

## Vízből történő nehézfém eltávolítás szén nanocsövekkel és mezopórusos amorf szilícium-dioxiddal

Oláh Nikolett<sup>1</sup>, Daniela Carta<sup>2</sup>, Kónya Zoltán<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszék, Természettudományi és Informatikai Kar, Szegedi Tudományegyetem*

<sup>2</sup> *Università degli studi di Cagliari, Olaszország*

### Összefoglalás

A bemutatott munka, ólom és réz nehézfémek vízből való kivonásával foglalkozik nanoszerkezetű anyagok felhasználásával. Ennek megvalósításához 3-féle SBA-16 típusú amorf szilícium-dioxidot állítottunk elő. Ezek nagy része „Stucky-féle” módszerrel készült. Vizsgáltuk a többfalú szén nanocsövek adszorbensként való felhasználását is a mezopórusos anyagok mellett. A munka fő eredménye, hogy a szén nanocsövek funkcionálizálása nem vezetett hatékonyabb adszorpcióhoz, sőt az oxidált nanocsövek kevesebb nehézfémet tudtak megkötni, mint a sima, többfalú szén nanocső. Ezzel ellentétben az SBA-16 mátrix NH<sub>2</sub> csoporttal való funkcionálizálása pozitív irányban változtatta meg a megkötésre való hajlandóságot.

Másik fontos eredmény, hogy a diszpergált és diszpergálatlan mátrix is hasonló eredményekre vezetett, az ion adszorpcióval, valamint az impregnálással előállított részecskék között sem mutatkozott szembetűnő különbség.

**Kulcsszavak:** SBA-16 amorf szilícium-dioxid, szén nanocső, nehézfém

### 1. Bevezető

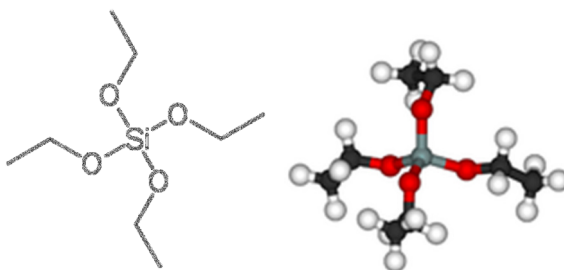
A nehézfémek, mint környezetszennyező anyagok már nagyon régóta fennálló problémaként jelentkeznek főként felhalmozódásuk, a környezeti elemek körforgása során történő vándorlásuk, szerves és szervetlen formájuk átalakulásainak köszönhetően.

Eltávolításukra viszonylag sok megoldás született már, azonban a nanotechnológia fejlődésével még szélesebb lett ez a skála. A nanoszerkezetű anyagok felhasználásának köszönhetően atomi szinten nyílik lehetőség a természetben megtalálható nehézfémek eltávolítására, ad-, illetve abszorpciójára is.

A bemutatott munka, ólom és réz nehézfémek vízből való kivonásával foglalkozik nanoszerkezetű anyagok felhasználásával. Ennek megvalósításához 3-féle SBA-16 típusú amorf szilícium-dioxidot (szilika) állítottunk elő. Ezek nagy része „Stucky-féle” módszerrel készült. Vizsgáltuk a többfalú szén nanocsövek adszorbensként való felhasználását is a mezopórusos anyagok mellett. Az előállított anyagokat transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM), röntgendiffrakcióval (XRD), fajlagos felület meghatározással (BET), infravörös spektrometriával (IR), valamint az induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP-AES) módszerével elemeztük.

## 1.2. Mezopórusos szilika

A mezopórusos anyagok javarészt szilika és alumina alapúak, de találunk köztük oxidot és szulfidot is [1]. A mezopórusok a 2-50 nm átmérőjű pórusok tartományát alkotják [2]. A legnagyobb érdeklődés ezen anyagok iránt az M41S család 1992-es felfedezését követően alakult ki, mely család tagjai nagy fajlagos felülettel és pórustérfogattal, illetőleg nagyfokú rendezettséggel jellemezhetők. A legkiemelkedőbb és legnagyobb érdeklődést kiváltó tag a szeretlen MCM-41, melyben a pórusok 2D hexagonális szimmetriájúak, elrendezésük méhsejtszerű [3]. Mind az MCM-, mind a témám szempontjából kiemelkedően fontos SBA- (Santa Barbara Amorphous) típusú szilikák olyan anyagok, amelyek hosszú távon rendezett, egységes méretű csatorna-, illetve üregrendszert tartalmaznak, melyeknek a belsejében lévő, vagy az oda valamilyen módon bejuttatott szénforrás szolgálhat kiindulási anyagként a szén nanocsövek képződéséhez. Szintézisük ún. szerkezetkialakító, önrendeződésre képes szerves molekulák jelenlétében történik. Ezeknek a templát molekuláknak a méretével, valamint a szintézis körülményeinek megválasztásával az anyag pórusmérete rugalmasan szabályozható [4]. A magas szinten szervezett mezopórusos (2-30 nm) szilika szerkezetek egyik családjának szintézise során a nemionos alkil poli (etilén-oxid) (PEO vagy PEG) bázisú oligomer felületaktív anyagokat és poli (alkilén-oxid) blokk kopolimerek használata terjedt el savas közegben, melyek sztérikusan stabilizálják a nanorészecskéket [5]. Ezek a széles körben megtalálható nemionos tenzidok a kereskedelemben Pluronic<sup>®</sup> márkanéven kaphatók [6]. Biodegradábilisak, áruk alacsony, elérhetőségük könnyű. Ezek az ún. felületaktív vegyületek amfilikus jellegűek, azaz tartalmaznak egy hidrofób és egy hidrofil részt is. Ennek a jellegnek köszönhető a szintézisre jellemző önszerveződés, mely során változatos polimer aggregátumok jöhetnek létre vízben, illetve szerves oldószerekben egyaránt. A számunkra lényeges Zhao, Stucky és munkatársaik által 1998-ban publikált cikke szerint, Pluronic-ot, mint felületaktív templátot alkalmazó eljárásom keresztül jól szervezett mezopórusos szilika készíthető. Másik, napjainkban is az egyik legfontosabb szilika szintézis módszer, az 1979 óta alkalmazott viszonylag alacsony hőmérsékleten végbemenő szol-gél eljárás, mely végeredményeként kialakul a xerogél vagy aerogél konstitúciójú szilika. A szintézisek során leginkább preferált szilíciumforrás, a képen ábrázolt tetraetil-ortoszilikát (TEOS) volt (1. ábra).



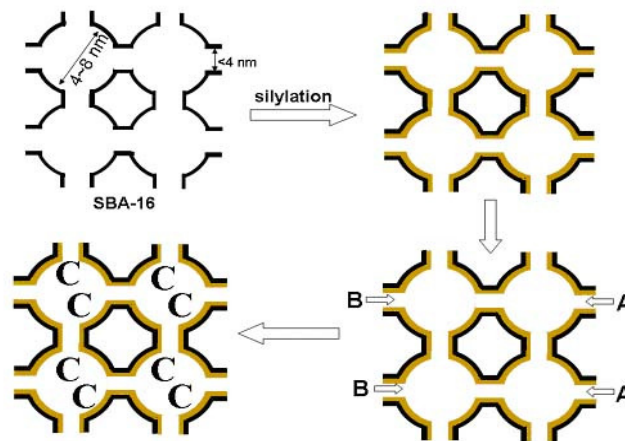
1. ábra. Tetraetil-ortoszilikát (TEOS)

### 1.2.1. SBA-16

Pórusos szilícium-dioxid, melynek pórusai háromdimenziós köbös elrendezést mutatnak és központi *Im3m* szimmetriával rendelkeznek, minek következtében előállításuk lényegesen

Oláh N., Carta D., Kónya Z., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 41-57

bonyolultabb, mint a hexagonális szerkezetű SBA-15-é, ugyanakkor ez az elrendeződés sokkal hatékonyabb a katalitikus hatás szempontjából, hiszen lehetővé teszi a katalitikusan aktív nanorészecske diszperziójának növelését. Ennek az a magyarázata, hogy a háromdimenziós összekapcsolt pórusok mindhárom irányból viszonylag könnyű bediffundálást tesznek lehetővé, ráadásul ez a szerkezet termálisan is stabilabb [7]. Az elektronkristálytan tanulmányai szerint minden mezopórus 8 szomszédos mezopórushoz kapcsolódik melynek köszönhetően belsejükből üreges kalitka („cage-structured”) helyezkedik el [8]. Ezt az üreges szerkezetet szemlélteti a 2. ábra. Az SBA-16 továbbá nagy cella paraméterrel ( $\alpha = 17,6$  nm) rendelkezik, mezopórusai pedig 5-15 nm nagyságúak. Mindezen pozitív tulajdonságai ellenére a tanulmányozásáról szóló szakirodalom igen csekély, valószínűleg a már említett meglehetősen nehéz előállítás miatt. Több cikk foglalkozik a nanokompozitokkal, vagyis köbös szilika mátrixban diszpergált nanorészecskékkel mint pld. Ni [9], CuO [10], Fe [11], Co-Mo-W [12].



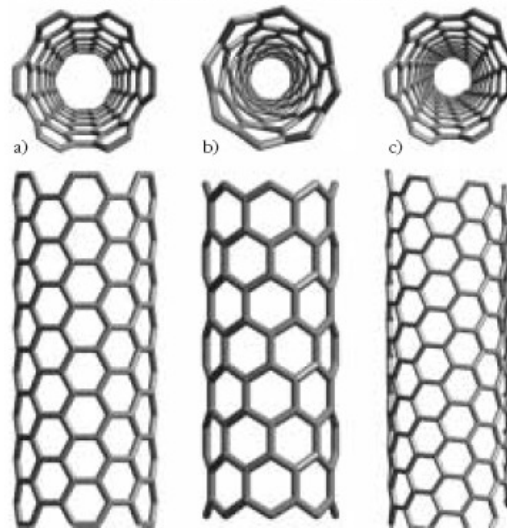
2. ábra. Üreges kalitka szerkezet [13]

### 1.2.2. Szén nanocső

1991-ben Sumio Iijima japán kutató felfedezte a szén nanocsövet (CNT) [14]. Az egyfalú szén nanocső egyetlen grafénsík feltekerésével keletkezik, belül üres egyenes henger, amelynek a "falán" helyezkednek el a szénatomok. A kerületen, a cső tengelyére merőlegesen, legfeljebb néhány száz szénatomot találunk, míg hosszuk több tíz- vagy százezerszer nagyobb lehet vastagságuknál. Az egyfalú szén nanocsövek összeállhatnak kötegekké, melyeket a van der Waals-erők tartanak össze, ugyanakkor lehetnek nyitott vagy zárt végű izolált csövek is. A többfalú szén nanocsövek egymásban elhelyezkedő egyfalú csövekből épülnek fel, melyek külső átmérője 2 és 20 nm közé esik, a szomszédos falak távolsága pedig 0,344 és 0,36 nm.

Az egyfalú szén nanocsőből kialakítható feltekerési módokat a kiralitási (feltekerési) vektorral jellemezhetjük. Háromféle típus különböztethető meg, attól függően, hogy a grafítsík hogyan helyezkedik el a nanocső palástján; karosszék csövek (3a. ábra), cikkcakk csövek (3b. ábra) és királis cső (3c. ábra).

Oláh N., Carta D., Kónya Z., *Anyagok Világa (Materials Word) 1 (2015) 41-57*



**3. ábra.** Szén nanocsövek helicitása: karosszék (a), cikk-cakk (b) és királis (c) egyfalú szén nanocsövek sematikus ábrázolása

## 2. Előállítási módszer

### 2.1. SBA-16 mezopórusos szilikák előállítása

#### 2.1.1 A templát módszer

Ahhoz, hogy jól meghatározott és strukturált SBA-16 anyagot állítsunk elő, a megfelelő módon ellenőrizhető felületaktív templát polimerizációt szükséges használni. A szerveszerveetlen önszerveződés nem kovalens gyenge kötések, mint pl. hidrogénkötés, Van der Waals-kötés és elektrovalens (ionos) kötések kialakulását eredményezi. Ezek a kötések a Pluronic F127, mint „irányított struktúra reagens” szerves blokk kopolimer és a TEOS, mint szerveetlen prekursor között alakulnak ki. A Pluronic F127 EO<sub>106</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>106</sub> egységekből álló, magas moláris tömeggel ( $M_{av} = 12,600$ ) és magas EO/PO aránnyal rendelkező sorozatból formálódik, melyből körülbelül 4,0 g-ot adunk a 30 g desztillált vízhez és a 120 g 2 M-os HCl-hoz, majd szobahőmérsékleten addig kevertetjük, amíg a Pluronic F127 fel nem oldódik. Ezután adjuk hozzá a 8,5 g TEOS-t, melyet további 20 órán keresztül kevertetünk szobahőmérsékleten, majd ezt megszüntetve 2 napra 80 °C-os szárítószekrénybe teszünk. A szárítás hatására megtörténik a szilárd rész kicsapódása az anyaoldatból az üveg aljára. Míg a magasabb kopolimer koncentrációk eredménye szilikagél lesz, addig az alacsonyabb koncentrációk amorf szilika formációk kialakulásához vezetnek. A leülepedett SBA-16-ot az anyaoldattól centrifugálással szeparáljuk el, desztillált vizes mosatás közben, hogy a H<sup>+</sup> és Cl<sup>-</sup> ionokat eltávolozzunk, majd szobahőmérsékleten szárítjuk. A jellemző hozamok szilícium alapúak, ~98% körüliek. A szintézis végén a pórusok és a pórusok közötti csatornarendszerek kinyitása érdekében, hogy a végső hálózat kialakulhasson, a templát molekulát el kell távolítani, mely elérése érdekében 500 °C-on, levegő áramban, 1 °C/perces felfűtési sebesség mellett, 6 órán keresztül kiegészítjük.

Oláh N., Carta D., Kónya Z., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 41-57

A továbbiakban az ily módon kialakított SBA-16, mint templát, felhasználható önmagában, mátrixként, funkcionálizálva, valamint fémekkel történő módosítás után szén nanocsövek előállítására is.

### 2.1.2 I. típusú mátrix: „Stucky-féle” SBA-16 (S3)

A mátrix elkészítésének folyamatát szobahőmérsékleten hajtottuk végre. Az eljárás megkezdése előtt a rendelkezésünkre álló 37%-os tömény sósavból 2 M-os hígított sósav oldatot készítettünk, melyhez kimértünk 41,6 cm<sup>3</sup> sósavat egy 250 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba, desztillált vízzel jelre állítottuk és a megfelelő anyagelosztás érdekében homogenizáltuk. Az elkészített elegyből 240 g-ot kivettünk, majd ismét felhígítottuk 60 g desztillált víz hozzáadásával. Mágneses keverőre helyezve 20 percig kevertettük és a folyamatos keverés mellett hozzáadagoltunk 8,0 grammnyi Pluronic F127 felületaktív anyagot. A teljes feloldódást követően – nagyjából 20-30 perc – büretta segítségével 18,20 cm<sup>3</sup> TEOS-t csepegtettünk hozzá és további 20 órán keresztül kevertettük. A keverés befejeztével 2 napon át 80 °C-os szárítószekrényben hagytuk állni. A szárítást követően megvártuk, amíg az oldatunk lehűl, lepipettáztuk a felüliszót, kivettük a mágneses keverőt, a lerakódott szilikát pedig desztillált vízzel átmostuk. A pH semlegesítést centrifugában, 8000-es fordulaton, 3-szor 10 percig (*RPM= Rotation Per Minute*) csináltuk és minden alkalommal leöntöttük az anyaoldatot. Az így kapott enyhén savas vagy semleges szilikát kerámia edénybe kapartuk, majd további 24 órán át szobahőmérsékleten száradni hagytuk. Végül annak érdekében, hogy a pórusok és a pórusok közötti csatornarendszerek megnyíljanak és kialakulhasson a végső hálózat, a templátmolekulák és a víz eltávolítására Lenton típusú kemencébe helyeztük és 1 °C/min melegítési sebesség mellett 500 °C-on, 6 órán keresztül kalcináltuk. A mátrix elkészítésének végeztével, dörzsmozsárban porrá zúztuk és zárható műanyag fedeles edénybe helyeztük. Egy-egy Stucky-féle SBA-16 szilika gyártás végeredménye kb. 5,0-5,5 g anyag lett.

### 2.1.3 II. típusú mátrix: „Kleitz-féle” butanos SBA-16 (B2)

Ebben az esetben is szobahőmérsékleten dolgoztunk és első lépésként előállítottuk a hígított sósav oldatot 10,5 g 37%-os tömény sósav és 240 g desztillált víz felhasználásával, majd a teljes homogenizáció elérése érdekében 20 percig kevertettük. Ezután kis részletekben hozzáadtuk az 5 grammnyi Pluronic F127-et, melyet szintén 20-30 percig egységesítettük az oldattal. A kialakult elegyet Heidolph fűthető mágneses keverőre készített 45 °C-os vízfürdőbe tettük, hozzáadtunk 15 g n-butanolt és további egy órán át kevertettük. Az idő leteltével hozzáöntöttünk 24 g TEOS-t, majd 24 órára viszonylag gyors keverés mellett a 45 °C-os vízfürdőben hagytuk. Az ezt követő műveletek teljes egészében megegyeznek az S3 szilikával kapcsolatban leírtakkal:

- anyaoldat lepipettázása, mágneses keverő eltávolítása
- mosás, centrifugázás, 3-szor 8000/10 RPM
- szárítás levegőn 24 órán keresztül
- kalcinálás 500 °C-on, 6 órán át, 1 °C/min felfűtési sebességgel
- porrá zúzás dörzsmozsárban
- elhelyezés zárható műanyag edénybe



Oláh N., Carta D., Kónya Z., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 41-57

Egy-egy butanolos SBA-16 szilika gyártása kb. 6-7 g anyagot eredményezett.

### **2.1.4 III. típusú mátrix: Szol-gél eljárással készített SBA-16 (S17)**

Szobahőmérsékleten létrehoztunk két külön oldatot. Az első elkészítésénél 0,768 M-os hígított sósav oldatot alakítottunk ki 0,7576 g 37%-os tömény sósav 10 cm<sup>3</sup>-es lombikba töltésével és desztillált vízzel történő jelre állításával. Ebből 0,71 g-ot áttöltöttünk egy 250 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba, 5 g abszolút etanolt és 8 g TEOS-t adtunk hozzá, majd 45 percen keresztül mágneses keverőn homogenizáltuk. A második elkészítésénél 0,057 M-os hígított sósav oldatot alakítottunk ki 0,2810 g 37%-os tömény sósav 50 cm<sup>3</sup>-es lombikba töltésével és desztillált vízzel történő jelre állításával. Ebből 3 g-ot töltöttünk át egy 250 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba és 24 g abszolút etanol, valamint 2,6 g Pluronic F127 hozzáadásával elkészítettük elegyünket, melyet szintén 45 percre mágneses keverőre helyeztünk. A 45 perc lejárta után a 2 oldatot összeöntöttük, majd további 20 órán keresztül együtt kevertettük. Ellentétben az előző típusú szilikákkal, ezt nem tettük szárítószekrénybe miután kész lett, hanem az elkészült oldatot 10 cm-es átmérőjű teflon tartóba raktuk, lefedtük parafilmmel, melyen azonban apró lyukakat ejtettünk, hogy szobahőmérsékleten kialakulhasson a gél állapot. Végül a géles szilikát dörzsmozsárban összetörtük, majd 500 °C-on, 6 órán keresztül, 1 °C/min melegítési sebességen kiégettük. Ez az eljárás nagyjából 7-7,5 g anyagot eredményezett.

## **2.2. Katalizátorok előállítása**

### **2.2.1 Ion adszorpcióval**

Diszpergált alkotóként számított mennyiségű Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> \* 9H<sub>2</sub>O és Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \* 6H<sub>2</sub>O részecskéket alkalmaztunk. A különböző arányban előkészített fémnitrátokat 10 cm<sup>3</sup>, illetve némely esetben 10,5 cm<sup>3</sup> desztillált víz hozzáadásával, mágneses keverőn homogenizáltuk kb. 20 percen keresztül. Minden esetben 0,30 g SBA-16-ot mértünk ki és ráöntöttük az imént leírt egyneműsített elegyeket, majd további 24 órán át, parafilmmel lefedve kevertettük annak érdekében, hogy minél több fémnitrát meg tudjon kötődni a szilika pórusaiban. A keverés lejárta után kiszedtük a mágneses keverőket, visszaraktuk a parafilmet és egy napig állni hagytuk, hogy a szilika elszeparálódjon a felülúszótól. Miután megtörtént a leülepedés, pipetta segítségével leszívtuk a felülúszót, a szilikát pedig száradni hagytuk levegőn, vagy betettük szárítószekrénybe, majd a kellő száradást követően Lenton típusú kemencébe helyeztük és 1 °C/min melegítési sebesség mellett 500 °C-on, 6 órán keresztül kalcináltuk. Az 500 °C-on történő kiégetés eredménye – mint azt a röntgendiffraktogramokon is látni fogjuk – különböző vas, illetve kobalt oxidok kialakulásához vezetett, míg ha a kalcinált mintákat egy kvarccső reaktorba helyeztük, 10 °C/perc melegedési sebességgel 800 °C-ig felfűtöttük és ott 2 órán keresztül tartottuk, valamint H<sub>2</sub> áramban redukáltuk, fémötvözetek kialakulását idéztük elő.

### **2.2.2 Impregnálással**

Ezzel az eljárással egyetlen egy mintát készítettünk annak érdekében, hogy össze tudjuk hasonlítani az adszorpciós hatékonyságot az előző fejezetben ismertetett ion adszorpcióval,

Oláh N., Carta D., Kónya Z., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 41-57

ugyanis amelyik eljárással több vas -, illetve kobalt fémrészecske köthető meg, elviekben jobban hasznosítható lesz nehézfém adszorpció szempontjából.

360 mg  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ot és 260 mg  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ot nagyjából 5 cm<sup>3</sup> aceton hozzáadásával ultrahangos szonikátor (Hielscher Ultrasound Technology, 250 W teljesítmény) segítségével egységesítettünk, majd 1 g Stucky-féle SBA-16-ra öntöttünk és gyors kevergetéssel homogenizáltunk. Amikor már kellőképpen egységes volt az elegy, szárítószekrénybe raktuk 60 °C-ra egy éjszakára és végül kiégettük a már többször ismertetett feltételek szerint.

### 2.3. Nanocsövek előállítása

CCVD módszerrel, azaz a katalitikus gőzleválasztás módszerével hajtottuk végre. Eljárásunk során ezt úgy valósítottuk meg, hogy a szénforrásként szolgáló anyagot gáz formájában (esetünkben etilén) juttattuk a reakciótérbe N<sub>2</sub> vivőgáz segítségével.

Kimért mennyiségű katalizátort fémcsónakba egyenletesen oszlattunk el, kvarccsőbe helyeztük és az elhasznált gáz kivezetőjétől eltekintve hermetikus módon lezártuk. A kvarccső lezárása után 10 percig nitrogén árammal kiűztük az oxigént, majd a mintatartó csövet nagyon óvatosan, apró mozdulatokkal a 650 °C-os Lenton típusú csökemencébe helyeztük (Lenton PO Boks 2031) és elindítottuk az etilén gázt is 2 óra hosszára. A 2 óra letelte után elzártuk az etilént, a nitrogént azonban további 10-15 percen keresztül keringettük, majd azt is elzártuk és megvártuk a cső lehűlését. A szintézist követően a katalizátoron fekete színű szivacsos szerkezetű anyag jelent meg. Arról, hogy a megjelent anyag valóban szén nanocső-e, vagy nagyrészt csak amorf szén, TEM felvételek segítségével bizonyosodhattunk meg.

Tisztításuk során, a 12 M-os NaOH oldat 4 órán át történő kevertetésével eltávolítottuk a katalizátor hordozót, míg további 6 órás tömény sósavas refluxáltatással megszüntettük a fém oxidok és a fém részecskék jelenlétét. A nátrium-hidroxidos tisztítás eredményeként véletlenül beoldódott SiO<sub>2</sub>-t HF-oldattal távolítottuk el majd 24 órán keresztül 80 °C-on szárítottuk. Minden tisztítási lépés után zsugorított üvegszűrőn szűrtük át az anyagot és semleges pH-ig mostuk.

## 2.4. Funkcionalizálás

### 2.4.1 SBA-16 alapú katalizátorok

NH<sub>2</sub> funkciós csoport felvitelével 5 féle „Stucky-féle” SBA-16 alapú csoportot állítottunk össze, ugyanazt az eljárást alkalmazva, a táblázatban (I.) összefoglalt adatok szerint. Egy 50 cm<sup>3</sup>-es lombikba beleraktuk a kimért mennyiségű mátrixot (a táblázatban minták néven), hozzáadtuk a kimért mennyiségű desztillált vizet és a szintén adott mennyiségű 3-Aminopropil-trietoxiszilán-t (APTES). Az így előállított elegyet mágneses keverőre helyeztük és megkezdtük a pH beállítását, ami nagyon nehéz feladatnak bizonyult, ugyanis egyik esetben sem sikerült elérnünk a 3,5 körüli értéket. Maga az előállított oldat 10-11 körüli pH-tartományban volt, ezt 6 M-os HCl adagolásával próbáltuk lecsökkenteni a

Oláh N., Carta D., Kónya Z., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 41-57

meghatározott értékig, ám ez a legtöbb esetben nem valósult meg. Az utolsó 2 mintánál 25%-os ammónia-oldat adagolásával értük el a 2,29-es pH-t. Az ily módon létrehozott, adott pH-jú oldatokat 75 °C-os vízfürdőbe helyeztük, ahol addig kevertettük (kb. 2 óra) amíg az oldat 2/3-a el nem párolgott. A pH semlegesítést ebben az esetben is centrifugával 3-szor 8000/10 RPM-en végeztük, majd a semleges körüli pH-jú szilikánkat szárítószekrénybe tettük 100 °C-ra, 24 órára. A kellőképpen kiszáradt anyagot dörzsmozsárban összetörtük és zárható, műanyag edénybe helyeztük a következő felhasználásig.

<i>Minták</i>	<i>Minta mennyisége (mg)</i>	<i>Víz mennyisége (cm<sup>3</sup>)</i>	<i>APTES mennyisége (cm<sup>3</sup>)</i>	<i>pH</i>
1. sima SBA-16	1000,0	18,0	4,0	1,3
2. sima SBA-16	1000,0	18,0	4,0	0,84
FeCo-SN3 (800 °C)	92,000	1,8	0,4	0,8
FeCo-S16	500,00	9,0	2,0	2,29
impr. FeCo-SBA16	399,00	7,5	1,6	2,29

1. táblázat: A funkcionálizálás során felhasznált anyagok mennyiségi adatai

#### 2.4.2 Szén nanocsövek

65%-os tömény salétromsavval oxidáltuk a tisztított, etilénből előállított szén nanocsöveket. A reakció idejét változtattuk így különböző mértékben oxidált nanocsöveket kaptunk. Az első esetben 1 órán keresztül, a másodikban 8 órán át zajlott a funkcionálizálás.

2 g MWCNT-re 100 cm<sup>3</sup> tömény salétromsavat öntöttünk, majd 1 órán keresztül szonikáltattuk. A homogenizálást követően, folyamatos keverés közben refluxáltattuk (golyós-visszafolyós hűtő segítségével), 170 °C-on. Amikor megindult a forrás, vagyis az anyagunk refluxálni kezdett, egyik esetben 1 órát, míg a másikban 8 órát vártunk, hogy az oxidáció megfelelő mértékben létre tudjon jönni. Ezután vártunk a kihülésig, majd 0,45 µm pórus méretű üvegszűrőn megkezdtük a szűrést folyamatos desztillált vizes mosatás közben. Ezt a műveletet addig folytattuk, míg a lecsöpögő szűrlet semleges körüli pH-jú nem lett. Végül az oxidált csöveket 80 °C-on 24 órán át szárítottuk, majd a teljes száradást követően összetörtük és zárható, műanyag edénybe a következő felhasználásig elhelyeztük.

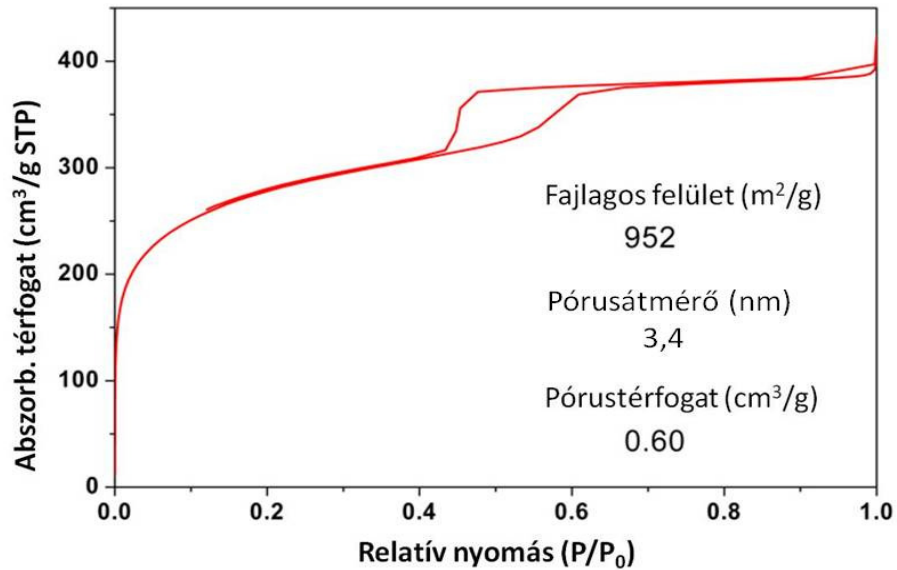
### 3. Eredmények

Szennyvizeink általában viszonylag alacsony koncentrációban tartalmazzák a fémzennyezéseket, ám a biológiai folyamatok során ezek megkötődnek, és a termelődött biomasszában felhalmozódnak, így a tápláléklánc végén lévő állat (vagy ember) már egy nagy dózisú abszorbeált fémeket fog kapni (bioakkumuláció). A fémek meghatározatlan ideig megmaradhatnak egyik, vagy másik formában, de a különböző tartózkodási formái egymásba bármikor át is alakulhatnak, megjelenhet a „környezetre legkárosabb fémforma”. Egy elem toxikus vagy jótékony hatása tehát az elem különféle kémiai formáihoz köthető! A fémek vízi környezetben bekövetkező változását, vándorlását (fémmigráció) és az azt befolyásoló alapvető folyamatokat több tényező is befolyásolja: oldhatóság, ionerősség, pH, oxidációs-redukciós viszonyok, valamint a komplexképzési hajlam.

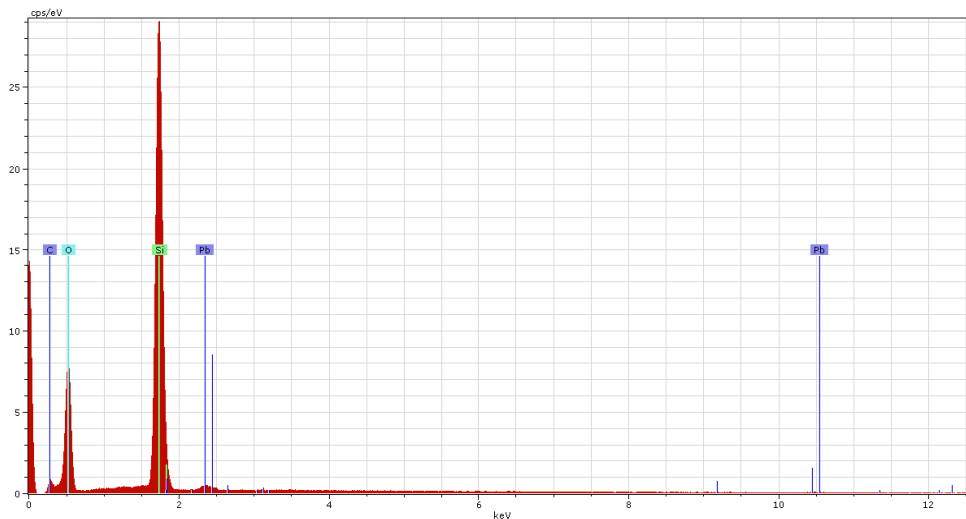


Oláh N., Carta D., Kónya Z., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 41-57

A 4. ábrán egy „Stucky” módszerrel előállított SBA-16 minta BET izotermája található. Megállapítást nyert, hogy ez a fajta szilika rendelkezik a legnagyobb fajlagos felülettel (952 m<sup>2</sup>/g), míg pórusátmérője (3,4 nm) és pórustérfogata (0,60 cm<sup>3</sup>/g) valamivel kisebb, mint a butanolosé (3,8 nm és 0,61 cm<sup>3</sup>/g).



4. ábra. „Stucky” módszerrel előállított SBA-16 minta BET izotermája



5. ábra. Referenciamérés az SBA-16 mátrix által megkötött ólomra

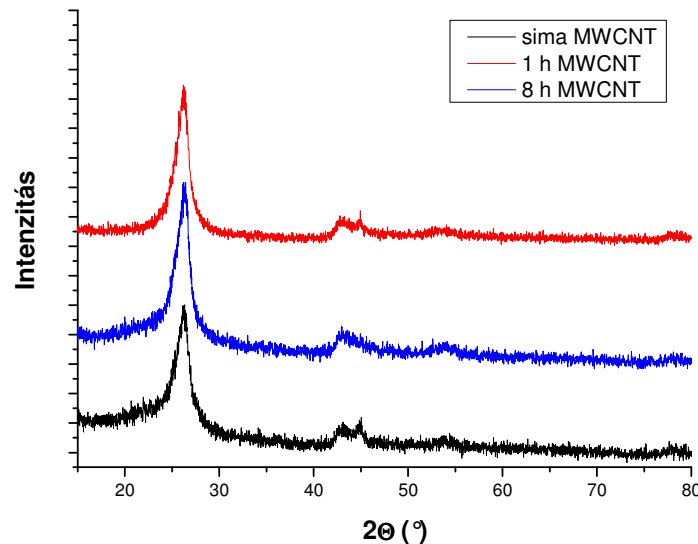
Elem	m/m%	at%
Szilícium	92,14157	98,85717
Ólom	7,858432	1,142828

2. táblázat: Az 5. ábra elemanalízis spektrumából számított százalékos összetétel

Oláh N., Carta D., Kónya Z., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 41-57

A 2. táblázat adatai alapján az ólomra vonatkozó tömegarány 4,0%, a tömegszázalék pedig 3,8%.

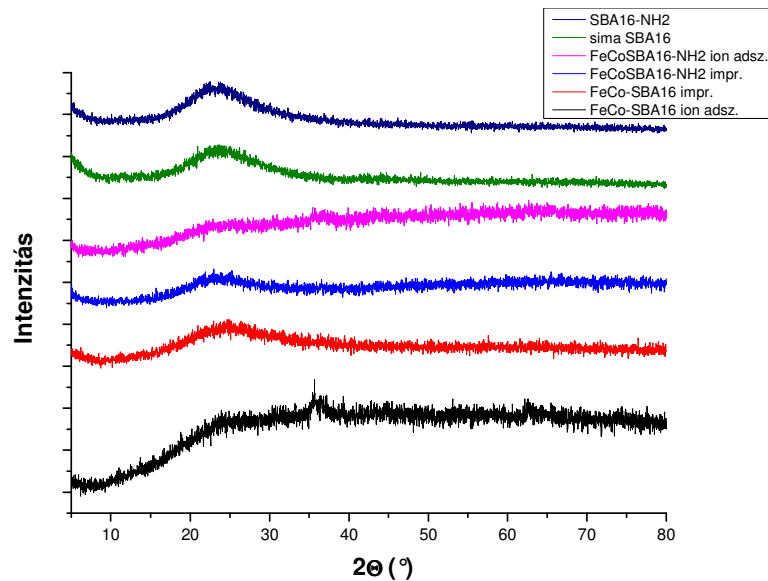
Az 500 °C-on kiégetett SBA-16 mintázatok és a 650 °C-on létrehozott szén nanocsövek mintázata a nagyszögű XRD felvételeken kerül bemutatásra (6. – 8. ábrák). A diffrakciós képeken az intenzitást ábrázoljuk a 2 theta ( $\Theta$ ) szög függvényében, mely nem más, mint a beesési sugár és a kristálysíkok által bezárt szög. A megjelenő csúcsok magassága az adott kristály mennyiségére, a csúcs szélessége pedig a méretére jellemző tulajdonság. Minél kisebb az adott kristály mérete, a megjelenő csúcs annál laposabb lesz. Ezt a tipikus tulajdonságot figyelhetjük meg az SBA-16 jellemző reflexiójánál (20-30° körül) hiszen ez nem egy tipikusan kristályos anyag. A csúchoz tartozó szög a kristálysíkok távolságától, vagyis az anyagi minőségtől függ.



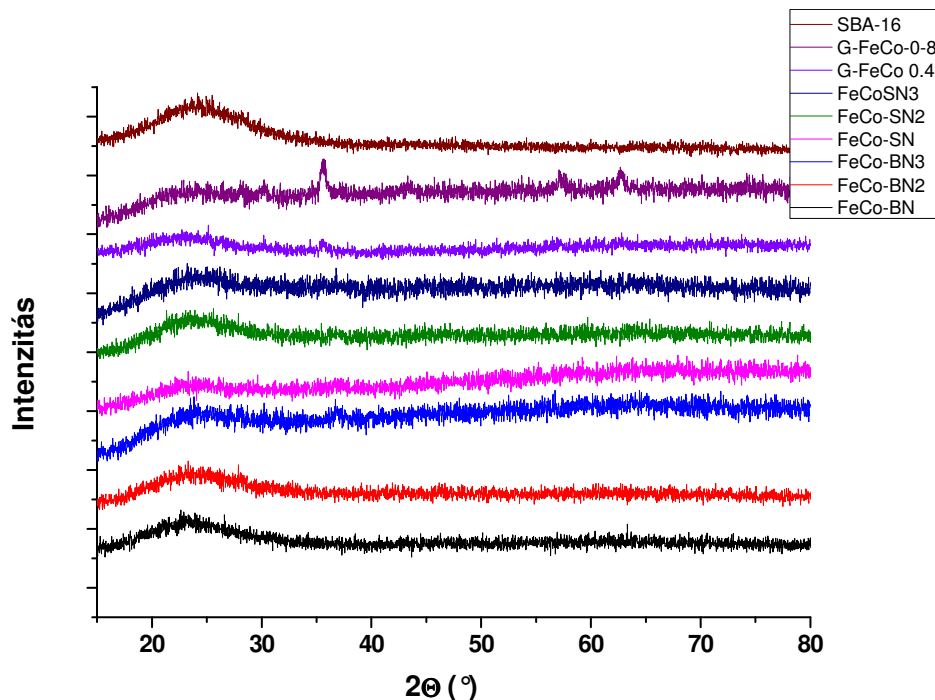
**6. ábra.** Többfalú szén nanocső oxidálatlan, valamint az 1 órán, illetve a 8 órán át oxidált röntgendiffraktogramjai

A röntgendiffraktogramok legfontosabb reflexiói a 25,9°-nál megjelenő grafit (0 0 2)-es és a 44,9°-nál található grafit (1 0 0) kristálysíkjához köthetők. Mivel ezen szén nanocsövek mindegyike 650 °C-on készült és 500 °C felett a katalizátor már  $\gamma$ -alumínium-oxiddá alakul (300-500 °C között böhmite=alumínium-oxid-hidroxid), 45° körül a  $\gamma$ -alumínium-oxid jellegzetes reflexiói is megfigyelhetők.

Oláh N., Carta D., Kónya Z., *Anyagok Világa (Materials Word) 1 (2015) 41-57*



7. ábra. SBA-16 funkcionizált és funkcionizáltalan, valamint FeCo-os és FeCo nélküli röntgendiffraktogramjai

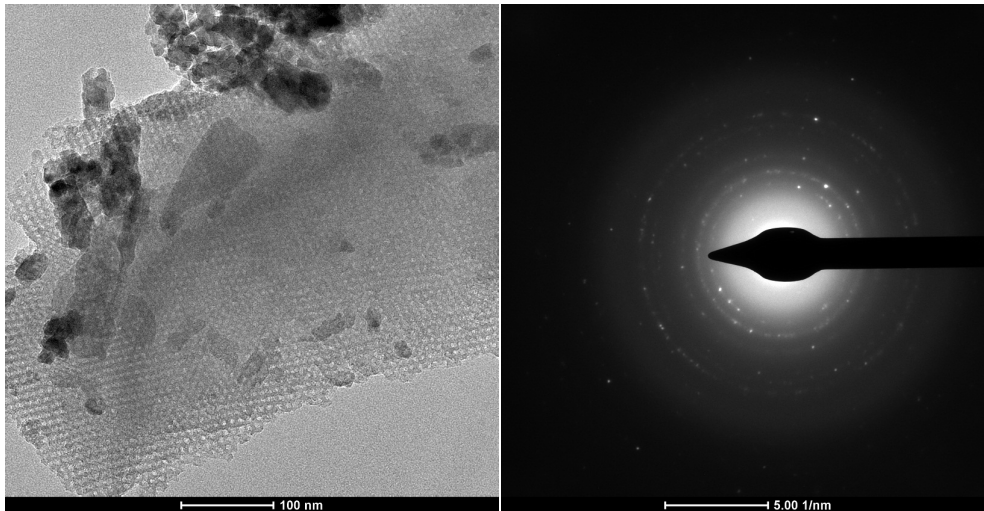


8. ábra. A különböző eljárással, Fe-Co ion adszorpcióval készített szilikák és egy sima „Stucky-féle” SBA-16 röntgendiffraktogramja

A már említett 20-30° körüli reflexió, mely mindegyik diffraktogramon megfigyelhető, az amorf szilika mátrix szerkezetéből fakad. Az 500 °C-os kiegészítést követően a nanokompozitok XRD mintázata nem mutat egyéb intenzív reflexiót, kivéve a 7. ábrán látható ionadszorpcióval előállított FeCo-SBA16-ot, mely előállítás szempontjából a

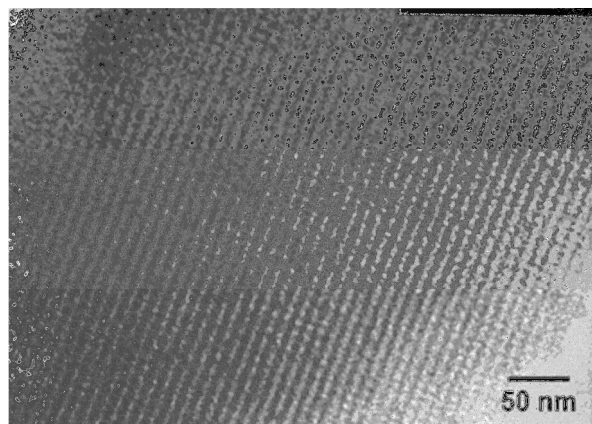
Oláh N., Carta D., Kónya Z., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 41-57

legtöményebb oldat volt (10 g vas-nitrát+5 g kobalt-nitrát). 35,437°-nál kobalt-oxid (3 1 1) és 62,585°-nál szintén kobalt-oxid (4 4 0) reflexiót véltünk felfedezni.



9. ábra. G-FeCo-0.8 TEM felvétele és diffrakciós képe.

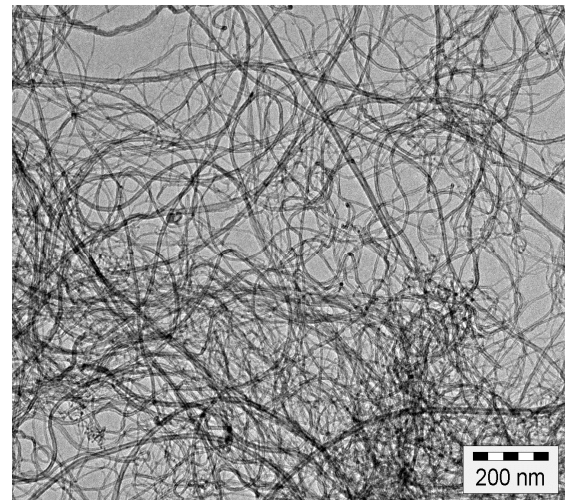
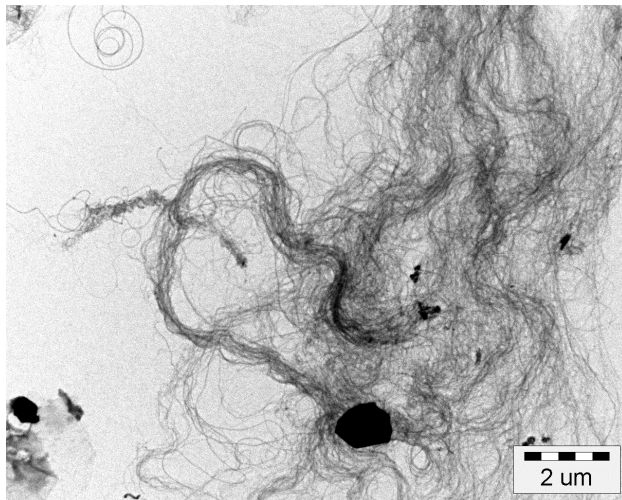
A 9. ábrán a G-FeCo-0.8 minta TEM felvétele és diffrakciós képe szemléltethető. Jól látható az SBA-16 köbös szerkezet, a nyitott csatornák, valamint az, hogy az ionadszorpcióval felvitt vas és kobalt részecskék viszonylag egyenetlenül oszlottak el a mátrix belsejében. Ezeknek a „csomóknak” köszönhető, hogy több reflexió is megjelent ennek az anyagnak a röntgendiffraktogramján (8. ábra). 35,437°-nál kobalt-oxid (3 1 1), 62,585°-nál kobalt-oxid (4 4 0) és 56,973°-nál szintén egy kobalt-oxid reflexiót (5 1 1) tapasztaltunk. Az elektron diffrakció (ED) jól mutatja továbbá az SBA-16 szerkezetére jellemző reflexiókat. A nagyintenzitású pontok néhány nagyobb vas, illetve kobalt szemcse jelenlétére utalnak.



10. ábra. „Stucky” típusú SBA-16 szilika 500 °C-on kiégetve



Oláh N., Carta D., Kónya Z., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 41-57



**11. ábra.** CCVD módszerrel előállított nanocsövek

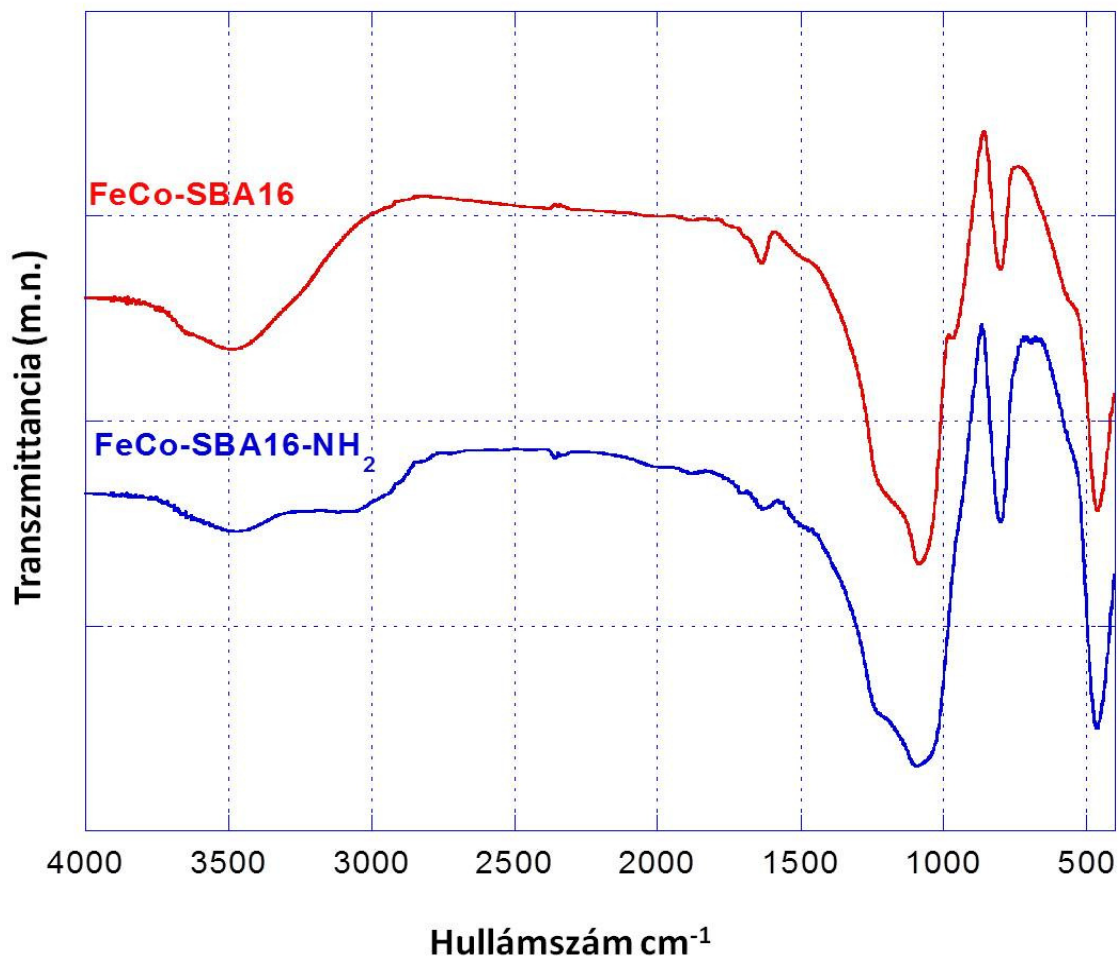
**12. ábra.** Nanocsövek tisztítás után

A réz, valamint az ólom adszorpciói során felhasznált katalizátorok némelyikéről infravörös színeképet is készítettünk a molekulák azonosítására, jelenlétük kimutatására, valamint a vizsgált vegyületek különböző kötéseinek és atomcsoportjaik jellemző abszorpciós sávjainak megjelenítésére.

<i>hullámszám (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>rezgés</i>
1640	δ(H <sub>2</sub> O)
1200 -1075	v <sub>as</sub> (Si-O-Si)
960	v <sub>s</sub> (Si-OH)
795	v <sub>s</sub> (Si-O-Si)
460	δ(O-Si-O)
~3000	v(C-H)
1560	δ(H-N-H)

**3. táblázat:** A 13. ábra IR spektrumainak jellemző adatai



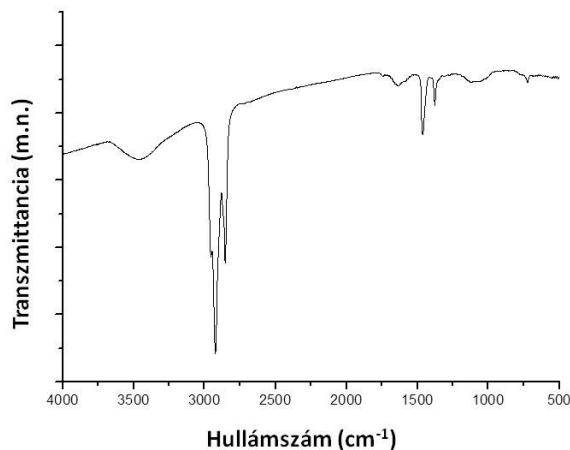


**13. ábra.** Az *FeCo-SBA16* és az *FeCo-SBA16-NH<sub>2</sub>* IR spektruma

A 13. ábra mutatja, hogy a szilanol csoport erősen lecsökkent és az újonnan megjelenő jelek a C-H és N-H csoportok feltűnésének tulajdoníthatók.

Az X-H kötések vegyértékrezgései általában 2800 és 3700  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám között helyezkednek el. Ezen belül a legnagyobb az O-H (ezen a diagramon 3400-3200  $\text{cm}^{-1}$ ), közepes az N-H és legkisebb a C-H vegyértékrezgések frekvenciája. Az 1400-1390  $\text{cm}^{-1}$ -nél található csúcsok C-H rezgésekből származnak. Továbbá C=O jellemző rezgések figyelhetők meg 1630  $\text{cm}^{-1}$ , 1198  $\text{cm}^{-1}$  és 1130  $\text{cm}^{-1}$  környékén. 1090  $\text{cm}^{-1}$  és 1080  $\text{cm}^{-1}$  körül C-OH rezgésekre jellemző elnyelés látható (14. ábra).

Oláh N., Carta D., Kónya Z., *Anyagok Világa (Materials Word) 1 (2015) 41-57*



**14. ábra.** 8 órán keresztül oxidált szén nanocső IR spektruma

Az induktív csatolású plazma atomemissziós spektrométer (Jobin Yvon Geoplasma BJY 24) adatait a 4. táblázat foglalja össze, a kísérlet során felhasznált anyagokkal, koncentrációkkal egybevetve. A %-os összefoglalás az ezen értékek alapján kapott, adszorpcióra vonatkozó eredményeket szemlélteti.

koncentráció (mg/l)	katalizátor	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *2.5H <sub>2</sub> O be (mg)	Cu be (mg)	mg/l - ki	V (cm <sup>3</sup> )	Cu ki (mg)	%
1800	1.SBA16-NH <sub>2</sub>	23,3	7,9	24,9	250	6,2	10,9
3600	1.SBA16-NH <sub>2</sub>	46,4	15,7	46	250	11,5	17,4
18000	1.SBA16-NH <sub>2</sub>	230,1	78	229,7	250	57,4	16,8
18000	FeCo-SN3-NH <sub>2</sub>	232	78,6	228,9	250	57,2	17,8
koncentráció (mg/l)	katalizátor	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> be (mg)	Pb be (mg)	mg/l - ki	V (cm <sup>3</sup> )	Pb ki (mg)	%
18000	2. SBA16-NH <sub>2</sub>	332	207,5	15950	10	159,7	23,0
18000	impr. FeCo-SBA16	332	207,5	16327	10	163,5	21,2
18000	FeCo-S16	332	207,5	16672	10	166,9	19,6
18000	sima MWCNT	332	207,5	16106	10	161,2	22,3
18000	FeCo-S16-NH <sub>2</sub>	332	207,5	17417	10	174,4	16,0
18000	impr. FeCo-SBA16-NH <sub>2</sub>	332	207,5	17385	10	174	16,1
18000	sima SBA-16	332	207,5	17585	10	176	15,2
18000	1 h MWCNT	332	207,5	17377	10	174	16,2
18000	8 h MWCNT	332	207,5	16818	10	168,4	18,9

4. táblázat: A kiindulási anyagok, koncentrációk és az ICP-AES mérései alapján meghatározott eredmények

Az adatok alapján arra következtethetünk, hogy legnagyobb hatékonysággal az NH<sub>2</sub> csoporttal funkcionizált SBA-16 mezopórusos szilikák, valamint a sima, funkcionizálatlan MWCNT használható fel.

#### 4. Következtetések

A bemutatott munka, ólom és réz nehézfémek vízből való kivonásával foglalkozik nanoszerkezetű anyagok felhasználásával. Ennek megvalósításához 3-féle SBA-16 típusú szilikát állítottunk elő. Ezek nagy része „Stucky-féle” módszerrel készült, ugyanis ez rendelkezik a legnagyobb fajlagos felülettel (952 m<sup>2</sup>/g). Azt is meg kell állapítani azonban, hogy bár a „Kleitz-féle” szilika fajlagos felülete mindössze 746 m<sup>2</sup>/g, reprodukálhatósága könnyebb, így alkalmasabb nagyobb mennyiségű szilika előállítására. Vizsgáltuk a többfalú szén nanocsövek adszorbensként való felhasználását is a mezopórusos anyagok mellett. A munka fő eredménye, hogy a szén nanocsövek funkcionizálása nem vezetett hatékonyabb adszorpcióhoz, sőt az oxidált nanocsövek kevesebb nehézfémet tudtak megkötni, mint a sima, többfalú szén nanocső. Ezzel ellentétben az SBA-16 mátrix NH<sub>2</sub> csoporttal való funkcionizálása pozitív irányban változtatta meg a megkötésre való hajlandóságot.

A Fe-Co részecskéknél nem sok szerep jutott, hiszen a diszpergált és diszpergálatlan mátrix is hasonló eredményekre vezetett, sőt az ion adszorpcióval, valamint az impregnálással előállított részecskék között sem mutatkozott szembevető különbség. A felhasznált anyagokat, a kialakult %-os összetételt és az eljárások egyszerűségét tekintve azt azonban megállapíthatjuk, hogy az impregnálás művelete a kedvezőbb.

Bár a végeredmények nem érték el az általam várt koncentrációkat, véleményem szerint, mégis érdemes lenne folytatni ezt a kísérlet sorozatot többféle módon, többféle nehézfémrel, esetleg a paraméterek variálásával.

Összefoglalván, a mindennapi életben történő alkalmazásuk megoldható lenne, pl. nanokapszulákban történő kijuttatással a szennyezett területre, a kibocsátást megelőzően.

#### Irodalomjegyzék

- [1] I. Kiricsi, Á. Fudala, D. Méhn, Á. Kukovecz, Z. Kónya, M. Hodos, E. Horváth, M. Urbán, T. Kanyó, É. Molnár, R. Smajda, *Curr. Appl. Phys.* **6** (2006) 212.
- [2] K.S. W. Sing, D.H. Everett, R.A. W. Haul, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603.
- [3] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **359** (1992) 710.
- [4] Y. Wang, D. Zhao, *Chem. Rev.* **107** (2007) 2821.
- [5] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 6024.
- [6] P. Bouillot, A. Petit, E. Dellacherie, *J. App. Polym. Sci.* **68** (1998) 1695.
- [7] L. Sierra, S. Valange, J. Barrault, J-L. Guth, *Micropor. Mesopor. Mater.* **113** (2008) 352.
- [8] L. Li, DL King, J. Liu, Q. Huo, K. Zhu, C. Wang, M. Gerber, D. Stevens, Y. Wang, *Chem. Mater.* **21** (2009) 5358.
- [9] Y. Park, T. Kang, J. Lee, P. Kim, H. Kim, J. Yi, *Catal. Today* **97** (2004) 195.
- [10] Y. Dong, F. Yuan, Y. Zhu, L. Zhao, Z. Cai, *Front. Chem. Eng. China* **2** (2008) 150.

Oláh N., Carta D., Kónya Z., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 41-57

- [11] B. R. Jermy, S-Y. Kim, K. V. Bineesh, M. Selvaraj, D-W. Park, *Micropor. Mesopor. Mater.* **121** (2009) 103.
- [12] R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz, R. Nava, J. Espino, JG Fierro, *Appl. Catal. B-Env.* **92** (2009) 168
- [13] H. Yang, L. Zhang, W. Su, Q. H. Yang, C. Li, *J. Catal.* **248** (2007) 204.
- [14] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56–8.