al-MAS-NMR spektroszkópiás, transzmissziós elektronmikroszkópos, termikus analízis és nitrogén adszorpciós módszerrel jellemeztük.

Munkánk során a többfalú szén nanocsövek, mint az egyik alkalmazott szén komponens, felületi tulajdonságainak kvantitatív jellemzésére az etanol/ciklohexán elegyadszorpciós módszert alkalmaztuk. A CCVD módszerrel (szénhidrogének katalitikus bontásával) szintetizált, majd savas oxidáló kezeléssel tisztított többfalú szén nanocsöveket inert atmoszférában 400, 700, 1000 és 1400 °C-on termikus kezelésnek vetettük alá és vizsgáltuk felületi tulajdonságaik változását. A termikus kezelés hatását a többfalú szén nanocsövekre az elegyadszorpciós mérés mellett még transzmissziós elektronmikroszkópos, röntgendiffraktometriás és nitrogén adszorpciós módszerrel is tanulmányoztuk.

### **3. Új tudományos eredmények**

#### ***1. A MWNT felületi tulajdonságainak vizsgálata***

- 1.1. Bebizonyítottuk, hogy az etanol/ciklohexán elegyadszorpciós módszer alkalmas a szén nanocsövek felületi tulajdonságainak kvalitatív és kvantitatív jellemzésére.
- 1.2. Kimutattuk, hogy a MWNT felületén savas oxidáló kezelés hatására keletkezett oxigén tartalmú funkciós csoportok száma inert atmoszférában, hőkezelés hatására csökken.

#### ***2. Szén/Si-MCM-41 kompozitok szintézise és jellemzése***

- 2.1. Sikeresen szintetizáltunk hidrotermális körülmények között különböző szén/szilikát tömegarányú szén (aktív szén, grafit, MWNT)/Si-MCM-41 mezopórusos nanokompozitokat.
- 2.2. A minták morfológiai jellemzése igazolja, hogy a szintézis során a kompozitokban a szilikát- és a szénkomponensek megőrizték eredeti tulajdonságaikat.
- 2.3. Etanol/ciklohexán elegyadszorpciós mérésekkel kimutattuk, hogy a kompozitok hidrofíl–hidrofób tulajdonságokkal egyaránt rendelkeznek, valamint a szén/Si–MCM–41 mátrixban a Si–MCM–41 hidrofíl természete mellett nagyobb hidrofób kapacitás kialakításhoz nagy mennyiségű szén bevitelére van szükség.

#### ***3. MWNT/LTA, FAU, MFI kompozitok szintézise bimodális pórusszerkezettel rendelkező zeolitok előállítására céljából***

- 3.1. Sikeresen szintetizáltunk MWNT/zeolit (LTA, FAU, MFI) kompozitokat, majd a többfalú szén nanocsövek kiegészítésével kettős pórusszerkezettel rendelkező LTA, FAU és MFI zeolitokat.
- 3.2. A minták morfológiai jellemzése azt mutatta, hogy új kristályos fázis nem alakult ki. A zeolitok megőrizték eredeti tulajdonságaikat, a templát eltávolítása során a zeolit szerkezete nem **módosult/változott meg/károsodott???**.
- 3.3. Bebizonyítottuk, hogy a többfalú szén nanocsöveket templátként alkalmazva a NaA(LTA), NaX(FAU) és ZSM-5(MFI) zeolitok mikropórusai mellett 3-13 nm pórusátmérőjű másodlagos pórusokat alakítottunk ki.

#### **4. Eredmények hasznosítása**

Munkánk egyik gyakorlatban is alkalmazott legfontosabb eredményének a szén nanocsövek felületi hidrofil–hidrofób tulajdonságainak kvantitatív jellemzésére elsőként alkalmazott etanol/ciklohexán elegyadszorpciós módszert tartjuk.

A dolgozatban bemutatott szén/szilikát nanokompozitok szintézisei alap kutatás jellegűek. Az eredmények jövőbeli gyakorlati hasznosítása a környezetvédelemben és a gáztárolásban, mint energetikai jellegű felhasználás valósulhat meg.

A kettős pórusrendszerrel rendelkező zeolitok alkalmazása a petrolkémiaiában várható, ahol biztosítottan nagy szelektivitásuk mellett az ilyen anyagoktól növekedett katalitikus aktivitás várható a kisebb pórusdiffúziós gátlás miatt.

#### **4. A téziseken alapuló tudományos dolgozatok jegyzéke**

- 1. Binary solvent mixture adsorption as a characterization tool to determine the hydrophilic/hydrophobic properties of multiwall carbon nanotubes,**  
**Kanyó T., Kónya Z., Berger F., Dékány I., Kiricsi I.,**  
*Chem. Commun.*, 2003, 2746-2747
- 2. Quantitative Characterization of Hydrophilic-Hydrophobic Properties of MWNTs Surfaces,**  
**Kanyó T., Kónya Z., Kukovecz Á., Berger F., Dékány I., Kiricsi I.,**  
*Langmuir*, 20(5) 2004, 1656-1661
- 3. Thermal behavior of multiwall carbon nanotube – zeolite nanocomposites,**  
Kónya Z., **Kanyó T., Kiricsi I.,**  
*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (közlésre benyújtva)
- 4. Morphological characteriyation of mesoporous carbon/silicate nanocomposites,**  
Kukovecz Á., **Kanyó T., Kónya Z., Kiricsi I.,**  
*Langmuir*, (közlésre benyújtva)
- 5. Synthesis of zeolites containing mesopores using carbon nanotubes as templates**  
**Kanyó T., Kónya Z., Forgó P., Kukovecz Á., Kiricsi I.**  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, (közlésre előkészítve)
- 6. Elongated ball-milling of multi-wall carbon nanotubes,**  
Kukovecz Á., **Kanyó T., Kónya Z., Kiricsi I.,**  
*Carbon* (közlésre benyújtva)

## 5. A tézisekhez kapcsolódó konferencia előadások és poszterek

1. **IR and multinuclear NMR spectroscopic studies of zeolite multiwall carbon nanotube composites**, T. Kanyó, Z. Kónya, P. Forgó, I. Kiricsi, *XXVII Eurpean Congress on Molecular Spectroscopy*, Krakow, Poland, 5-10 September, 2004 (poszter)
2. **Surface property of active carbon-silicate composite**, T. Kanyó, Z. Kónya, I. Kiricsi, *X Zeolite Forum*, Tuczno, Poland, 21-26 September, 2003 (előadás)
3. **Spectroscopic study of carbon-silicate composites**, T. Kanyó, Z. Kónya, I. Kiricsi, *VII International Conference on Molecular Spectroscopy*, Wroclaw-Ladek Zdrój, Poland, 11-14 September, 2003 (poszter)
4. **Szén/Si-MCM-41 kompozitok szintézise és spektroszkópiás vizsgálatai**, Kanyó T., *46. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Szeged, Június 30-Július 2, 2003. (előadás)
5. **Szén-mezopórusos szilikát nanokompozitok szintézise és adszorpciós tulajdonságainak jellemzése**, Kanyó T., Horváth Z., Kónya Z., Biró L. P., Kiricsi I., *XXV Kémiai Előadói Napok*, Szeged, október 28-30, 2002. (előadás)
6. **Synthesis and characterization of carbon-MCM-41 composites for adsorption and catalytic purposes**, T. Kanyó, Z. Horváth, Z. Kónya, L.P. Biro, I. Kiricsi, *IX Zeolite Forum*, Wysowa-Zdrój, Poland, 22-26 September, 2002 (előadás)
7. **Synthesis and characterization of carbon-silicate nano-composites for adsorption purposes**, T. Kanyó, Z. Horváth, Z. Kónya, L. P. Biro, I. Kiricsi, *5<sup>th</sup> Conference on Solid State Chemistry*, Bratislava, Slovakia, 7-12 July, 2002 (poszter)
8. **Szén szilikát nanokompozitok (Szintézis, jellemzés, alkalmazási lehetőségek)**, Kanyó T., Kónya Z., Urbán M., Méhn D., Kiricsi I., *VIII Nemzetközi Vegyészkonferencia*, Kolozsvár, Románia, November 15-17. 2002.

## 6. A tézisekhez szorosan nem kapcsolódó konferencia előadások és poszterek

9. **Hidrotalcit eredetű keverénoxid katalizátorok alkalmazása klórtartalmú szerves vegyületek oxidatív lebontásában**, Kanyó T., Halász J., *The 8<sup>th</sup> Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Szeged, 1 October, 2001 (előadás)
10. **Klórbenzol oxidatív lebontása hidrotalcit eredetű katalizátorokon**, Kanyó T., Halász J., *XXIV Kémiai Előadói Napok*, Szeged, Október 29-31, 2001. (előadás)
11. **Oxidative and reductive destruction of halogenated organics over mixed oxide and zeolite catalysts**, J. Halász, B. Imre, T. Kanyó, A. Gungle, I. Kiricsi, *Plenary Lecture, Romanian Academy: Timisoara's Academic Days*, Timisoara, Rumania, May, 2001 (előadás)

12. **Oxidative destruction of chlorobenzenes over hydrotacite originated catalysts, T. Kanyó, J. Halász, *Scientific Symposium in Chemistry for Students Timisoara*, Rumania, 28 October, 2000 (előadás)**
13. **Klórbenzol oxidatív lebontása hidrotalcit alapú katalizátorokon, Kanyó T., Halász J., *VI Nemzetközi Környezetvédelmi Szakmai Diákkonferencia*, Mezőtúr, Július 5-7, 2000 (előadás)**



**A bemutatott eredmények az  
„Integrált technológiai rendszer kifejlesztése a  
megújuló energiaforrások környezetbarát  
hasznosítására” című NKFP (3/012/2001.) pályázat  
támogatásával születtek.**