

T046532 Nagyné László Krisztina : Felületkémia és szelektivitás nagyfelületű szenezen  
Zárójelentés

Az aktív szenek „aktivitását” nagy fajlagos felületük és az azt biztosító komplex pórusszerkezet mellett a felület kémiai heterogenitása okozza. Az aktív szén keletkezésekor a képződő grafitszerű szerkezeten aktív helyek alakulnak ki. Kémiaailag aktív helyek a grafitszerű rétegek hibái, diszlokációi, hasonlóan a síkok szélén lévő telítetlen szénatomokhoz tartozó nagyszámú párosítatlan elektronhoz. A kémiai heterogenitás leggyakrabban felületi szennyezésektől, a hamutartalomtól és a turbosztatikus rétegek csoportosulásával képződő elemi szerkezeti egységek (BSU) peremén elhelyezkedő funkciós csoportoktól ered. A grafén-síkokba beépülő vagy a turbosztatikus grafitrétegek szélein elhelyezkedő heteroatomok módosítják a szén szorpciós tulajdonságait. A heteroatomokkal a szenek katalitikus aktivitása is befolyásolható. Miután az aktív szén a környezetéből mindennél könnyebben kemisorbeálja az oxigént, az oxigén a leggyakoribb heteroatom, mely a BSU-k peremén található szénatomokkal a szerves oxigéntartalmú vegyületek analogonjainak megfelelő csoportokat képez. Az oxigén mellett a nitrogén heteroatom hatását vizsgálják legkiterjedtebben.

A különféle funkciós csoportok mennyiségének és arányának megfelelően a szenek felülete *Brønsted*-i és *Lewis*-i értelemben egyaránt sav/bázis karakterű. A szénfelület bázikusságához nagymértékben hozzájárulnak a grafitrétegek delokalizált  $\pi$ -elektronjai:  $C_{\pi} + 2H_2O \rightarrow C_{\pi}H_3O^+ + OH^-$ . A szén kémiai karakterét tehát a funkciós csoportok és a delokalizált elektronok együttesen határozzák meg.

A nanoszerkezetű pórusos anyagban végbemenő akár egyensúlyi akár dinamikus folyamatokban a mátrix bonyolult makro-, mezo- és mikroszintű morfológiája és geometriai rendezetlensége (pórusszerkezete) mellett a pórusszerkezet által erősen diszpergált, nagy fajlagos felületű rendszer felületkémiaja is meghatározó szerepet játszik.

A szénfelület molekuláris szintű kémiai tulajdonságainak felhasználás-orientált kialakíthatósága még várat magára. Számos kérdés feltáratlan a kémiai tulajdonság – hatás katalitikus, elválasztástechnikai és biológiai alkalmazások szempontjából lényeges, gazdasági szempontból is jelentős kapcsolatában.

A polimer alapú szenek kis hamutartalmuk miatt különösen jó modell anyagul szolgálnak a szénfelület kémiai tulajdonságai és a szorpciós tulajdonságok közti összefüggések vizsgálatához.

1. Kísérleteink során polietiléntereftalátból (PET) és poliakrilnitrilből (PAN) készített, bizonyítottan hasonló morfológiájú aktív szén mintákon (APET ill. APAN) vizsgáltuk, hogy a felület eltérő kémiai tulajdonságai milyen következményekkel járnak a környezetükben lévő gőz- ill. folyadékfázissal történő adszorpciós kölcsönhatásokban.

### 1.1 Kölcsönhatások gőzfázisú rendszerekkel

A szénminták felületi összetételét röntgengerjesztéses fotoelektronspektroszkópiával (XPS) jellemeztük. Az oxidáltság mértékét az O/C atom%-kal jellemeztük.

1.1.1 Az APET szénen és salétromsavas ill. esetenként azt követő hőkezeléssel készült származékain meghatározott alacsony hőmérsékletű nitrogéngőz adszorpciós izotermákat az adszorbens szerkezetére igen érzékeny Tóth-féle karakterisztikus adszorpciós függvénnyel vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a kezeletlen ill. alacsony hőmérsékleten savkezelt szenek (viszonylag kevés felületi oxigéncsoport) relatív szabadentalpia változása azonos és lényegesen eltér a forrásponton savkezelt (nagy felületi oxigénkoncentráció) APET minták ugyancsak azonos relatív szabadentalpia változásától.

(László K., Tóth J.: Characteristic adsorption functions and the surface properties of solid adsorbents. Journal of Colloid and Interface Science, 286(2), 425-432, 2005)

1.1.2 Új függvényt vezetünk be az elektronsűrűség-különbséget módosító közegben (vízgőz vagy szerves oldószer) felvett SAXS szórásgörbék  $10^{-1} \text{ \AA}^{-1} < q$  tartományának értelmezésére. Bizonyítottuk, hogy ez a *relatív elektronsűrűség függvény* egyaránt alkalmas az aktív szén pórusait kitöltő hidofil és hidrofób fluid fázis eloszlásának jellemzésére. A póruskitöltődés a szén felületi tulajdonságaitól (pórusos csoportok száma) és a gőz vagy folyadékfázis karakterétől együttesen függ. Az új összefüggés segítségével bemutattuk, hogy n-hexán gőzzel érintkezve a szűk pórusok teljesen megtelnek, míg a nagyobb pórusokban igen kevés az adszorbeálódott hexán. A kb. 50% relatív páratartalmú vízgőzzel egyensúlyba hozott nagymennyiségű felületi oxigéncsoportot tartalmazó minta (kb. 27% felületi O/C arány) 6 nm-nél szűkebb pórusai mind vízzel teltek, de a 20 nm-nél szélesebb pórusokban ill. a minta külső felületén nincsen szorbeált víz. Ezzel szemben, a 6 -

10% O/C arányú mintáknál az 1,5 ill. 3 nm-esnél kisebb mikropórusok is csak részlegesen telítettek, viszont a külső felületükön is vannak vízklaszterek.

SAXS vizsgálataink eredményeként rámutattunk arra is, hogy szerves oldószerekben a szénmátrix bizonyos körülmények között lokálisan duzzad, így pl. kontrasztillesztéses vizsgálatoknál az oldószert igen gondosan kell megválasztani.

(László K., Czakk O., Josepovits K., Rochas C., Geissler E.: Influence of Surface Chemistry on the SAXS Response of Polymer-Based Activated Carbons. *Langmuir*, 21, 8443 - 8451 (2005);  
K. László, E. Geissler: Surface Chemistry and Contrast Variation SAXS in Polymer-Based Activated Carbons. *Carbon*, elfogadva).

1.1.3 Eredményeink alapján a 2,3 ppm formaldehid – vízgőz (45% relatív páratartalom) elegyből mikropórusos aktív szén felületén lejátszódó adszorpció kompetitív és ennek kinetikájában a vizsgált mikropórusos szenek felületkémiaiájának meghatározó szerepe van. Az APET és az APAN formaldehid-megkötése egyetlen (4,4 ill. 2,9 min) időállandóval jellemezhető, mert a víz szorpciója mérhetetlenül lassú. Az oxidált APET esetén két időállandót határoztunk meg (2,4 ill. 26,4 min). A rövidebb érték a formaldehid, a hosszabb a víz kinetikájára jellemző.

A felületi borítottság az egyensúly beállta után csak az APAN esetén haladta meg a 90%-ot. Bár az oxidált APET és az APAN felületi heteroatom koncentrációja közel azonos, az APAN esetén ezek 50%-a nitrogén. Míg az oxigén csak a grafitsíkok szélén található, a síkba beépült nitrogénatomok az egyébként hidrofób grafitsíkon aktív helyként elősegítik a vízklaszterek kialakulását.

(László K.: Characterization and adsorption properties of polymer based microporous carbons with different surface chemistry. *Microporous and Mesoporous Materials*, 80, 205–211, 2005)

## 1.2 A felületkémia szerepe híg vizes oldatokból történő szorpció során

A vizes közegű mérésekhez a szenek felületét a vizes szénszuszpenzió pH-jával, a 0 felületi töltéshez tartozó pH-val ( $pH_{PZC}$ ) és a felületi protontöbblet izotermákkal jellemeztük.

1.2.1 A híg vizes fenol- ill. anilinoldatokból a különböző felületkémiai tulajdonságú aktív szeneken meghatározott adszorpciós izotermák a *Langmuir* és a *Freundlich* modellel egyaránt jól illeszthetők. Az adszorpció kompetitív és nem alakul ki egymolekulás fenol-borítottság. Ciklikus potenciometriás titrálás segítségével megállapítottuk, hogy a pH változásával a mikropórusokban lejátszódó összetett redox és sav/bázis folyamatok miatt a szénfelület kémiai tulajdonságai irreverzibilis

módon megváltoznak. A pH változtatása a gyenge sav ill. bázis kémiai tulajdonságait is módosítja. Termogravimetriai méréseink alapján a kötődés mind fenol, mind anilin esetén pufferolatlan körülmények között a legerősebb. Ha a gyenge sav ill. bázis ionos formában szorbeálódik a felületre (fenolnál  $\text{pH} > \text{pKa}$ , anilinnél  $\text{pH} < \text{pKa}$ ), a kemiszorpció miatt onnan nehezebben lesz eltávolítható.

(László K.: Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry. *Colloids and Surfaces A* 265(1-3), 32-39, 2005;  
László K., Podkościelny P., Dąbrowski A.: Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, elfogadva)  
László K., Tombác E., Novák Cs.: pH dependent adsorption and desorption of phenol and aniline on basic activated carbon. benyújtva)

## 2. Adalékolt szenek előállítása, jellemzése; alkalmazástechnikai előkísérletek

Az adalékolással kapcsolatos előkísérleteket kétfajta rendszeren végeztük. Miután végső felhasználásként a gázválasztást tűztük ki célul, monolit formában is előállítható szeneket vizsgáltunk.

2.1 Lignocellulóz alapú prekursorból állítottunk elő adalékolás nélkül és vízüveg adagolással gázseparációs célra alkalmas ún. honeycomb pórusszerkezetű monolitokat. Vizsgáltuk és összehasonlítottuk az előállítás során kialakuló morfológiát, azon belül a pórusszerkezetet. Megállapítottuk, hogy az előállítás során a vízüveg komponensei függetlenül mozognak a mátrixban, valamint a felület és a tömbfázis elemi összetétele sem azonos. A kezelés során a pórusokba bediffundáló impregnálószer megnöveli a mechanikai szilárdságot, ugyanakkor csökkenti a pórustérfogatot. A frekvenciaválasz vizsgálatok alapján nem változik a levegő komponenseivel szemben tanúsított dinamikus viselkedés, tehát azt döntően a pórusszerkezet és nem a felület kémiai tulajdonsága határozza meg.

(László K., Onyestyák G., Rochas C., Geissler E.: Honeycomb Carbon Monoliths from *Pinus Sylvestris*. *Carbon*, 43(11), 2402-2405, 2005;  
László K., Dobos G., Onyestyák Gy., Geissler E.: Influence of silicon doping on the nanomorphology and surface chemistry of a wood-based carbon membrane. benyújtva)

2.2 Távolabbi célunk szintetikus szén aerogélek előállítása. Ezek a polimer alapú szenek jó monolitiképzők, tetszőleges alakban is szintetizálhatók. A fémionok bevezetésére a szintézis során számos lehetőség kínálkozik.

A szintézis egyik, a fajlagos felület és a pórusszerkezet kialakítása szempontjából kritikus lépése a szárítás, azaz a hidrogél  $\rightarrow$  aerogél átalakítás. Rezorcín és formaldehid katalitikus ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) polikondenzációjával állítottunk elő

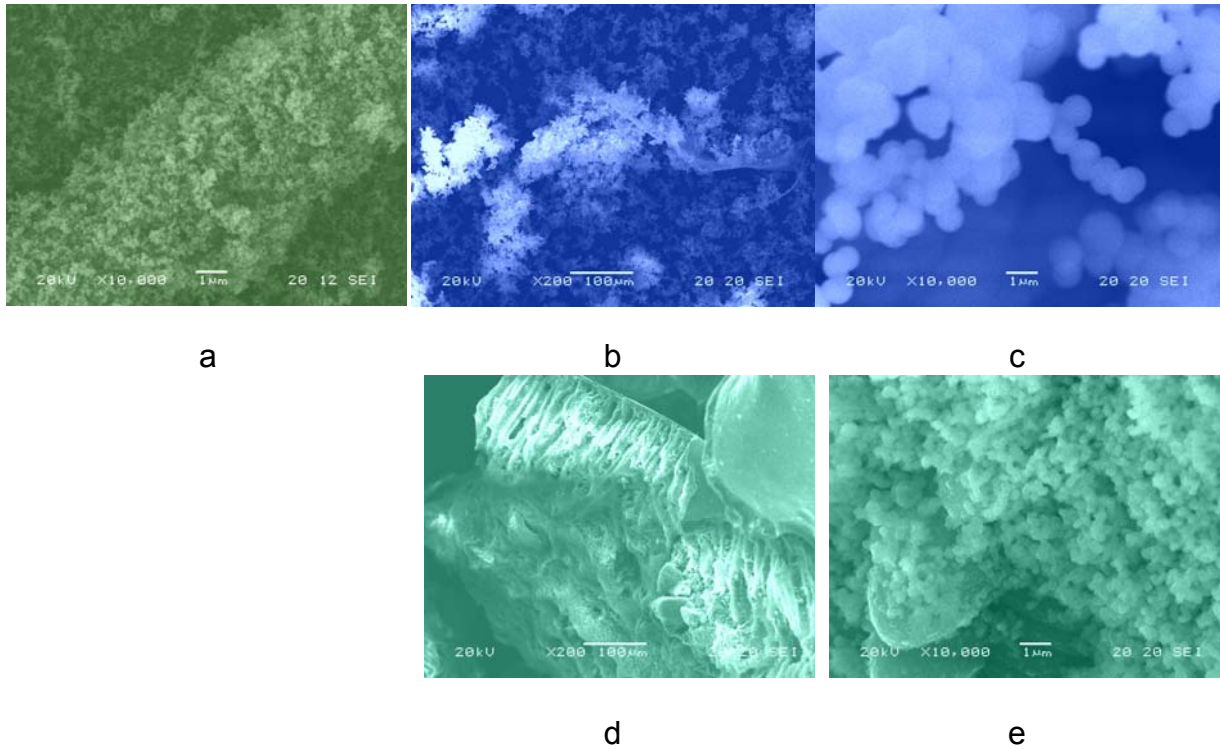
hidrogéleket (RF gél). Ezekből oldószercsere (víz → acetón ill. víz → t-butanol) után nitrogénközegű elpárolgatással, fagyasztva szárítással és szuperkritikus extrakcióval (CO<sub>2</sub>) nyertük a száraz gélt, ennek karbonizálásával jutottunk a szénagélekhez.

(Czakkal O., Marthi K., Geissler E., László K.: Influence of Drying on the Morphology of Resorcinol - Formaldehyde-based Carbon Gels. Microporous and Mesoporous Materials, 86(1-3), 124-133, 2005)

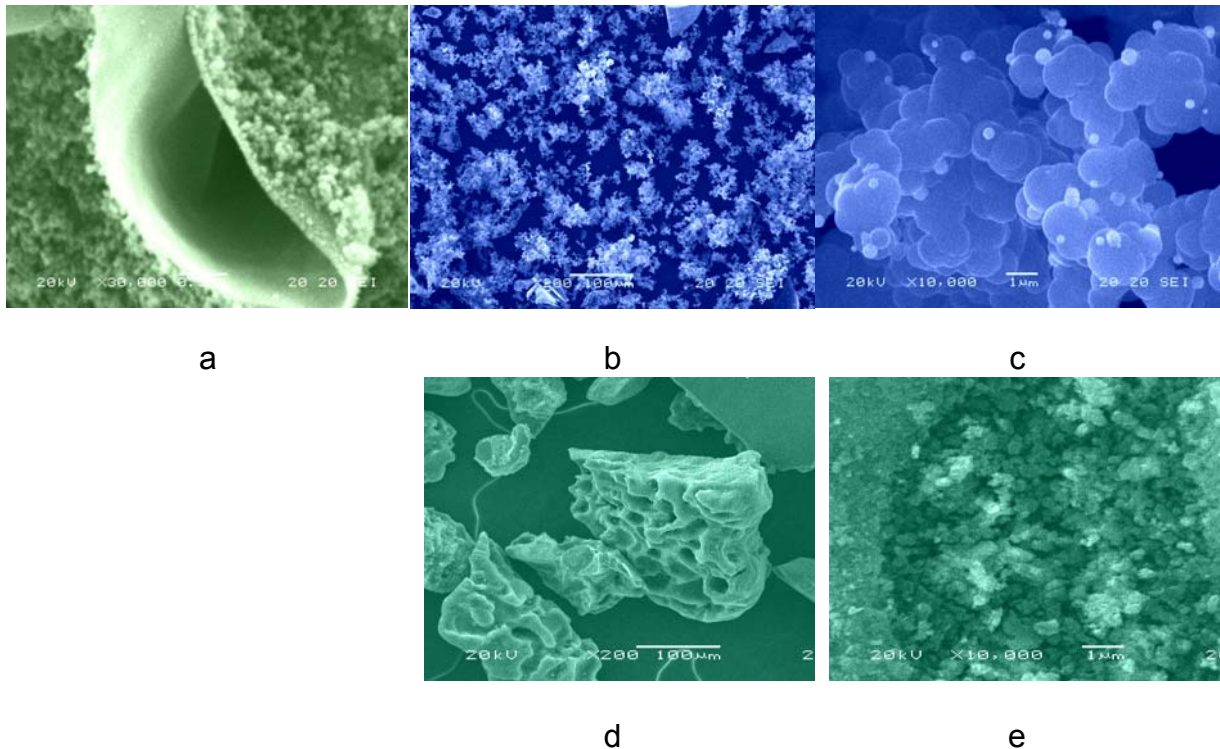
2.3 Előkísérleti szinten vizsgáltuk különböző fémionok beviteli lehetőségeit a szénagélbe. Az itt leírtakat még nem publikáltuk, ezért eredményeinket részletesebben ismertetjük.

a) A módosított géleket a 2.2 pontban vázoltakhoz hasonlóan, de a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katalizátor helyett réz(II)-acetáttal illetve titán(IV)-izopropoxiddal állítottuk elő. (A helyettesítés egyben a pH megváltozását is jelentette: az első esetben 5,2, a titán(IV)-só esetén 3,1 volt a kezdeti pH.) Az 1-2. ábra az RF gélek és a szénagélek pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) képeit mutatja. A rézet tartalmazó gél szerkezete (1b-c), hasonlóan a fématomot nem tartalmazó gélhez (1a) mikroméretű gömbökből áll. A réz jelenlétében keletkezett gömbök azonban lazább, pelyhesebb struktúrát alkotnak és méretük többszöröse a heteroatomot nem tartalmazó gélének. A tized ill. század μm-rel szemben az 1c ábrán közel 1 μm átmérőjű, szabályos gömb alakú építőelemek figyelhetők meg. A titánt tartalmazó gél szerkezete az eddigieknél tömörebb (1d-e ábra). A kisebb felbontású 1d képen látható, hogy a gélben csatornák, járatok képződnek. A nagyobb nagyítású 1e SEM felvétel szerint azonban a szerkezetet ez esetben is mikrogömbök építik fel. Ezek mérete kb. 0,4 μm, mely nagyobb, mint a módosítatlan gélé, de sokkal kisebb a rézet tartalmazó RF gél építőelemeinél.

A karbonizálás után a rézzel adalékolt gélszerkezet alapvető, pelyhes jellege megmaradt (2b). A szférikus alapstruktúrában az elemi mikrogömbök többsége nem egyedileg helyezkedik el, nagyobb egységeket alkotva részben összeolvad. Az alkotó mikrogömbök mérete a Cu-adalékolt polimergélhez képest (1b-c ábra) megnőtt. A gél szerkezete a titán tartalmú gél esetén is csak kis mértékben módosult a karbonizálás során (2 d-e. ábra). A részecskék tömör szerkezete és a szférikus alapstruktúra megmaradt, a csatornák szélessége azonban nőtt.

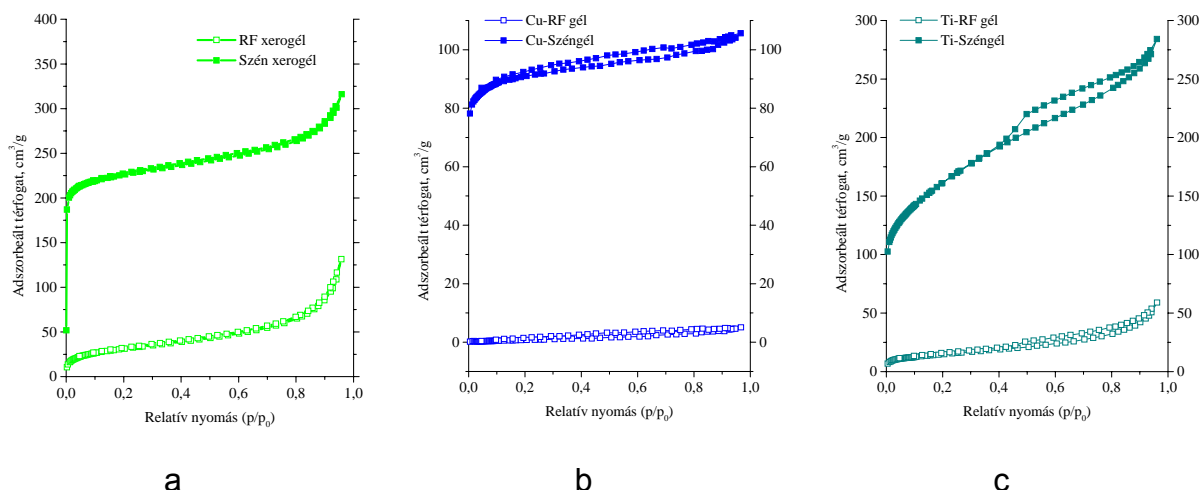


1. ábra: Adalékolatlan (a), rezet (b, c) és titánt (d, e) tartalmazó RF gélek SEM képei.
2. (b, d) x200, (a, c, e) x10000



2. ábra: Hagymányos (a), rezet (b, c) és titánt (d, e) tartalmazó széngélek SEM képei.
- (a) 30000x, (b, d) x200 (a, c, e) x10000

EDS vizsgálatok alapján a fém eloszlása igen heterogén. A réz csak kis (kb. 2 %), a titán 35-70 %-os koncentrációban található a széngélben.



3. ábra: Módosítatlan és fémionokkal módosított RF és széngélek 77 K-en mért nitrogéngáz adszorpció/deszorpció izotermái. A fajlagos adszorbeált térfogatot 273 K-en, standard nyomáson adjuk meg. (a) módosítatlan, (b) Cu(II)-vel és (c) Ti(IV)-gyel adalékolt gélek

A heteroatom alkalmazása jelentősen megváltoztatta a pórusszerkezetet, melyet a a nitrogéngáz adszorpció izotermák illusztrálnak (3. ábra). Különösen szembeszökő ez a rézzel készült gélek esetében. Az adszorpció kapacitás jelentős visszaesése mellett a teljes relatív nyomás tartományra kiterjedő hiszterézis hurok jelenik meg (ún. kisnyomású hiszterézis). A mezopórusos karakterre utal, hogy az izotermáknak nincs vízszintes szakasza. Az 1. táblázat a BET modell alapján meghatározott  $S_{BET}$  látszólagos fajlagos felületet, a  $p/p_0 \rightarrow 1$ -nél leolvasható adszorbeált mennyiségből számított teljes pórustérfogatot ( $V_{TOT}$ ) és a hengeres pórusgeometria feltételezésével számított átlagos pórusmérőt ( $d_a$ ) foglalja össze. Az itt be nem mutatott kisszögű röntgenszórás (SAXS) eredményekből hasonló következtetésekre juthatunk.

1. táblázat: Az előállítás során adalékolt széngélek morfológiai adatai a nitrogéngáz adszorpció izoterma alapján

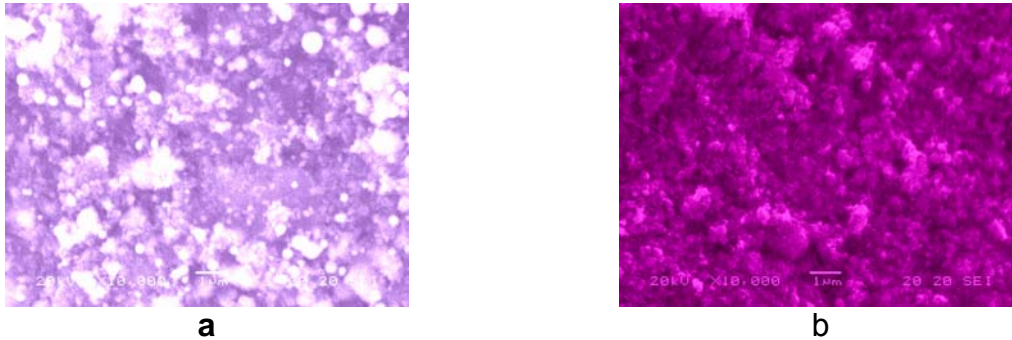
A széngél típusa	$S_{BET}$ $m^2/g$	$V_{TOT}$ $cm^3/g$	$d_a$ nm	$W_0^*$ $cm^3/g$
módosítatlan	730	0,44	2,4	0,34
rézzel adalékolt (1)**	278	0,16	2,3	0,14
titánnal adalékolt (1)**	552	0,40	2,9	0,21
rézzel adalékolt (2)***	643	0,63	3,9	0,30
titánnal adalékolt (2)***	445	0,40	3,7	0,20

\*A Dubinin-Radushkevich modellből számolt mikropórus-térfogat

\*\*A fémionokat a polimerizáció előtt adtuk az elegyhez

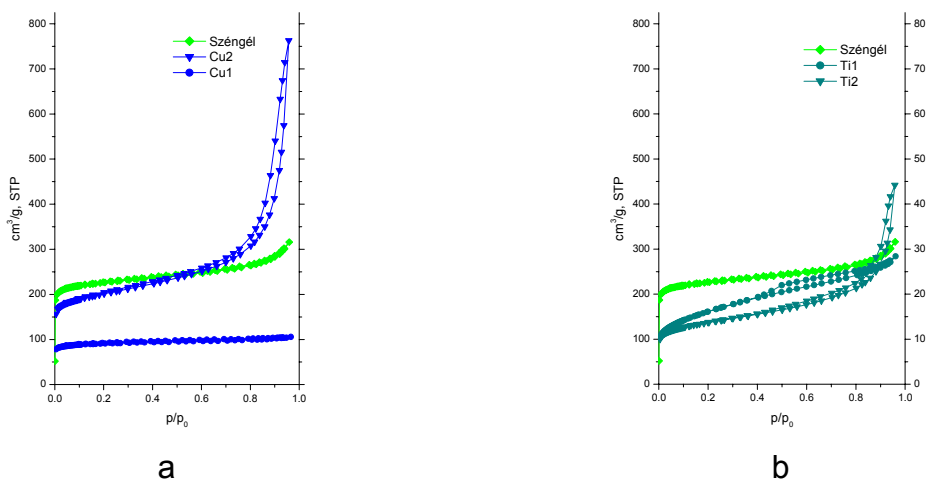
\*\*\*A fémionok hozzáadása a szárítás előtt történt

b) A második esetben a módosítást polimergél állapotban, a szárítás előtt végeztük. A vízben oldódó Cu(II)-sót vizes állapotban, az acetonnal oldódó titán(IV)-sót az oldószercseré után adtuk a rendszerhez. Nitrogén atmoszférában történt a szárítás, majd a fémion-tartalmú polimereket karbonizáltuk. A SEM képek a 4. ábrán láthatók.



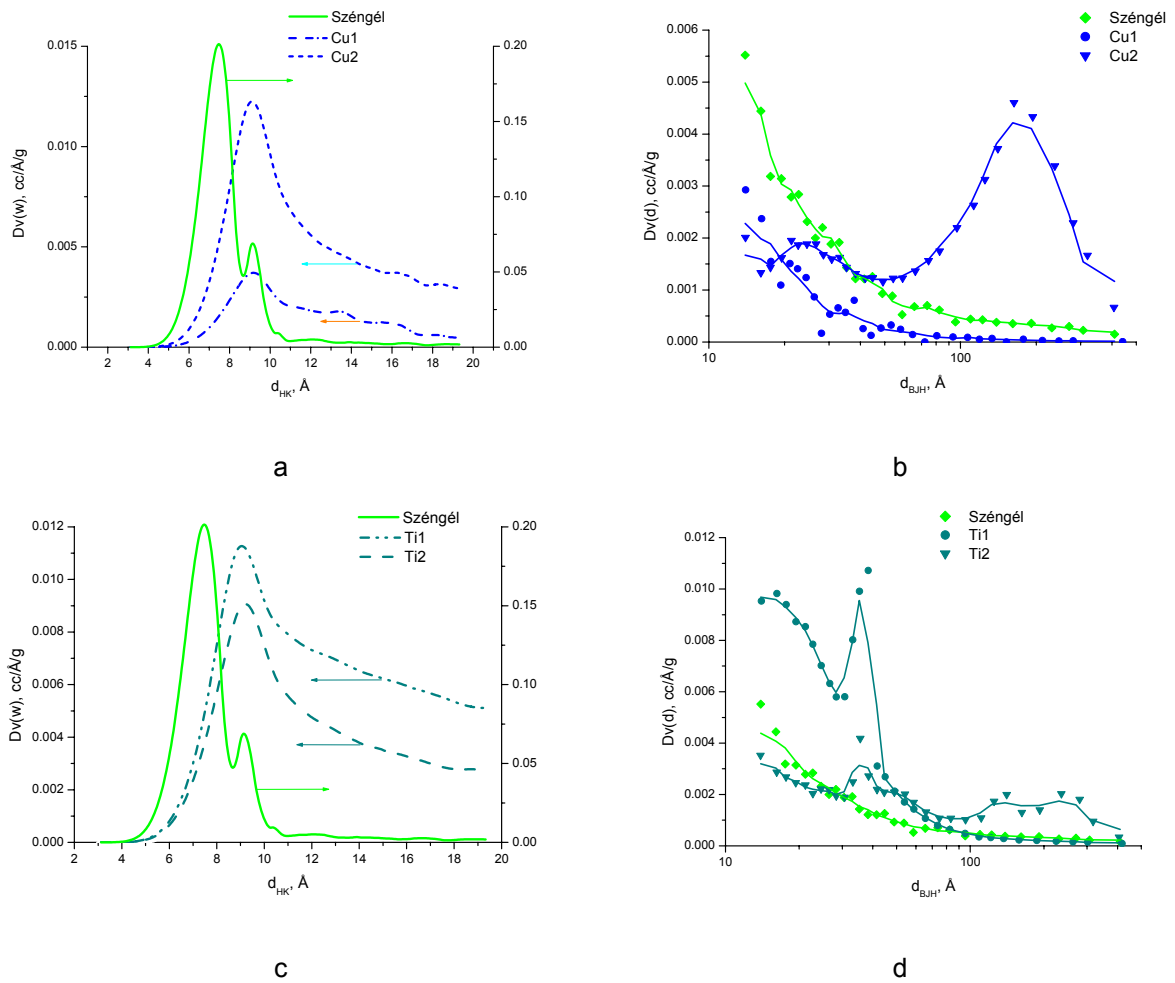
4. ábra: Réz(II)- (a) és titán(IV)-sóval (b) adalékolt széngelek SEM képei. 10000-szeres nagyításban

A fémeloszlás változatlanul heterogén. A bevitt titán mennyisége változatlan, a megkötött réz mennyisége 10-40 %-ra nőtt. A kezeletlen és a kétféle módon fémionokkal kezelt széngelek nitrogéngáz adszorpciós izotermáit az 5, a mikro- és mezopórus tartományban számított pórusméret-eloszlásokat a 6. ábrán hasonlítjuk össze. A porozitást jellemző származtatott mennyiségeket az 1. táblázat tartalmazza. Az izotermák alakjának megváltozásából és a méreteloszlási görbékből arra következtettünk, hogy a sók jelenléte alapvetően befolyásolja a kialakuló pórus szerkezetet. A réz esetében ez a módszer lényegesen kevésbé csökkenti a fajlagos felületet és ugyancsak mikropórusokban gazdag széngelet eredményez.



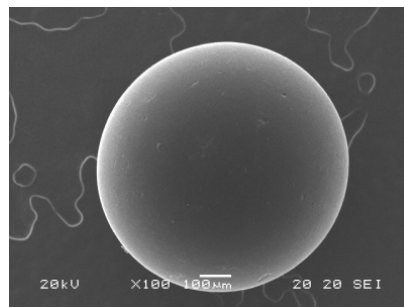
5. ábra: Módosítatlan, a szintézis során (1) és a szárítás előtt (2) Cu(II)-vel (a) és Ti(IV)-gyel (b) adalékolt széngelek 77 K-en mért nitrogéngáz adszorpciós/deszorpciós izotermái. A fajlagos adszorbeált térfogatot 273 K-en, standard nyomáson adjuk meg.



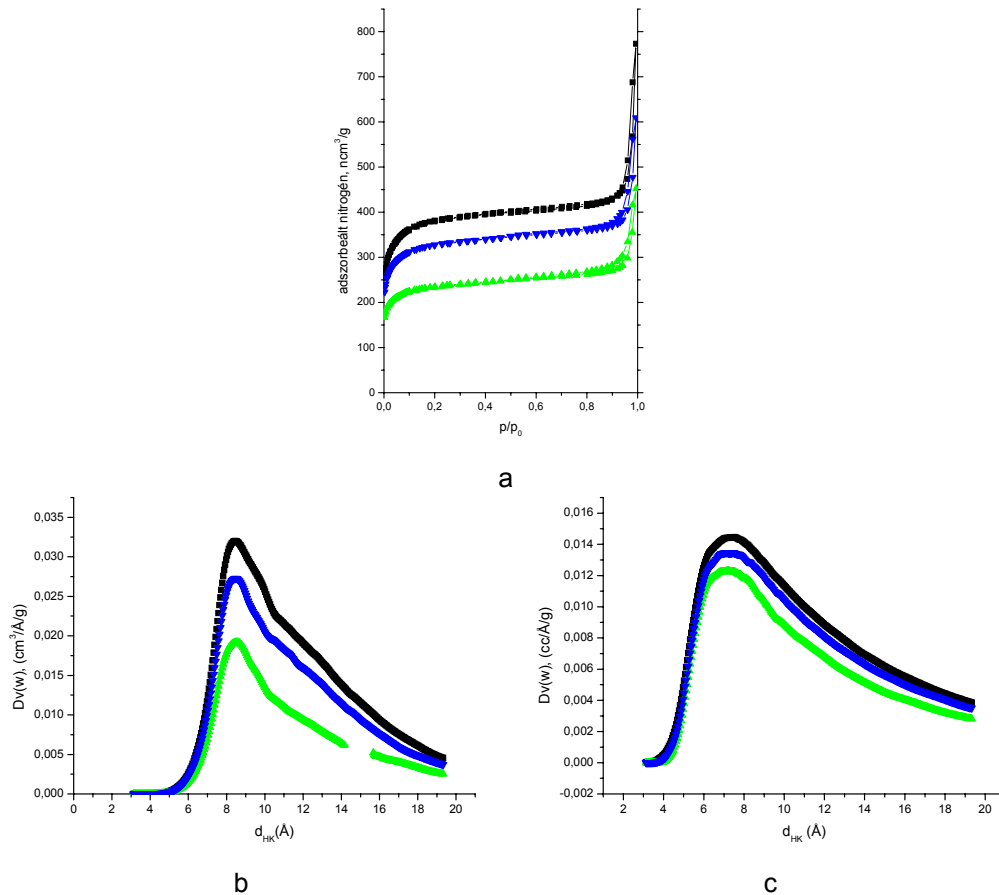


6. ábra Az 5. ábrán bemutatott izotermákból számított pórusméreteloszlások.  
a, c: Horváth-Kawazoe szerinti mikropórusméret-eloszlás ónnal ill. rézzel módosított széngyöngyön  
b, d: BJH szerinti mezopórusméret-eloszlás ónnal és rézzel módosított széngyöngyön

c) A harmadik esetben kész széngéleken vizes sóoldatból történt a fémsós impregnálás. Ehhez a mintasorozathoz vinil-piridin - divinilbenzol kopolimer karbonizálásával készült szférikus szén használtunk (7. ábra). A 8. ábra illusztrálja,



7. ábra Polimer alapú szférikus szén alakja és tipikus mérete



8. ábra. Kezeletlen (■), Cu(II)- (▼) és Sn(II)-sóval (▲) kezelt szénkéreg nitrogéngáz adszorpciós izotermája (a) és abból (b) valamint a 0 °C CO<sub>2</sub> izotermából számított (c) mikropórusméret-eloszlása

hogy a karbonizált szén kezelése nem változtatja meg sem az izoterma, sem a méreteloszlás jellegét. A fémsó feltehetően eltömi a mikropórusok egy részét, ami mind a felület, mind a pórustérfogat csökkenéséhez vezet. A 2. táblázatban

2. táblázat: Utólagosan adalékolt szénkéreg morfológiai adatai a nitrogéngáz adszorpciós izoterma alapján

A szénkéreg típusa	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>TOT</sub> cm <sup>3</sup> /g	W <sub>0</sub> <sup>*</sup> cm <sup>3</sup> /g	E <sup>**</sup> kJ/mol
módosítatlan	1457	1,19	0,58	15,8
rézzel adalékolt	1248	0,94	0,47	15,7
ónnal adalékolt	893	0,70	0,35	15,9

\*A Dubinin-Radushkevich (DR) modellből számolt mikropórus-térfogat

\*\*A 0 °C-on felvett CO<sub>2</sub> izotermából a DR modell alapján számolt adszorpciós energia

bemutatott adatok is ezt igazolják. A nitrogén- ill. széndioxid-adszorpcióból meghatározott pórusméret-eloszlás görbék (8b ill. 8c ábra) lefutása jól illusztrálja, hogy a legszűkebb pórusok kinetikus gátlás miatt nem elérhetők a nitrogén-molekulák számára (a két mérés hőmérséklete között 196 K a különbség). A fémionok jelenléte nem változtatja meg a széndioxid adszorpciós energiáját, viszont várhatóan módosítja a szénmonoxid – szénfelület kölcsönhatást és így kedvezően befolyásolja a szelektivitást. Az itt be nem mutatott SAXS adatok megerősítik a gázadszorpciós izotermákból levont következtetéseket.

EDS méréseink alapján a fémion-felvitel ebben az esetben is heterogén. A CO/CO<sub>2</sub> szelektivitási frekvenciaválasz vizsgálatok jelenleg folynak. A továbbiakban az egyenletes felületi eloszlás megvalósítási lehetőségeit és a gáz-szeperációs tulajdonságok optimalizálását vizsgáljuk.

## Összefoglalás

A hamumentes polimer alapú szeneken vizsgáltuk a felületkémia és a szorpciós tulajdonságok közti kapcsolatot. Morfológiailag igen hasonló, vízmentes és vizes közegben jellemzett oxigén, nitrogén és hidrogén heteroatomot tartalmazó szeneken mind gőz-, mind hígoldat adszorpciós folyamatokban igazoltuk a felület kémiai tulajdonságainak meghatározó jellegét. A felületi tulajdonságok nem csak az egyensúlyt, de a folyamatok sebességét is befolyásolják. Új függvényt vezettünk be a póruskitöltődés nyomonkövetésére és ennek használhatóságát mind poláros, mind apoláros gőzök esetén bemutattuk.

Vizsgáltuk további, elsősorban fém heteroatomok beviteli lehetőségeit polimer alapú szénmátrix kialakításának különböző stádiumaiban. Megállapítottuk, hogy lignocellulóz alapú szenek esetében a Na és Si atomok bevitele (vízüveges módosítás) gyakorlatilag nem befolyásolja a vizsgált szorpciós tulajdonságokat, de kedvezően hat a mechanikai tulajdonságokra.

Amennyiben a fémionok hozzáadása a prekursor polimer szintézise során ill. a pórusos szerkezet rögzítése (szárítás) előtt történik, a mátrix szerkezete, a fajlagos felület és a pórusszerkezet is jelentősen módosul. Utólagos kezelés esetén a porozitáshoz kapcsolható változásokat elsősorban a pórusok eltömődése okozza.

