

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

TARTALOM

1. BEVEZETÉS.....	3
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	5
2.1. Aktív szén.....	5
2.2. Grafit.....	5
2.3. Szén nanocsövek.....	6
2.4. Szénalapú kompozitok.....	8
2.5. Mikro- és mezopórusos szilikátok.....	10
2.5.1. Zeolitok.....	10
2.5.2. Si-MCM-41.....	13
2.6. Bimodális pórusszerkezettel rendelkező szilikátok.....	14
2.6.1. Általános jellemzés, szintézismódok.....	14
2.6.2. Bimodális pórusszerkezettel rendelkező zeolitok szén templátos, hidrotermális szintézisei.....	15
2.6.3. A templát szénmolekula előkezelése.....	16
3. CÉLKITŰZÉSEK.....	18
4. KÍSÉRLETI RÉSZ.....	19
4.1. Felhasznált anyagok.....	19
4.2. A többfalú szén nanocsövek termikus kezelése.....	19
4.3. A tiszta szilikát komponensek szintézismódszerei.....	20
4.3.1. Si-MCM-41.....	20
4.3.2. LTA (NaA zeolit) (Si/Al=1).....	20
4.3.3. FAU (NaX zeolit) (Si/Al=1,2).....	20
4.3.4. MFI (Na-ZSM-5 zeolit) (Si/Al=200).....	21
4.4. A szén komponensek előkezelése.....	21
4.5. A kompozit anyagok szintézis módszerei.....	21
4.5.1. Szén/Si-MCM-41 kompozitok szintézise.....	21
4.5.2. Többfalú szén nanocső/zeolit kompozitok szintézise.....	22
4.6. Templáteltávolítási módszerek.....	22
4.7. Vizsgálási módszerek.....	22
4.7.1. Röntgendiffraktometria (XRD).....	22
4.7.2. Transzmissziós elektron mikroszkópia (TEM).....	22
4.7.3. Pásztázó elektron mikroszkóp (SEM).....	23
4.7.4. Infravörös (IR) spektroszkópia.....	23
4.7.5. Nitrogén adszorpciós vizsgálatok.....	23
4.7.6. Elegyadszorpció.....	24
4.7.7. Gőzadszorpció.....	24
4.7.8. Mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR).....	25
4.7.9. Termikus analízis.....	25
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	26
5.1. Termikus kezelés hatása a többfalú szén nanocsövekre.....	26
5.1.1. Transzmissziós elektron mikroszkópia.....	26
5.1.2. Röntgendiffraktometria.....	26
5.1.3. Nitrogén adszorpciós vizsgálatok.....	28
5.2. A többfalú szén nanocsövek felületi heterogenitásának elegyadszorpciós vizsgálata.....	30

5.3. Szén/Si-MCM-41 kompozitok szintézise és morfológiai jellemzése.....	32
5.3.1. Infravörös spektroszkópia.....	32
5.3.2. Röntgendiffraktometria	32
5.3.3. Transzmissziós elektron mikroszkópia.....	34
5.3.4. Pásztázó elektron mikroszkópia	35
5.3.5. Nitrogén adszorpciós vizsgálatok.....	35
5.3.6. A gőzadszorpciós mérések	39
5.3.7. Felületkémiail tulajdonságok, az etanol-cikohexán elegyadszorpciós mérések eredményei.....	41
5.4. MWNT/Zeolit kompozitok szintézise és morfológiai jellemzése	43
5.4.1. Röntgendiffrakciós vizsgálatok	43
5.4.2. NMR vizsgálatok.....	47
5.4.3. Transzmissziós elektron mikroszkópia.....	49
5.4.4. Termikus analízis.....	52
5.4.5. Nitrogén adszorpciós vizsgálatok.....	54
6. ÖSSZEFOGLALÁS	57
7. SUMMARY	60
IRODALOMJEGYZÉK	62

1. BEVEZETÉS

A környezetszennyezés nem csak napjaink problémája. Őseink megjelenése óta termel az emberi tevékenység fizikai és kémiai hulladékot, amely megváltoztathatja a levegő, a talaj és a természetes vizek eredeti összetételét.

A népességnövekedés következtében már az ókorban felbukkantak azok a jelenségek, amelyek ma is környezeti problémát okoznak a nagyvárosokban: szemétkézelés, vízellátás, szennyvízelvezetés, higiéniai kérdések. A középkorban a vízszennyezés mellett az ipar fejlődésével megjelent a bányászat és kohászat által okozott környezetszennyezés is. A középkori civilizációk környezetkárosító hatása már tartós, sok esetben napjainkban is észlelhető változást okozott a környezetben. A problémák regionális szinten jelentkeztek, és még nem okoztak globális méretű elváltozásokat.

Az ipari forradalomtól kezdve, azaz a XVIII. század közepétől, azonban a rohamosan fejlődő technika segítségével kialakultak a különféle iparágak és velük együtt az ipari környezetszennyezés. A tudományos technikai forradalom hatására, a környezeti károk rendkívül rövid idő alatt globálissá váltak. A lakosság ezeket a jelenségeket sokáig a jólét kísérő kellemetlenségeinek tekintette, és nem figyelt oda a vészharangokat kongató ökológusok jelzéseire¹.

Az első, az egész Földön megdöbbenést okozó felfedezés az volt, hogy az általánosan használt rovarirtó szerek, a klórozott szénhidrogének – DDT, HCH – hosszú ideig nem bomlanak le, felhalmozódnak és maradandó egészségkárosodást okoznak².

Kezdetben a környezeti károk gyakorisága a környezetvédelmet belpolitikai kérdéssé tette. Azonban amikor világossá vált, hogy már nincs a Földnek olyan része, ahol ne lenne kimutatható a környezetbe jutott szennyeződés, a környezetvédelem ügye külpolitikai kérdéssé vált. A globális veszély felismerése *Aurelio Peccei* olasz közgazdászt arra ösztönözte, hogy 1968-ban létrehozza a Római Klubot 10 országból 30 taggal. A klub tevékenysége rendkívül nagy hatást gyakorolt a '70-es években a tudományos és közgondolkodásra, ezáltal megteremtette a környezetvédelem, a globális gondolkodás tudományos alapjait.

1972-ben, Stockholmban összehívták az ENSZ Környezetvédelmi Világkonferenciát. Ettől kezdve a környezetvédelem már tartósan a világpolitika részévé vált. Létrejött a környezetvédelem nemzetközi szervezete (UNEP: Egyesült Nemzetek Környezetvédelmi Programja) és több nemzetközi egyezmény született azért, hogy a környezetben belátható időn belül javulás következzen be. Szinte minden ország létrehozta környezetvédelmi szervezeteit, megalkotta környezetvédelmi törvényeit.

Az 1980-as éveket az ember által okozott környezeti katasztrófasorozatok jellemezték. A Sandoz cég Bazel melletti üzemének kigyulladására például azzal járt, hogy hosszú időre elszennyezte az egész Rajnát. Egy másik szörnyű példa, hogy 1984-ben India Bophal nevű városa mellett egy növényvédő szereket gyártó üzemből 45 t metil-izocianát került a levegőbe, amely több mint 2500 ember halálát okozta, és további 500000 pedig egész életében magán viselte a katasztrófa utóhatásait. A sorozatok betetőzése pedig a csernobili katasztrófa volt 1986. április 26-án¹.

Mindennek következtében a környezet védelmének megalapozása érdekében szükségesnek látták a környezetvédelmi kutatások fokozását. Így Magyarországon a környezet védelmének általános szabályairól szóló 1995. évi LIII. törvény magába foglalja, hogy a környezetvédelmi feladatok megoldását a tudomány és technika fejlesztésével, a tudományos kutatómunka és a műszaki fejlesztés szervezésével, továbbá a hazai és a nemzetközi kutatások eredményeinek elterjedésével, valamint gyakorlati alkalmazásával is elő kell segíteni³.

A mikropórusos anyagoknak (pórusátmérő <2 nm), mint például az aktív szeneknek, zeolitoknak, szilikagéleknek és szervesetlen oxidoknak, a kémiai és petrokémiai iparban különösen nagy jelentősége van a katalitikus és az adszorpciós (elválasztási és tisztítási) folyamatokban. A környezettudatos modern tudományban és technológiában azonban ezen anyagok tulajdonságainak és alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata továbbra is a figyelem középpontjában áll. Számos tanulmány ezen anyagok újszerű felületi és szerkezeti tulajdonságainak kialakításáról számol be^{4,5,6,7}.

Különösen nagy érdeklődéssel tanulmányozzák a szén alapú szervesetlen kompozitok szintézisét, melyek 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^{8,9}.

A legújabb kutatások egyik irányvonala szén-hordozós szilikátok előállítása, illetve a zeolitokra jellemző mikropórusok mellett mezopórusok (pórusátmérő 2–50 nm) széntemplátos szintézis útján történő kialakítása¹⁰.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Aktív szén

A szén a természetben az elemi állapot mellett sokféle formában fordul elő, mert négy vegyértékelektronja változatos kapcsolódást tesz lehetővé. Bár a tankönyvek többsége a szén allotróp módosulataiként csak a grafitot és gyémántot említik, a szénnek ma már legalább hatféle kristálmódosulata ismert – az α - és β -grafit, a gyémánt, a lonsdaleit (hexagonális gyémánt), a chaoit és a karbon(VI) – melyekhez az újonnan felfedezett és előállított molekuláris szénmódosulat a fullerén, szénszál és a szén nanocső is hozzáadódik.

A szén önmagán kívül sok más elem atomjaival is képes kapcsolódni, így a természetben igen sokféle alakban fordul elő, megtalálható elemi állapotban (grafit, gyémánt), üledékes kőzetekben (kőszén, mészkő, dolomit, ...), szerves vegyületekben és az élővilágban. Ugyanakkor a szén három további, nem egészen tiszta formáját – a kokszt, korom és aktív szén – óriási mennyiségbe állítják elő és használják is az iparban¹¹.

A kohászati kokszt a kőszén magas hőmérsékletű lepárlásának terméke. Nagy részét a kohókban használják a vasgyártásnál.

A kormot folyékony szénhidrogének és földgáz tökéletlen égetésével állítják elő. Hatalmas mennyiségekben használja fel a gumiipar, de felhasználják még műanyagok színezőanyagaként, nyomdafestékként és más festékekben.

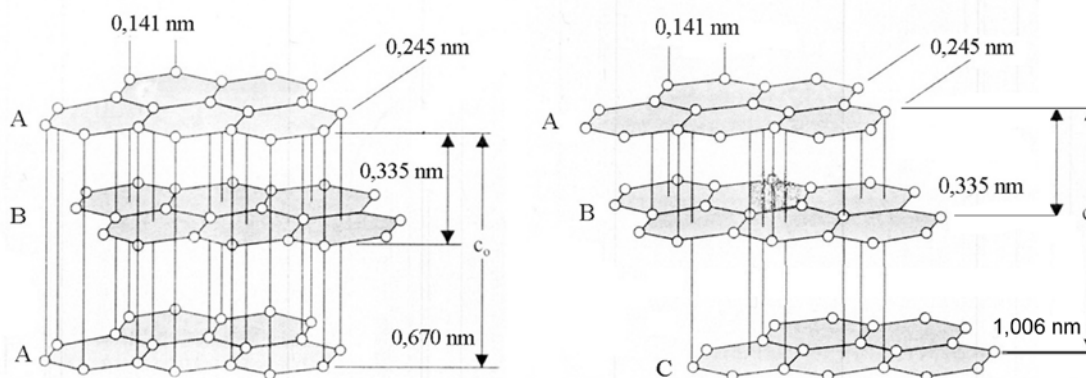
A pórusos aktív szenek nagy fajlagos felülettel (300–3000 m²/g) és jó adszorpciós tulajdonsággal rendelkeznek. Nagy mennyiségben használják vegyszerek, gázok tisztítására, a légszennyezettség csökkentésére, gáztárolásra valamint a víz- és szennyvízkezelés során, illetve a cukoriparban derítőszerként^{12,13}.

A pórusos aktív szenek egyik kiemelkedő típusa a szén molekulaszűrők (CMS: Carbon Molecular Sieves), melyek jelentősége elsősorban a résszerű pórusszerkezetükön és duzzadóképeségükön alapszik, a pórusos szilikátok hengeres pórusszerkezetével szemben¹⁴.

Az aktív szenek kedvező tulajdonságaiknak és igen sokrétű felhasználási lehetőségeinek köszönhetően napjainkban is jelentős figyelmet kapnak. Az újabb kutatások közül néhány tanulmány mezopórusos szenek kialakításáról számol be^{15,16,17,18}. A mezopórusos szén/polimer kompozitokat igen nagy érdeklődéssel tanulmányozzák, mint az energiatárolás egyik lehetséges eszközeként. Például az újratölthető lítium ion cellák anódjaként, valamint elektromos kettős rétegű kondenzátorok elektródjaiként¹⁵.

2.2. Grafit

A grafitban a szénatomok 120°-os kötésszöggel kapcsolódnak egymáshoz. Minden atomnak három-három elektronja σ -kötésben, a negyedik elektron delokalizált π -kötésben vesz részt. A szénatomok kapcsolódásával hatszögekből felépített hexagonális hálóból álló síkok jönnek létre. A közöséges α - (vagy hexagonális) grafitban a rétegek elrendeződésének sorrendje ABAB, míg a β - (vagy romboéderes) grafitban a rétegek sorrendje ABCABC (1. ábra).



1. ábra: A grafit α - (hexagonális) és β - (romboéderez) módosulatának rácsszerkezete

A grafitban a szénatomokból álló síkok mentén irányított kovalens kötés az atomrácsra (magas olvadás- és forráspont), míg a síkok közötti másodrendű kötés a molekularácsra jellemző (puhaság, zsíros tapintás, hasíthatóság). A delokalizált elektronrendszer a fémekhez hasonló jó elektromos vezetőképességet eredményez. A rétegek közötti nagy távolság és a viszonylag gyenge kötés azt is lehetővé teszi, hogy már enyhe körülmények között is anyagok egész sora a rétegek közé ékelődjön, és változatos összetételű, lemezes szerkezetű vegyületek képződjenek. Ezek a reakciók gyakran reverzibilisek és a grafitrács szerkezete a képződött vegyületekben is megmarad.

A grafit kedvező fizikai és kémiai tulajdonságai széles körű felhasználást tesznek lehetővé. Készítenek belőle elektródot, elektromos kemencét, tégelyeket, ívlámpaszemet, áramszedő keféket, kenőanyagot, fékbetétet, ceruzát, stb.¹¹

Az aktív szénnel szemben a grafit adszorpciós készsége (és katalitikus aktivitása) elhanyagolható. A grafitnak kicsi a fajlagos felülete (60–120 m²/g) és magas rendezettségű a szerkezete. A tiszta grafit felületén az adszorpció van der Waals erők által megy végbe¹⁴.

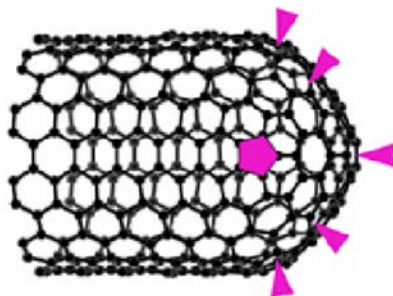
A természetes grafit sokfelé megtalálható a világon, azonban az iparban általában szintetikus grafitot használnak. Például, tekintélyes mennyiségű ultranagy-tisztaságú grafitot állítanak elő az atomreaktorokban történő neutronlassítási célokra, mivel a tiszta grafit lassítja és visszaveri a neutronokat anélkül, hogy elnyelne¹⁹.

Napjainkban növekvő mennyiségben gyártanak szénszálakat is, melyeket kiváló mechanikai tulajdonságaiknak köszönhetően egyre elterjedtebben használnak nagyszilárdságú kompozitokhoz (elsősorban polimerek töltőanyagaként)^{20,21}. Az ultranagy-tisztaságú szénszál ellenáll a radioaktív sugárzásnak, így atomreaktorokban neutronlassítási célokra használt polimer/grafit kompozitok erősítő anyagaként is használható²². Mechanikai tulajdonságaikon kívül kedvező elektromos és adszorpciós sajátságai is számos felhasználást tesznek lehetővé²³.

2.3. Szén nanocsövek

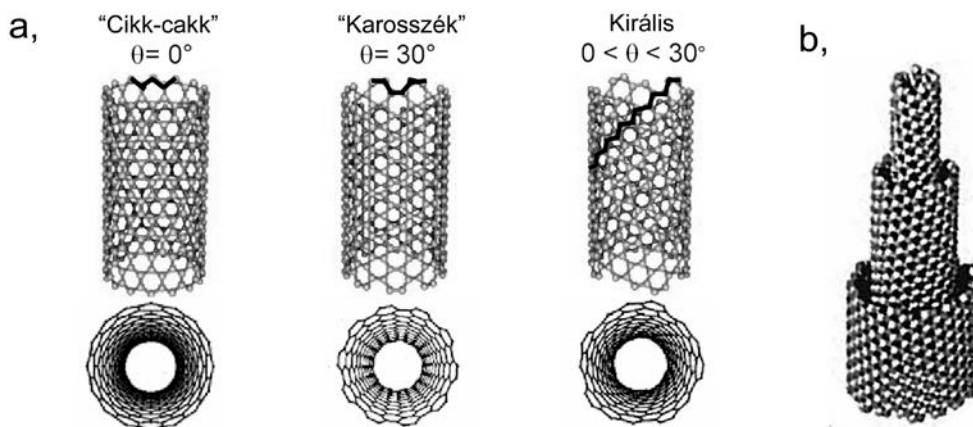
A szén nanocsövek szénből álló, néhány nanométer átmérőjű, hosszú hengeres molekulák. A szén nanocsövekben ugyanazt a szerkezeti felépítést találjuk, mint a hexagonális grafitban, így a szén nanocsövek úgy tekinthetők, mint egy vagy több egymásra helyezett grafitsík feltekerésével nyert cső, melynek végeit félfullerén szerkezetek zárják le (2. ábra)²⁴.

2. ábra: Zárt végű, egyfalú szén nanocső



Az első nanocsöveket 1991-ben Iijima figyelte meg. Ezek többfalú (multiwall) nanocsövek voltak²⁵. Két évvel később azonban már sikeresen állítottak elő egyfalú nanocsöveket is²⁶.

Az egyfalú szén nanocső (SWNT: az angol singlewall nanotube alapján) tulajdonképpen egy tökéletes hengerré tekert, egyetlen atom vastagságú grafitrétegnek tekinthető. A grafit sík feltekeredésének módja szerint az egyfalú szén nanocsövek három fő típusa különböztethető meg (3/a. ábra), attól függően, hogy a hatszögek magukba záródva vagy spirálisan tekerednek-e fel. A spirál emelkedés szöge (Θ) 0° és 30° között változhat²⁷. A grafitréteg feltekeredésének mikéntje meghatározza, hogy a szén nanocső fémes vagy félvezető viselkedésű lesz.



3. ábra: Az egyfalú nanocsövek három jellemző szerkezete (a) és egy többfalú szén nanocső (b)

A többfalú szén nanocsövek (MWNT az angol multiwall nanotube alapján), amelyek egymásba épülő, egyfalú csövekből állnak (3/b. ábra), sokkal összetettebb rendszerek. Egy többfalú nanocsövön belül a szomszédos hengerpalást rétegek közötti távolság 0,34 nm. Tovább bonyolítja a dolgot az, hogy a többfalú nanocsöveknél az egyes falak különböző spirális szöggel emelkedhetnek és a falak egymáshoz képest elforoghatnak. Az elektrondiffrakciós mérések azt mutatják, hogy a többfalú nanocsövekben általában rendezetlenül váltakoznak a fémes és félvezető tulajdonságú rétegek.

A szén nanocsövek iránt felfedezésük óta igen nagy az érdeklődés. Az egyfalú és többfalú szén nanocsövek szintézisére többféle módszer is rendelkezésre áll²⁸. A legfontosabbak:

- **Elektromos ívkisüléssel való szintézis:** Ezen szintézis során két grafit-elektrod között inert atmoszférában (He, Ar) elektromos ívet hoznak létre. Az elektromos ív okozta magas hőmérséklet ($\sim 3500^\circ\text{C}$) teszi lehetővé a szén szublimációját és a szén nanocsövek grafitos szerkezetének kialakulását²⁹.

- Lézerablációs technika: A lézerabláció során inert gázzal átöblített 1200 °C-ra felhűtött kemencében elhelyezett nagy tisztaságú grafit korongra lézersugarat fókuszálnak, amely azt elpárologtatja. A keletkezett szénplazmában többfalú szén nanocsövek képződnek³⁰. Ha kis mennyiségben átmenetifémet adnak a grafithez, egyfalú szén nanocsöveket lehet előállítani³¹.
- Szénhidrogének katalitikus bontása (CVD: Chemical Vapour Deposition, illetve CCVD: Catalytic Chemical Vapour Deposition): Az eddig említett eljárások mind magas hőmérsékletet igényeltek és nem szolgáltatnak nagy mennyiségben szén nanocsöveket. A katalitikus szintézis során hordozóra felvitt átmenetifém katalizátort alkalmaznak, szénforrásként pedig valamilyen szénhidrogént használnak (többfalú szén nanocsövek szintézise során a leggyakrabban acetilént a nagy széntartalma miatt)³², amelyet hígítógázzal (N₂, Ar) kevernek és a reakciót 700–900 °C hőmérsékleten hajtják végre. Katalitikusan a kiindulási anyagoktól és a hőmérséklettől függően egy- és többfalú szén nanocsöveket is elő lehet állítani^{33,34}.

Meg kell említenem, hogy többfalú szén nanocsövek szintézise CCVD módszerrel tanszékünkön is zajlik, az előállított szén nanocsövek számos tanszéki kutatásnak szolgálnak alapjául. A szintézist acetilén katalitikus bontásával hajtjuk végre 2,5–2,5 % Co–Fe-tartalmú alumínium-oxid hordozós katalizátoron, melyet impregnálással állítunk elő. Az előállított katalizátort kvarc csőreaktorban, inert (N₂) atmoszférában, 700 °C-on előkezeljük, majd 30 perc elteltével a gázáramot acetilén–nitrogén gázelegyre cseréljük. Az acetilén katalitikus bontását 1 órán át hajtjuk végre, majd a reakciót követően a rendszert N₂ áramban lehűtjük^{35,36}.

Az egyfalú szén nanocső átmérője 1–2 nm-ig, míg a többfalú szén nanocső belső átmérője 1–3 nm-ig, külső átmérője pedig 2–30 nm-ig terjedhet. A nanocsövek hossza általában tág határok (1–10 μm) között változik. Az egyforma, vagy legalább közel egyforma hosszúság fontos lehet néhány alkalmazásnál, mint például az adszorpció, katalízis, vagy a nanoelektronika. A szén nanocsövek nagy mechanikai stabilitásuk ellenére golyósmalomban viszonylag jól darabolhatók, kevés amorf szén képződése mellett.

A szén nanocsövek szintézise és darabolása után a nanocsövek mellett a katalizátor maradékán kívül még egyéb szén nanoszerkezetek is találhatóak, ezért a mintákat tisztítási eljárásnak kell alávetni. A tisztításra különböző fizikai és kémiai módszerek ismertek²⁸.

Cső alakú üreges szerkezetüknek köszönhetően a szén nanocsövek fajlagos felülete nagyobb, mint a grafité (60–120 m²/g). A többfalú nanocsövek BET felülete 140–270 m²/g³⁷, míg az egyfalú szén nanocső fajlagos felülete 240–540 m²/g³⁸.

A szén nanocsöveknek – sajátosságos tulajdonságainak köszönhetően – számos alkalmazási területen ígéretes jövőt jósolnak. Elektromos tulajdonságaikat kihasználva alkalmazási lehetőség lehet a nanoelektronikában nanochipként³⁹ és fényforrásként⁴⁰ való felhasználásuk. Üreges szerkezetüknek köszönhetően a nanocsövek alkalmasak lehetnek gázok adszorpciójára. Mivel a grafit jól adszorbeálja a hidrogént⁴¹, nagy reményeket fűznek a szén nanocsövek hidrogén adszorpciók készségéhez, illetve a napjainkban még megoldatlan hidrogéntárolás nanocsövek által történő megvalósításához^{42,43}.

A szén nanocsövek kompozitok töltőanyagaként is alkalmazhatók, és így olyan termék állítható elő, melynek tulajdonságai jobbak lehetnek, mint a komponenseké külön-külön. A szén nanocsövek kitűnő mechanikai, hővezető és elektromos tulajdonságaik révén polimerek töltőanyagaként való alkalmazásuk kerülhet előtérbe^{44,45}.

2.4. Szénalapú kompozitok

A szénből álló anyagok nem-oxidatív környezetben magas hőmérsékleten is stabilak. A különböző szénfélések közül az aktív szenek kitűnnek nagy fajlagos felületükkel, továbbá könnyen változtathatjuk ezek porozitását és felületük kémiai tulajdonságait, és kialakíthatjuk őket különböző formában, például szál, szövet, korong, és monolit.

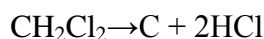
Rosalid Franklin karbonizált polimerek adszorpciós tulajdonságait tanulmányozva kimutatta, hogy a szenek molekulaszűrő tulajdonságot mutatnak. A szén kompozit molekulaszűrőket (CCMS: Composite Carbon Molecular Sieves) polifurfuril-alkohol és aktív szén keverékének karbonizációjával állította elő. Ezek az anyagok molekulaszűrő tulajdonságot mutatnak az elágazó és nem elágazó szénhidrogének között, továbbá ha a karbonizációt megelőzően Pt-t helyezünk a polimerbe, egy olyan katalizátort állíthatunk elő, ami alakszelektivitást mutat⁴⁶.

J. D. Yadav és J. J. Nair a citronellal kereskedelmi értékű izopulegollá történő szelektív ciklizációjára alkalmas S-ZrO₂/szén molekulaszűrő kompozit katalizátor szintéziséről számolt be. A szulfatált cirkónia (S-ZrO₂) szilárd szupersav, amelyet számos kereskedelmi jelentőségű reakció katalizátoraként alkalmaznak – mint pl. izomerizáció, Friedel–Crafts alkilezés, acilezés, nitrálás, krakkolás, észterezés, stb. – ugyanakkor hátránya, hogy nem alakszelektív katalizátor. A S-ZrO₂ és a CMS közötti kölcsönhatás következtében azonban oly mértékben változhat a katalizátor elektromos szerkezete, hogy az a kívánt termék előállítására szempontjából erősen növelheti a szelektivitást⁴⁷.

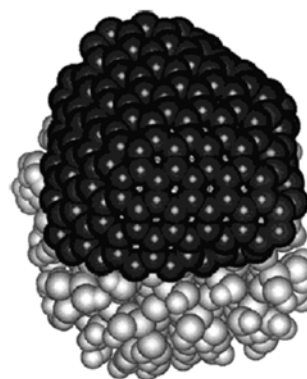
A szén/szilikát (carbosil, az angol carbon-silica alapján) kompozitok szintézisét molekulaszűrő tulajdonsággal rendelkező szelektív adszorbensek előállítására céljából tanulmányozzák. A szén/szilikát adszorbensek újgenerációs anyagok, amelyeket használhatunk adszorbensként kromatográfiában⁴⁸, katalizátorhordozóként, különböző fizikai kémiai folyamatokban adszorbensként, analitikában nyomnyi mennyiségű szerves anyagokat tartalmazó vizek analizálására, mikroorganizmusok baktérium kultúráinak izolálására, víz és szennyvíztisztításban és más elválasztási-tisztítási technológiai folyamatokban^{8,9,49}. A szén/szilikát adszorbensek sajátosságai a poláris szerves fragmentumok (a szilikát fázis ≡SiOH csoportjai), valamint a szén depozit oxidált fragmentumai (–COOH, –COH, –C=O csoportjai) és az apoláris szén fázisból adódik, amelyek képesek adszorbeálni az apoláris és poláris anyagokat egyaránt⁵⁰.

A szén/szilikát adszorbensek előállításának általános módjai:

- CVD technika: Valamilyen szerves komponens (leggyakrabban diklórmetán) 1 órán át, nitrogén atmoszférában, 550 °C-on történő pirolízise szilikát (pl. Si-60 szilikagél, Aerosil A-300) felületén. A következő egyenletnek megfelelően:



A szén komponens fizikai vagy kémiai adszorpcióval az amorf szilikát klaszterekhez kötődik, míg a reaktort további 1 órán keresztül, 250 °C-on, nitrogén áramban tartva a HCl és más illékony termékek távoznak a rendszerből⁵¹. A diklórmetán mennyiségétől és a pirolízis idejétől függően eltérő mértékű hidrofíl–hidrofób tulajdonságú szén/szilikát állítható elő (4. ábra)⁵².



4. ábra: CVD módszerrel előállított szén/szilikagél klaszter modellje

• A hordozó felület és az adszorbátum részleges vagy teljes karbonizációja: Kínai kutatók fekete elutrilitet (összetétele: 29 % C, 36 % SiO₂, 18 % Al₂O₃ és 17 % egyéb fénoxid) 25 %-os K₂CO₃ oldattal keverték és levegőn, 110 °C-on szárították, nitrogén atmoszférában 3 órán át 300 °C-on hőkezelték, majd a hőmérsékletet 850 °C-ra emelve 3 órán át karbonizálták⁵³.

Szintén kínai kutatók szén/szilikát kompozitot polimerrel (divinilbenzollal) töltött szilikát monolitból (P-M) alakították ki, melyet inert (N₂) atmoszférában 900 °C-on karbonizáltak⁵⁴.

2.5. Mikro- és mezopórusos szilikátok

Az egységes pórusmérettel rendelkező szilárd anyagokat az IUPAC nomenklatura szerint három nagy csoportba soroljuk. Ez alapján mikropórusosak a 20 Å (2 nm) alatti, mezopórusosak a 20–500 Å (2–50 nm) közötti és makropórusosak az 500 Å (50 nm) fölötti pórusátmérővel rendelkező anyagok. Az 1. táblázat néhány egységes pórusmérettel rendelkező zeolit és molekulaszűrő jellemző pórusméretét foglalja össze⁵⁵.

Pórusméret (Å)	Pórusméret tartomány	Anyag	Gyűrűméret*	Pórusátmérő (Å)
> 500	makropórusos			
20–500	mezopórusos	MCM-41		15–100
<20	mikropórusos			
	<i>ultranagy pórus</i>	cloverit	20	6,0x13,2
		VPI-5	18	12,1
		AlPO ₄ -8	14	7,9x8,7
	<i>nagy pórus</i>	faujazit	12	7,4
		AlPO ₄ -5	12	7,3
		ZSM-12	12	5,5x5,9
	<i>közepes pórus</i>	ZSM-48	10	5,3x5,6
		ZSM-5	10	5,3x5,6
				5,1x5,5
	<i>kis pórus</i>	CaA	8	4,2
		SAPO-34	8	4,3

*T atomok száma a pórust határoló gyűrűben

1. táblázat: Néhány molekulaszűrő jellemző pórusmérete

2.5.1. Zeolitok

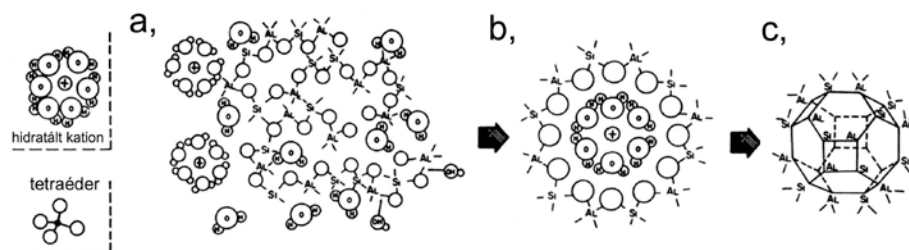
A zeolitok egységes mikropórusokkal rendelkező kristályos alkáli- és/vagy alkáliföldfém-alumínium-hidroszilikátok. Vázuk alapja szilícium központú SiO₄ tetraéderek, melyeket izomorf módon AlO₄ tetraéder helyettesíthet a rácsban. A tetraédereket közös oxigénatom kapcsolja össze. A zeolit kristály szerkezete, a rácsot felépítő legkisebb ismétlődő egységek, az elemi cella összetételével fejezhető ki, melyet a következő képlettel írhatunk le általánosan:



ahol az M kation n vegyértékű – a három vegyértékű Al-ot tartalmazó tetraédereknek ugyanis egy negatív töltésük van, ezt a pozitív töltésű fémionok kompenzálják – w a vízmolekulák száma, $x+y$ a tetraéderek száma az elemi cellában. Az x/y , azaz a Si/Al arány fontos jellemzője a zeolitoknak, mely 1-től gyakorlatilag végtelenig változhat. Az alsó határ elméletileg 1:1, mert a zeolitokban az AlO_4 tetraéderek nem kapcsolódhatnak egymáshoz, csak SiO_4 tetraédereken keresztül⁵⁶.

Az USA-beli Union Carbide Co. által előállított első mesterséges zeolit megjelenése óta a célzott kutatómunka eredményeként napjainkban már több mint 140 zeolitot és mintegy 100 zeolitokkal rokon szerkezetű szintetikus anyagot tartanak nyilván. A zeolit típusú anyagok előállítása szintézisgélből hidrotermális kristályosítással történik. A kristályosítás kinetikáját több tényező befolyásolja, mint például a reaktáns molekulák minősége, a szintézisgél összetétele, a pH, a kristályrács kialakításáért felelős szerves templátmolekulák vagy fém kationok, a kristályosítási hőmérséklet és a kristályosítási idő⁵⁷.

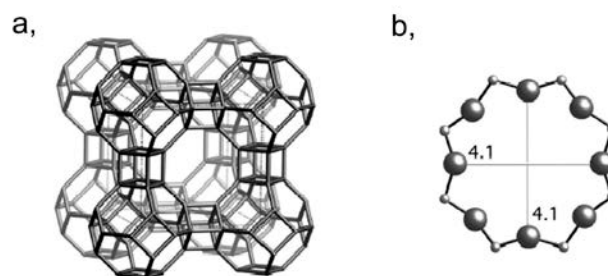
Több zeolit építőeleme a köboktaéder, melynek kialakulását a Breck által leírt sematikus modell a következőképpen ábrázolja. A fém kationokat valamint aluminoszilikátot tartalmazó szintézisgélben (5/a. ábra) a hidratált kation körül a SiO_4 - és AlO_4 -tetraéderek összekapcsolódásával létrejönnek a zeolitok másodlagos építőelemei (5/b. ábra). Ezekből az elemekből épülnek fel a köboktaéderek, melyet 6 négyzetlap és 8 hatszöglap határol (5/c. ábra)⁵⁸. A köboktaéderek térbeli kapcsolódása úgy jön létre, hogy a zeolitok kristályrácsa csatornákat és üregeket tartalmaz. Ezekben található a hidratált töltéskompenzáló kationok és a vízmolekulák.



5. ábra: A köboktaéder kialakulásának sematikus ábrája (Breck modell alapján)

Az *A*-típusú zeolitokban a kapcsolódás négyzetlapokon keresztül egy kocka közbeiktatásával történik (6/a. ábra). Ezáltal a pórusméret ~0,41 nm (6/b. ábra) az ioncsere helyzetben lévő kationok minőségétől függően.

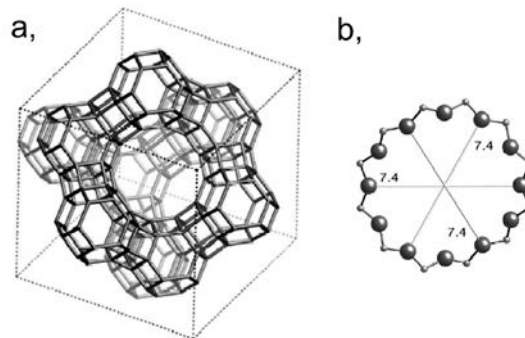
(Az ábrák a zeolit szerkezetek atlaszból származnak⁵⁹, a zeolitok rövidítése pedig az IUPAC nomenklatúrájának felel meg⁶⁰.)



6. ábra: NaA(LTA) típusú zeolit szerkezete és pórus szerkezete

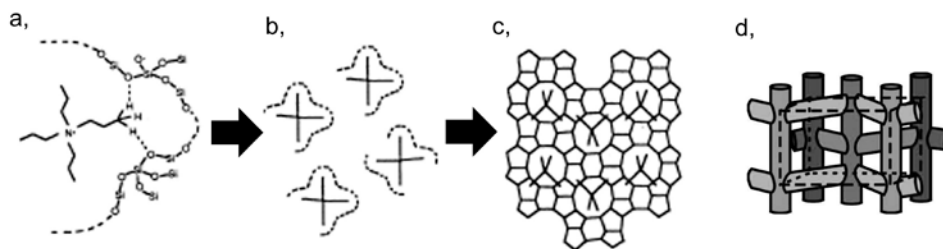
Az *(X, Y) faujazit (FAU) típusok* nagyobb pórusméretűek, mivel bennük a kapcsolódás a hatszöglapok mentén történik (7/a. ábra), ezáltal 12-tagú gyűrűből álló pórusbejárat jön létre

(7/b. ábra), amelyen keresztül akár a 0,74 nm kinetikus átmérőjű molekulák is beférnek a pórusokba⁵⁹.

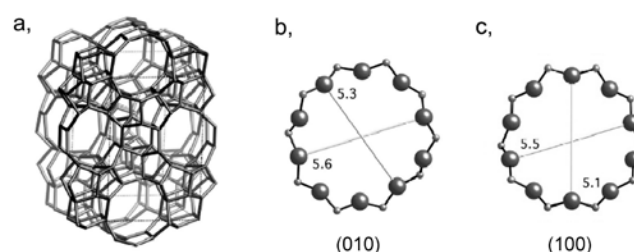


7. ábra: A faujazit (FAU) típusú zeolit szerkezete és pórus szerkezete

A ZSM-5 esetében a Chang és Bell modell alapján a kristályosodás a szilikát tetraéderek tetrapropilammónium kation (TPA^+) templát körüli rendeződésével kezdődik (8/a. ábra). Az így kialakult rendezett szerves-szerveetlen kompozit prekursorok (8/b. ábra) csöves-csatornás szerkezetekké rendeződnek össze (8/c–d. ábra), ezáltal meghatározva a kialakuló kristályformát⁶¹.



8. ábra A ZSM-5 kialakulásának szemléltető ábrája (Chang és Bell modell alapján)



9. ábra: A ZSM-5 (MFI) típusú zeolit szerkezete és pórus szerkezete

A zeolitok felhasználása kristályszerkezetüknek és kedvező tulajdonságaiknak köszönhetően igen sokrétű⁶²:

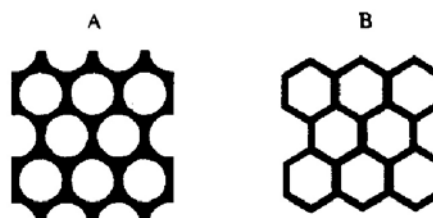
- **Ioncserélők:** A zeolitok ioncserélő tulajdonsággal rendelkeznek, mivel a szilikát vázban lévő AlO_4 tetraéderek negatív töltését kompenzáló kationok (többnyire Na^+) lecserélhetők. A zeolitok (NaA és NaX), mint ioncserélők elsősorban mosóporok adalékanyagaiként terjedtek el felváltva a polifoszfát tartalmú, komoly környezetszennyező hatású adalékanyagokat.

- Szárítók, molekulaszűrők és szelektív adszorbensek: Ha a zeolitok csatornáiban és üregeiben lévő vízmolekulákat a zeolitot 300–400 °C-ra melegítve eltávolítjuk (aktiváljuk a zeolitot), akkor több száz m²/g fajlagos felületű szelektív adszorbenshez jutunk. A szelektivitás annak köszönhető, hogy míg más típusú adszorbensekben a pórusok mérete széles határok között változik, egy adott zeolitra csak egyfajta pórusméreteloszlás jellemző. Ebből adódik az ún. molekulaszűrés, ugyanis az a molekula, amelyik befér az adott zeolit pórusába ott adszorbeálódik, amelyik nem, az áthalad az adszorbens oszlopon. A zeolitok ezen tulajdonságaikból eredően kiválóan alkalmazhatók cseppfolyósított propán, halogénezett szénhidrogének és földgáz szárítására. Kén-dioxid, nitrogén oxidok megkötésére, valamint normál és izoparafinok szétválasztására⁶³.
- Katalizátorok: Az előző két tulajdonság kombinálásával, valamint a zeolitok módosítási lehetőségeivel – fémek és fém-oxidok beépítésével, dealuminálással – változatos összetételű és tulajdonságú, a petrokkémiai, gyógyszeriparban, finomvegyszer gyártásban és környezetvédelemben alkalmazható katalizátorok állíthatók elő^{64,65}.

2.5.2. Si-MCM-41

A Si-MCM-41 az 1990-es évek óta kutatott mezopórusos SiO₂-alapú anyagok egyik legfontosabb képviselője. Számos kedvező tulajdonsággal rendelkezik, mint pl. magas fokú rendezettség, jól definiált, egységes pórusméret, >0,6 cm³/g pórustérfogat, 700–1500 m²/g fajlagos felület, megfelelő kémiai-, mechanikai- és hőstabilitás.

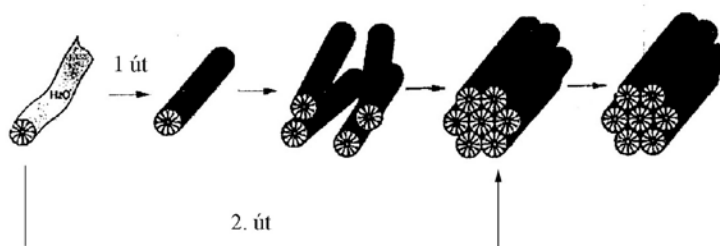
A Si-MCM-41 vagy a Feuston és Higgins által leírt hengeres⁶⁶, vagy Behrens által leírt hatszöges⁶⁷ szerkezettel írható le (10. ábra), melynek kialakulásában a felületaktív molekuláknak – mint pl. cetiltrimetilammónium(CTMA)-bromid, -klorid, -hidroxid – döntő szerepük van.



10. ábra: A Si-MCM-41 hengeres (A) és hexagonális (B) pórus szerkezete

Ezek a templátmolekulák vizes oldatban micellákat képeznek, és az ilyen oldathoz oldott SiO₂ forrást – mint pl. nátrium-szilikát (vízüveg) oldat vagy tetraetil-ortoszilikát (TEOS) – adva nyerjük a szilikátvázat⁶⁸.

A hexagonális vázszerkezet kialakulásának elméletét többen is leírták, ezek közül Beck és munkatársai által javasolt ún. „Liquid Crystal Templating” (LCT) mechanizmus a legelfogadottabb⁶⁹. Elképzelésük szerint első lépésként a templátmolekulákból rúd alakú micellák jönnek létre, melyek hexagonális folyadékkristályos fázissá rendeződését követi a SiO₂ szeretlen réteg kialakulása a hengerek felszínén (11. ábra, 1. út). Azt a lehetőséget sem tartották kizártnak, hogy a szilikát hozzáadása váltja ki a rúdmicellák rendeződését (11. ábra, 2. út), mely egyben a szilikát beépülését is eredményezi.



11. ábra: A Si-MCM-41 kialakulásának mechanizmusai

A szintézist követően a Si-MCM-41 gyakorlati felhasználásra való előkészítésének egyik kulcslépése a templátmolekulák eltávolítása. Ennek hagyományos és legegyszerűbb módszere a templátmolekulák kiégetése a szerkezetből 540 °C-on, oxigén vagy levegőáramban^{70,71}. Az égetéses eljárás mellett a másik leggyakrabban alkalmazott templátmentesítési módszer az oldószeres extrakció⁷².

A Si-MCM-41 előállításával kapcsolatos vizsgálatok azt mutatják, hogy a szintézis paramétereinek (pH, hőmérséklet, reakcióidő) igen széles tartományában szintetizálható sikeresen szűk pórusméreteloszlású, nagy fajlagos felületű, jó adszorpciós kapacitású anyag^{73,74}.

Kedvező adszorpciós tulajdonságaiknak köszönhetően elsősorban adszorpciós (elválasztási) folyamatokban – mint például a HPLC, vagy a szuperkritikus folyadékromatográfia – jósolnak ígéretes jövőt számukra^{75,76}. Az MCM-41 katalízis szempontjából közel semleges szerkezetének módosításával – helyettesítő fémionok beépítésével⁷⁷, szulfonsav-⁷⁸, valamint heteropolisav-csoportok⁷⁹ MCM-41 pórusrendszerébe juttatásával – katalitikusan aktív centrumok hozhatók létre, melyek lehetővé teszik az MCM-41 katalizátorhordozóként való alkalmazását.

2.6. Bimodális pórusszerkezettel rendelkező szilikátok

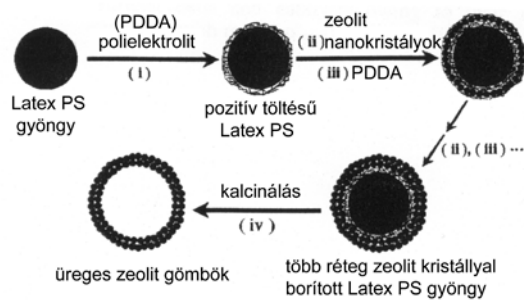
2.6.1. Általános jellemzés, szintézismódok

A különböző mikro- és mezopórusos szilikátok kedvező adszorpciós, ioncserélő és katalitikus tulajdonságaiknak köszönhetően napjainkban is a tudományos és ipari érdeklődés középpontjában állnak. A pórusos anyagok alkalmazási lehetőségeit a kémiai tulajdonságokon kívül a pórusszerkezet, a pórusméret, illetve a pórusméreteloszlás is jelentősen befolyásolja. Így például egy egységes mikropórusos szerkezettel rendelkező molekulaszűrő adszorbens (mint például a zeolit) különböző méretű molekulákkal szembeni elválasztóképességét pórusmérete befolyásolja.

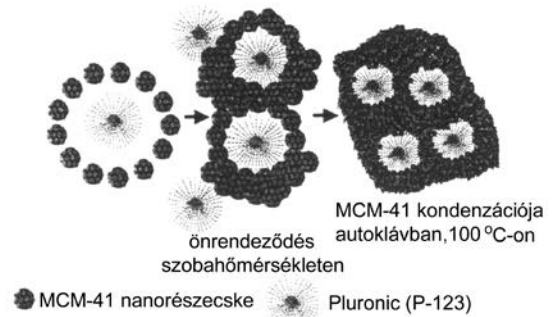
A legújabb kutatások kettős pórusszerkezettel rendelkező anyagok kialakításáról számolnak be. Ha különböző mikro- és mezopórusos szilikátok pórusszerkezetét mezo- vagy makropórusokkal kombináljuk, az így nyert kettős pórusszerkezet ezen anyagok felhasználását a kívánt adszorpciós (elválasztási) és katalitikus folyamatok szempontjából szélesebb tartományban teszi lehetővé. Az egységes pórusszerkezet mellett kialakított nagyobb másodlagos pórusok csökkentik a diffúziós gátlást a katalízisben, ezáltal nagyobb aktivitást és szelektivitást lehet általuk megvalósítani.

Kettős pórusszerkezettel rendelkező zeolitok kialakítására az eddig megjelent irodalom alapján három szintézismód különböztethető meg:

- A mikro- vagy mezopórusos kristályok hordozóra történő felvitele (kétlépéses kristályosítási folyamat): Az előzetesen hidrotermálisan kristályosított szilikát nanokristályok latex polisztrirén (PS) gyöngyökre^{80,81} (12. ábra), szénszálla^{82,83}, illetve felületaktív anyagokra, mint például cetiltrimetilammónium-bromid (CTMABr)^{84,85}, vagy Pluronic (P-123)⁸⁶ (13. ábra) történő felvitele. Ezt követően másodlagos kristályosítás és kalcinálás után a zeolit mikrokristályok mellett mezo-, illetve makropórusok alakíthatók ki.



12. ábra: Üreges zeolit gömbök szintézis mechanizmusa

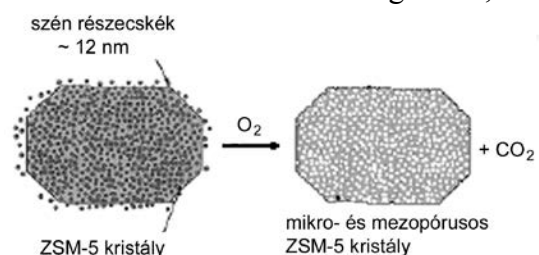


13. ábra: Bimodális pórusszerkezettel rendelkező MCM-41 szintézismechanizmusa

- Mezopórusos aluminoszilikátok pórusfalának részleges zeolitizálása: Holland kutatók, Kloetstra és munkatársai sikeresen szintetizáltak általuk PNA-1,2 névre keresztelt tektonoszilikát szerkezeteket tartalmazó anyagokat a ZSM-5 sztöchiometriájának megfelelő (Si/Al=30) összetételű Al-MCM-41 és Al-HMS mezopórusos falának részleges zeolitizálásával, tetrapropilammónium kation (TPA^+) és Na^+ ioncseréje által. Munkájuk során tehát a templátmentesített MCM-41 és HMS szilikátokat TPA-MCM-41-é , illetve TPA-HMS-é alakították át, melyet autoklávban 24 órán át 120 °C -on hidrotermálisan újrakristályosítottak. Mosást és szárítást követően a templátmolekulát 500 °C -on kiégették⁸⁷. Shanghai-i kutatók hasonló módon szintetizáltak MCM-41/ZSM-5 kompozitokat, miközben tanulmányozták a TPA^+ hatását a szintézis folyamatára⁸⁸.
- Szén templátos módszer: A Haldor Topsoe laboratórium kutatói által kifejlesztett módszer szerint a másodlagos mezo-, illetve makropórusok kialakítása céljából aktív szén^{89,90}, grafituszál^{91,92}, vagy szén nanocsövet⁹³ keverték a zeolit szintézisoldatába a hidrotermális kristályosítást megelőzően. Ezen egylépéses kristályosítási folyamat során a szén részecskét zeolit kristályok nőnek körül. A szén a szintézist követően kiégettik az anyagból.

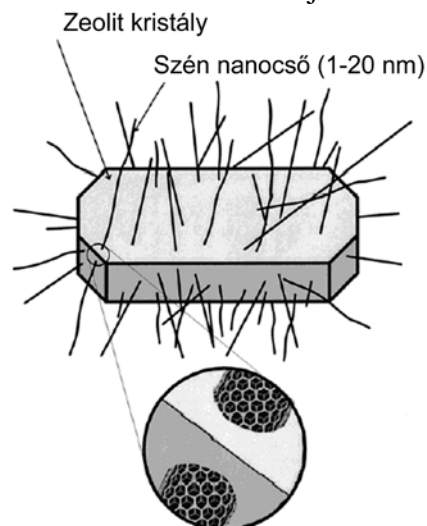
2.6.2. Bimodális pórusszerkezettel rendelkező zeolitok szén templátos, hidrotermális szintézisei

A Haldor Topsoe laboratórium kutatói, Jacobsen és munkatársai, aktív szén/ZSM-5⁸⁹, aktív szén/Ti-szilikalit-1(TS-1)⁹⁰, szénszál/szilikalit-1(S-1)⁹², valamint MWNT/szilikalit-1⁹³ kompozitok szintézisét írták le. Az *aktív szén/ZSM-5* (14. ábra), valamint az *aktív szén/TS-1* kompozitok szintézise során a 18 nm átmérőjű széngyöngyöket (ASTM D-3249) a zeolit templát (TPAOH) oldatába keverték, majd a szilikátforrást (TEOS) ezt követően adták a szintéziselegyhez. Ezután a szintézisigélt 3 órán át szobahőmérsékleten öregítették, majd autoklávban, 170 °C -on 72 órán át kristályosították. A terméket desztillált vízzel mosták, szűrték és 110 °C -on szárították, végül a szénforrást levegő atmoszférában, $550\text{--}600\text{ °C}$ -on 8 óra alatt kiégették (14. ábra). Ezzel a szintézismódszerrel mikro- ($\sim 0,5\text{ nm}$) és mezopórusos ($5\text{--}50\text{ nm}$) rendelkező zeolit kristályokat állítottak elő^{89,90}.



14. ábra: Széngyöngy templátos bimodális pórusszerkezetű zeolit előállítása

Az MWNT/szilikalit-1 kompozit (15. ábra) előállításánál az eddig említett szintézismódtól csak igen kis mértékben tértek el. Az itt alkalmazott eljárás során a másodlagos templátként alkalmazott, HCl-dal tisztított, többfalú szén nanocsövet a TPAOH és TEOS oldatába keverték. Az így kapott szintézisgél 3 órán át öregítették, majd autoklávban 175 °C-on, 24 órán át hidrotermálisan kristályosították. A kapott kompozitot a fent említett módon mosták, szűrték, szárították és végül a többfalú szén nanocsövet 600 °C-on, levegő atmoszférában kiégették⁹³.



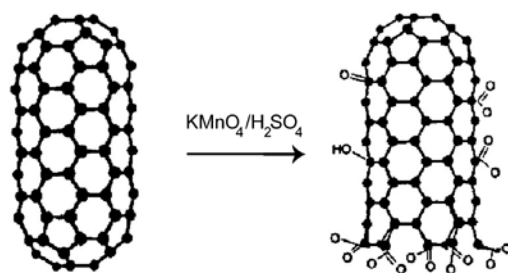
15. ábra: Szén nanocső templátos bimodális pórus szerkezetű zeolit sematikus ábrája

2.6.3. A templát szénmolekula előkezelése

A szénfelület hidrofób jellege miatt a különböző fém-oxidok szénhordozóra történő felvitele nehézségbe ütközik. D. Cazorla-Amorós és munkatársai szilikalit-1/szén és ZSM-5/szén kompozitokat állítottak elő hidrotermális módszerrel, szénforrásként szénszálat, szénszövetet, szénmonolitot és grafitkorongot használva. A kompozitok szintézisét megelőzően a hordozó felületén felületi oxigén-csoportokat hoztak létre a szénkomponens szobahőmérsékletű salétromsavas kezelésével. Az így kezelt szenet a szilikát szintézisgélbe keverték és a gél 3 órán át szobahőmérsékleten öregítették, majd hidrotermális körülmények között kristályosították. Eredményeik szerint a szénhordozón felszíni oxigén-csoportoknak kell jelen lennie, hogy lehetővé tegyék a zeolitréteg növekedését a szénen⁹¹.

A Haldor Topsøe laboratóriumból Jacobsen és munkatársai további munkájuk során szilikalit-1/szénszál(CNF) kompozit szintéziséről számoltak be. A szintézishez katalitikus úton előállított szénszálat használtak fel, melyet a tisztítási eljárásnál alkalmazott savas kezelésen kívül további oxidáló előkezelésnek nem vetettek alá. Az előállított szénszál tisztítási eljárása során ugyanis a katalizátor fém részecskéinek eltávolítása céljából alkalmazott 1:1 arányú koncentrált HNO₃/H₂SO₄ oldat egyben a szénszál felületén aktív felületi oxigén csoportok kialakítására is alkalmas. Ezt követően a szilikalit-1/CNF kompozit előállításának módja a már korábban említett szintézisfolyamattal teljesen megegyező módon zajlott⁹².

A szén nanocsövek esetében a hattagú, hexagonális elrendezésű széngyűrűk nehezen támadhatók kemikáliákkal, de a cső végeit fél-fullerén szerkezetek zárják le, melyek az öttagú gyűrűk révén könnyebben reakcióba vihetők, megbontva ezzel a szerkezetet⁹⁴. Sok esetben a szén nanocsövek falai sem tökéletesen grafitizáltak, hibahelyeket tartalmaznak, amely hibahelyek oxidálószerekkel könnyen támadhatók, ezáltal ezeken a helyeken funkciócsoportok alakulhatnak ki (16. ábra)⁹⁵.



16. ábra: Funkciós csoportok kialakítása szén nanocső felületén

3. CÉLKITŰZÉSEK

Kedvező tulajdonságaiknak köszönhetően a szénalapú szervesetlen kompozitok szintézise napjainkban egyre nagyobb figyelmet kap.

A szén/szilikát kompozitok – poláris és apoláris fragmentumaikból eredő – hidrofil–hidrofób adszorpciós készségeikkel újgenerációs adszorbenseknek számítanak, melyek képesek adszorbeálni az apoláris és poláris anyagokat egyaránt. Az irodalmi áttekintésben bemutattam, hogy ezen anyagok előállításának eddig alkalmazott módszerei (i) a szénhidrogének katalitikus bontása, illetve (ii) a hordozó felület és az adszorbátum részleges vagy teljes karbonizációja.

Munkánk során az alábbi fő célokat tűztük ki:

1. A szén nanocsövek, mint polimer erősítő anyagok iránt felfedezésük óta egyre nagyobb az érdeklődés. A szén nanocsöveket a szintézist követően általában valamilyen tisztítási folyamatnak kell alávetni, mely a felületük tulajdonságát jelentősen befolyásolhatja, ezért szükséges a felület hidrofil-hidrofób tulajdonságainak jellemzése. Erre jelenleg még nincs általánosan elfogadott, nagymennyiségű anyag gyors és egyszerű vizsgálatát lehetővé tevő módszer. Munkánk célja a többfalú szén nanocső (mint munkánk során alkalmazott egyik szén komponens) felületi tulajdonságainak kvantitatív jellemzésére alkalmas módszer kidolgozása.
2. Az előállítási módszerek iránt érdeklődve feladatként tűztük ki szén/Si-MCM-41 (ahol a szén lehet aktív szén, grafit, MWNT) mezopórusos nanokompozitok hidrotermális kristályosítással történő szintézisét, az előállított kompozitok morfológiai jellemzését és felületük hidrofil-hidrofób tulajdonságainak vizsgálatát.
3. Célunk volt többfalú nanocsöveket tartalmazó LTA-, FAU- és MFI-zeolit kompozitok szintézise bimodális pórusszerkezettel rendelkező zeolitok előállítása céljából. A zeolitok mikropórusai mellett másodlagos mezopórusok kialakításának egyik lehetséges módja a szén templátos módszer. Ezért feladatul tűztük ki a többfalú szén nanocsövek, mint templát alkalmazását kettős pórusszerkezetű LTA, FAU és MFI típusú zeolitok szintézisében.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1. Felhasznált anyagok

Szintéziseknél használt anyagok:

- Többfalú szén nanocső (tanszékünkön CCVD módszerrel szintetizált)
- Grafit (Aldrich)
- Aktív szén (Aldrich)
- Cetil–trimetil–ammónium–bromid (Aldrich)
- Nátrium–szilikát (vízüveg) oldat, ~14% NaOH, ~27% SiO₂, (Aldrich)
- H₂SO₄ (AnalytiCals F.C.E.)
- Na–lauril–szulfonát (Aldrich)
- Al₂(SO₄)₃ (Aldrich)
- NaCl (Reanal)
- KOH (Reanal)
- NaOH (Molar)
- Na–aluminát oldat, ~45,6 % Al₂O₃, ~29,65 % Na₂O
- Tetrapropil–ammónium–bromid (Aldrich)
- 3–aminopropil–trietoxi–szilán (Aldrich)

A templátmentesítésnél használt anyagok:

- Etanol (Molar)
- Ecetsav (Molar)
- Ipari nagy tisztaságú nitrogén (Messer)

Az MWNT tisztítása, valamint a szén komponensek savas előkezelése során felhasznált anyagok:

- NaOH (Molar)
- HNO₃ (AnalytiCals F.C.E.)
- H₂SO₄ (AnalytiCals F.C.E.)
- KMnO₄ (Reanal)
- HCl (Molar)

A vizsgálati módszerek során felhasznált anyagok:

- KBr (Fluka)
- Etanol (Molar)
- Ciklohexán (Aldrich)
- Ipari nagy tisztaságú nitrogén (Messer)

4.2. A többfalú szén nanocsövek termikus kezelése

A többfalú szén nanocsöveket tanszékünkön acetilén katalitikus bontásával állítottuk elő 2,5–2,5 % Co–Fe-tartalmú alumínium-oxid hordozós katalizátoron³⁵. Az így előállított szén nanocsöveket a katalizátorhordozótól NaOH-os mosással, míg a fémrészecskéktől

salétromsav/kénsavas mosással lehet megtisztítani⁹⁶. A savas kezelés következtében azonban a felületen különböző oxigéntartalmú csoportok alakulnak ki, melyek a felület tulajdonságait jelentősen befolyásolják. A szén nanocsövek bármilyen területen történő alkalmazása előtt szükséges a felületük hidrophil-hidrofób tulajdonságainak alapos jellemzése, ezért munkánk egyik fő célja a szén nanocsövek felületi tulajdonságainak kvantitatív jellemzésére alkalmas módszer keresése volt.

A szén nanocsövek felületi hidrophil tulajdonságaiért felelős oxigéntartalmú funkciós csoportok száma inert atmoszférában történő hőkezeléssel csökkenthető, ezért az általunk felhasznált szén nanocsöveket *Lenton Thermal Designs* típusú kályhában, kvarc csőreaktorban, N₂ atmoszférában 400, 700, 1000 és 1400 °C-on hőkezeltük.

4.3. A tiszta szilikát komponensek szintézismódszerei

4.3.1. Si-MCM-41

A Si-MCM-41 szintézise során cetiltrimetilammónium-bromidot (CTMABr) alkalmaztunk templátként és nátrium-szilikát oldatot szilikátforrásként⁹⁷. A szintézisoldat készítése során 180,2 g desztillált vízhez keverés és enyhe melegítés közben 30,3 g CTMABr-t adtunk. Ezt követően a szobahőmérsékletre visszahűtött oldathoz folyamatos keverés mellett 37,03 g nátrium-szilikát oldatot csepegtettünk, majd 10,14 g 10 %-os kénsavoldatot adagoltunk hozzá. Két és fél óras keverés után az elegy pH-ját 10-re állítottuk be 50 %-os kénsavoldat felhasználásával. Végül az elegyet polipropilén autoklávban 80 °C-on, 40 órán át hidrotermálisan kristályosítottuk.

4.3.2. LTA (NaA zeolit) (Si/Al=1)

A NaA zeolit szintézisét az 1 SiO₂: 1,64 Na₂O: 0,52 Al₂O₃: 66,5 H₂O szintézisgél összetételnek megfelelően végeztük^{98,99}. Így a 12,62 g Na-szilikát oldat és 18,94 g desztillált víz keverékét tartalmazó 'A' oldatot, valamint a 16,82 g tömény Na-aluminát oldat, 4,032 g NaOH és 14,76 g desztillált víz keverékét tartalmazó 'B' oldatot egy teljes éjszákára hűtőszekrénybe tettük, majd a két oldatot hirtelen összeöntés után alaposan összekevertük. Ezt követően a jól homogenizált gélhez a kristályosodás elősegítésére 0,5 g NaA gócot adtunk, majd a szintézisgél néhány teflonyogolyót tartalmazó teflon bélésű acélköpenyes autoklávba töltöttük. A kristályosító edény folyamatos forgatása mellett 12 órán át 40 °C-on történő öregítést követően a hőmérsékletet 88 °C-ra emelve a kristályosítást 2,5 órán át végeztük.

Miután a keletkezett anyag szobahőmérsékletre hűlt, szűrtük, desztillált vízzel mostuk és végül 120 °C-on levegőn szárítottuk.

4.3.3. FAU (NaX zeolit) (Si/Al=1,2)

A NaX zeolit szintézise során a Kühl által leírt szintézismódszert alkalmaztuk¹⁰⁰, mely alapján a szintézisgél összetétele a következő volt: 1 SiO₂: 2,5 Na₂O: 0,45 Al₂O₃: 0,75 K₂O: 55,5 H₂O. Ennek megfelelően az 'A' oldat 7,7 g tömény Na-aluminát és 10,34 g desztillált víz keverékét a 'B' oldat 7,42 g KOH, 10,72 g NaOH és 24,14 g desztillált víz keverékével alaposan összekevertük, majd ehhez 24,76 g desztillált víz és 15,86 g Na-szilikát oldat keverékét hirtelen hozzáöntöttük. Az így kapott reakcióelegyet alapos keverés után zárt polipropilén kristályosító edénybe öntöttük, majd 3 órán át 70 °C-on és 2 órán át 100 °C-on kristályosítottuk.

A szobahőmérsékletre hűlt keletkezett anyagot, szűrtük, 0,01 M-os NaOH-dal mostuk és végül 120 °C-on szárítottuk.

4.3.4. MFI (Na-ZSM-5 zeolit) (Si/Al=200)

A ZSM-5 szintézise^{101,102,103} során az 1 SiO₂: 0,01 Al₂O₃: 0,64 Na₂O: 0,1 TPABr: 0,18 H₂SO₄: 14 H₂O szintézisgél összetételnek megfelelően az 'A' oldatban 43,4 g Na-szilikát oldatot, 25,16 g desztillált vizet és 0,126 g Na-lauril-szulfonátot kevertünk el, majd ehhez a 'B' oldat 0,68 g Al₂(SO₄)₃, 3,62 cc. H₂SO₄, 5,146 g NaCl és 25,79 g desztillált víz keverékét hirtelen hozzáöntöttük. Ezt követően az így kapott elegyhez 2,98 g NaCl, 5,42 g TPABr és 2,104 g desztillált víz keverékét öntöttük, majd 50 %-os kénsavval a pH-t 10,5-re állítottuk. A szintézisgél alapos összekeverése után végül 0,5 g ZSM-5 gócot is hozzáadagoltunk. A kristályosítást teflon bélésű acélköpenyes autoklávban végeztük 24 órán át 100 °C-on, majd 20 órán át 150 °C-on.

Miután a keletkezett anyag szobahőmérsékletre hűlt, szűrtük, desztillált vízzel mostuk és végül 120 °C-on szárítottuk.

4.4. A szén komponensek előkezelése

A kompozit anyagok szintézisét megelőzően a szénforrást savas kezelésnek vetettük alá, hogy ezzel a szén felületén aktív (-OH, -COOH, -C=O, -CHO) felületi csoportokat hozzunk létre, melyek elősegítik a szilikát és a szén felülete közötti másodlagos kötések kialakulását⁹¹. A grafitot és aktív szenet 3 órán át enyhe melegítés közben 1 mólos salétromsavval kezeltük, majd szűrést követően desztillált vízzel mostuk, végül 80 °C-on szárítottuk.

A többfalú szén nanocső esetében salétromsavas előkezelést nem alkalmaztunk, mivel a szintézishez tanszékünkön CCVD módszerrel előállított³⁵, majd savas oxidáló kezeléssel tisztított, illetve 100 órán át acél golyósmalomban őrölt, cc. HCl-val és KMnO₄/H₂SO₄-val tisztított, tört, több falú szén nanocsövet használtunk⁹⁶.

4.5. A kompozit anyagok szintézis módszerei

4.5.1. Szén/Si-MCM-41 kompozitok szintézise

Munkánk során különböző 10:1; 5:1; 2,5:1; 1:1; 1:2,5; 1:5; 1:10 és 1:100 C:SiO₂ tömeg arányú szén/Si-MCM-41 típusú kompozitokat készítettünk nagy fajlagos felületű aktív szén (700 m²/g), valamint alacsonyabb fajlagos felülettel rendelkező grafit (70 m²/g) és többfalú szén nanocső (270 m²/g) felhasználásával.

A kompozit anyagok szintézisét négy különböző módon hajtottuk végre:

1. A legegyszerűbb összekeveréses módszer: a szénkomponenst a kristályosítást megelőzően a Si-MCM-41 szintézis oldatához kevertük, majd 30 percen át kevertettük.

2. Templátoldatban homogenizáló módszer: Ebben az esetben a szénkomponenst 30 percig kevertetve a templát oldatában elhomogenizáltuk, majd a szilikátforrást ezt követően adtuk a szintézis elegyhez.

3. A kémiai kötést biztosító módszer: 0,5 g többfalú szén nanocsövet 1 g 3-aminopropil-trietoxi-szilánt és 100 ml etanolt tartalmazó oldatban 30 percen át kevertettük¹⁰⁴, majd etanolos mosás és szűrést követően levegőn szárítottuk és a Si-MCM-41 szintézis oldatához kevertük.

4. Etanolban homogenizáló módszer: során a többfalú szén nanocsövet etanolban homogenizáltuk (0,5 g MWNT 100 ml etanolban), majd szűrést követően a templát oldatába kevertük a szilikátforrás hozzáadását megelőzően.

4.5.2. Többfalú szén nanocső/zeolit kompozitok szintézise

A zeolit típusú kompozitok szintézise során MWNT/NaA(LTA), MWNT/NaX(FAU), illetve MWNT/ZSM-5(MFI) típusú kompozitokat állítottunk elő 1:5, 1:10, és 1:50 szén/zeolit tömegarányban.

A szén nanocsöveket a Na-szilikát oldatot tartalmazó szintéziselegyebe helyeztük, majd 2 órán át ultrahangos kádban szonikáltattuk. Ezt követően a megfelelő reakcióelegyet összeöntöttük, és 24 órán át szobahőmérsékleten keverttük. A ZSM-5 típusú minták szintézise során két szintézis eljárást alkalmaztunk. A második szintézismód alkalmazásával a tört többfalú szén nanocsövet a TPABr-ot tartalmazó oldathoz kevertük, majd 30 percen át keverttük.

A kristályosítást mindig a zeolit típusának megfelelő körülmények között végeztük.

4.6. Templáteltávolítási módszerek

A Si-MCM-41 és ZSM-5 minták csatornarendszerének szabadabbá tételéhez a templátmolekulákat el kell távolítanunk. A hagyományos templáteltávolítási módszer során a mintákat 540 °C-on levegő/O₂ atmoszférában kiégetjük^{70,71,105}. Ez az eljárás azonban a szén tartalmú kompozit minták esetében nem bizonyult alkalmasnak, mivel ezen körülmények között a szénkomponens a kompozit mintából kiég.

A templátként szerves csoportokat tartalmazó, ugyanakkor oxidatív közegre és magas hőmérsékletre érzékeny minták esetén a templáteltávolítás másik lehetséges módszere a templátmolekulát alkotó kationok ioncsere útján történő eltávolítása^{72,106}. Így a szintetizált minták templátmentesítését ioncserén alapuló oldószeres extrahálással, valamint inert atmoszférában hőkezeléssel végeztük, keresve az optimális körülményeket.

Az ioncserén alapuló oldószeres extrahálást szobahőmérsékleten 3x1 órás kevertetéssel végeztük etanol/ecetsav oldatában, az ecetsavat 100 %-os fölöslegben alkalmazva. Így abból kiindulva, hogy a Si-MCM-41 ~40 t% SiO₂-t és ~60 t% templátot tartalmaz, 2 g Si-MCM-41 minta templátmentesítéséhez 100 ml etanolba 0,4 g ecetsavat mértünk be.

A hőkezelést 2 °C/perc fűtési sebesség alkalmazását követően 4–6 órán át, 540 °C-on, N₂ atmoszférában hevítve hajtottuk végre.

4.7. Vizsgálási módszerek

4.7.1. Röntgendiffraktometria (XRD)

A szintetizált és a kezelt minták kristályszerkezetét XRD-módszerrel tanulmányoztuk. A diffraktogramokat orosz gyártmányú DRON3 típusú berendezéssel vettük fel a 2 Θ =1–10°, 2 Θ =20–30°, valamint a 2 Θ =3–43° reflexiós szögtartományban. A kristályosságra a jellemző reflexiós intenzitás alapján következtettünk.

4.7.2. Transzmissziós elektron mikroszkópia (TEM)

Mintáink morfológiai megjelenését transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) tanulmányoztuk. A vizsgálathoz az anyagokat ultraszonikáló kád segítségével etanolban eloszlattuk és cseppentéses módszerrel szénmembránnal fedett rézrostélyra (*Electron Microscopy Sciences*) vittük fel, majd a mintákról *Phillips CM10* típusú mikroszkóppal TEM felvételeket készítettünk.

4.7.3. Pásztázó elektron mikroszkóp (SEM)

AZ MWNT/Si-MCM-41 kompozit mintáink morfológiai megjelenését pásztázó elektron mikroszkóppal (SEM: Scanning Electron Microscopy) is tanulmányoztuk. Az arannyal borított mintákról *Hitachi S 2400* típusú készülékkel készítettünk felvételeket.

4.7.4. Infravörös (IR) spektroszkópia

A templátmentesség, valamint a hibahelyek kimutatására alkalmas infravörös spektroszkópiás mérésekhez 0,1 mg mintát homogenizáltunk 200 mg vízmentes KBr mátrixban, melyből pasztillákat készítettünk. A spektrumokat 400–4000 cm^{-1} tartományban *Mattson Genesis 1* típusú készülék segítségével regisztráltuk. Háttérként 200 mg tiszta KBr-ból készített pasztillát használtunk.

4.7.5. Nitrogén adszorpciós vizsgálatok

A nitrogén adszorpciós vizsgálatokat *Quantachrome Nova 2000* típusú adszorpciós berendezés segítségével végeztük. A mérést megelőzően a mintákat 150 °C hőmérsékleten, 1 órán át vákuumban előkezeltük, majd az adszorpciós-deszorpciós méréseket a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (77 K) hajtottuk végre. Az izoterma pontjainak kiértékelésénél a *NovaWin* számítógépes program állt rendelkezésünkre. A fajlagos felület értékeinek kiszámítása (az adszorpciós izoterma 0,1–0,3 relatív nyomás tartományát figyelembe véve) a BET-módszer szerint történt¹⁰⁷. A pórusméreteloszlást a deszorpciós ág alapján a mezopórusos rendszerek jellemzésére alkalmas Barrett-Joyner-Halenda összefüggés segítségével határoztuk meg¹⁰⁸.

A felületi fraktáldimenzió meghatározásával, a Frenkel-Halsey-Hill (FHH)¹⁰⁹ és a Neimark-Kiselev (NK)¹¹⁰ összefüggések alapján jellemeztük a minták morfológiai inhomogenitását. A felület jellemzési módszerek közül a fraktálgeometria a valódi felület topográfiáját egy „egyenetlenségi mutatóval”, a fraktáldimenzióval (D) fejezi ki. Az ideális felület sima, az ilyen felületek fraktáldimenziója D=2. A valós rendszerekben azonban a felületi atomok elrendeződése általában egyenetlen (felületi aggregátumok, élek, hibahelyek, ...). A fraktáldimenzió lehetővé teszi, hogy ezt az egyenetlenséget egy önálló paraméterben kifejezve kvantitatívan jellemezzük.

A fraktáldimenzió meghatározására az irodalomban számos módszer található. Ezek közül a nitrogén adszorpciós izotermából egyszerűen számítható FHH és a NK módszerek váltak a legelterjedtebbé. A FHH összefüggés a felületi fraktáldimenzió (D_s) értékét adja meg a nitrogén adszorpciós izoterma monomolekulás borítottság közeli tartományából.

$$\log(p_0/p) = B/V^S \quad (1)$$

B: az adszorbátum-adszorbens és az adszorbens-adszorbens közötti kölcsönhatás

V: az adszorbált anyag mennyisége

S hatványkitevő: az adott adszorbensre jellemző állandó

A NK módszer a felületi fraktáldimenzió értékét termodinamikai alapon számítja, az alábbi egyenlet szerint:

$$S_{lg} = K (a_c)^{2-D} = (RT)/\gamma_n \int_n^{n(\max)} \ln(p_0/p) dn \quad (2)$$

S_{lg} : adszorbens-gőz határfelület
 D: felületi fraktáldimenzió
 K: állandó
 a_c : a Kelvin egyenlet által megadott
 átlagos pórussugár

R: az egyetemes gázállandó
 T: az adszorpció hőmérséklete
 γ : a folyadék felületi feszültsége
 n: az adszorbeált gáz mennyisége

4.7.6. Elegyadszorpció

Schay és Nagy kísérleti eredményeik alapján bebizonyították, hogy az adszorbensek felületének heterogenitása az elegyadszorpció izoterma analízis segítségével jól jellemezhető. Ugyanis abban az esetben, ha inhomogén felületrészekkel rendelkező adszorbenst megfelelő poláris-apoláris folyadékelegyben vizsgálunk, az elegykomponensek a megfelelő polaritású felületeken preferáltan adszorbeálódnak.

A folyadékadszorpció vizsgálatok során jól zárható lombikban p.a. tisztaságú, ismert koncentrációjú etanol-ciklohexán elegyet (7 cm^3), valamint mért mennyiségű (0,3 g; 0,5 g) gyakorlatilag vízmentes adszorbenst mértünk be. Az adszorpció egyensúly beállása (24 óra) után a folyadékelegyből centrifugálással eltávolítottuk az adszorbenst, majd az egyensúlyi elegy összetételét Zeiss-féle folyadékinterferométerrel határoztuk meg.

Az elegy koncentrációváltozását meghatározva a tömegegységre vonatkoztatott fajlagos elegyadszorpció többletet (n_i^{σ}) az alábbi definícióegyenlet alapján számítottuk:

$$n_i^{\sigma} = n_0(x_{i,0} - x_i) = n_0 \cdot \Delta x_i \quad (i=1,2,\dots) \quad (3)$$

ahol n_0 a folyadékelegy teljes mennyisége az adszorbens tömegegységére vonatkoztatva (mmol/g adszorbens), $x_{i,0}$ az i -edik komponens móltörtje az adszorpció előtt, x_i pedig az i -edik komponens móltörtje az egyensúlyi homogén folyadékfázisban. Az (1) egyenlet szerint számított $n_i^{\sigma} = f(x_i)$ adszorpció többletizotermák esetünkben – a Schay-Nagy féle rendszerezés szerint – a IV. típusba sorolhatók, melyek általános tulajdonsága, hogy viszonylag széles tartományban lévő lineáris szakasz meghosszabbítható. Ebből az egyenes szakaszból az első és második komponens felületen adszorbeált mennyisége (n_1^s és n_2^s), a határfelületi fázis anyagtartalma ($n^s = n_1^s + n_2^s$) és a tiszta komponensre vonatkoztatott adszorpció kapacitás ($n_{1,0}^s$) a Schay és Nagy által részletesen ismertetett grafikus extrapolációs módszerrel egyszerűen meghatározható¹¹¹.

Az adszorpció kapacitás ismeretében kiszámítottuk az ún. ekvivalens elegyadszorpció fajlagos felületet (a_{ekv}^s), melynek értéke a többletizotermákból számolt adszorpció kapacitás (n_1^s ; n_2^s) és a móltérfogatokból számított felületigény ($a_{m,1}$; $a_{m,2}$) szorzatával egyenlő.

$$a_{ekv}^s = n_1^s \cdot a_{m,1} + n_2^s \cdot a_{m,2} \quad (4)$$

$a_{m,1}(\text{EtOH}) = 120 \text{ m}^2/\text{mmol}$; $a_{m,2}(\text{ciklohexán}) = 208 \text{ m}^2/\text{mmol}$

Mivel a 4. egyenlet első tagja megfelel a poláris komponens által elfoglalt felületrész nagyságával, második tagja pedig az apoláris felületrész nagyságát adja meg, így a 4. egyenletet az adszorbens ekvivalens fajlagos felületével osztva megkaptuk az adszorbensre jellemző Θ_1 poláris (hidrofil) és Θ_2 apoláris (hidrofób) felülethányadot.

x_a^1 az adszorpció azeotróp összetétel helyét jelenti, melyet az apoláris-poláris felülethányad nagysága és β (a felületigények hányadosa $\beta = a_{m,2}/a_{m,1}$) határozza meg^{112,113}.

4.7.7. Gőzadszorpció

A templátmentesített szén/Si-MCM-41 mezopórusos nanokompozit minták hidrofil–hidrofób anyagokkal szemben mutatott adszorpciós kapacitását ciklohexán, n-bután és metanol gőzadszorpciójával tanulmányoztuk. Ezen vizsgálatokat volumetrikus adszorpciós berendezés segítségével végeztük. A mérést megelőzően a mintákat 150 °C hőmérsékleten, 1 órán át vákuumban előkezeltük, majd a ciklohexán adszorpcióját 30 °C-on, a n-bután adszorpcióját 0 °C-on, míg a metanol adszorpcióját 30 °C-on mértük. Az izoterma pontjainak meghatározása a Kelvin-egyenlet segítségével történt.

4.7.8. Mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR)

Az ^{27}Al - és ^{29}Si MAS NMR spektroszkópiás (MAS: Magic Angle Spinning) mérések értékes információkat szolgáltatnak a zeolit kristályrácsonk a szén nanocső kiégetése során bekövetkező változásairól. A ^{29}Si MAS NMR spektrumok 99,36 MHz-en, míg az ^{27}Al MAS NMR spektrumok 130,33 MHz-en, 11,7 T mágneses erőterben, 5 kHz-es forgatási frekvenciával, *Bruker Avance DRX-500* típusú készüléken készültek.

4.7.9. Termikus analízis

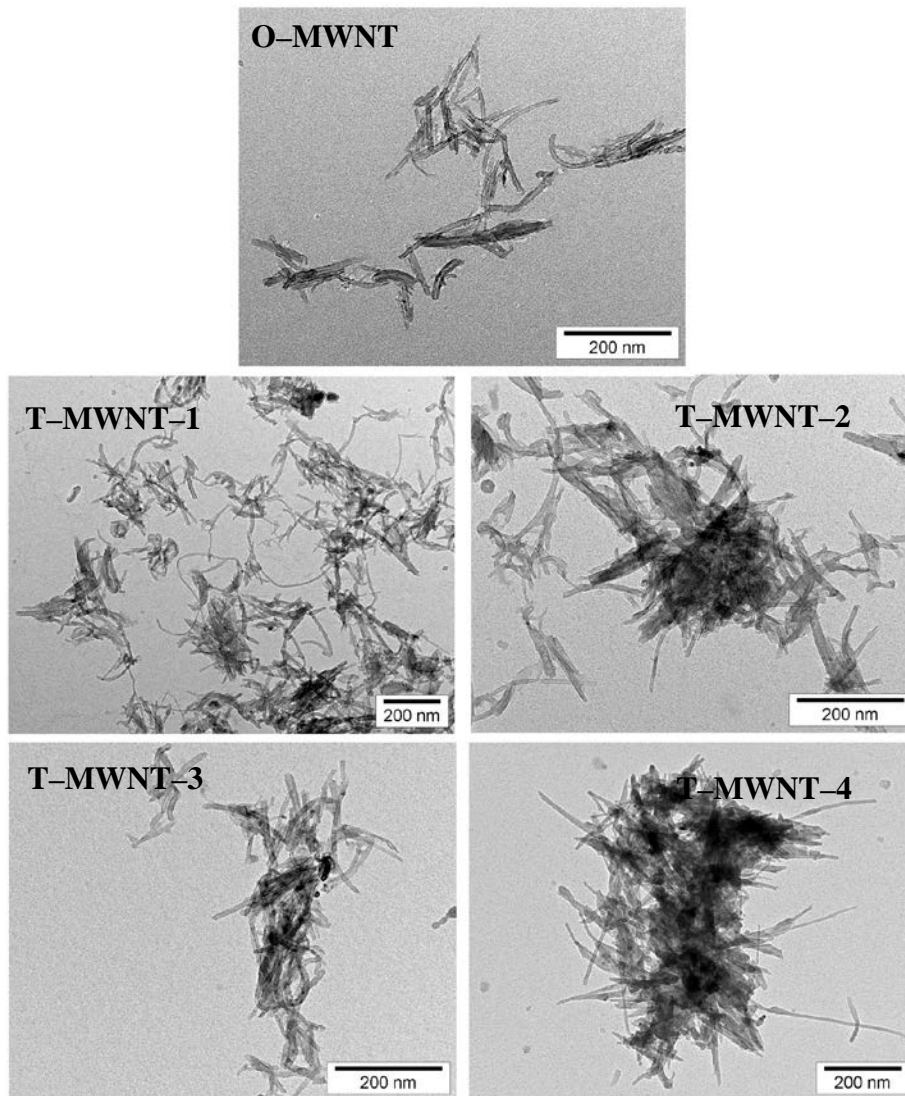
A szintetizált minták termikus tulajdonságainak vizsgálatához magyar gyártmányú MOM *Derivatograph Q* berendezés ált rendelkezésünkre. A készülék által szolgáltatott adatokat *A/D* átalakítóval digitalizáltuk és a feldolgozás számítógéppel történt. A derivatogramokat levegő atmoszférában 100 mg mintával, 50–1000 °C hőmérséklettartományban, 10 °C/perc fűtési sebesség mellett vettük fel.

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

5.1. Termikus kezelés hatása a többfalú szén nanocsövekre

A CCVD módszerrel előállított nanocsövek tisztítása során mindig képződnek funkciós csoportok, melyek jellegükből eredően hidrofillé teszik a nanocsövek falát. Ezen csoportok száma inert atmoszférában hőkezeléssel csökkenthető. Munkánk során a hőkezelés hatását tanulmányoztuk, illetve a szén nanocsövek felületi tulajdonságainak kvantitatív jellemzésére alkalmas módszert kerestünk.

5.1.1. Transzmissziós elektron mikroszkópia



17. ábra: A kiindulási (O-MWNT) és a hőkezelt (T-MWNT-1, -2, -3 -4) többfalú szén nanocső minták TEM felvételei

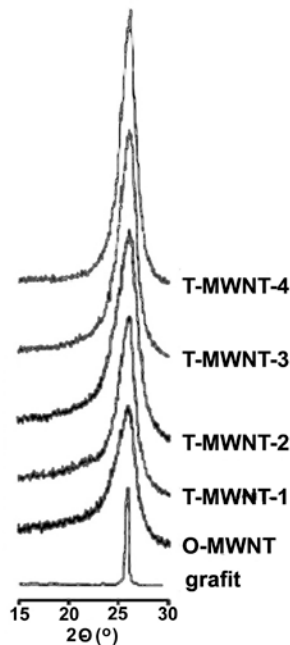
A kiindulási és a hőkezelt mintákról TEM felvételeket készítettünk. Mint ahogyan a 17. ábrán bemutatott képeken látható, a minták között nem találtunk jelentős eltérést.

5.1.2. Röntgendiffraktometria

Összehasonlítva a szén nanocsövek röntgendiffraktogramjait a grafitéval (18. ábra) az látható, hogy a többfalú szén nanocsövekre jellemző reflexió helye a grafit reflexiójához képest ($2\Theta=26,5^\circ$) 0,5 fokkal kisebb szögeknél jelenik meg. Ez azért van így,

mert a természetes grafitban a grafitsíkok közötti távolság 0,335 nm, míg a többfalú szén nanocső szomszédos hengerpalást rétegei 0,345 nm távolságra vannak egymástól. Látható továbbá, hogy a grafit reflexiójához képest a többfalú szén nanocsővekre jellemző reflexió intenzitása jóval kisebb, félértékszélessége pedig nagyobb. Ez azt mutatja, hogy a grafithoz képest a többfalú szén nanocsővek szerkezete kevésbé rendezett.

A különböző hőmérsékleten kezelt minták jellemzése során a 0,345 nm-nél ($2\Theta=26^\circ$) megjelenő jellemző reflexiók helyeiben nem találtunk jellemző változást. A hőkezelés hőmérsékletének emelésével azonban a reflexiók intenzitása nőtt, miközben a csúcsok félértékszélessége csökkent. Ezekből az adatokból az irodalommal megegyező kvalitatív következtetés vonható le¹¹⁴, miszerint a hőkezelés növekvő hőmérsékletével a többfalú szén nanocsővek grafitos szerkezete egyre jobbá válik.

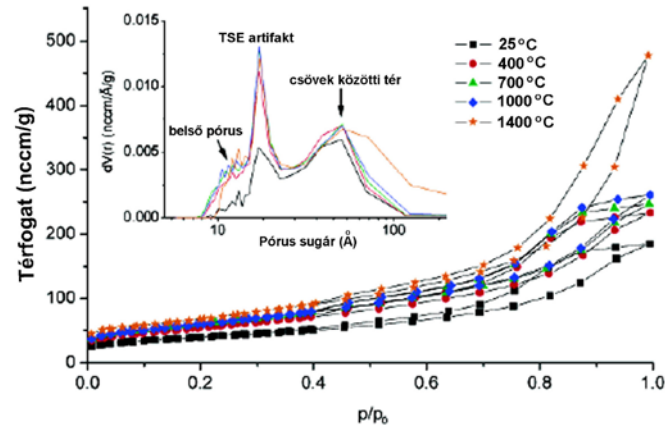


18. ábra: A grafit, valamint a kiindulási és a hőkezelt többfalú szén nanocső minták röntgendiffraktogramjai

5.1.3. Nitrogén adszorpció vizsgálatok

A 19. ábrán a kiindulási, illetve a hőkezelt minták nitrogén adszorpció izotermái, valamint BJH pórusméreteloszlás görbéi láthatók. Mintáink nitrogén adszorpció izotermája a BET típusú/izotermaosztályozási rendszer alapján IV. típusúnak adódott 'A' típusú hiszterézishurokkal.

$2\Theta [^\circ]$



19. ábra: A kiindulási és a hőkezelt MWNT minták nitrogén adszorpciós és deszorpciós izotermái, valamint BJH módszerrel számolt pórusméreteloszlás görbéi

A 19. ábrába beillesztett pórusméret eloszlás görbék három sajátoságot mutatnak. (i) Az 1,4 nm pórusugár környékén megjelenő csúcs a nanocsövek belső hengeres pórusainak tulajdonítható. Látható, hogy növekvő hőmérséklet hatására az ezen pórusoknak megfelelő csúcs kismértékben a nagyobb pórusugár felé tolódik. Ennek egy lehetséges oka az, hogy az adszorpció során a nitrogén molekulák pórusokba történő bejutását akadályozó oxigén tartalmú funkciós csoportok száma a hőkezelés hatására csökken, így a nanocső N_2 adszorpcióval mérhető effektív sugara megnő. (ii) Az ~5 nm pórusugárnál megjelenő széles csúcs a nitrogénmolekuláknak a szén nanocsövek közötti csatornába történő adszorpciójának tulajdonítható. (iii) Az ~1,8 nm-es pórusugárnál megjelenő, megközelítőleg 3,6 nm átmérőjű mezopórusnak mutatkozó második csúcs a szén nanocső minták jellemzése során nagyon gyakran előfordul. Ezt korábban valóban mezopórusnak tekintették¹¹⁵, Groen és munkatársai legújabb munkái szerint azonban ez az úgynevezett felületi húzóerő hatásának (az angol Tensile Strength Effect alapján TSE-nek) tulajdonítható hamis maximum (artifakt). Ideális pórusos rendszer (kizárólag azonos átmérőjű, hengeres, egymással nem összekötött pórusokat tartalmazó anyag) esetén a TSE artifakt nem figyelhető meg. Ugyanakkor a valódi anyagokban a pórusok méreteloszlása szélesebb és közöttük kapcsolat lehet. Ilyenkor igen gyakran tapasztalható a N_2 deszorpciós izoterma $p/p_0=0,41-0,48$ szakaszán egy hirtelen törés, melyet a BJH módszer a pórusméret eloszlás görbe kiszámításában – hibásan – pórusnak mutat; ez a TSE artifakt.

A minták nitrogén adszorpciós izotermáiból számolt fajlagos felület értékeit a 2. táblázatban foglalom össze:

Minta	Hőkezelés hőmérséklete [°C]	Fajlagos felület [m ² /g]
<i>O-MWNT</i>	–	137,3
<i>T-MWNT-1</i>	400	195,3
<i>T-MWNT-2</i>	700	215,6
<i>T-MWNT-3</i>	1000	217,4
<i>T-MWNT-4</i>	1400	245,0

2. táblázat: A többfalú szén nanocső minták N₂ adszorpciós mérésből számított fajlagos felület értékei

A kiindulási (O-MWNT) valamint a 400 °C-on hőkezelt (T-MWNT-1) minta fajlagos felület értékei között közel 50 %-os növekedés tapasztalható. Ez annak tulajdonítható, hogy a hőkezelés hatására a szén nanocsövek külső és belső felületén fiziszorbeálódott idegen anyag eltávozik, továbbá a végeiken elhelyezkedő nyílásaikat részben blokkoló, oxigén tartalmú funkciós csoportok száma csökken. Így az adszorpció során néhány nanocső belső felülete a N₂ számára elérhetővé válik. A hőmérséklet növelésével a funkciós csoportok száma tovább csökken, így a fajlagos felület értékek tovább növekednek.

A nitrogén adszorpciós izotermákból a minták morfológiai inhomogenitását is jellemeztük. A fraktáldimenziós analízis során a felületi fraktáldimenziót (D_s) és a kapilláris kondenzáció dimenzióját (D_{CC}) számoltuk ki. A felületi fraktáldimenzió meghatározásához a FHH módszert választottuk, míg a kapilláris kondenzáció dimenzióját az izoterma megfelelő szakaszából a Neimark-Kiselev egyenlet alapján számoltuk. A kapott értékeket a 3. táblázat foglalja össze:

Minta	D_s	D_{CC}
<i>O-MWNT</i>	2,532	3,87
<i>T-MWNT-1</i>	2,508	3,912
<i>T-MWNT-2</i>	2,526	3,86
<i>T-MWNT-3</i>	2,514	3,747
<i>T-MWNT-4</i>	2,493	3,02

3. táblázat: Az FHH felületi fraktáldimenzió (D_s) és a Neimark-Kiselev egyenlet alapján számított kapilláris kondenzáció dimenziójának (D_{CC}) értékei

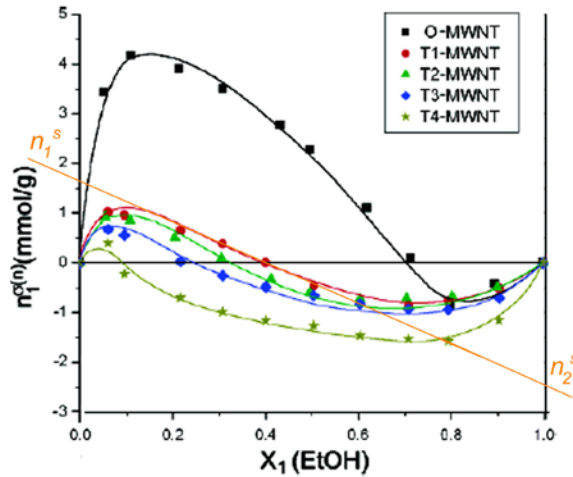
A minták felületi fraktáldimenziójára $D_s \sim 2,5$ értéket kaptunk, ami jól egyezik a Staszczuk és munkatársai által szén nanocsövekre közölt adatokkal¹¹⁶. Az adatokból látható, hogy míg a hőkezelés úgy tűnik nem hat ki a felületi fraktál jellemzőre, addig a kapilláris kondenzáció dimenziója (D_{CC}) a hőmérséklet növekedésével monotonon csökken. Ez abból származhat, hogy a hőkezelés által a szén nanocsövek közötti tér rendezetlenségét folyamatosan növeljük.

5.2. A többfalú szén nanocsövek felületi heterogenitásának elegyadszorpciós vizsgálata

A kiindulási (O-MWNT) és a különböző hőmérsékleten hőkezelt szén nanocsövek (T-MWNT-1, -2, -3, -4) felületi heterogenitásának jellemzéséhez az etanol-ciklohexán elegyadszorpciós módszert választottuk. Amikor a komponenseket egy nagyon eltérő polaritású elegybe helyezzük, mint például az etanol-ciklohexán, a felület polaritása a többletizoterma alakja és az azeotróp összetétele (x_a^1) által meghatározható.

A 20. ábrán az általunk vizsgált MWNT minták elegyadszorpciós izotermái láthatók. Az etanol adszorpciós többlet a pozitív elhelyezkedésű térrészen a hidrophil felületi térrészre, míg a negatív térrészen a ciklohexán hidrofób részeken történő adszorpciójára utal. Az itt bemutatott izotermák a Schay-Nagy többletizoterma osztályozási rendszer alapján a IV. típusba sorolhatók, amelyek általános jellemzője, hogy a viszonylag széles tartományban elhelyezkedő lineáris szakasz meghosszabbítható. Így ebből az egyenes szakaszból grafikus

extrapolációval meghatározható az etanol és a ciklohexán felületen adszorbeált mennyisége (n_1^s , n_2^s).



20. ábra: A kiindulási és a hőkezelt MWNT minták etanol-ciklohexán elegyadszorpciós többletizotermái

A kiindulási és a hőkezelt minták etanol-ciklohexán elegyadszorpciós méréseiből kapott többletizotermákból számított hidrophil és hidrofób felületi hányad (Θ_1 és Θ_2) és az azeotróp (x_a^1) összetételére kapott értékeket a 4. táblázat foglalja össze:

Minta	Hőkezelés hőmérséklete [°C]	x_a^1 [mmol/g]	Θ_1 [%]	Θ_2 [%]
<i>O-MWNT</i>	–	0,74	62,2	37,8
<i>T-MWNT-1</i>	400	0,37	25,9	74,0
<i>T-MWNT-2</i>	700	0,35	15,7	76,5
<i>T-MWNT-3</i>	1000	0,24	5,7	83,3
<i>T-MWNT-4</i>	1400	0,09		94,3

4. táblázat: AZ MWNT minták etanol-ciklohexán elegyadszorpciós izotermáiból számított adatok

Az O-MWNT minta nagymértékben hidrophil, mint ahogyan azt az azeotróp összetétele, valamint a 20. ábrán látható izoterma alakja is mutatja. Az etanol adszorpciós többlet többnyire a pozitív térrészen helyezkedik el, tehát az etanol-ciklohexán elegyből ez a minta jellemzően etanolt adszorbeál. Ez a viselkedés azt mutatja, hogy a szintetizált és savas oxidáló kezeléssel tisztított minta hidrophil funkciós csoportokat tartalmaz.

Jól látható, hogy a 400 °C-on hőkezelt T-MWNT-1 felületi hidrofóbicitása a kiindulási komponenshez képest jóval nagyobb, illetve a hőkezelés hőmérsékletének növekedésével az MWNT felületi hidrofóbicitása nő. A magasabb hőmérsékleteken kezelt mintáknál tapasztalt nagyobb hidrofób felületi térrész azzal magyarázható, hogy a hidrophil tulajdonságokért felelős funkciós csoportok száma a hőmérséklet növelésével csökken, így csökken az MWNT hidrophil felületi jellege. Az 1400 °C-on hőkezelt T-MWNT-4 csaknem teljesen hidrofób.

5.3. Szén/Si-MCM-41 kompozitok szintézise és morfológiai jellemzése

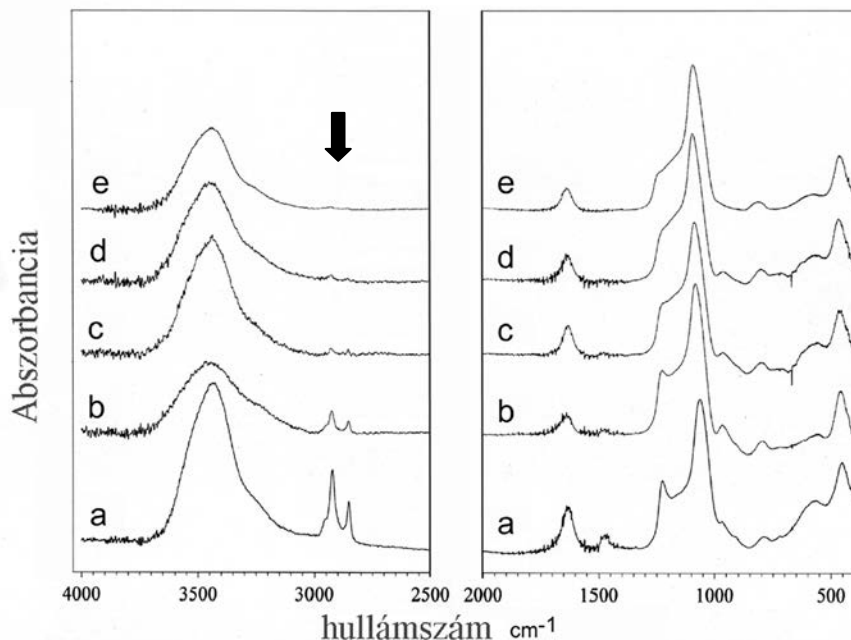
Munkánk során eltérő hidrophil-hidrofób tulajdonságokkal rendelkező adszorbensek előállítása céljából különböző 100:1; 10:1; 5:1; 2,5:1; 1:1; 1:2,5; 1:5 és 1:10 szén/szilikát tömegarányú szén/Si-MCM-41 kompozitokat készítettünk aktív szén, grafit és többfalú szén nanocső felhasználásával. A szintézisek során négy különböző szintézismódot alkalmaztunk, melyek közül a legegyszerűbb összekeveréses módszer volt az optimális.

Ahogy már említettük, a Si-MCM-41 mezopórusos szilikát szintéziséhez szerves micellaképzőt, úgynevezett templátot kell alkalmazni. Ezek a templátmolekulák a szintézis után kitöltik a szilikát pórusait, ezért szinte bármilyen felhasználás előtt el kell őket távolítani. Ezt a templátmentesítést rendszerint a szintézis termék levegőben való hevítésével szokás megvalósítani, a széntartalmú kompozitoknál azonban ez nem lehetséges a szénkomponens elégése miatt. Más templáteltávolítási módszert kellett tehát keresni.

A templátmentesítés során két meghatározó tulajdonságát figyeltük a szilikátnak. Az egyik a szervesanyag-tartalom (IR), a másik a rendezett pórusszerkezet megmaradása a templát eltávolítása után (XRD és BET).

5.3.1. Infravörös spektroszkópia

A templáteltávolítást infravörös spektroszkópiás módszerrel követtük. A vizsgálat során anyagainkról IR spektrumokat vettünk fel.



21. ábra: A nem templátmentesített (a), 1 órát (b), 2 órát (c), 3 órát (d) extrahált és hőkezelt (e) Si-MCM-41 IR-spektrumai

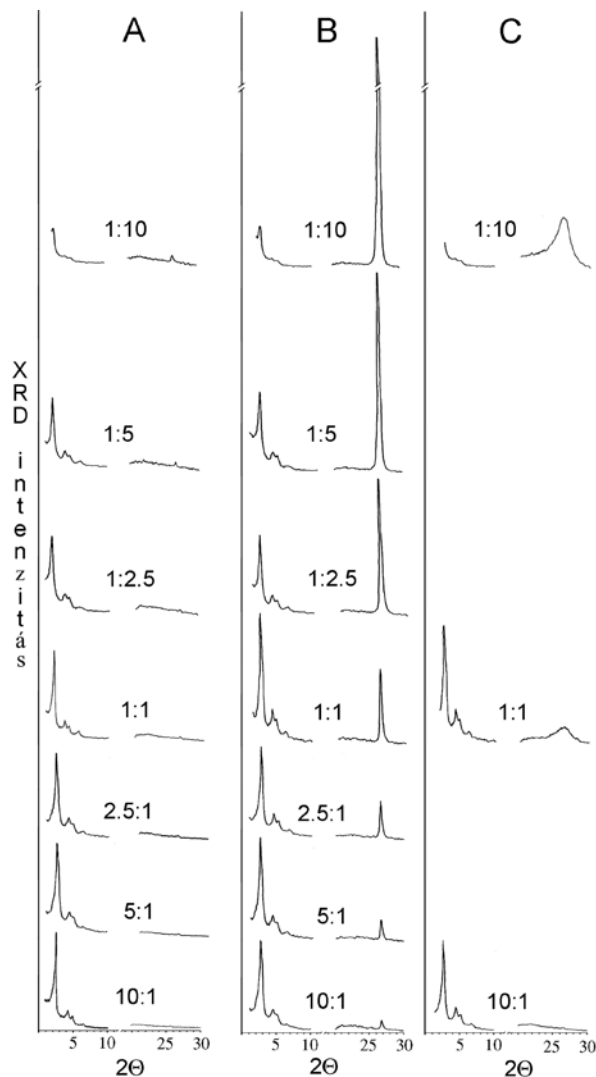
A kapott IR spektrumokon (21. ábra) jól megfigyelhető a szintetizált mintákhoz képest a kezelt minták templáttartalmának C–H kötésre jellegző, a 2850–2920 cm^{-1} hullámszám tartományban megjelenő sávok csökkenése, különösen az oldószerrel kezelt minták esetében. A spektrumokon az is látható, hogy az alkalmazott módszerekkel azonos templátmentesítést sikerült elérni.

5.3.2. Röntgendiffraktometria

A röntgendiffrakciós vizsgálatokat a szintetizált és az oldószeres extrahálással, valamint inert atmoszférában, hőkezeléssel templátmentesített minták esetében egyaránt

elvégeztük. A két mérésorozat összehasonlító elemzésével megállapítottuk, hogy az inert atmoszférában hőkezelt minták röntgendiffraktogramjain megfigyelhető diffrakciós csúcsok helye és intenzitása megegyezik a szintetizált mintákról készített röntgendiffraktogramok reflexióival, tehát a kezelés során a „kristályszerkezet” nem változott, ezzel szemben az oldószerrel kezelt minták gyakorlatilag amorfoknak tekinthetők. Ezért a kompozit minták templátmentesítésére az inert atmoszférában történő hőkezelés vált alkalmazhatóvá.

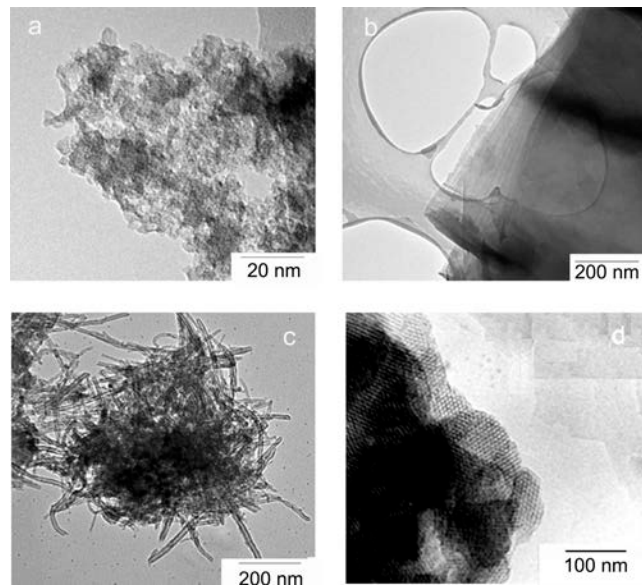
A hőkezeléssel templátmentesített mintákról készített felvételek (22. ábra) a szén és a Si-MCM-41 együttes jelenlétét igazolják, ugyanis az anyagokra jellemző reflexióknál ($2\Theta=2,5^\circ$, $4,5^\circ$ és 5° a Si-MCM-41-nek, illetve $2\Theta=26^\circ$ a többfalú szén nanocsőnek és $2\Theta=26,5^\circ$ grafitnak megfelelően, míg az aktív szén jellemzően amorf anyag) határozott intenzitású csúcsok jelentek meg. Jól látható, hogy a különböző szén/szilikát arányú kompozitok röntgendiffraktogramjain a jellemző szögeknél megjelenő reflexiók intenzitása a kompozitok szén/szilikát arányának megfelelően változik, míg a reflexiók helyeiben nem tapasztalható változás. Ez azt jelenti, hogy a szilikát és a kompozit részek megőrizték eredeti tulajdonságaikat és a szintézis során új kristályos fázis nem alakult ki.



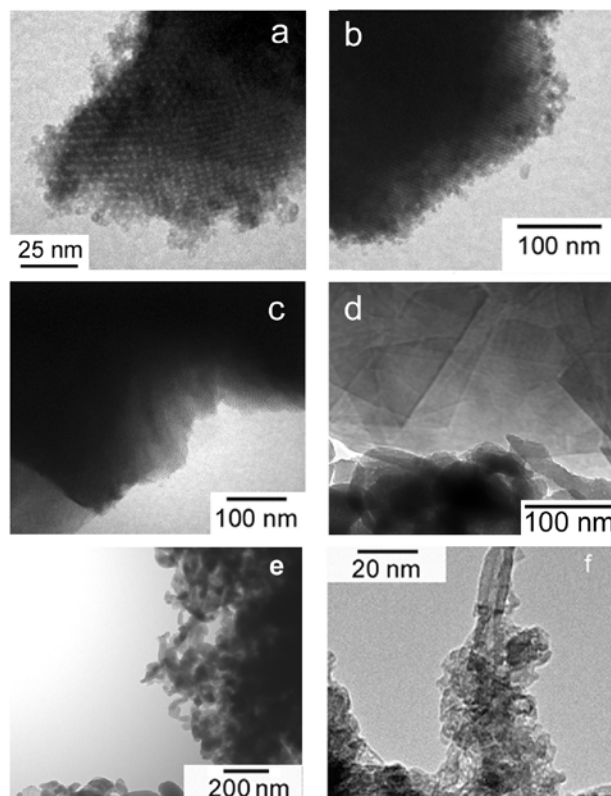
22. ábra: Különböző C:SiO₂ arányú aktív szén/Si-MCM-41 (A), Grafit/Si-MCM-41 (B) és MWNT/Si-MCM-41 (C) kompozitok röntgendiffraktogramjai

5.3.3. Transzmissziós elektron mikroszkópia

Munkánk során az alap és a kompozit anyagokról egyaránt készítettünk TEM felvételeket. A 23. ábrán a tiszta komponensek szerkezeti tulajdonságai láthatók. Látható, hogy az aktív szén nem rendelkezik határozott szerkezettel (23/a. ábra), míg a 23/b. ábrán jól megfigyelhető a grafit réteges szerkezete. A 23/c. ábrán a tört, többfalú szén nanocsövek hengeres szerkezete látható, míg a 23/d. ábrán a Si-MCM-41 pórusainak jellemző hexagonális elrendeződése figyelhető meg.



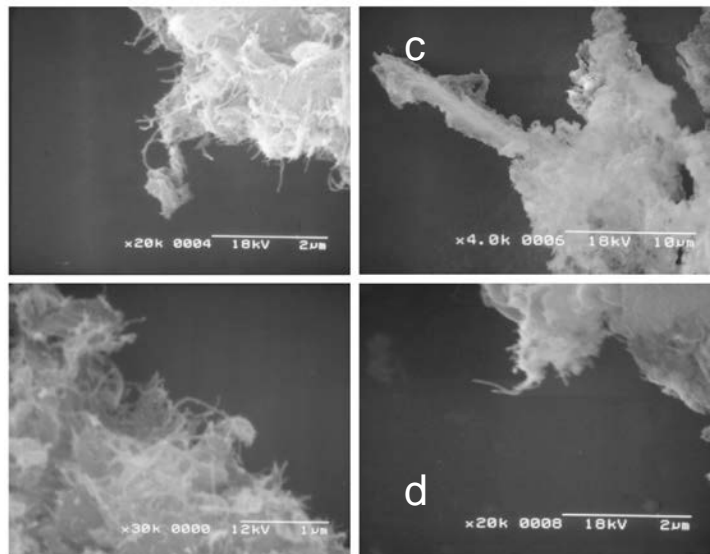
23. ábra: Aktív szén (a), grafit (b), tört, többfalú szén nanocső (c) és Si-MCM-41 (d) TEM képei



24. ábra: Aktív szén/Si-MCM-41 1:1 (a), Aktív szén/Si-MCM-41 10:1 (b) Grafit/Si-MCM-41 1:1 (c), Grafit/Si-MCM-41 10:1 (d) MWNT/Si-MCM-41 1:1 (e) és MWNT/Si-MCM-41 10:1 (f) TEM képei

A 24. ábra néhány kompozit anyagról készített TEM képeket mutat be. Ezekon a képeken a kiindulási komponensekre jellemző szerkezeti tulajdonságok együttesen figyelhetők meg. Az 1:1 (24/a. ábra) és a 10:1 (24/b. ábra) szén/Si-MCM-41 kompozitokról készített felvételeken többnyire a Si-MCM-41 szerkezete dominál, az amorf szén csaknem teljesen szilikáttal borított. A 24. ábra c. és d. része az 1:1 és a 10:1 grafit/Si-MCM-41 mintákat mutatja be. A nagyobb grafittartalmú minta morfológiai megjelenésében a Si-MCM-41 hexagonális pórus szerkezete mellett a grafit réteges szerkezete is látható. Mindemellett alacsony szilikáttartalomnál a hexagonális szerkezet még a grafit rétegei között is felismerhető. A szén komponens Si-MCM-41 mezopórusos szilikáttal való borítottsága az 1:1 MWNT/Si-MCM-41 kompozitról készített TEM felvételen különösen jól látható (24/e. ábra). Alacsonyabb szilikát tartalomnál (a 24/f. ábra a 10:1 arányú kompozit mintát mutatja) a borítottság jobbra válik.

5.3.4. Pásztázó elektron mikroszkópia



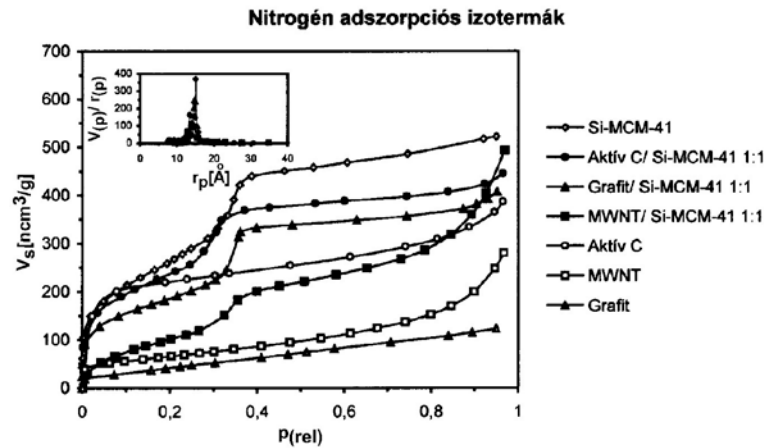
25. ábra: MWNT/Si-MCM-41 10:1 (a-b) és MWNT/Si-MCM-41 1:10 (c-d) SEM felvételei

A kompozit mintáink morfológiai megjelenését SEM felvételek által is tanulmányoztuk. Az amorf szén és grafit tartalmú mintákról nem készítettünk felvételeket, mert a számunkra rendelkezésre álló mikroszkóppal a komponensek jellemző szerkezetét nem lehetett volna felismerni. Az MWNT/Si-MCM-41 mintákról készített felvételeket a 25. ábra mutatja be. A 10:1 mintánál (25/a–b. ábra) a szén nanocsövek jól láthatóak, míg a nagyobb szilikáttartalmú 1:10 mintánál (25/c–d. ábra) a szén nanocső csaknem teljesen borított a Si-MCM-41 által.

5.3.5. Nitrogén adszorpció vizsgálatok

A szén/Si-MCM-41 kompozit minták szintézisét követő templáteltávolítási eljárások lehetővé teszik a Si-MCM-41 kétdimenziós csatornarendszerének átjárhatóságát. Az előállított, majd templátmentesített minták fajlagos felületét és jellemző pórusméreteloszlását nitrogén adszorpcióval határoztuk meg. A 26. ábrán a tiszta komponensek, valamint néhány kompozit minta izotermája látható. A grafit és az amorf szén izotermája a BET izotermaosztályozási rendszer alapján a sima felületű és pórusos adszorbensekre egyaránt

jellemző II. típusú izotermának felel meg, míg a szén nanocső és a Si-MCM-41 izotermája a mezopórusos rendszerekre jellemző IV. típusúnak adódott. A kompozit anyagok izotermáinak alakja a Si-MCM-41 mintának megfelelő IV. típusú.



26. ábra: A kiindulási komponensek és néhány kompozit minta nitrogén adszorpció izotermája és pórusméret eloszlása

A 26. ábra bal felső sarkában a deszorpció ágából BJH módszerrel számított pórusméret eloszlás görbéket mutatjuk be. A Si-MCM-41 pórusméreteloszlás görbéje 14 Å-nél megjelenő maximummal rendelkezik. Ez azt jelenti, hogy a minta egységes 14 Å pórusugárral rendelkezik. Az aktív szén és a grafit nem rendelkeznek rendezett, illetve könnyen hozzáférhető pórusszerkezettel, míg a többfalú szén nanocsövek belső átmérőjének maximum értéke a Si-MCM-41 pórusátmérőjéhez hasonló. A többfalú szén nanocsövek belső átmérőjének szórása azonban a Si-MCM-41 egységes pórus szerkezetéhez képest sokkal nagyobb, így az MWNT esetében egy kisebb intenzitású, szélesebb pórusméret eloszlás görbét kapunk. A kompozit minták pórusméret eloszlási görbe maximumát a Si-MCM-41 határozza meg. A kompozit minták pórusméreteloszlásának alapos vizsgálata során a szén/Si-MCM-41 kompozitban a növekvő széntartalommal kismértékű változást tapasztaltunk az alacsonyabb átmérőjű pórustartomány irányába. Ez alapján azt feltételezzük, hogy a növekvő széntartalom hatására a Si-MCM-41 pórusok részlegesen blokkolódnak. A grafit- és az MWNT-tartalmú kompozit minták esetében ilyen jellegű változás csak elhanyagolható mértékben tapasztalható, amely az alapkomponek között fellépő szterikus gátlással magyarázható.

A nitrogén adszorpció izotermákból BET-módszerrel számított fajlagos felület és a BJH módszerrel meghatározott pórusugár értékeket az 5–7. táblázatok foglalják össze. A fajlagos felület értékeket összehasonlítva elmondhatjuk, hogy a Si-MCM-41 és az aktív szén nagy fajlagos felületű anyag, ebből kifolyólag az aktív szén/Si-MCM-41 kompozitok is nagy fajlagos felülettel rendelkeznek (5. táblázat). Érdekes azonban, hogy a várt értékekkel ellentétben, a 1:2,5 szilikát/szén aránynál a fajlagos felület érték egy minimumot mutat. Ez alátámasztja azon feltételezésünket, hogy a növekvő széntartalom némiképp akadályozza a N₂ Si-MCM-41 csatornáiba való jutását. Ezzel szemben a grafit/Si-MCM-41 (6. táblázat) és az MWNT/Si-MCM-41 (7. táblázat) kompozitok esetében – a szilikát/szén összetételtől függően – a BET felület lineáris változása figyelhető meg.

Minta	Fajlagos felület [m ² /g]	Pórus sugár [Å]
<i>Si-MCM-41</i>	1030	14,09
<i>Si-MCM-41/Aktív C (10:1)</i>	884	13,09
<i>Si-MCM-41/Aktív C (5:1)</i>	826	13,97
<i>Si-MCM-41/Aktív C (2,5:1)</i>	759	13,20
<i>Si-MCM-41/Aktív C (1:2,5)</i>	561	13,10
<i>Si-MCM-41/Aktív C (1:5)</i>	618	12,51
<i>Si-MCM-41/Aktív C (1:10)</i>	622	12,26
<i>Aktív szén</i>	674	–

5. táblázat: Si-MCM-41/aktív szén BET fajlagos felület és BJH pórusméret eloszlás értékei

Minta	Fajlagos felület [m ² /g]	Pórus sugár [Å]
<i>Si-MCM-41</i>	1030	14,09
<i>Si-MCM-41/Grafít (10:1)</i>	957	13,40
<i>Si-MCM-41/Grafít (5:1)</i>	862	14,28
<i>Si-MCM-41/Grafít (2,5:1)</i>	671	13,90
<i>Si-MCM-41/Grafít (1:2,5)</i>	272	13,87
<i>Si-MCM-41/Grafít (1:5)</i>	179	14,00
<i>Si-MCM-41/Grafít (1:10)</i>	71	12,65
<i>Grafít</i>	65	–

6. táblázat: Si-MCM-41/grafít BET fajlagos felület és BJH pórusméret eloszlás értékei

Minta	Fajlagos felület [m ² /g]	Pórus sugár [Å]
<i>Si-MCM-41</i>	1030	14,09
<i>Si-MCM-41/MWNT (100:1)</i>	923	13,95
<i>Si-MCM-41/MWNT (10:1)</i>	909	13,95
<i>Si-MCM-41/MWNT (1:1)</i>	433	14,08
<i>Si-MCM-41/MWNT (1:10)</i>	318	12,51
<i>MWNT</i>	237	11,57

7. táblázat: Si-MCM-41/MWNT BET felület és BJH pórusméret eloszlás értékei

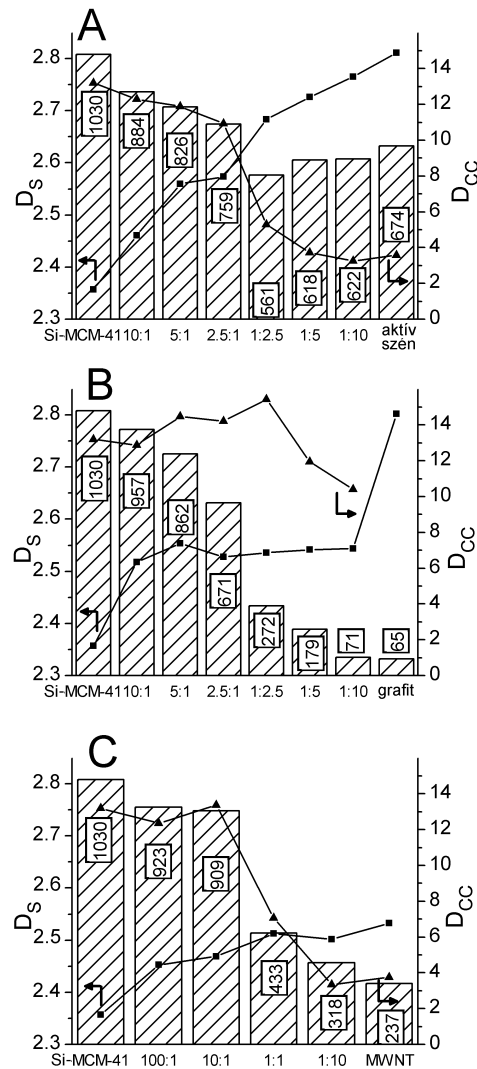
A nitrogén adszorpció izotermák részletes analízise során a széntartalmú mezopórusos kompozit minták nanoméretű morfológiáját jellemző felületi fraktáldimenziót (D_S) és a kapilláris kondenzáció dimenzióját (D_{CC}) is meghatároztuk.

A tiszta pórusos Si-MCM-41 általunk számított felületi fraktáldimenziója $D_S \sim 2,357$ értéknek adódott, ami jól megegyezik az MCM-41 irodalomban N_2 adszorpcióval mért fraktáldimenziós adatokkal^{117,118}.

A szén/Si-MCM-41 minták felületi fraktáldimenziója, ahogyan a 27/A. ábrán látható, lineárisan nő a $D_S \sim 2,35-2,8$ értékek között. Ezért a különböző aktív szén/szilikát tömegarányú kompozitok összehasonlítható felületi fraktál tulajdonságokat mutatnak. A kapilláris kondenzáció dimenziójának értelmezése alapján a D_{CC} magasabb értéke egységesebb pórus rendszerre utal. Valóban az aktív szén/Si-MCM-41 minták közül a nagyobb szilikát tartalmú minták kapilláris kondenzáció dimenziójának értéke $D_{CC} > 10$, míg a magasabb széntartalmú minták esetében $D_{CC} < 4$. Nagyobb széntartalom esetében tehát a Si-MCM-41 pórus rendszere már kevésbé meghatározó.

A grafit/Si-MCM-41 minták az aktív szén alapú kompozitokhoz képest meglehetősen eltérő felületi inhomogenitást mutatnak (27/B. ábra). Ezen kompozit minták felületi fraktáldimenziója állandó ($D_S \sim 2,53$), míg a rájuk jellemző kapilláris kondenzáció dimenziója (D_{CC}) csak igen kis mértékben csökken, illetve minden kompozitban a $D_{CC} > 10$. Az, hogy e kompozitok ilyen széles szén/szilikát tömegarány tartományban megőrzik tulajdonságaikat azzal magyarázható, hogy a grafit és a Si-MCM-41 is határozott szerkezettel rendelkezik és szén/szilikát mátrixként való összekeverésük korlátozott.

Az MWNT/Si-MCM-41 kompozitok felületi fraktáldimenziója lineárisan nő ($D_S \sim 2,357-2,533$) a nanocső tartalom növekedésével, ami elsősorban a szén nanocsövek felületi inhomogenitásából adódik. Végül a D_{CC} -t összehasonlítva az összetétel függvényében, 1:1 aránynál egy éles esés tapasztalható és a szén nanocsőben gazdag kompozitoknál a $D_{CC} < 4$, azaz a nanocsőtartalmat növelve a pórusrendszer egyre heterogénebbé válik (27/C. ábra).



27. ábra: A Si-MCM-41/aktív szén (A), Si-MCM-41/grafit (B) és a Si-MCM-41/MWNT (C) kompozitok N₂ adszorpcióból meghatározott morfológiai jellemzői (Minden ábrán az oszlopok a BET felület értékeit, ■ a felületi fraktáldimenziót (D_s), míg ▲ a kapilláris kondenzáció dimenzióját (D_{CC}) ábrázolják)

5.3.6. A gőzadszorpciós mérések

A minták hidrofil-hidrofób adszorpciós kapacitását ciklohexán (25 °C), n-bután (0 °C) és metanol (30 °C) gőzadszorpciójával tanulmányoztuk. A következő ábrákon az alapkivonatok és néhány kompozit minta ciklohexán (28/A. ábra), n-bután (28/B. ábra) és metanol (28/C. ábra) gőzadszorpciós izotermája látható.

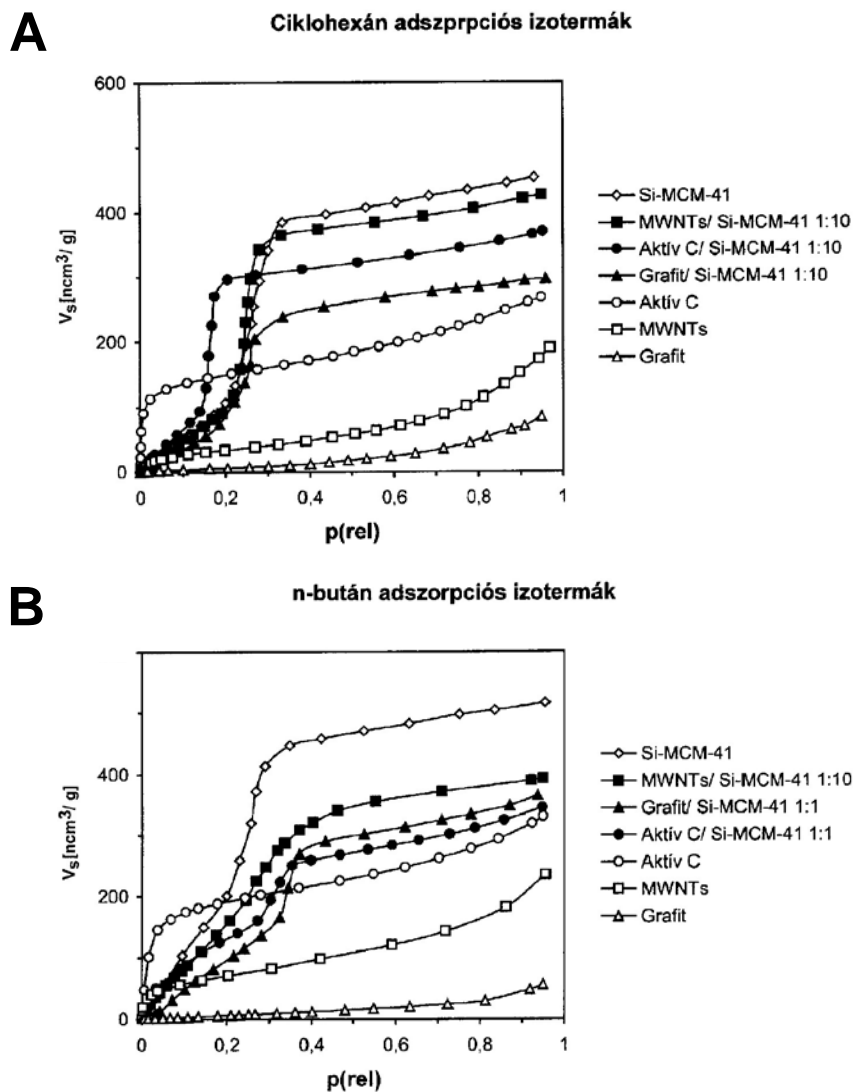
Az alábbi táblázat a gőzadszorpciós izotermákból, 1 relatív nyomás közelében meghatározott teljes adszorbeált térfogat értékeit foglalja össze.

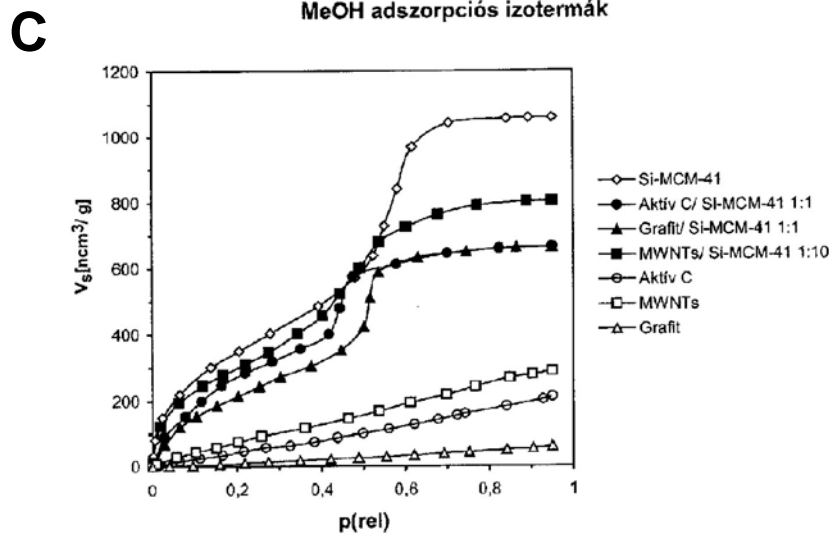
Minta	Adszorbeált térfogat [ncm ³ /g]		
	ciklohexán	n-bután	metanol

<i>Si-MCM-41</i>	466,6	534,8	1068
<i>MWNT/Si-MCM-41 1:10</i>	423,2	398,9	828,7
<i>Aktív szén Si-MCM-41 1:1</i>	384,4	352,2	684,8
<i>Grafit/Si-MCM-41 1:1</i>	278,9	357	682,7
<i>Aktív szén</i>	261,8	341,9	226
<i>MWNT</i>	191,8	247,3	303,7
<i>Grafit</i>	71	75,3	62,8

8. táblázat: Az alapkomponensek és néhány kompozit minta gőzadszorpciós izotermáiból meghatározott teljes adszorbeált térfogat értékei

A gőzadszorpciós mérések alapján elmondhatjuk, hogy a kiindulási és a kompozit anyagok a ciklohexánnal, n-butánnal és metanollal szemben jó adszorpciós kapacitást mutatnak, ami arra utal, hogy az anyagok hidrofíli-hidrofób tulajdonságokkal egyaránt rendelkeznek.





28. ábra: Az alapkomponensek és néhány kompozit minta ciklohexán (A), n-bután (B) és metanol (C) gőzadszorpciós izotermái

5.3.7. Felületkémiai tulajdonságok, az etanol-ciklohexán elegyadszorpciós mérések eredményei

A minták hidrofil-hidrofób felületkémiai tulajdonságait etanol-ciklohexán elegyadszorpciós módszerrel tanulmányoztuk. A többfalú szén nanocsövek vizsgálata során már bemutattuk, hogy ez a módszer alkalmas a minták hidrofil-hidrofób felületkémiai tulajdonságainak jellemzésére.

Az 29/a. ábrán a tiszta Si-MCM-41 és aktív szén, valamint az 1:10 aktív szén/Si-MCM-41 kompozit minták elegyadszorpciós izotermái láthatók. A tiszta Si-MCM-41 hidrofil anyag, a felületen adszorbeált etanol többletizotermája a pozitív térrészen fut. A savas oxidáló kezelésnek alávetett aktív szén a többletizoterma alakja alapján közel azonos mennyiségű hidrofil-hidrofób felülettel rendelkezik. Az aktív szén hidrofób felületi tulajdonsága az 1:10 kompozit mintában észlelhető, itt a tiszta Si-MCM-41-hez képest kismértékben növekedett hidrofób tulajdonság figyelhető meg (9/a. táblázat).

A grafit/Si-MCM-41 rendszer adszorpciós többlet izotermája már sokkal összetettebb tulajdonságokat mutat (29/B. ábra és 9/B. táblázat). A tiszta grafit az amorf szénhez képest sokkal erősebb hidrofób tulajdonsággal rendelkezik, ami annak tulajdonítható, hogy savas oxidáló kezelés hatására a hidrofil tulajdonságokért felelős oxigéntartalmú felületi csoportok csak a grafitsíkok, illetve -rétegek élein képesek kialakulni. Az 1:10 grafit/Si-MCM-41 kompozit minta elegyadszorpciós izoterma alakjából látható, hogy már egészen kis mennyiségű grafit is elegendő volt ahhoz, hogy nagyobb hidrofób tulajdonságú szén/szilikát kompozitot alakítsunk ki.

A savas oxidáló kezelésnek alávetett MWNT többnyire hidrofil. Az 1:10 MWNT/Si-MCM-41 kompozit többletizoterma alakjából pedig láthatjuk, hogy a kompozit mintába kis mennyiségű nanocső keverése nem elegendő, hogy a Si-MCM-41 uralkodó hidrofil tulajdonsága mellett a kompozit minta hidrofób karakterét növeljük (29/c. ábra és 9/C. táblázat)

Az elegyadszorpciós mérések arra utalnak, a szén/Si-MCM-41 mátrixban a Si-MCM-41 hidrofil természete mellett nagyobb hidrofób kapacitás kialakításához nagyobb mennyiségű szén bevitelére van szükség.

A**A**

Minta	x_a^1	Θ_1 [%]	Θ_2 [%]
	0,53	39	61
<i>Aktív szén</i>	0,9	85	15
<i>Si-MCM-41</i>	0,8	72	28
<i>Aktív C/ Si-MCM-41 (1:10)</i>			

B**B**

Minta	x_a^1	Θ_1 [%]	Θ_2 [%]
	0,33	23	77
<i>Grafit</i>	0,9	85	15
<i>Si-MCM-41</i>	0,53	39	61
<i>Grafit/ Si-MCM-41 (1:10)</i>			

9. táblázat: Az elegyadszorpciós izotermákból

C**C**

Minta	x_a^1	Θ_1 [%]	Θ_2 [%]
	0,74	62	38
<i>MWNT</i>	0,9	85	15
<i>Si-MCM-41</i>	0,82	72	28
<i>MWNT/ Si-MCM-41 (1:10)</i>			

meghatározott azeotróp összetétele (x_a^1),
valamint a hidrofil (Θ_1) és hidrofób (Θ_2)
felületi hányad

29. ábra: Az alapkomponeensek
és néhány kompozit minta etanol–ciklohexán
elegyadszorpciós izotermája

5.4. MWNT/Zeolit kompozitok szintézise és morfológiai jellemzése

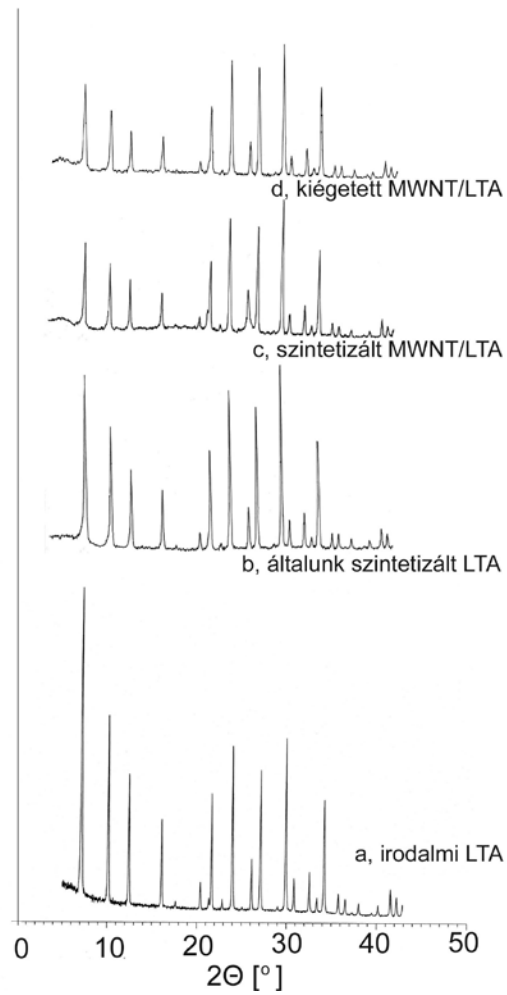
A bimodális pórusszerkezettel rendelkező zeolitok előállításának egyik módja a szén templátos szintézis. Munkánk során 1:5, 1:10 és 1:50 tömegarányú MWNT/NaA(LTA)-, NaX(FAU)- és ZSM-5(MFI) kompozitokat állítottunk elő, hogy a zeolitok mikropórusai mellett a tört, többfalú szén nanocső templátként való alkalmazásával másodlagos mezopórusokat alakítsunk ki.

A szintézis során a NaA- és NaX zeolitokat tartalmazó kompozitok esetében a tört, többfalú szén nanocsöveket a Na-szilikát oldathoz kevertük. A ZSM-5 tartalmú mintáknál szintén ez a szintézismód vált optimálissá. A kristályosítást mindig az adott zeolit típusának megfelelő körülmények között végeztük. Mivel a ZSM-5 tetrapropilammónium (TPA^+) kation templát körüli rendeződésével képződő zeolit, a kristályosítást követően az MWNT/ZSM-5 mintákból a TPABr templát molekulát 540 °C-on, inert atmoszférában hőkezeléssel eltávolítottuk. Végül, abból a célból, hogy a zeolit mikropórusai mellett az MWNT átmérőjének megfelelő másodlagos mezopórusokat megkapjuk, a kompozit mintákból a többfalú szén nanocsöveket 600 °C-on, levegő atmoszférában kiégettük.

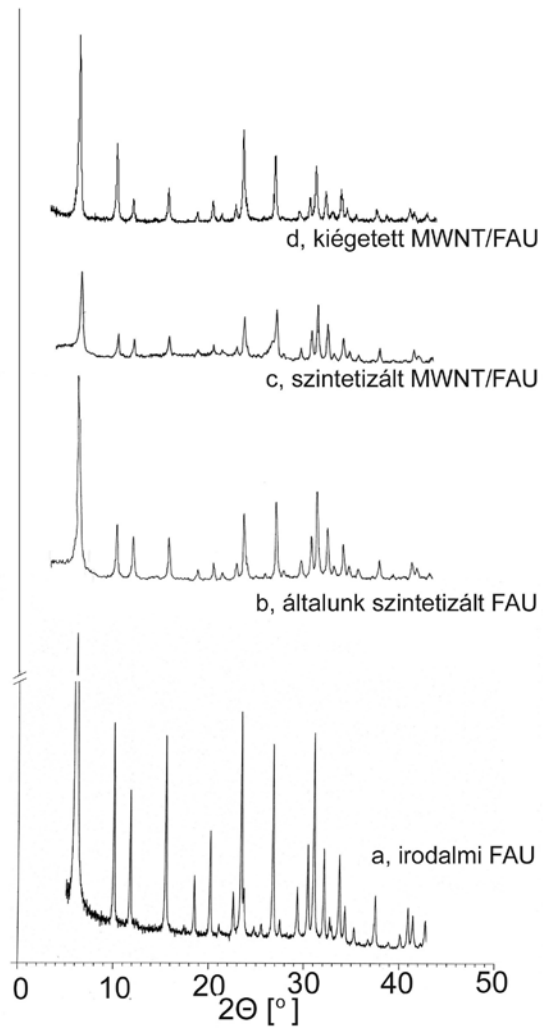
A munkánk során előállított tiszta zeolit komponenseket, MWNT/zeolit kompozitokat, valamint a kiégetett zeolit mintákat különböző módszerekkel jellemeztük.

5.4.1. Röntgendiffrakciós vizsgálatok

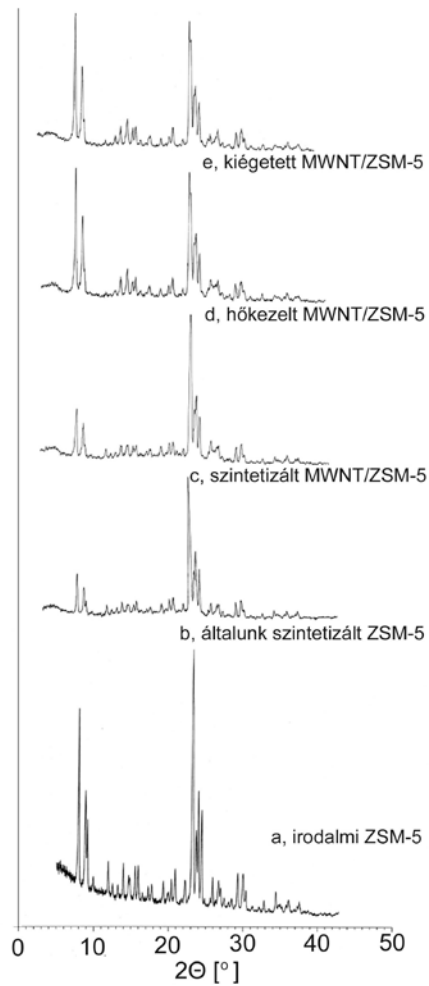
Az általunk szintetizált tiszta zeolit komponensek, az MWNT/zeolit kompozitok kristályszerkezetét valamint a kiégetett minták kristályszerkezetének változását XRD módszerrel tanulmányoztuk. A kapott röntgendiffraktogramokat irodalmi adatokkal is összehasonlítottuk. A 30–32. ábrán bemutatott LTA-, FAU- és MFI típusú anyagok röntgendiffraktogramjain az irodalmi adatokkal való egyezés jól látható, az anyagokra jellemző reflexióknál megfelelő intenzitású csúcsok jelentek meg.



30. ábra: Az LTA irodalomban megadott röntgendiffraktogramja (a), az általunk szintetizált tiszta LTA komponens (b), az 1:5 arányú MWNT/LTA kompozit (c) és a kiégetett LTA minta (d) röntgendiffraktogramjai



31. ábra: A FAU irodalomban megadott röntgendiffraktogramja (a), az általunk szintetizált tiszta FAU komponens (b), az 1:5 arányú MWNT/FAU kompozit (c) és a kiégetett FAU minta (d) röntgendiffraktogramjai



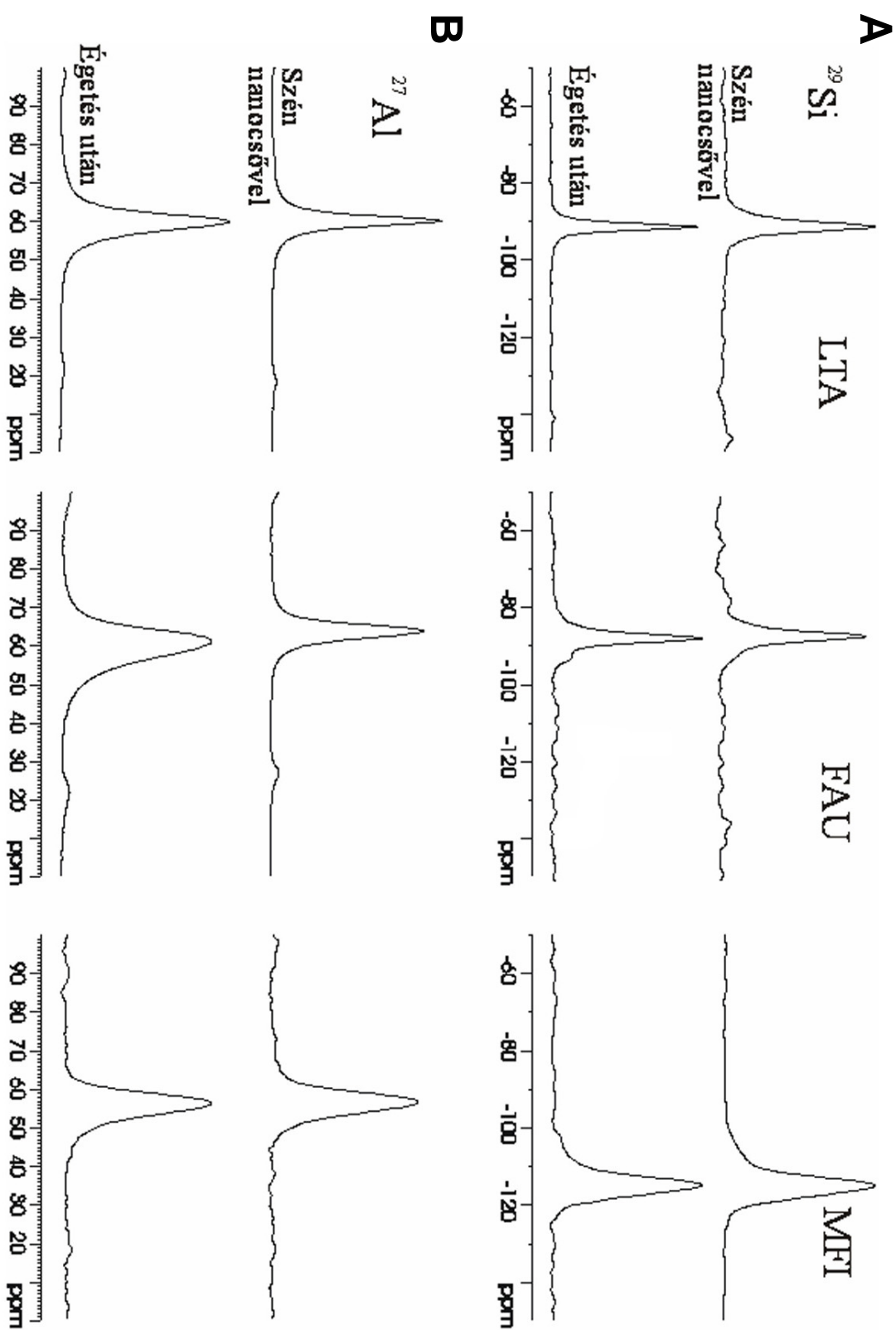
32. ábra: A ZSM-5 irodalomban megadott röntgendiffraktogramja (a), az általunk szintetizált tiszta ZSM-5 komponens (b), az 1:5 arányú MWNT/ZSM-5 kompozit (c) a templátmentesített MWNT/ZSM-5 kompozit (d) és a kiégetett ZSM-5 minta (e) röntgendiffraktogramjai

5.4.2. NMR vizsgálatok

A továbbiakban a zeolitkristályok stabilitását, a kristályrácsban 600 °C-on, levegő atmoszférában történő égetés hatására bekövetkező esetleges változásokat ^{27}Al - és ^{29}Si MAS NMR spektroszkópiás módszerrel vizsgáltuk.

A ^{29}Si NMR spektrum (33/A. ábra) arról ad információt, hogy a zeolitrácsban a Si atomot hány Al atom veszi körül. Az LTA-ban a Si/Al arány 1. Az MWNT/LTA (1:5) ^{29}Si NMR spektrumában a Si(4Al) összetételnek megfelelő jel jelenik meg -90 ppm-nél. A kiégetett LTA mintában nem tapasztaltunk változást. A FAU-ban a Si/Al arány 1,2. Az MWNT/FAU (1:5) kompozitban jellemzően a Si(4Al) összetételnek megfelelő jel látható -90 ppm-nél. Az MWNT/FAU (1:5) kompozit NMR spektrumához képest a kiégetett FAU mintában -93 ppm-nél a Si(3Al)-nak tulajdonítható kisméretű váll jelenik meg. Ez azonban még a FAU 1,2-es Si/Al arányából adódik. A ZSM-5-ben a Si/Al=200, így az MWNT/ZSM-5 (1:5) kompozit minta spektrumán -115 ppm-nél a Si(0Al)-ra jellemző csúcs látható. A kompozit minta és a kiégetett minta NMR spektruma között nincs változás.

A ^{27}Al NMR spektrumokon (33/B. ábra) 60 ppm-nél látható a zeolitrácsban tetraéderez koordinációban elhelyezkedő Al csúcsa, míg 25 ppm körül egy torzult tetraéderez Al-hoz tartozó jel látható. A kompozit és a kiégetett mintákban lévő ^{27}Al -hoz tartozó jelekben eltérés nem tapasztalható. Ez arra utal, hogy a 600 °C-on, levegő atmoszférában történő égetés hatására az Al koordináltságában nem következett be változás.

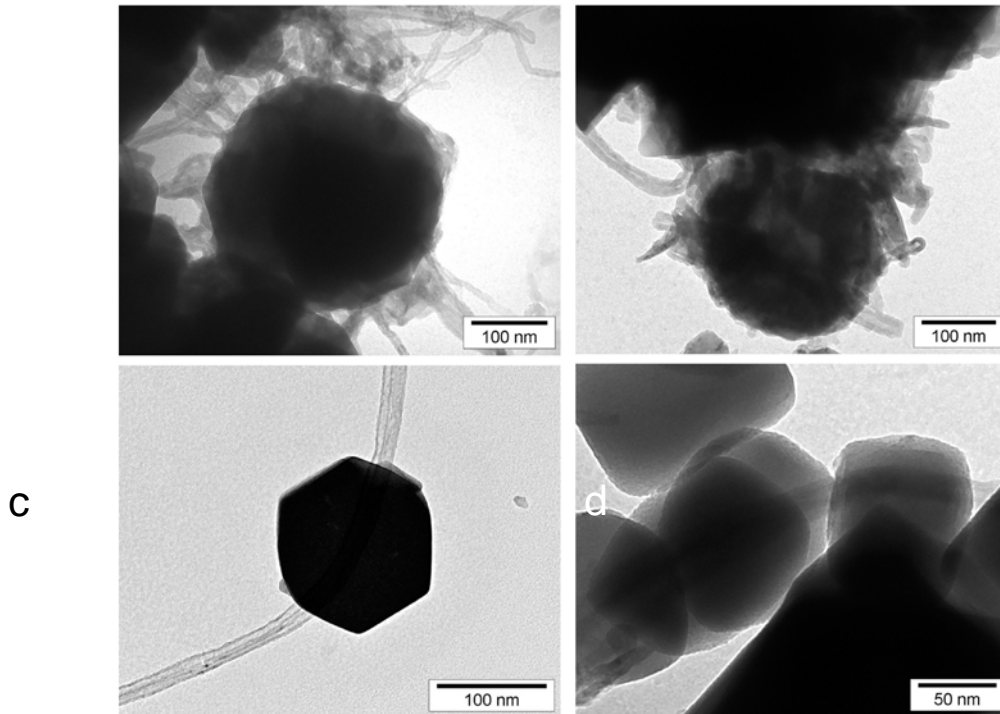


33. ábra: Az MWNT/LTA, MWNT/FAU és MWNT/MFI kompozitok, valamint a kiégetett minták ^{29}Si MAS NMR spektrumai (A) és ^{27}Al MAS NMR spektrumai (B)

5.4.3. Transzmissziós elektron mikroszkópia

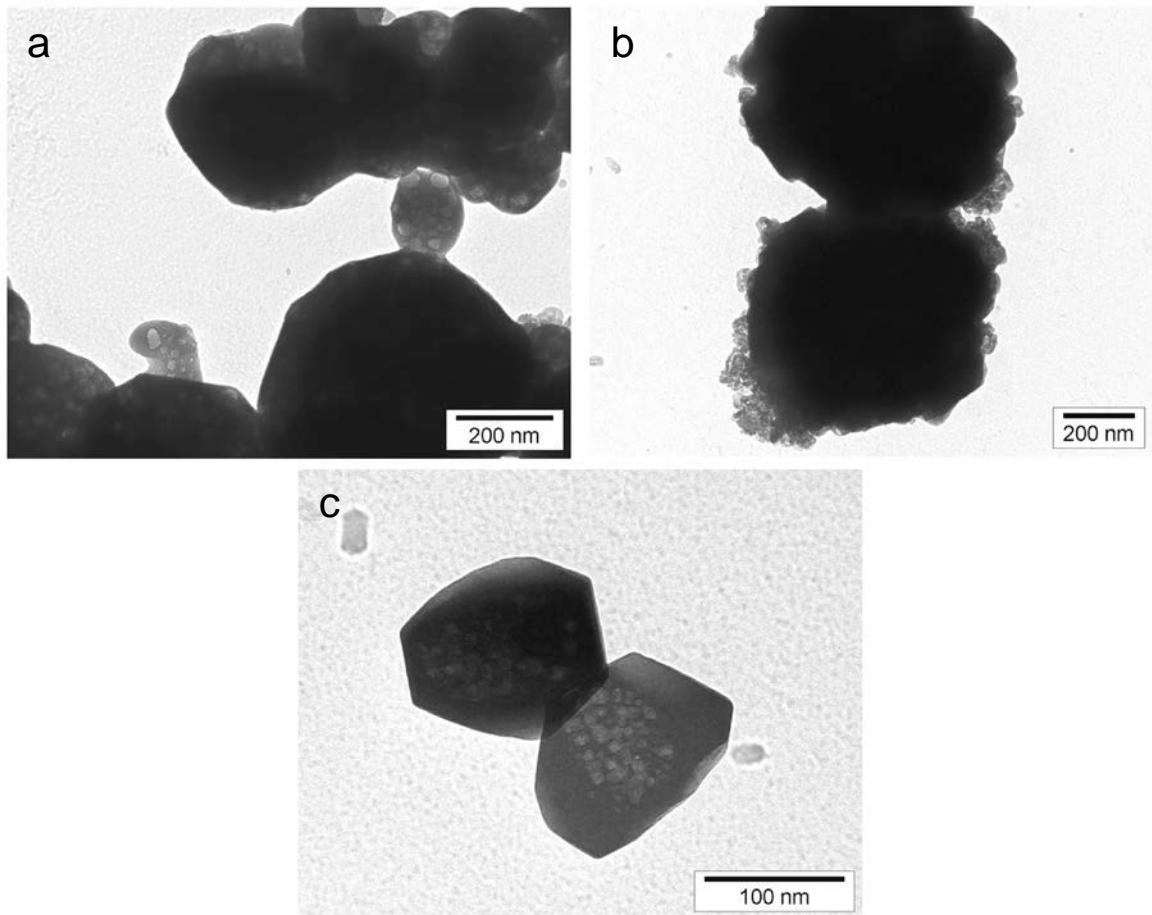
Az előállított MWNT/zeolit kompozitok, illetve a kiégetett zeolit minták morfológiai megjelenését TEM felvételekkel tanulmányoztuk.

Az MWNT/LTA (34/a. ábra) és az MWNT/FAU (34/b. ábra) kompozitok TEM felvételein látható, hogy a szén nanocsövek beépülnek a zeolit kristályba és a kristályok másodlagos építőelemei csaknem teljesen körbenövik a szén nanocsöveget. A ZSM-5 kristályok szintén magukba építik a szén nanocsöveget. Az MWNT/ZSM-5 kompozitok felvételein azonban nem, vagy csak nagyon kevés helyen látni, hogy a kristályon kívül nanocsöveget beborítaná a szilikát (34/c–d. ábra).



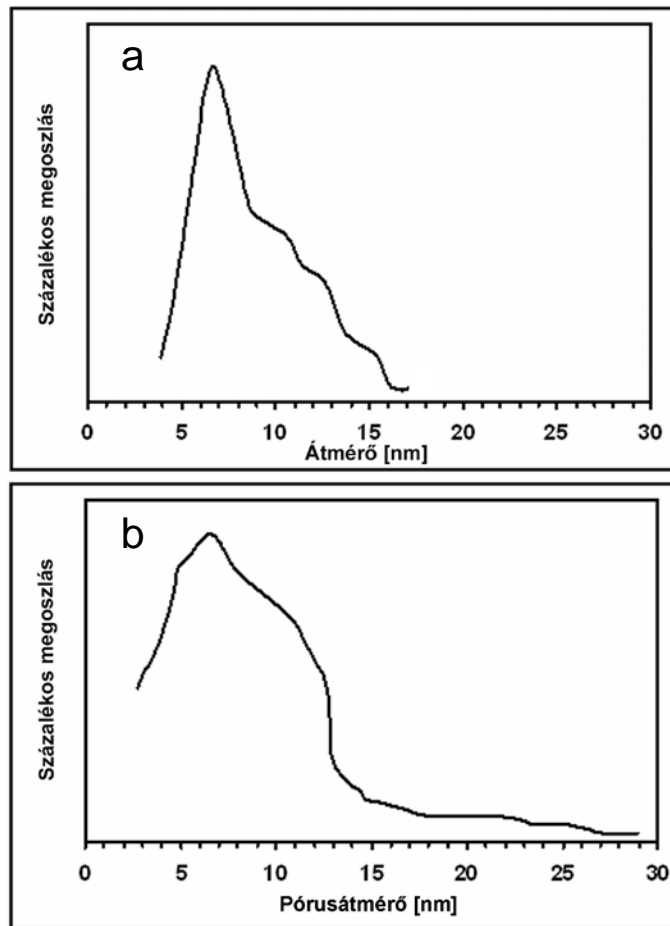
34. ábra: MWNT/LTA 1:5 (a), MWNT/FAU 1:10 (b), MWNT/ZSM-5 1:5 (c) és MWNT/ZSM-5 1:50 (d) kompozit minták TEM képei

Transzmissziós elektron mikroszkópiai vizsgálatokkal bizonyítottuk a többfalú szén nanocsővel, mint szén templáttal kialakított másodlagos mezopórusok megjelenését a zeolitokban (35. ábra). Az LTA mintáról bemutatott 35/a. ábrán elsősorban a szén nanocső kötegek kiégéséből származó ~20–30 nm átmérőjű üregek láthatók. Mint ahogyan fentebb említettük, az LTA és FAU típusú mintáknál többnyire az volt a jellemző, hogy a szilikát a zeolit kristályon kívül is csaknem teljesen körbenőtte a szén nanocsőeket. A szén nanocső kiégetése után így visszamaradt másodlagos pórusok a FAU mintáról bemutatott 35/b. ábrán figyelhetők meg. A ZSM-5 mintákban jellemzően megjelent másodlagos pórusokat a 35/c. ábra mutatja be.



35. ábra: A kiégetett MWNT/LTA 1:10 (a), MWNT/FAU 1:5 (b) MWNT/ZSM-5 1:5 (c) minták TEM képei

A szintéziseknél felhasznált MWNT külső átmérőjének méreteloszlását és a zeolitokban többfalú szén nanocsővel, mint szén templáttal, kialakított mezopórusok pórusméret eloszlását *Analysis* program segítségével határoztuk meg a többfalú szén nanocsővekről, valamint a kiégetett mintákról készített TEM felvételek alapján. A zeolitok másodlagos pórusméret eloszlását ábrázoló méreteloszlási görbén (36/b. ábra) látható, hogy sikeresen állítottunk elő a zeolitok mikropórusai mellett 3–13 nm átmérőjű mezopórusokat, melyek mérettartománya és méreteloszlásának maximuma megegyezik a 36/a. ábrán látható nanocsövek külső átmérőjének maximumával. A zeolit mintákban kismértékben nagyobb pórusok is találhatóak, melyeket a zeolit kristály által körbenőtt szén nanocső kötegeknek tulajdonítottunk.

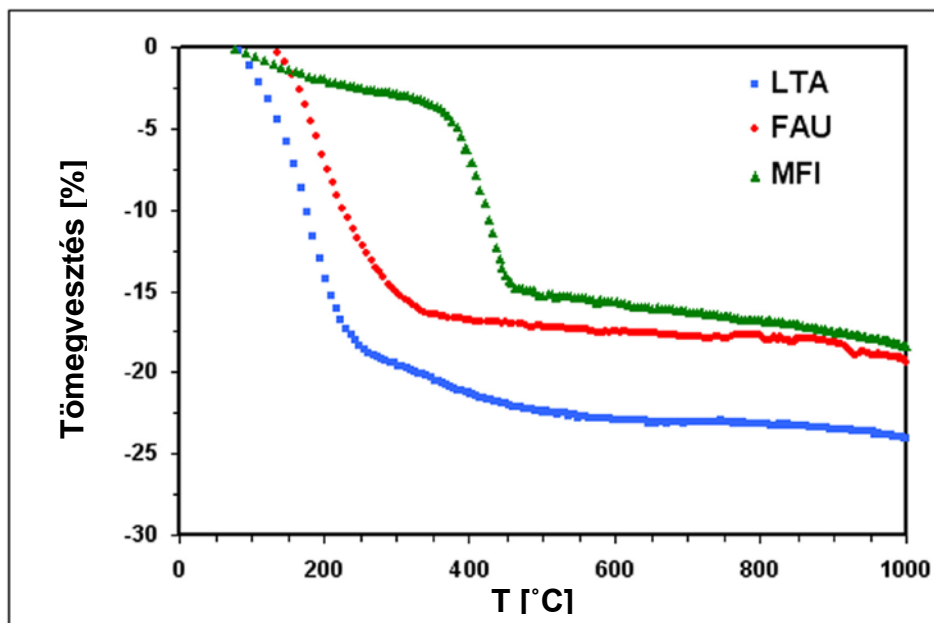


36. ábra: Az MWNT külső átmérőjének (a) és a zeolit kristályokban többfalú szén nanocsővel, mint templáttal kialakított másodlagos pórusok (b) méreteloszlása

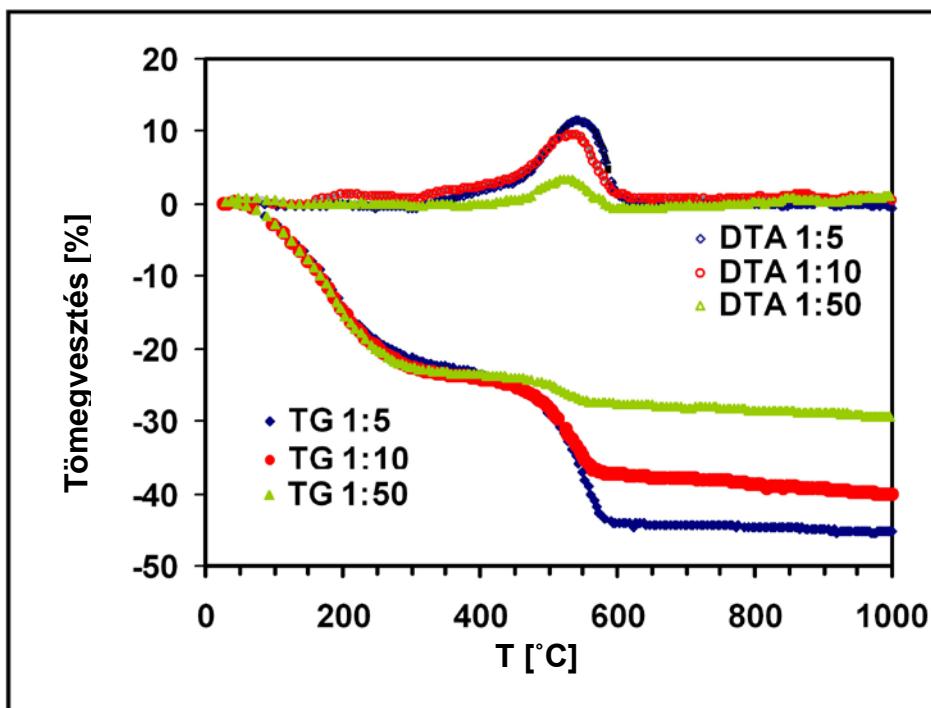
5.4.4. Termikus analízis

A tiszta zeolit komponensek és a kompozit minták termikus viselkedését termikus analízissel tanulmányoztuk.

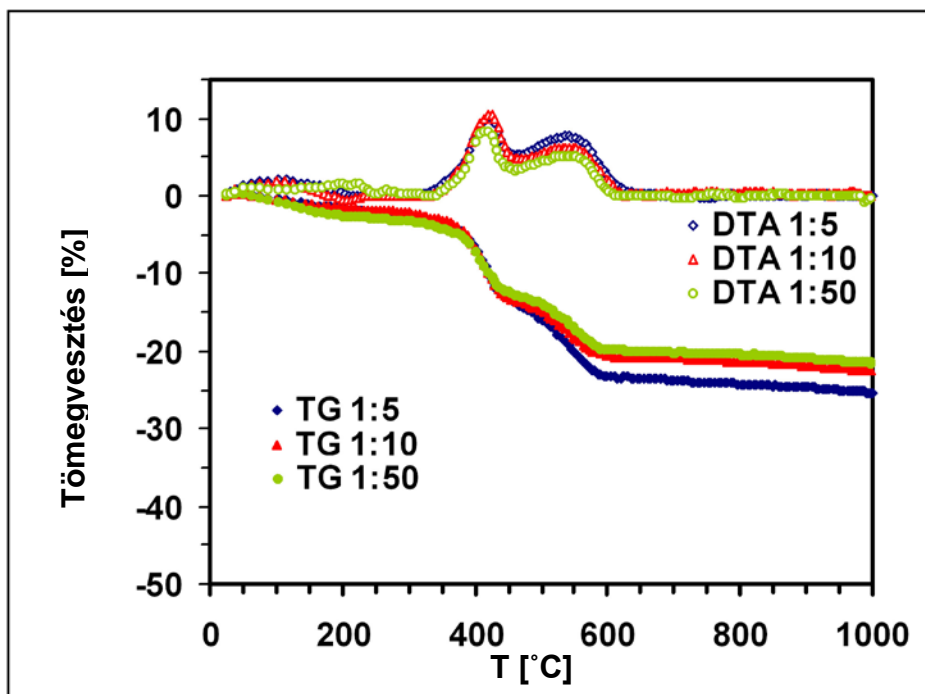
A 37. ábrán a tiszta zeolit minták TG derivatogramjait mutatom be. Az LTA- és FAU zeolitok TG görbéit összehasonlítva látható, hogy az LTA zeolitban az adszorbeált és gyengén kötött víz alacsonyabb hőmérsékleten távozik el, valamint a FAU-hoz képest nagyobb mennyiségű vizet tartalmaz. Az LTA zeolit nagyobb hidrophil karaktere annak tulajdonítható, hogy ebben a mintában legkisebb a Si/Al arány ($\text{Si}/\text{Al}=1$), tehát ennek megfelelően itt a legnagyobb az Al-tartalom és a hidratált töltéskompenzáló kationok száma. A ZSM-5 TG görbéjén az eddig bemutatott jellemzőktől teljesen eltérő karaktert láthatunk. Ez elsősorban abból adódik, hogy a ZSM-5 csatornarendszerének kialakításához szerves templátra van szükség, így a TG görbén két tömegvesztési lépcső jelenik meg. A $120\text{ }^\circ\text{C}$ környékén $\sim 3\%$ -nak megfelelő első tömegvesztési lépcső az adszorbeált víz távozásából származik. A ZSM-5 jelentősen kisebb hidrophil tulajdonsága a nagy Si/Al arálynak ($1:0,005$, $\text{Si}/\text{Al}=200$) tulajdonítható, valamint a ZSM-5 csatornáit a már említett templát molekulák töltik ki. A $420\text{ }^\circ\text{C}$ környékén $\sim 14\%$ -nak megfelelő második tömegvesztés a templát molekulák kiégéséből származik.



37. ábra: A tiszta zeolit komponensek TG görbéi



38. ábra: Az 1:5, 1:10 és 1:50 tömegarányú MWNT/FAU kompozit minták derivatogramjai



39. ábra: Az 1:5, 1:10 és 1:50 tömegarányú MWNT/ZSM-5 kompozit minták derivatogramjai

Az MWNT/LTA és MWNT/FAU kompozit minták derivatogramjai közel azonosak. Ezért a 38. ábrán csak az 1:5, 1:10 és 1:50 arányú MWNT/FAU kompozit minták derivatogramjait mutatom be. A 120 °C környékén megjelenő első nagy tömegvesztési lépcső a már említett adszorbeált és gyengén kötött víz távozásából származik, míg a második, nagy exoterm tömegvesztés a szén nanocső kiégésének tulajdonítható. Az 1:5 és 1:10 arányú MWNT/LTA és MWNT/FAU mintáknál a TG görbéből számított szén/szilikát összetétel közel megegyezik a szintézisgél összetételével (10. táblázat).

A 39. ábrán bemutatott MWNT/ZSM-5 kompozitok derivatogramjain három tömegvesztési lépcső látható. Az első tömegvesztés az adszorbeált víz távozásából származik. A második, 420 °C környékén megjelenő, erősen exoterm tömegvesztési lépcső a szerves templát kiégésének tudható, míg a kicsivel magasabb hőmérsékleten (520 °C-on) megjelenő szintén exoterm tömegvesztés a többfalú szén nanocső kiégéséből adódik. Ennek a lépcsőnek a mérete a széntartalom növekedésével nő, így a második lépcsőnek megfelelő tömegvesztésből a kompozit minta szén tartalma meghatározható. A termikus analízisből meghatározott szén/szilikát összetételek értékeit a 10. táblázat foglalja össze. Látható, hogy nagyobb széntartalomnál a szén/szilikát összetétel még közel megegyezik a szintézisgél összetételével, míg a szilikát tartalom növekedésével ez jelentősen eltolódik.

Minta	A szén kiégésének hőmérséklete [°C]	A szén kiégéséből adódó tömegvesztés [%]	A termikus analízis alapján meghatározott szén/szilikát tömegarány
<i>MWNT/LTA 1:5</i>	506	~14	1:6
<i>MWNT/LTA 1:10</i>	512	~12	1:8
<i>MWNT/LTA 1:50</i>	547	~5	1:18
<i>MWNT/FAU 1:5</i>	535	~21	1:4
<i>MWNT/FAU 1:10</i>	531	~14	1:7
<i>MWNT/FAU 1:50</i>	531	~4	1:20
<i>MWNT/MFI 1:5</i>	535	~10	1:7
<i>MWNT/MFI 1:10</i>	535	~8	1:10
<i>MWNT/MFI 1:50</i>	541	~7	1:17

10. táblázat: A termikus analízissel mért szén komponensre vonatkozó adatok és a tömegvesztésekből meghatározott szén/szilikát tömegarány

5.4.5. Nitrogén adszorpciós vizsgálatok

A szén nanocső eltávolítását követően vizsgáltuk a kiindulási tiszta zeolit komponensek, az MWNT/zeolit kompozitok, valamint a kiégetett minták nitrogén adszorpciós tulajdonságait. A 40. és 41. ábrán néhány FAU és ZSM-5 típusú anyag izotermáit mutatom be. A FAU és a ZSM-5 egyaránt II. típusú izotermával rendelkezik, A típusú hiszterézishurokkal. A tiszta zeolit komponens, a kompozit és a kiégetett minta izotermái között jelentős különbség nem látható. Az izotermákból meghatározott BET felület értékeket a 11. táblázat foglalja össze.

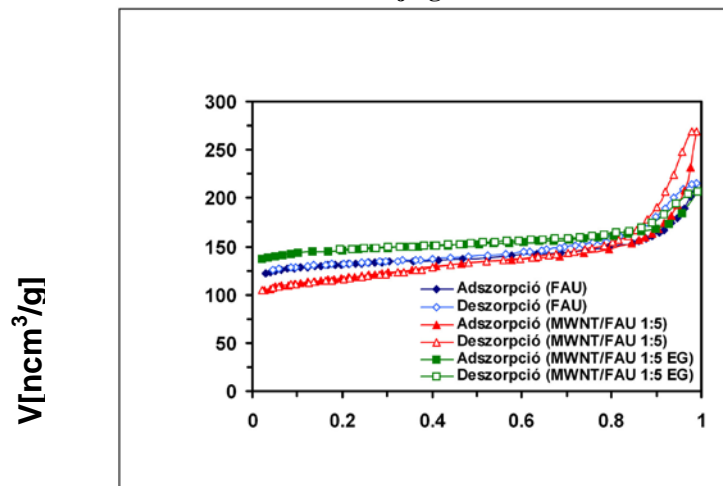
A tiszta FAU komponenshez képest a bimodális pórusszerkezettel rendelkező zeolit minták megnövekedett fajlagos felülettel rendelkeznek. A ZSM-5 mintáknál is hasonló tulajdonságok figyelhetők meg, a fajlagos felület értékek azonban itt csak kismértékben változtak. Ez némiképp alátámasztja a TEM felvételek alapján levont következtetésünket, miszerint az MWNT/ZSM-5 kompozitok esetében a többfalú szén nanocsőnek csak egy része funkcionál templátként. Tehát ahhoz, hogy nagy fajlagos felületű bimodális pórusszerkezettel

rendelkező zeolitokat kapjunk, nagyobb mennyiségű szén komponensre van szükség a kompozitokban.

FAU BET felülete: 363 m ² /g		
MWNT/FAU		
BET felület [m ² /g]		
szén/szilikát arány	MWNT tartalmú minta	kiégetett minta
1:5	345	441
1:10	343	430
1:50	316	384

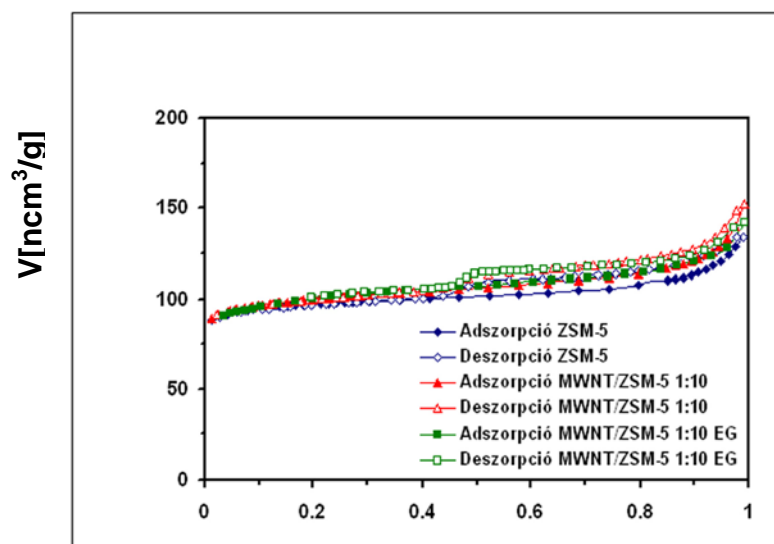
ZSM-5 BET felülete: 272 m ² /g		
MWNT/ZSM-5		
BET felület [m ² /g]		
szén/szilikát arány	MWNT tartalmú minta	kiégetett minta
1:5	270	305
1:10	280	312
1:50	266	280

11. táblázat: Fajlagos felület értékek



40. ábra: A tiszta FAU komponens, az 1:5 MWNT/FAU kompozit és a kiégetett 1:5 MWNT/FAU minta nitrogén adszorpció izotermái

p/p_0



41. ábra: A tiszta ZSM-5 komponens, az 1:10 MWNT/ZSM-5 kompozit és a kiégetett 1:5 MWNT/ZSM-5 minta nitrogén adszorpciós izotermái p/p_0

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A különböző szervesetlen kompozitok szintézise és jellemzése napjainkban az anyagtudomány középpontjában áll. Ezen új anyagok a legtöbb esetben meglepően újszerű tulajdonságokat mutatnak. Különösen nagy érdeklődéssel tanulmányozzák a szén alapú szervesetlen kompozitok szintézisét, így a legújabb kutatások egyik irányvonala szén-hordozós szilikátok előállítása.

Munkánk során különböző szén/szilikát tömegarányú szén (aktív szén, grafit, MWNT)/Si-MCM-41, illetve MWNT/NaA(LTA)-, NaX(FAU)-, ZSM-5(MFI) zeolit nanokompozitokat állítottunk elő. A szintézisekhez kereskedelmi forgalomba kapható aktív szenet és grafitot, valamint a tanszékünkön szintetizált többfalú szén nanocsövet használtunk fel. Ezen módszerrel előállított szén nanocsöveket a katalizátor kioldása után savas oxidáló tisztítási folyamatnak kell alávetni, hogy eltávolítsuk a különböző egyéb szeneket. A tisztítás során mindig képződnek oxigén tartalmú funkciós csoportok, melyek a felület tulajdonságait jelentősen befolyásolják. Ezért a szén nanocsövek alkalmazásai (kompozitok, polimer töltőanyag, stb.) megkívánják a felület hidrofil–hidrofób tulajdonságainak alapos jellemzését. Erre eddig még nincs egy általánosan elfogadott módszer. Ezért munkánk egyik céljaul a szén/szilikát kompozitok szintézise és morfológiai jellemzése mellett a szén nanocsövek felületi tulajdonságainak kvantitatív jellemzésére alkalmas módszer kutatását is kitűztük.

A szén nanocsövek hidrofil tulajdonságáért felelős oxigéntartalmú funkciós csoportok száma inert atmoszférában történő hőkezeléssel csökkenthető, így abból a célból, hogy különböző hidrofil-hidrofób tulajdonságú anyagokhoz jussunk el a szén nanocsöveket N_2 atmoszférában 400, 700, 1000 és 1400 °C-on hőkezeltük és a hőkezelés hatását TEM, XRD és nitrogén adszorpciós módszerrel vizsgáltuk.

A közepes felbontású TEM felvételeken nem találtunk jelentős eltérést a minták között, a röntgendiffrakció eredményei azonban azt mutatják, hogy a hőkezelés növekvő hőmérsékletével a többfalú szén nanocsövek grafitos szerkezete egyre jobbra válik. Jelentős eltérést mutatnak a kiindulási mintához képest a hőkezelt minták nitrogén adszorpciós izotermáiból számolt fajlagos felület értékei is. A kiindulási és a 400 °C-on hőkezelt minta fajlagos felület értékei között közel 50 %-os növekedés tapasztalható. Ez annak tulajdonítható, hogy a hőkezelés hatására a szén nanocsövek külső és belső felületén fiziszorbeálódott idegen anyagok eltávoznak, továbbá a végeiken elhelyezkedő, nyílásaikat részben blokkoló, oxigén tartalmú funkciós csoportok száma csökken. Ezt a feltételezést az is igazolja, hogy a BJH módszerrel meghatározott pórusméreteloszlás görbén a nanocsövek belső hengeres pórusainak tulajdonítható, ~1,4 nm pórusugárnál megjelenő csúcs növekvő hőmérséklet hatására nagyobb pórusugár felé tolódik.

Az elegyadszorpciós (többletizoterma) módszert sikeresen alkalmaztuk elsőként a szén nanocsövek felületi tulajdonságainak vizsgálatához és az elegyadszorpciós mérés alkalmasnak bizonyult a szén nanocsövek ezen hidrofil-hidrofób felületi tulajdonságainak kvantitatív mérésére.

A kiindulási és a különböző hőmérsékleten hőkezelt szén nanocsövek hidrofil–hidrofób felületi tulajdonságainak jellemzéséhez az etanol-ciklohexán elegyadszorpciós (többletizoterma) módszert választottuk. A minták többletizotermáiból számított hidrofil-hidrofób felületi hányad és az azeotróp összetétel értékei alapján elmondhatjuk, hogy a 400 °C-on hőkezelt MWNT minta felületi hidrofóbicitása a kiindulási komponenshez képest jóval nagyobb. A hőkezelés hőmérsékletének növekedésével a nanocsövek felületi hidrofóbicitása nő, az 1400 °C-on hőkezelt szén nanocső pedig csaknem teljesen hidrofób.

A különböző szén/szilikát tömegarányú szén (aktív szén, grafit, MWNT)/Si-MCM-41 mezopórusos szilikát nanokompozitok szintézisét négyféle módon hajtottuk végre, melyek

közül a szénforrás és a szilikát szintézisgél összekeverése volt az optimális. A szintézist követően a Si-MCM-41 templátmentesítését levegőben való égetéssel szokás megvalósítani. A széntartalmú kompozitoknál azonban ez nem lehetséges, mert a szén komponens elég. Emiatt a kompozit anyagok Si-MCM-41 komponensének templátmentesítését oldószeres extrahálással és nitrogén atmoszférában történő hőkezeléssel hajtottuk végre, keresve a megfelelő körülményeket. A mintákat IR, XRD, TEM, SEM, nitrogén adszorpció, gőzadszorpció és etanol–ciklohexán elegyadszorpciós módszerrel tanulmányoztuk.

Az infravörös spektroszkópiás és XRD vizsgálatok szerint a két templátmentesítési eljárás közül a hőkezelés vált alkalmazhatóvá. A hőkezeléssel templátmentesített minták röntgendiffraktometriás szerkezetvizsgálata alapján a kompozitokban a szilikát és a szén komponensek megőrizték eredeti tulajdonságaikat és a szintézis során új kristályos fázis nem alakult ki. A minták morfológiai megjelenése TEM és SEM felvételeken jól látható.

A kompozit minták nitrogén adszorpciós izotermáiból BJH módszerrel meghatározott pórusméreteloszlási görbe maximumát a Si-MCM-41 határozza meg. A kompozitok pórusméret eloszlásának alapos vizsgálata során a szén/Si-MCM-41 mintákban a növekvő széntartalommal kismértékű változást tapasztaltunk aminek magyarázatául feltételezzük, hogy a növekvő széntartalom hatására a Si-MCM-41 pórusok részlegesen blokkolódnak. A grafit és az MWNT tartalmú kompozit minták esetében ilyen jellegű változást gyakorlatilag nem tapasztaltunk. A kompozitok ezen jellegű viselkedését a fajlagos felület értékek is igazolják. Míg a szén/Si-MCM-41 kompozit fajlagos felület értékei a 2,5:1 arányú összetételnél egy minimumot mutat, a grafit/Si-MCM-41 és az MWNT/Si-MCM-41 kompozitok esetében – a szén/szilikát összetételtől függően – a BET felület lineáris változása figyelhető meg.

A nitrogén adszorpciós izotermák részletes analízise során meghatároztuk a széntartalmú mezopórusos kompozitok nanoméretű morfológiáját jellemző felületi fraktáldimenziót (D_s) és a kapilláris kondenzáció dimenzióját (D_{cc}). A mintákra kapott felületi fraktáldimenzió értékek arra utalnak, hogy leginkább a különböző aktív szén/Si-MCM-41 kompozitok mutatnak összehasonlítható felületi fraktál tulajdonságokat. Ezzel szemben a grafit típusú kompozitok széles szén/szilikát tömegarány tartományban megőrzik tulajdonságaikat, ami azzal magyarázható, hogy a grafit és a Si-MCM-41 is határozott szerkezettel rendelkeznek és szén/szilikát mátrixként való összekeverésük korlátozott.

A gőzadszorpciós mérések alapján a kompozit anyagok ciklohexánra, n-butánra és metanolra jó adszorpciós kapacitást mutatnak, azaz az anyagok hidrofil–hidrofób tulajdonságokkal egyaránt rendelkeznek. Emellett az elegyadszorpciós mérések arra utalnak, hogy a szén/Si-MCM-41 mátrixban a Si-MCM-41 hidrofil természete mellett nagyobb hidrofób kapacitás kialakításához nagyobb mennyiségű szén bevitelére van szükség.

A zeolitok, szintézisének kutatása területén a legújabb eredmények kettős pórusszerkezettel rendelkező anyagok előállításáról számolnak be. Munkánk során 1:5, 1:10 és 1:50 tömegarányú MWNT/NaA(LTA)-, NaX(FAU)- és ZSM-5(MFI) kompozitokat állítottunk elő abból a célból, hogy a zeolitok mikropórusai mellett másodlagos mezopórusokat alakítsunk ki. Ehhez templátként tört, többfalú szén nanocsöveket alkalmaztunk.

Az MWNT/zeolit kompozitok szintézise során a többfalú szén nanocsövet a Na-szilikát oldathoz kevertük, majd a szintézisgél alapos összekeverését követően a hidrotermális kristályosítást mindig az adott zeolit típusának megfelelő körülmények között végeztük. Végül az előállított kompozit mintákból a többfalú szén nanocsövet 600 °C-on, levegő atmoszférában kiégettük.

Az így előállított tiszta zeolit komponenseket, MWNT/zeolit kompozitokat, valamint a kiégett zeolit mintákat XRD, NMR, TEM, TG-DTG és nitrogén adszorpciós módszerekkel jellemeztük.

A szerkezetvizsgálatok alapján a szén komponens kiégetése után a zeolitok megőrizték eredeti tulajdonságaikat, új kristályos fázis nem alakult ki. A többfalú szén nanocső templátként való alkalmazása és a kiégetett mintákban a másodlagos mezopórusok jelenléte TEM felvételeken jól látható. Emellett a mezopórusok jelenlétét a kiégetett minták tiszta komponensek BET felületéhez hasonlított növekedett értéke támasztja alá.

Az MWNT/zeolit kompozitok szintézise által sikeresen állítottunk elő az LTA, FAU, MFI zeolitok mikropórusai mellett 3–13 nm átmérőjű másodlagos mezopórusokat.

7. SUMMARY

The synthesis and characterization of various inorganic composite materials is a focal point of contemporary materials science, since many of these novel materials exhibit surprisingly new properties. Carbon based inorganic composites have been receiving special attention recently, placing studies on carbon-supported silicate systems into the mainstream of current materials science research.

We prepared zeolite (NaA(LTA), NaX (FAU), ZSM-5(MFI)) and Si-MCM-41 based carbon (active carbon, graphite, MWNT) nanocomposites in various carbon/silicate mass ratios. Activate carbon and graphite were obtained from commercial sources, whereas multiwall carbon nanotubes were synthesized in our laboratory by the CCVD method. Carbon nanotubes prepared this way are subjected to an acidic oxidative purification process after synthesis in order to remove catalyst particles and non-nanotube carbon contaminants. This generates oxygen containing functional groups influencing surface properties, therefore, a thorough surface hydrophilicity/hydrophobicity characterization was required before using the nanotubes as composite components or polymer fillers. Since there is no generally accepted method available for this sort of surface description, one aim of our work was to develop a protocol for the quantitative evaluation of carbon nanotube surface properties.

The amount of oxygen containing functional groups responsible for the hydrophilic behavior of carbon nanotubes can be reduced by heat treatment in inert atmosphere. In order to obtain samples of different surface character, we annealed our carbon nanotube samples in N₂ at 400, 700, 1000 and 1400 °C. Effects of the heat treatment were studied by TEM, XRD and N₂ adsorption.

Medium resolution TEM images did not reveal any significant differences between the samples. On the other hand, XRD results indicate that increasing the temperature of the heat treatment improves the graphitic structure of the nanotube walls. Major differences can also be found between the specific surface area of the samples: the surface area of the sample annealed at 400 °C is 50 % higher than that of the starting material. This effect can be assigned partially to the desorption of contaminants from the nanotube walls and partially to the removal of oxygen containing functional groups blocking nanotube pore entrances. The latter assumption is verified by the shift of the $r_{pore} \sim 1.4$ nm maximum of the BJH pore size distribution curve towards larger values with increasing temperature.

The surface hydrophilicity/hydrophobicity of the samples was characterized by measuring ethanol-cyclohexane adsorption excess isotherms. We have successfully adapted this method to carbon nanotubes, and for the first time in the literature we were able to assess the hydrophobic surface character of the nanotubes quantitatively. On the basis of the hydrophilic-hydrophobic surface ratio and the azeotropic composition we conclude that the surface hydrophobicity of the sample treated at 400 °C exceeds that of the starting material considerably, and increasing the temperature of the treatment further results in even larger surface hydrophobicities. The sample annealed at 1400 °C is almost completely hydrophobic.

We evaluated four different synthesis routes for the synthesis of carbon/silicate nanocomposites in various mass ratios. Out of these four, the mixing of the carbon source with the silicate synthesis gel was found to be optimal. The most widespread method for template removal from Si-MCM-41 (oxidation in air) could not be applied to our composites because of the burnout of the carbon species. Therefore, template removal was attempted with solvent extraction and heat treatment in N₂ atmosphere. The composite samples were characterized by IR, XRD, TEM, SEM, N₂ adsorption, organic vapor adsorption and ethanol-cyclohexane adsorption.

On the basis of XRD and IR results we decided in favor of the heat treatment template removal procedure. According to XRD, the original properties of both the carbon and the

silicate component of the nanocomposites were preserved this way, and no new crystalline phase could be identified.

The position of the maximum of the BJH pore size distribution (PSD) curves of the composites is determined by the Si-MCM-41 component. A detailed analysis of the PSD curves of active carbon/Si-MCM-41 samples revealed a minor shift of the maximum with increasing carbon content which can be explained by assuming that Si-MCM-41 pores get partially blocked by carbon. This effect was practically absent in graphite and MWNT containing composites. We suggest that this is due to the peculiar steric hindrance exercised by these carbon species. The measured specific surface areas of these samples seem to support this explanation: while in the active carbon/Si-MCM-41 sample the specific surface area vs. C/SiO₂ ratio goes through a minimum at C:SiO₂=2.5:1, the surface area of the graphite and nanotube containing samples changes linearly with the composition.

A comprehensive analysis of the nitrogen adsorption isotherms was performed on the carbon containing mesoporous composite samples to determine their surface fractal dimension (D_s) and the dimension of the capillary condensation (D_{CC}). These morphological descriptors indicate that active carbon/Si-MCM-41 composites with comparable C and Si loadings show self-similar behavior, while those dominated by either component do not classify as surface fractals. On the other hand, graphite and carbon nanotube based systems maintain their surface fractal behavior over a considerably wide composition range. A possible explanation for such property conservation is that in these materials both the carbon and the Si-MCM-41 parts possess well-defined morphologies and their intermixing is restricted.

According to our organic vapor adsorption measurements, the composite samples exhibit good adsorption capacities for cyclohexane and n-butane as well as for methanol, therefore, they must possess hydrophilic and hydrophobic properties simultaneously. Moreover, the experiments indicate that in order to reach higher hydrophobicities in carbon/Si-MCM-41 composites one must introduce a large amount of carbon to compensate for the hydrophilic nature of Si-MCM-41.

The most recent results in zeolite synthesis are those reporting on the synthesis of materials with a double pore structure. We prepared MWNT/NaA(LTA)-, NaX(FAU) and ZSM-5(MFI) composites in 1:5, 1:10 and 1:50 mass ratios in order to obtain materials containing secondary mesopores. Cut multiwall carbon nanotubes were applied as mesoporous templates in these reactions. The tubes were first mixed into Na-silicate solution, and then the hydrothermal crystallization step was performed under the conditions required to obtain the desired zeolite type. Finally, the nanotubes were removed from the composites at 600 °C in air and the samples were characterized by XRD, NMR, TEM TG-DTG and N₂ adsorption.

In each sample the zeolite components retained their original properties and no new phase could be identified. The templating effect of the MWNTs and the secondary mesopores formed are clearly visible in the TEM micrographs of the burned samples. Furthermore, the presence of mesopores is evidenced by the increased specific surface area of the composites as compared to the starting materials. We succeeded in introducing mesopores of 3-13 nm in diameter into LTA, FAU and MFI zeolite matrices by synthesizing various MWNT/carbon nanotube composites.

IRODALOMJEGYZÉK

- 1 A. Markham, *A brief history of pollution*, Earthscan, London, **1994**
2 I. Barótfi, *Környezettechnika*, Mezőgazda Kiadó, Bp., **2000**
3 Környezetvédelmi Minisztérium, *Jogi- és szakigazgatósági ismeretek*, **2000**
4 C. T. Kresage, M. E. Leonowicz, W. J. Roth., J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**,
359, 710.
5 R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 677.
6 P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, 267, 865.
7 G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature*, **1995**, 378, 366.
8 R. Leboda, *Mat. Chem. Phys.*, **1992**, 31, 243.
9 R. Leboda, *Mat. Chem. Phys.*, **1993**, 34, 123.
10 T. J. Pinnavaia, S.-S. Kim, Z. Zhang, Y. Liu, *Abstracts of the 14th International Zeolite
Conference*, Cape Town, South Africa, 25–30 April **2004**, 14.
11 N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Az elemek kémiája I.*, Nemzetközi Tankönyvkiadó,
Bp., **1999**
12 S. Sircar, T. C. Golden, M. B. Rao, *Carbon*, **1996**, 34(1), 1.
13 J. L. Schmitt, *Carbon*, **1991**, 29(6), 743.
14 F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon*, **1998**, 36(3), 159.
15 C. Lin, J. A. Ritter, *Carbon*, **1997**, 35(9), 1271.
16 Z.-G. Shi, Y.-Q. Feng, L. Xu, S.-L. Da, M. Zhang, *Carbon*, **2003**, 41, 2653.
17 Z. Li, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1327.
18 W. W. Lukens, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 1665.
19 Y. I. Shtrombakh, B. A. Gurovich., P. A. Platonov, V. M. Alekseev, *J. Nuc. Mater.*,
1995, 225, 273.
20 R. T. K. Baker, P. S. Haris, S. Terry, *Nature*, **1975**, 253, 37.
21 G. G. Tibbets, M. Endo, C. P. Jr. Beetz, *Sampe J.*, **1986**, Sept./Oct., p.30.
22 S. Blazewicz, J. Piekarczyk, J. Chlopek, J. Blocki, J. Michalowski, M. Stodulski, P.
Zychowski, *Carbon*, **2002**, 40, 721.
23 E. P. Sheshin, *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, 215, 191.
24 M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon
Nanotubes*, Academic Press, San Diego, **1996**, 756.
25 S. Iijima, *Nature*, **1991**, 354, 56.
26 S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **1993**, 363, 603.
27 R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B.*, **1992**, 46, 1804.
28 Z. Kónya, L. P. Biro, K. Hernádi, J. B.Nagy, I. Kiricsi, *A kémia újabb eredményei 2001.
(Szén nanocsövek előállítása, tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei)* Akadémiai
kiadó, Budapest, **2002**, 121.
29 W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, **1990**, 347, 354.
30 A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, X. H. Lee, S. G. Kim,
A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley,
Science, **1996**, 273, 483.
31 M. Yudasaka, T. Komatsu, T. Ichihashi, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 278, 102.
32 K. Hernádi, A. Fonseca, J. B.Nagy, A. Siska, I. Kiricsi, *Appl. Catal. A-Gen.*, **2000**,
199(2), 245.
33 M. J. Yacaman, M. M. Yoshida, L. Rendon, J. G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**,
62, 202.
34 V. Ivanov, J. B.Nagy, Ph. Lambin, A. A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D.
Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**,
223, 329.

- 35 A. Kukovecz, Z. Kónya, N. Nagaraju, I. Willems, A. Tamasi, A. Fonseca, J. B.Nagy, I.
Kiricsi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 3071.
- 36 K. Hernádi, Z. Kónya, A. Siska, J. Kiss, A. Oszkó, J. B.Nagy, I. Kiricsi, *Mat. Chem.
Phys.*, **2003**, 77, 536.
- 37 Z. Kónya, I. Vesselenyi, K. Niesz, A. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle,
Z. Mekhalif, J. B.Nagy, A. A. Koós, Z. Osváth, A. Kocsonya, L. P. Biró, I. Kiricsi
Chem. Phys. Lett., **2002**, 360(5–6), 429.
- 38 A. Fujiwara, K. Ishii, H. Suematsu, H. Katamara, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba,
Chem. Phys. Lett., **2001**, 336, 225.
- 39 P. G. Colins, M. S. Arnold, P. Avouris, *Science*, **2001**, 292, 706.
- 40 Y. Saito, S. Ulemura, K. Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1998**, 37, L346.
- 41 H. Atsumi, K. Tauchi, *J. Alloys Comp.*, **2003**, 356–357, 705.
- 42 C. C. Ahn, Y. Ye, B. Ratnakumar, C. Witham, R. C. Jr. Boroman, B. Fultz, *Appl. Phys.
Lett.*, **1998**, 73, 3378.
- 43 C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, M. S. Dresselhaus, *Science*, **1999**,
286, 1127.
- 44 Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J. Liang, B. Wei, D. Wu, S. Zu, *Mater. Sci. Eng. A-Struct.*,
1999, A271, 395.
- 45 Z. Jin, K. P. Pramoda, G. Xu, S. H. Goh, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 337, 43.
- 46 J. L. Schmitt, *Carbon*, **1991**, 29(6), 743.
- 47 G. D. Jadav, J. J. Nair, *Langmuir*, **2000**, 16, 4072.
- 48 R. Leboda, A. Łodyga, B. Charmas, *Mat. Chem. Phys.*, **1998**, 55, 1.
- 49 R. Leboda, B. Charmas, *Colloids Surf.*, **1998**, 135, 267.
- 50 V. M. Gun'ko, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda, V. I. Zarko, *Langmuir*, **2000**, 16,
374.
- 51 B. Charmas, R. Leboda, S. Pikus, A. Jeziersk, E. Kobylas, *Colloids Surf. A*, **2002**, 208,
93.
- 52 A. M. Puziy, B. Charmas, O. I. Poddubnaya, M. S. Mel'gunov, R. Leboda, B. J.
Trznadel, *Colloids Surf. A*, **2003**, 213, 45.
- 53 X. Deng, Y. Yue, Z. Gao, *J. Colloid Int. Sci.*, **1998**, 206, 52.
- 54 Y.-G. Shi, Y.-Q. Feng, L. Xu, S.-L. Da, *Carbon*, **2003**, 41, 2653.
- 55 X. S. Zhao, G. Q. Lu, G. J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, 2075.
- 56 W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, **1954**, 32, 92.
- 57 J. Yu, R. Xu, *Abstracts of the 14th International Zeolite Conference*, Cape Town, South
Africa, 25–30 April **2004**, 1.
- 58 D. W. Breck, *J. Chem. Ed.*, **1964**, 41, 678.
- 59 W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*,
Butterworth London, 4th Rev. Ed. **1996**
- 60 R. M. Barrer, *Pure Appl. Chem.*, **1979**, 51, 1091.
- 61 C. D. Chang, A. T. Bell, *Catal. Lett.*, **1991**, 8, 305.
- 62 J. B.Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, *Synthesis, characterisation and use of
zeolitic microporous materilas*, DecaGen Ltd., Szeged, **1998**
- 63 D. W. Breck, *Zeolite molecular sieves*, London, **1974**
- 64 G. Bellusi, *Abstracts of the 14th International Zeolite Conference*, Cape Town, South
Africa, 25–30 April **2004**, 55.
- 65 D. de Vos, P. Jacobs, *Abstracts of the 14th International Zeolite Conference*, Cape
Town, South Africa, 25–30 April **2004**, 68.
- 66 B. P. Feuston, J. B. Higgins, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 4459.
- 67 G. Behrens, G. D. Stucky, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 696.

- 68 J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C.
T.–W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L.
Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10834.
- 69 C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359,
710.
- 70 C. Y. Chen, S. Burkett, H. X. Li, M. E. Davis, *Micropor. Mater.*, **1993**, *2*, 27.
- 71 M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 3651.
- 72 S. Hitz, R. Prins, *J. Catal.*, **1997**, *168*, 194.
- 73 Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, P. Sieger, R. Leon, P. Petroff, F. Schüth, G.
D. Stucky, *Nature*, **1994**, *368*, 317.
- 74 A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky,
M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzzi, K. Janicke, B. F. Chmelka, *Science*, **1993**,
261, 1299.
- 75 M. Grün, I. Lauer, K. K. Unger, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 254.
- 76 M. Raimondo, P. M. Sinibaldi, A. de Stefanis, A. A. G. Tomlinson, *Chem. Commun.*,
1997, 1343.
- 77 A. Tuel, S. Gontier, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 114.
- 78 I. Díaz, F. Mohino, J. Pérez–Pariente, E. Sastre, *Appl. Catal. A.: Gen.*, **2001**, *205*, 19.
- 79 I. V. Kozhernikov, A. Sinnema, R. J. Jansen, K. Pamin, H. van Bekkum, *Catal. Lett.*,
1995, *30*, 241.
- 80 L. Huang, Z. Wang, J. Sun, L. Miao, Q. Li, Y. Yan, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,
122, 3530.
- 81 X. D. Wang, W.L. Yang, Y. Tang, Y. J. Wang, S. K. Fu, Z. Gao, *Chem. Commun.*,
2000, 2161.
- 82 V. Valtchev, B. J. Schoeman, J. Hedlund, S. Mintova, J. Sterte, *Zeolites*, **1996**, *17*, 408.
- 83 V. Valtchev, J. Hedlund, B. J. Schoeman, J. Sterte, S. Mintova, *Micropor. Mater.*, **1997**,
8, 93.
- 84 L. Huang, W. Guo, P. Deng, Z. Xue, Q. Li, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 2817.
- 85 W. Guo, L. Huang, P. Deng, Z. Xue, Q. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, *44–45*,
427.
- 86 J. Sun, Z. Shan, T. Maschmeyer, J. A. Moulijn, M.–O. Coppens, *Chem. Commun.*, **2001**,
2670.
- 87 K. R. Kloetstra, H. van Bekkum, J. C. Jansen, *Chem. Commun.*, **1997**, 2281.
- 88 L. Huang, W. Guo, P. Deng, Z. Xue, Q. Li, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 2817.
- 89 C. J. H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, A. Carlson, *J. Am. Chem. Soc.*,
2000, *122*, 7116.
- 90 I. Schmidt, A. Krogh, K. Wienberg, A. Carlsson, M. Brorson, C. J. H. Jacobsen, *Chem.*
Commun., **2000**, 2157.
- 91 J. García–Martínez, D. Cazorla–Amorós, A. Linares–Solano, Y. S. Lin, *Micropor.*
Mesopor. Mater., **2001**, *42*, 255.
- 92 A. H. Jansen, I. Schmidt, C. J. H. Jacobsen, A. J. Koster, K. P. de Jong, *Micropor.*
Mesopor. Mater., **2003**, *65*, 59.
- 93 I. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Stahl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, J. H.
Jacobsen, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 4416.
- 94 A. M. Bond, W. Miao, C. Raston, *Langmuir*, **2000**, *16*, 6004.
- 95 S. Banerjee, S. S. Wong, *Nano Lett.*, **2002**, *2(3)*, 195.
- 96 J. F. Colomer, P. Piedigrosso, I. Willems, C. Journet, C. Bernier, G. van Tendeloo, A.
Fonseca, J. B. Nagy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, *94(24)*, 3753.

- 97 J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1816.
- 98 R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 195.
- 99 R. W. Thompson, M. J. Huber, *J. Cryst. Growth.*, **1982**, 56(3), 711.
- 100 G. H. Köhl, *Zeolites*, **1987**, 7, 451.
- 101 R. J. Argauer, G. R. Landolt, *U.S. Patent*, **1972**, 3, 702, 886.
- 102 A. Erdem, L. B. Sand, *J. Catal.*, **1979**, 60, 241.
- 103 K.-J. Chao, T. C. Tasi, M.-S. Chen, I. Wang, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **1981**, 77, 547.
- 104 Q. Fu, C. Lu, J. Liu, *Nano Lett.*, **2002**, 2(4), 329.
- 105 R. Mokaya, *Chem. Commun.*, **2001**, 933.
- 106 I. Díaz, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *Appl. Catal. A Gen.*, **2001**, 205, 19.
- 107 S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
- 108 E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.
- 109 P. Pfeifer, Y. J. Wu, M. W. Cole, J. Krim, *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, 62, 1997.
- 110 A. Neimark, *Physica A*, **1992**, 191, 258.
- 111 G. Schay, L. Gy. Nagy, *A kémia újabb eredményei 1974, (Elegyadszorpció folyadék/szilárd és folyadék/gőz határfelületen) Akadémiai Kiadó, Bp.*, **1974**, 7.
- 112 I. Dékány, F. Szántó, L. Gy. Nagy, G. Fóti, *J. Colloid Interface Sci.*, **1975**, 50, 265.
- 113 I. Dékány, F. Szántó, L. Gy. Nagy, *J. Colloid Polym. Sci.*, **1978**, 256, 150.
- 114 M. Endo, Y. A. Kim, Y. Fukai, T. Hayashi, M. Terrones, H. Terrones, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 1531.
- 115 E. Ruckenstein, Y. H. Hu, *Carbon*, **1998**, 36, 269.
- 116 P. Staszczuk, M. Matyjewicz, E. Kowalska, J. Radońska, P. Byszewski, M. Kozłowski, *Proc. SPIE*, **2003**, 5118, 245.
- 117 K. Morishige, H. Fujii, M. Uga, D. Kinukawa, *Langmuir*, **1997**, 13, 3494.
- 118 C. G. Sonwane, S. K. Bhatia, N. J. Calos, *Langmuir*, **1999**, 15, 4603.

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban köszönetet szeretnék mondani témavezetőimnek, Dr. Kiricsi Imre tanszékvezető egyetemi tanárnak és Dr. Kónya Zoltán adjunktusnak, akiktől munkám során felbecsülhetetlen értékű szakmai és gyakorlati segítséget, támogatást és ösztönzést kaptam. Köszönöm, hogy szakmai irányításukkal és tanácsaikkal a tanszéken töltött évek során mindvégig segítettek munkámat.

Szeretném megköszönni Dr. Kukovecz Ákosnak, hogy bevezetett a fraktáldimenziók rejtelseibe. Köszönöm a közös munkánk során nyújtott nélkülözhetetlen segítségét és a dolgozatommal kapcsolatos észrevételeit, jó tanácsait.

Köszönet illeti Dr. Dékány Imre professzort, aki lehetővé tette számomra, hogy az etanol-ciklohexán elegyadszorpciós méréseket a Kolloid Kémiai Tanszéken végezhessem, és aki Dr. Berger Ferenc kollégájával együtt munkámban segítségemre volt.

Megköszönöm Dr. Forgó Péternek az NMR mérésekkel nyújtott segítséget és Dr. Rázga Zsoltnak a transzmissziós elektron mikroszkóp használatában nyújtott közreműködését.

Köszönettel tartozom ösztöndíjamért az NKFP 3/012/2001 számú pályázatnak, mely nélkül ez a dolgozat nem készülhetett volna el.

Hálával tatom az Alkalmazott és Környezeti Kémiai tanszék valamennyi munkatársának irántam tanúsított figyelmességéért és a felszabadult légkörért, amelyben dolgozhattam.

Végül, de nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani szüleimnek mindenkori támogatásukért, a belém vetett bizalmukért és nélkülözhetetlen biztatásukért, amely hatalmas ösztönző erőt jelentett.