BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

Fémorganikus térháló – nanostrukturált szén kompozitok

Tézisfüzet

Szerző: Domán Andrea
Témavezető: László Krisztina

Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék
Felületkémiai csoport

2020

1 Bevezetés

A légköri széndioxid terhelés csökkentésének egyik lehetséges módja az alternatív üzemanyagokra való áttérés. A földgáz és a biogáz, illetve a szennyezőanyag kibocsátás mentes hidrogén ígéretes jelöltek erre a célra. A személygépjárművek meghajtására a jelenlegi nagynyomású illetve kriogén gáztárolási módszerek technikai és biztonsági okok miatt nem ideálisak. Az adszorpciós elvű gáztárolás jelenthet megoldást a problémára. Az adszorpciós technológia gazdaságos megvalósításához megfelelő gázmegkötő képességű nanopórusos adszorbensre van szükség [1]. A gravimetrikus, illetve volumetrikus adszorpciós kapacitások tekintetében, az amerikai Energiaügyi Hivatal (Department of Energy, DoE) konkrét célszámokat határozott meg, amelyek elérésével az eljárás gazdaságosan alkalmazható [2, 3].

A fémorganikus térhálók (metal organic frameworks) vagy röviden MOF-ok kimagasló gázmegkötő képességük lévén a legígéretesebb gáztároló nanopórusos anyagok. Hibrid kristályos szerkezetükben a többértékű fémionokat vagy klasztereket koordinációs kötésekkel kapcsolódó szerves ligandumok tartják össze. Ezáltal rendezett pórus szerkezetű, háromdimenziós nyitott térhálót hoznak létre. A fémionok és a szerves ligandumok széles választéka lehetőséget biztosít a pórusszerkezet hangolására, így a MOF-ok a gáztárolás mellett számos területeken alkalmazhatóak (1. ábra) [4].

1. ábra: *A MOF-ok széles körű alkalmazási lehetőségei [5]*

[1] Kaneko, K. and Rodríguez-Reinoso, F. Eds.: Nanoporous Materials for Gas Storage.; Publisher: *Springer* **2019**. DOI: 10.1007/978-981-13-3504-4

[2] The Advanced Research Projects Agency – Energy of the U.S Department of Energy. Methane Opportunities for Vehicular Energy (MOVE). https://arpa-e-foa.energy.gov/Default.aspx?Search=move&SearchType=#FoaIddc1d731e-f2cf-4be9-b6ac-ab315582d000 Last time accessed: June 2020

[3] DoE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles. https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles. Last time accessed: May 2020

[4] Kaskel, S. Ed: The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications. Publisher: *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. **2016**. DOI: 10.1002/9783527693078

[5] Chaemchuen, S. et. al: Metal-organic frameworks for upgrading biogas via CO_2 adsorption to biogas green energy. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 9304-9332. DOI: 10.1039/c3cs60244c

A réz benzol-1,3,5-trikarboxilát (Cu_3btc_2), röviden CuBTC vagy HKUST-1 (Hong-Kong University of Science and Technology [6]) a fémorganikus térhálók ikonikus képviselője, melynek metán adszorpciós kapacitása 25 °C-on és 65 baron eléri a volumetrikus DoE célt (263 cm^3 CH_4/cm^3 adszorbens) [7]. Előnye, hogy ipari méretekben is előállítható. Metán tárolásra való alkalmazhatóságát azonban hátráltatja három fontos tényező. Ezek egyike a MOF-ok nagy részére jellemző vízre ill. nedvességre való érzékenység. Por formája technikailag nem előnyös a személygépjárművek üzemanyag tankjának tölteteként. Kötőanyag nélküli pelletizálása megoldást jelenthet, de a nyomás hatására fellépő amorfizáció csökkentheti a porozitást és így adszorpciós kapacitást is. A harmadik probléma a MOF-ok mérsékelt hővezetőképessége, ami kedvezőtlenül befolyásolja mind az adszorpciós, mind pedig a deszorpciós ciklus hatékonyságát. Kompozit rendszerek kialakítása megfelelő hővezető képességű pórusos anyagokkal megoldást jelenthet mindhárom kihívásra. Ezek potenciálisan növelhetik a mechanikai és a vízzel szembeni stabilitást és a termikus vezetőképességet MOF – szén alapú társított rendszerekben. [8].

Doktori dolgozatomban a fent említett két kihívás közül a víz érzékenységet és a mechanikai stabilitást vizsgálom. Tanulmányoztam a szén aerogél és a grafén-oxid hatását nanostrukturált társító anyagként. Feltártam a HKUST-1 vízérzékenységének okát és vizsgáltam a kétfajta nanostrukturált szén hatását társított rendszerekben.

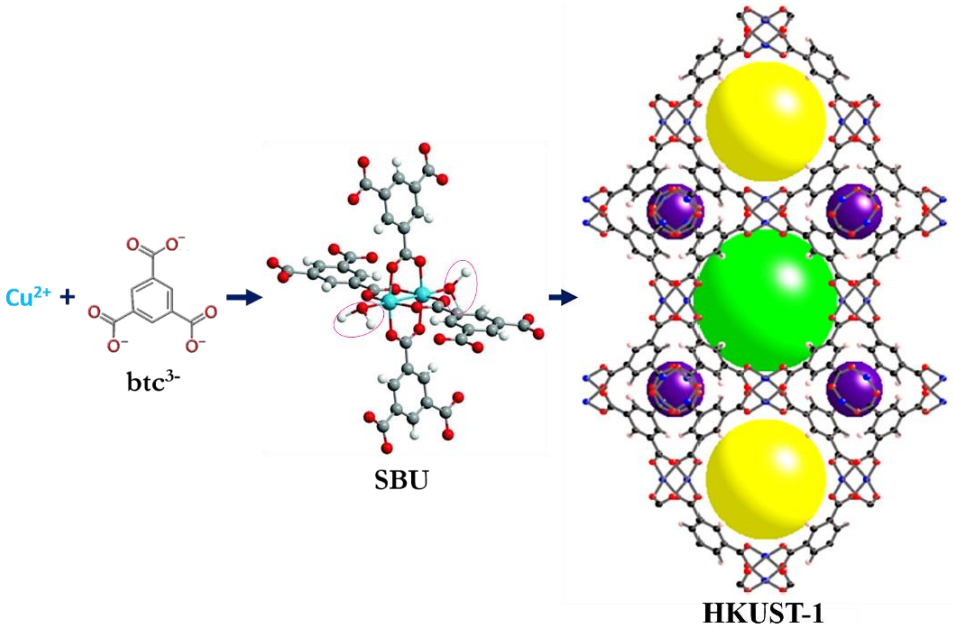
[6] Chui, S.S.-Y. et. al: A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]n$. *Science* **1999**, 283, 1148-1150. DOI: 10.1126/science.283.5405.1148

[7] Peng, Y. et al: Methane Storage in Metal−Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11887-11894. DOI: 10.1021/ja4045289

[8] Liu, X.-W. et. al: Composites of metal-organic frameworks and carbon-based materials: preparations, functionalities and applications. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 3584-3616. DOI: 10.1039/c5ta09924b

2 Irodalmi áttekintés – *Célkitűzés*

A HKUST-1-et elsőként Chui és társai szintetizálták 1999-ben [8]. A HKUST-1 háromdimenziós nyitott vázszerkezetében réz(II) ionok kapcsolódnak össze btc^{3-} ligandumokon keresztül, réz – karboxil koordinációs kötések kialakítása révén. Szerkezeti alapegységében (secondary building unit; SBU) két rézion alakít ki koordinációs kötéseket négy btc^{3-} ligandum egy-egy karboxil csoportjával, így minden réz(II) ion egy szabad koordinációs hellyel rendelkezik. A HKUST-1 pórushálózatában három jellemző méretű pórus (0.5, 1.1 and 1.35 nm) található (2. ábra) [9, 10].



2. ábra: *A HKUST-1 szerkezeti felépítése. Jelölések: C: szürke, O: piros, Cu: kék, H: fehér; a nyílt fém oldalakhoz kötődő víz molekulák a szerkezeti alapegységben (SBU) a rózsaszín ellipszisekben láthatók; a pórusméretet jellemző van der Waals üregek: lila (0.5 nm); sárga (1.1 nm); zöld (1.35 nm). [9 és 10 alapján]*

A HKUST-1 előállításának egyik elterjedt módja az általam is alkalmazott szolvotermális szintézis. Ennek során réz sót reagáltatnak H_3btc szerves savval oldószeres közegben. A reakciót követően a terméket tiszta oldószerrel mossák, az elreagálatlan komponensek eltávolítására. Szűrés útján jutnak a türkizkék kristályokhoz. Az így kapott és a légszáraz MOF pórusszerkezetét részben oldószermolekulák töltik ki. A teljes pórushálózat és a réz(II) ionok „szabad" koordinációs helyeinek felszabadításához a szerkezet aktiválásra vagyis vákuumban történő kimelegítésre (100-180 °C) van szükség [11].

[9] Worrall, S. D. et. al: Metal-organic framework templated electrodeposition of functional gold nanostructures. *Electrochim. Acta* **2016**, 222, 361–369. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.10.187

[10] Gotthardt, M. A. et. al Synthesis and characterization of bimetallic metal–organic framework Cu–Ru-BTC with HKUST-1 structure. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 2052-2056. DOI: 10.1039/c4dt02491e

[11] Chen, Y. et. al: High efficiency synthesis of HKUST-1 under mild conditions with high BET surface area and CO_2 uptake capacity. *Prog. Nat. Sci.* **2018**, 28, 584–589. DOI: 10.1016/j.pnsc.2018.08.002

Annak ellenére, hogy a HKUST-1 az egyik legintenzívebben kutatott MOF, az irodalmi eredmények nem tárják fel maradéktalanul a termikus vizsgálata során végbemenő folyamatokat. Az irodalmi adatok egybehangzóan állítják, hogy körülbelül 130 °C-ig a fiziszorbeált víz (vagy más oldószer) távozik a HKUST-1 szerkezetéből, és hogy a vázszerkezet 300 °C környékén bomlik inert és oxidatív körülmények között is. [12-14]. A 130 és 250 °C között észlelhető tömegvesztés értékelése nem egyértelmű. Ezt a lépcsőt egyszerűen figyelmen kívül hagyják [12] vagy összevonják az elsővel [13]. Más források a kemiszorbeált víz vagy az erősebben kötődő oldószer molekulák eltávozásának tulajdonítják [14]. Ezeket a feltevéseket kísérleti adatok nem támasztják alá meggyőzően. *Doktori munkám egyik célja volt, hogy tisztázzam a HKUST-1 termikus viselkedését, amely a vízérzékenység szempontjából is releváns lehet. A TG/DTG mérésben rejlő lehetőségek kibővítése fejlődőgáz analízissel (FTIR és MS technikákkal) mélyebb betekintést tett lehetővé a MOF mikrokristályok molekuláris szerkezetébe.*

A vízérzékenység a HKUST-1 jól ismert hátránya [15]. Számos szakirodalom bemutatta, hogy az aktivált HKUST-1 érzékeny a vízgőzre, annak ellenére, hogy leggyakrabban vizes közegben állítják elő. *Miután megfigyeltem a légszáraz (nem aktivált) HKUST-1 öregedését, szisztematikus kísérleteket végeztem annak feltárására, hogy a víz milyen szerepet játszik a MOF szerkezetének degradációjában. A szolvotermális körülmények között előállított HKUST-1-et légszáraz és aktivált állapotban különböző páratartalmú (11% és 85%) térben tartottam 21 napon át. A morfológiai változásokat különféle képalkotó módszerek, por XRD, TG/DTG és alacsony hőmérsékletű nitrogén adszorpciós technikákkal követtem nyomon.*

Kompozit rendszerek előállítása vonzó megoldás a HKUST-1 gyenge pontjainak kiküszöbölésére, ráadásul a gáz adszorpciós tulajdonságait is javíthatja. A nanostrukturált szenek, pl. az aktív szenek, a szén aerogélek (carbon aerogel, CA), a grafén, a grafén-oxid (GO), a redukált grafén-oxid és a szén nanocsövek ígéretes társító anyagok, kiváló kémiai, termikus és mechanikai stabilitásuknak köszönhetően. [16].

[12] Schlichte, K. et. al: Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $Cu_3(BTC)_2$. *Microporous and Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 81-88. DOI: 10.1016/j.micromeso.2003.12.027

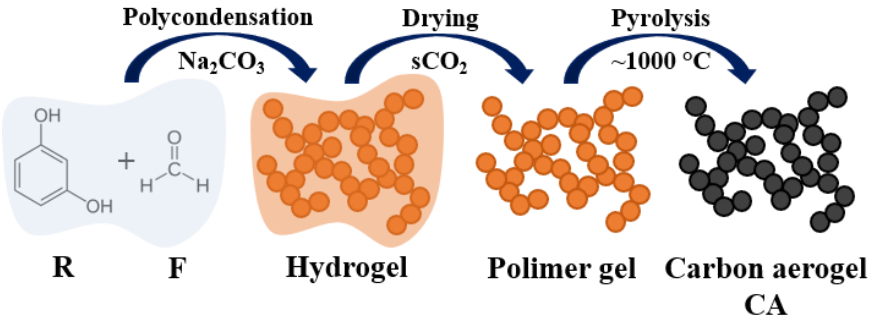
[13] Lin, et. al: Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, 37, 13865-13871. DOI:10.1016/j.ijhydene.2012.04.105

[14] Qiu, W. et. al: Effect of Activation Temperature on Catalytic Performance of CuBTC for CO Oxidation. *Chin. J. Catal.* **2012**, 33, 986–992. DOI: 10.1016/S1872-2067(11)60389-6

[15] DeCoste, et. al: The effect of water adsorption on the structure of the carboxylate containing metal–organic frameworks Cu-BTC, Mg-MOF-74, and UiO-66. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 11922-11932. DOI: 10.1039/c3ta12497e

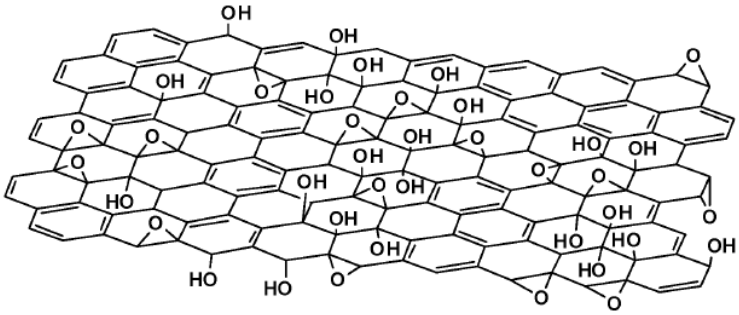
[16] Sule, R. et al: MOFs-carbon hybrid nanocomposites in environmental protection applications. Environmental Science and Pollution Research **2020**, 27, 16004-16018. DOI: 10.1007/s11356-020-08299-x

A szén aerogélek háromdimenziós, hierarchikus pórusrendszerű, mikro- mezo- és makropórusokat egyaránt tartalmazó anyagok [17]. A pórusszerkezetük és a felületkémiájuk széles skálán hangolható. Előállításuk három fő lépésből áll. Először a reagensek szol-gél polikondenzációs reakciójával hidrogéleket állítanak elő. Ezután az oldószer szuperkritikus eltávolításával polimer aerogél keletkezik. Végül a polimer gélek karbonizálásával nyerhetők a szén aerogélek (3. ábra).



3. ábra: *A rezorcin – formaldehid alapú szén aerogélek előállításának sematikus menete.*

A grafén-oxid a szén kétdimenziós allotróp módosulatának, a grafénnek egy származéka. Az egy vagy néhány atomi réteg vastagságú szén lemezek felületét oxigén tartalmú változatos funkciós csoportok tarkítják (4.ábra) [18]. A GO-t általában a grafit oxidatív exfoliációjával állítják elő, gyakran a grafén közbenső termékeként.



4. ábra *A grafén-oxid Lerf-Klinowski modellje [18]*

Célul tűztem ki a GO és CA potenciális védőhatásának vizsgálatát kétkomponensű HKUST-1 – nanostrukturált szén rendszerekben. Tanulmányoztam a társított anyagokat vízérzékenységük és/vagy a pelletizálás problémájának szempontjából. A szén alapú anyagok jó hővezető képessége szintén segíthet adszorpciós/deszorpciós ciklusok során fellépő hőeffektusok kezelésében az adszorpciós gáztárolás során. (Ez utóbbi kérdés vizsgálata túlmutat a dolgozat keretein.)

[17] Arenillas, A. et al. Fierro, V.; Maldonado-Hodar, F.J.; Bailón-Garcia, E.; Job, N. Organic and Carbon Gels. From Laboratory Synthesis to Applications. *Book Series: Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies.* Springer, 2019 ISBN 978-3-030-13897-4

[18] Dreyer et al. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 228–240. DOI: 10.1039/b917103g

3 Kísérleti módszerek

3.1 Minta előállítás

A HKUST-1-et szolvotermális szintézissel állítottam elő Wang és társai [19] nyomán. Réz nitrátot ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) és benzol-1,3,5-trikarbonsavat (H_3btc) sztöhiometrikus arányban reagáltattam víz és etanol 1:1 térfogatarányú elegyében 80 °C-on. A képződő türkizkék kristályokat etanollal mostam és levegőn szárítottam (20 °C, 48h, 40-50% relatív páratartalom, RH). Ezután jól lezárt mintatartóban tároltam. A HKUST-1 vagy légszáraz formában került felhasználásra, vagy bizonyos mérések esetében 110 °C vagy 180 °C-on vákuumban történő kimelegítést követően (aktiválva).

A szén aerogélt rezorcin-formaldehid polimer gélből állítottam elő Pekala illetve Czakkel és társai nyomán [20, 21]. Az elporított széngélek eredetileg bázikus felületét salétromsavas oxidálással savassá alakítottam. Ez kedvez a HKUST-1 kristályok növekedésének [22]. A grafén-oxid szuszpenzió előállításához a javított Hummers módszert alkalmaztam [23]. A GO szuszpenzió koncentrációja a töményítést követően 1,1 tömeg%-os volt.

CA tartalmú kétkomponensű rendszereket két módon állítottam elő. A HKUST-1@CA szintézise során az elporított CA-t a HKUST-1 prekurzor oldatához adtam a szolvotermális szintézis előtt. Összehasonlításképp előállítottam a HKUST-1 és a CA fizikai keverékét (HKUST-1+CA) is: a porított CA-t és HKUST-1-et a HKUST-1@CA összetételének megfelelő 1:1 tömegarányban homogenizáltam. A HKUST-1@GO mintát a HKUST-1@CA-hoz hasonló módon állítottam elő. A GO koncentrációját a prekurzor oldatban 1-2.5 g/dm^3 között szisztematikusan növeltem, így a kompozit GO tartalma 6-24 tömeg% között változott.

3.2 Módszerek

A morfológia és a pórusszerkezet jellemzésére pásztázó elektronmikroszkópiát (SEM), hagyományos és nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópiát (TEM, HRTEM), ill. alacsony hőmérsékletű N_2 adszorpciós mérést alkalmaztam. A kristályos komponensek azonosítására por röntgen diffrakciós (XRD) mérést használtam. A szimultán termogravimetria/differenciális termikus analízis (TG/DTA) önmagában, illetve tömegspektroszkópiával (TG/DTA-MS) és Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával (TG-FTIR) kapcsolva került felhasználásra a

[19] Wang, F. et. al: The controlled regulation of morphology and size of HKUST-1 by "coordination modulation method". *Microporous and Mesoporous Mater.* **2013**, 173, 181–188. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.02.023

[20] Pekala, R. W.: Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science* **1989**, 24, 3221-3227. DOI: 10.1007/BF01139044

[21] Czakkel, O. et. al: Influence of drying on the morphology of resorcinol–formaldehyde-based carbon gels. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 86, 124–133. DOI:10.1016/j.micromeso.2005.07.021

[22] Domán, A.: The role of the chemical properties of the carbon surface is materials science. From the Schay-Nagy isotherm equation to reduced graphene oxide. (In Hungarian). *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2018**, 124(4), 153-156. DOI: 10.24100/MKF.2018.04.153

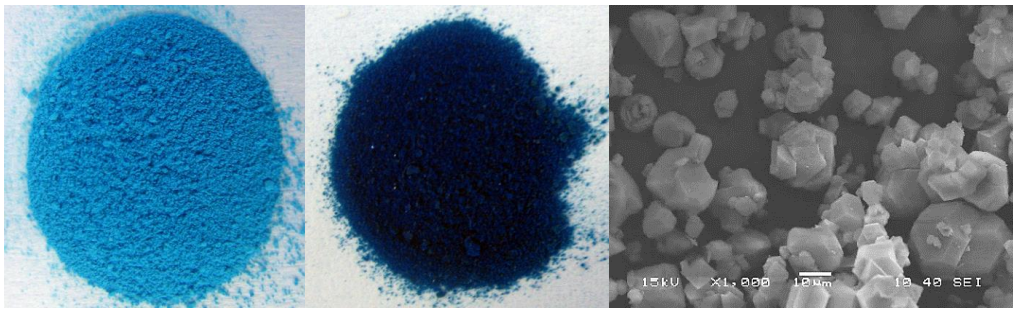
[23] Marcano, D.C. et. al: Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* **2010**, 4, 4806 4814. DOI: 10.1021/nn1006368

HKUST-1, és a kétkomponensű rendszerek termikus bomlásának feltérképezésére. Végül teszteltem a minták atmoszférikus metán, hidrogén és szén-dioxid adszorpcióját.

4 Eredmények és értékelésük

4.1 A HKUST-1 jellemzése

A HKUST-1-et reprodukálható módon szolvotermális körülmények között állítottam elő 84%-os hozammal. Légszáraz formában (5.a ábra) egy HKUST-1 egység (Cu_3btc_2) körülbelül 9.4 mol vizet tartalmaz, aminek egy része közvetlenül a rézionok szabad koordinációs helyeihez kapcsolódik (3 mol víz/Cu_3btc_2 egység), a maradék pedig részlegesen kitölti a HKUST-1 pórusrendszerét. A HKUST-1 teljes pórusrendszere felszabadítható emelt hőmérsékleten (100-180 °C) történő vákuum-kezeléssel. A megjelenő sötétkék szín (5.b ábra) jelzi a rézionok koordinációs szférájának megváltozását, vagyis a szabad fém-helyek kialakulását.

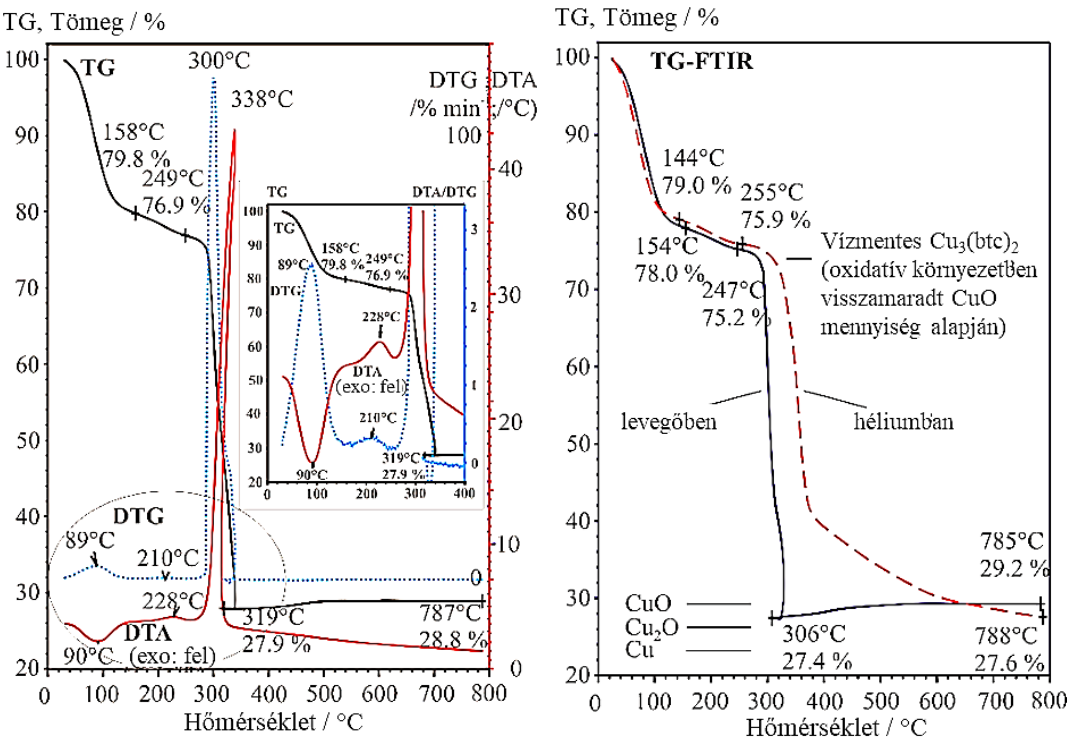


a **b** **c**

5. ábra *Az (a) légszáraz és (b) aktivált HKUST-1 makroszkópikus megjelenése, és (c) a jellegzetes poliéderes MOF kristályok SEM képe [24]*

A termogravimetriával kapcsolt fejlődőgáz analízis alapján megállapítottam, hogy 150 °C-ig kizárólag víz távozik a légszáraz szerkezetből, annak ellenére, hogy a HKUST-1 kristályokat etanol – víz elegyben állítottam elő mosásuk etanollal történt. Megállapítottam, hogy a légszáraz HKUST-1 termikus bomlása során a 150 °C és 250 °C között megfigyelhető körülbelül 3%-os tömegvesztéshez exoterm hőeffektus tartozik (6.a ábra). A említett hőmérsékleti tartományban, inert körülmények között a fejlődő gázfázisban csak etanolt azonosítottam. Mivel, az etanol-fejlődés viszonylag magas hőmérsékleten ment végbe, feltételezem, hogy az etanol a monoetil-észterek termikus bomlásából származik. Ezek az etanol és a benzol-1,3,5-trikarboxilát kristályok felületén vagy szélein elhelyezkedő karboxilcsoportjai között alakulhatnak ki. Így a szolvotermális szintézis során az etanol molekulák korlátozzák a HKUST-1 mikrokristályok további növekedését [24].

[24] **Domán, A.** et. al: In situ evolved gas analysis assisted thermogravimetric (TG-FTIR and TG/DTA–MS) studies on non-activated copper benzene-1,3,5-tricarboxylate. *Thermochim. Acta* **2017**, 647, 62–69. DOI: 10.1016/j.tca.2016.11.013



a **b**

6. ábra: *A HKUST-1 termikus elemzése. a) TG görbe (fekete folytonos vonal), DTG görbe (piros folytonos vonal) és DTA görbe (világoskék pontozott vonal), melyek a TG/DTA műszerrel készültek (fűtési sebesség: 10 ° C/perc) levegőben (gázáram: 130 cm^3/perc); az inset a DTG és a DTA görbéket nagyított nézetben mutatja. b) A TG műszerrel kapott TG görbék (fűtési sebesség: 10 ° C/perc) levegőben és héliumban (gázáram: 130 cm^3/perc) mérve [24]*

A szerves ligandum bomlása 300 °C körül történik, az irodalmi adatokkal megegyező módon. Levegőben a bomlástermékek teljes égése következik be, míg héliumban 380°C fölött monoton tömegcsökkenés figyelhető meg 800 °C-ig (6.b ábra). A 325 °C és 800 °C hőmérsékleten visszamaradt anyag XRD fáziselemzése alapján megállapítottam, hogy a tömegnövekedés a Cu_2O oxidációt jelzi:

$$Cu_2O(s) + ½O_2(g) \rightarrow 2CuO(s)$$

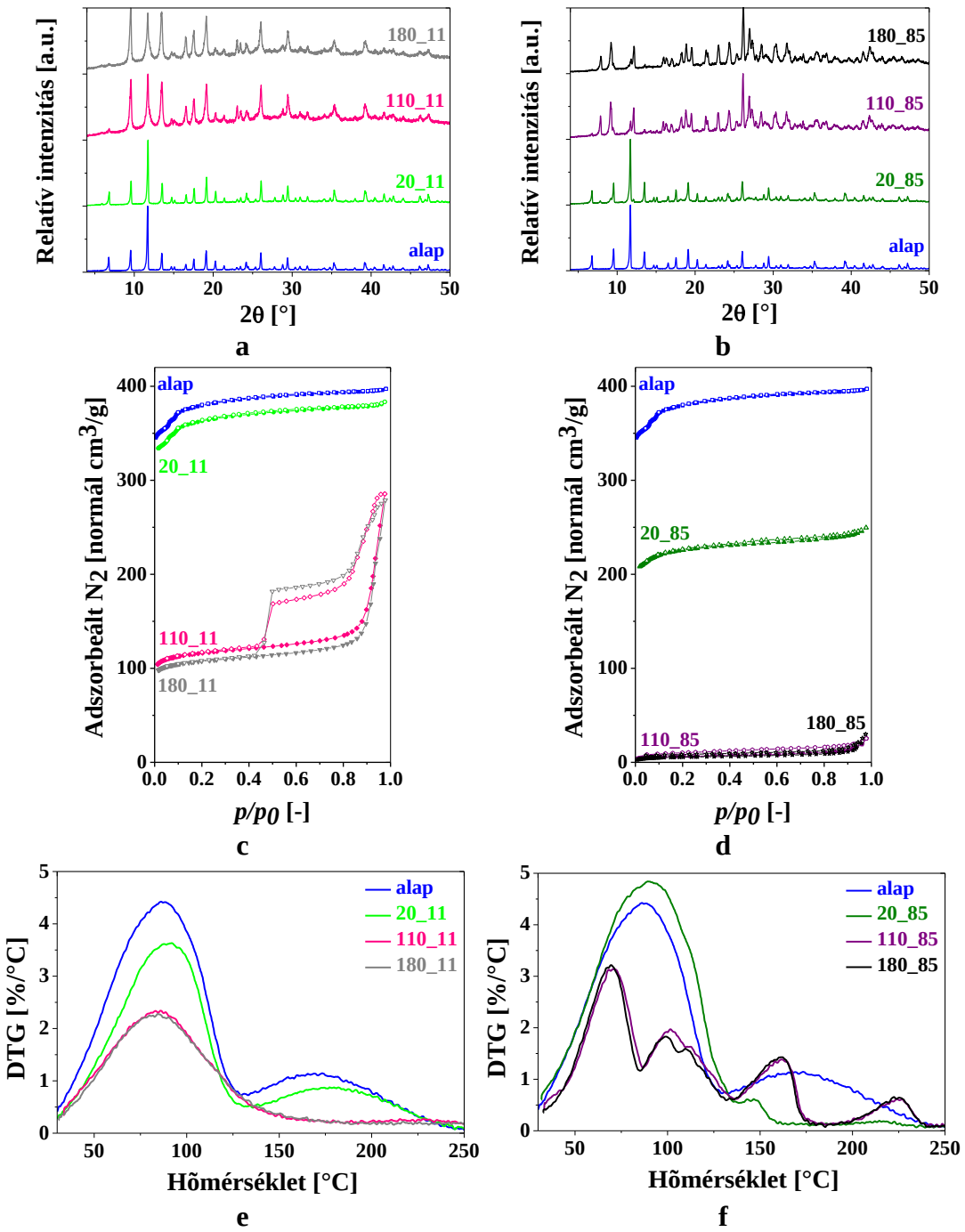
[24] **Domán, A.** et. al: In situ evolved gas analysis assisted thermogravimetric (TG-FTIR and TG/DTA–MS) studies on non-activated copper benzene-1,3,5-tricarboxylate. *Thermochim. Acta* **2017**, 647, 62–69. DOI: 10.1016/j.tca.2016.11.013

4.2 A HKUST-1 tárolási körülményeinek (relatív páratartalom) hatása

Köztudott, hogy a vízgőz roncsolja a HKUST-1 szerkezetét, azonban ennek mechanizmusa nem teljesen ismert. A zárt mintatartóban tárolt légszáraz HKUST-1 minta fajlagos felülete folyamatosan csökkent, de az észter csoportok hidrolízisére utaló jeleket a TG/DTG mérések alapján nem tapasztaltam. A rendszeres nitrogén adszorpciós mérések alapján megállapítottam, hogy a zárt mintatartóban tárolt légszáraz minta felezési ideje 33 hónap. A páratér hatásának szisztematikus vizsgálata érdekében i) légszáraz és ii) 110 vagy 180 °C-on aktivált HKUST-1 mintákat 20 °C-on 21 napra állandó páratartalmú térbe helyeztem (relatív páratartalom: RH 11% és RH 85%). A szerkezeti változások nyomon követésére során képalkotó (SEM), por XRD (7.a és b ábrák), alacsony hőmérsékletű (-196 °C) nitrogén adszorpciós módszert (7.c és d ábrák) és termikus analízist (7e és f ábrák) alkalmaztam. Megállapítottam, hogy a légszáraz mintákban visszamaradt vízmolekulák jelentős mértékben stabilizálják a HKUST-1 kizárólagosan mikropórusos szerkezetét (7.a és b ábrák: 20_11 és 20_85 jelű görbék). A gázadszorpciós kapacitás teljes kihasználása érdekében a vízmolekulák eltávolítását nem lehet megkerülni. Miután az összes vízmolekula eltávolításra kerül a szerkezetből (aktiválás), a nedves gáznak/levegőnek való kitettség a kristályos szerkezet fokozott bomlását/átalakulását eredményezi, és így rontja az adszorpciós tulajdonságokat. Ez, a relatív páratartalom nagyságának függvényében, a mikropórus szerkezet részleges (7.c ábra: 110_11 és 180_11 jelű görbék) vagy teljes (7.d ábra: 110_85 és 180_85 jelű görbék) összeomlásához vezet. Előbbi esetben a degradációt mezopórusok kialakulása kíséri. A 21 napig tartó RH 85%-nek való kitettség után az aktivált mintában öt különféle kötési erősségű vízmolekula különböztethető meg (7.f ábra: 110_85 és 180_85 jelű görbék) és a HKUST-1 szerkezete több kristályos vegyület keverékévé alakul (7.a ábra: 110_85 és 180_85 jelű görbék), melyek azonosítására a szakirodalomban eddig még nem került sor. XRD fáziselemzéssel sikerült azonosítanom az egyik bomlási melléktermeket, a hidrogén triaqua benzol-1,3,5-trikarboxilát réz(II)-t [$Cu(OOC)_2(C_6H_3COOH) \cdot 3H_2O$], (PDF_00-064-1336)] [25, 26].

[25] **Domán, A.** et al.: Role of water molecules in the decomposition of HKUST-1: evidence from adsorption, thermoanalytical, X-ray and neutron scattering measurements. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 480, 138 – 147. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.02.177

[26] **Domán, A.** et al: Graphene Oxide Protected Copper Benzene-1,3,5-Tricarboxylate for Clean Energy Gas Adsorption. *Nanomaterials* **2020**, 10, 1182. DOI: 10.3390/nano10061182



7. ábra: *A különböző előéletű HKUST-1 mintákhoz tartozó (a, b) XRD diffraktogramok, (c, d) alacsony hőmérsékletű (-196 °C) N_2 adszorpciós/deszorpciós izotermák, és (e, f) DTG görbe részlete. A mintákat a szárítási hőmérséklet és a relatív páratartalom (a, c, e: RH 11%; b, d, f: RH 85%) alapján jelöltem. Pl. a 110_11 azt a mintát jelöli, amelyet 110 °C-on aktiváltam mielőtt a 11%-os páratérbe került. Az XRD és a TG (130 cm^3/perc levegőáram; fűtési sebesség: 10 °C/perc) méréseket közvetlenül a kezelés után végeztem. Az alacsony hőmérsékletű (-196 C) N_2 adszorpciós mérések előtt a mintákat 180 °C-on, 24 órán át vákuumban készítettem elő.*

[25] **Domán, A.** et al.: Role of water molecules in the decomposition of HKUST-1: evidence from adsorption, thermoanalytical, X-ray and neutron scattering measurements. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 480, 138 – 147. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.02.177

[26] **Domán, A.** et al: Graphene Oxide Protected Copper Benzene-1,3,5-Tricarboxylate for Clean Energy Gas Adsorption. *Nanomaterials* **2020**, 10, 1182. DOI: 10.3390/nano10061182

4.3 HKUST-1 kristályok pelletizálása

Sikeresen állítottam elő HKUST-1 pelleteket OL57 hidraulikus préssel, 25-200 bar nyomáson. A kötőanyagmentes kompakt, kezelhető pelletek kialakításáért nagy árat kell fizetni, mivel a porozitás drasztikusan csökken már a legalacsonyabb alkalmazott nyomáson is. [27].

4.4 Társított rendszerek nanostrukturált szenekkel

A HKUST-1 kristályok képződése az amorf mezopórusos szén aerogél (CA) és a gyakorlatilag kétdimenziós grafén-oxid (GO) jelenlétében egyaránt sikeres volt szolvotermális körülmények között. A réz és a benzol-1,3,5-trikarboxilát önszerveződő reakcióját és így a HKUST-1 tisztaságát befolyásolta a jelenlévő társító anyag mennyisége. A legnagyobb GO koncentráció mellett (2.5 g/dm^3) a HKUST-1-től eltérő szerkezetű és porozitású, nem azonosított melléktermék(ek) is keletkeznek. A nanostrukturált szén társítók eltérő jellege különböző tulajdonságú HKUST-1@CA és HKUST-1@GO rendszereket eredményezett. A HKUST 1@CA látszólagos felülete kisebb, mint az additívitás alapján várható felület, mivel a HKUST-1 részben elfoglalja a szén aerogel mezopórusait. Az összetett rendszerben a HKUST-1 mikropórusai és a CA szélesebb pórusai mikro-, mezo- és makropórusokat egyaránt tartalmazó rendszert alkotnak. Ezzel szemben a HKUST-1@GO esetén a társítás során a HKUST-1 kiváló adszorpciós tulajdonságai megőrződnek [26, 27]. A kialakuló kompozit felületét 1-2 g/dm^3 prekurzor oldatbeli GO koncentráció gyakorlatilag nem befolyásolta.

A vízgőz és a külső nyomás hatását kiválasztott HKUST-1 – nanostrukturált szén rendszereken vizsgáltam, hasonló körülmények között, mint a HKUST-1 esetében. HKUST-1@CA-ból 100 és 200 baron sikerült pelleteket előállítani, habár a külső nyomás roncsolta a HKUST-1 szerkezetét és csökkentette az adszorpciós képességét. A hasonló összetételű (50 tömeg%) fizikai keverék nanoszerkezete nem pelletizálható 200 baron sem. Emellett HKUST-1 tartalma is érzékenyebb a külső nyomásra, mint a HKUST-1@CA mintáé, amelynek a porozitása a nyomás növelésnek megfelelően csökken. A GO ideiglenes védelmet biztosíthat a vízmolekulákkal szemben. A szolvotermális szintézis alatt az etanol a GO lemezeken található karboxil csoportokal is észtert képez. Víz hatására ezek az észtercsoportok könnyebben reagálnak a vízzel, mint a réz és a karboxil csoport közti koordinációs kötések. A HKUST-1@GO pelletizálása már 25 bar-on is sikeres volt. A porozitás-csökkenés fele akkorának adódott, mint a HKUST-1 esetében, ráadásul a nyomástól függetlennek bizonyult. A nagy mechanikai stabilitással rendelkező rugalmas GO lemezek összenyomható távtartókként viselkedhetnek a HKUST-1 kristályok között, így megakadályozzák azok amorfizációját [26, 27].

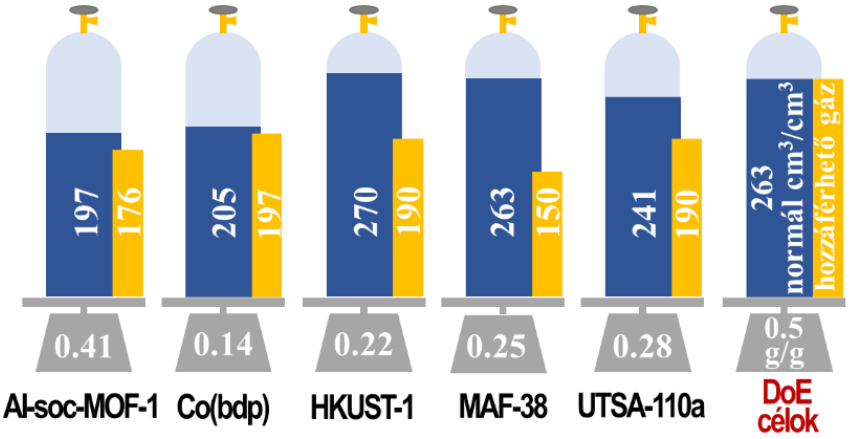
[26] **Domán, A.** et al: Graphene Oxide Protected Copper Benzene-1,3,5-Tricarboxylate for Clean Energy Gas Adsorption. *Nanomaterials* **2020**, 10, 1182. DOI: 10.3390/nano10061182

[27] **Domán, A.** et al: Pressure resistance of copper benzene-1,3,5-tricarboxylate-carbon aerogel composites. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 434, 1300–1310. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.11.251

5 Alkalmazások

A MOF-ek sokrétű alkalmazását az 1. ábra szemlélteti. A HKUST-1 a MOF-ok között az egyik legígéretesebb gáztárolásra és a gázelválasztásra alkalmas adszorbens (8. ábra). Kimagasló metánfelvétele eléri a volumetrikus DoE célt. Előállítása már ipari méretekben is megoldott. A HKUST-1 kémiai módosítása vagy társítása elősegítheti a vízérzékenység kiküszöbölését, a pelletizálás során fellépő problémákat és/vagy javíthatja a hővezetőképességet.

Bemutattam, hogy az általam vizsgált két társító anyag közül a grafén-oxid – optimális mennyiségben – a nedvességgel szemben és a pelletizálás során egyaránt védelmet nyújthat a HKUST-1 szerkezetének HKUST-1@GO társított rendszerben.



8. ábra: *A HKUST-1 kiemelkedő az olyan MOF-ok között, amelyek megközelítik a DoE célokat: gravimetrikus (szürke egyensúly), volumetrikus (kék henger) és volumetrikus működési vagyis hozzáférhető (sárga oszlop) CH_4 adszorpciós kapacitások.*

6 Új eredmények

1. Sikeresen azonosítottam egy eddig elhanyagolt vagy félreértelmezett régiót a szolvotermális úton etanol – víz elegyben előállított réz benzol-1,3,5-trikarboxilát (Cu_3btc_2 vagy HKUST-1) fémorganikus térháló TG/DTG görbéjén. Az termogravimetriával kapcsolt *in situ* fejlődőgáz analízis eredményei alapján megállapítottam, hogy a 150 és 250 °C között tapasztalt tömegveszteség monoetil-észter csoportok termikus bomlásából származik. Ezek a HKUST-1 kristályok felületén vagy szélein képződnek a benzol-1,3-5-trikarbonsav karboxil csoportjai és az etanol reakciójában. [1]

2. A légszáraz HKUST-1 Cu_3btc_2 egységenként kb. 9,4 mol vizet tartalmaz. Ez a víz egyrészt tömbi vízfázisként tölti ki a pórusokat, másrészt egységenként 3 mol víz a rézionok szabad koordinációs helyeihez kötődik. A víz jelenléte a légszáraz MOF lassú lebomlását eredményezi, melynek becsült felezési ideje körülbelül 33 hónap. A HKUST-1 mintákat 20 °C-on 21 napig 11% és 85% relatív páratartalmú (RH) térnek kitéve bebizonyosodott, hogy a légszáraz állapotban visszatartott vízmolekulák bizonyos fokú védelmet nyújtanak a vázszerkezetnek még a 85% -os páratartalommal szemben is. A minták megtartják kizárólag mikropórusos jellegüket, de pórustérfogatuk az RH nagyságától függően csökken. [3]

3. A vákuumban 110 vagy 180 ° C-on aktivált minták mindkét típusú vizet elveszítik. Aktivált minták esetében a 21 napos 11%-os relatív páratartalmú térben (20 °C) való tárolás után az újra-adszorbeáló vízmolekulák a HKUST-1 szerkezetének részleges szétesését eredményezik. A mikropórusok térfogata csökken, és a korábban kizárólagos mikropórusok mellett mezopórusok alakulnak ki, melyek eloszlásának maximuma 25 nm-nél van. [3]

4. A 21 napig 85%-os relatív páratartalmú térben (20 °C) tárolt aktivált mintákon az újra-adszorbeálódott vízolekulák öt különböző erősséggel kötődnek. A vízmolekulák a HKUST-1 szerkezetének szétesését eredményezik. A porozitás gyakorlatilag teljes mértékben megszűnik és számos, eddig ismeretlen bomlástermék keletkezik. Sikeresen azonosítottam az egyik bomlási melléktermékет, a hidrogén triaqua benzol-1,3,5-trikarboxilát réz(II)-t [PDF_00-064-1336: $Cu(OOC)_2(C_6H_3COOH) \cdot 3H_2O$]. [3, 4]

5. Bemutattam, hogy a szén aerogél (CA) a HKUST-1 prekurzor oldatához hozzáadva társítható a HKUST-1-gyel (HKUST-1@CA). A termék látszólagos felülete kisebb, mint az additivitásból várt érték, mivel a HKUST-1 részben elfoglalja az aerogél pórusait. Az anyag kompakt pelletteket képez 100 és 200 bar nyomáson, azonban a magas nyomás roncsolja a HKUST-1 szerkezetét és így csökkenti az adszorpciós képességet: porozitása a nyomás növelésével fokozatosan csökken. A hasonló összetételű fizikai keveréket nem lehet pelletizálni 200 baron sem. HKUST-1 tartalma érzékenyebb a külső nyomásra, mint a HKUST-1@CA esetében [2].

6. Megállapítottam, hogy a grafén-oxid (GO) társítható a HKUST-1-el. A GO képes ideiglenes védelmet biztosítani a HKUST-1@GO rendszerekben. A szolvotermális szintézis alatt az etanol a GO lemezeken található karboxil csoportokal észtert képez. Víz hatására ezek az észtercsoportok könnyebben reagálnak a vízzel, mint a réz és a karboxil csoport közti koordinációs kötések. A HKUST-1@GO pelletizálása már 25 bar-on megvalósítottam. A porozitás-veszteség kisebb, mint a „szabad" HKUST-1 esetében, és független a nyomás nagyságától. A HKUST-1 kristályok között elhelyezkedő nagy mechanikai stabilitású rugalmas GO lemezek összenyomható távtartókként viselkedhetnek, ezáltal megakadályozva a MOF amorfizációját. [3, 4]

7 Publikációk

A doktori dolgozathoz kapcsolódó publikációk (Az impact factor és a quartile kategória a WoS-ból származik)

1. **Domán, A.**; Madarász, J.; László, K. In situ evolved gas analysis assisted thermogravimetric (TG-FTIR and TG/DTA-MS) studies on non-activated copper benzene-1,3,5-tricarboxylate. *Thermochim. Acta* **2017**, 647, 62-69. DOI: 10.1016/j.tca.2016.11.013
   IF 2017: 2.189 (Q2); független idéző: 6
2. **Domán, A.**; Nagy, B.; Nichele, L.P.; Srankó, D.; Madarász, J.; László, K. Pressure resistance of copper benzene-1,3,5-tricarboxylate-carbon aerogel composites. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 434, 1300-1310. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.11.251
   IF 2018: 5.155 (Q1); független idéző: 6
3. **Domán, A.**; Czakkel, O.; Porcar, L.; Madarász, J.; Geissler, E.; László, K. Role of water molecules in the decomposition of HKUST-1: evidence from adsorption, thermoanalytical, X-ray and neutron scattering measurements. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 480, 138-147. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.02.177
   IF 2019: 6.182 (D1); független idéző: 5
4. **Domán, A.**; Klébert, Sz.; Madarász, J.; Sáfrán, Gy.; Wang, Y.; László, K. Graphene Oxide Protected Copper Benzene-1,3,5-Tricarboxylate for Clean Energy Gas Adsorption. *Nanomaterials* **2020**, 10, 1182. (Feature Paper) DOI: 10.3390/nano10061182
   IF 2019: 4.324 (Q2); független idéző: -

A doktori dolgozathoz szorosan nem kapcsolódó publikációk

5. **Domán, A.**; Ábrahám, D.; Nagy, B.; László, K. A szénfelület kémiai tulajdonságainak szerepe az anyagtudományban. A Schay-Nagy izoterma egyenlettõl a redukált grafén-oxidig *Magyar Kémiai Folyóirat* **2018**, 124(4), 153-156. DOI: 10.24100/MKF.2018.04.153
   IF: -
6. Imre, A.; Szentannai, P.; Kustán, R.; László, K.; Groniewsky, A.; **Domán, A.**. Egy Power-to-Gas alapú komplex energiatárolási kutatófejlesztőközpont terve – kihívások, kapcsolódó kutatások). *EnergiaGazdálkodás* **2019**, 60, 8-12.
   IF: -

7. Manek., E.; Berke, B.; Miklósi, N.; Sajbán, M.; **Domán, A.**; Fukuda, T.; Czakkel, O.; László, K. Thermal sensitivity of carbon nanotube and graphene oxide containing responsive hydrogel composites; *Express Polym. Lett.* **2016**, 10, 710-720.
   IF 2015: 2.965 (Q1); független idéző: 9
8. Nagy, B.; Bakos I.; Bertóti, I.; **Domán, A.**; Menyhárd, A.; Mohai, M.; László, K. Synergism of nitrogen and reduced graphene in the electrocatalytic behavior of resorcinol – formaldehyde based carbon aerogels. *Carbon* **2018**, 139, 872-879.
   IF 2018: 7,466 (Q1); független idéző: 7
9. Nagy., B.; **Domán, A.**; Kállay-Menyhárd, A.; László, K. Influence of Graphene Oxide Incorporation on Resorcinol-Formaldehyde Polymer and Carbon Aerogels; *Period. Polytech. Chem. Eng.* **2018**, 62, 441-449.
   IF 2018: 1,382 (Q3); független idéző: -
10. Sebestyén, Z.; Jakab, E.; **Domán, A.**; Bokrossy, P.; Bertóti, I.; Madarász, J.; László, K. Thermal degradation of crab shell biomass, a nitrogen-containing carbon precursor. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2020**. DOI: 10.1007/s10973-020-09438-9
    IF 2019: 2.731 (Q2); független idéző: -

8 Konferencia előadások

<u>*Szóbeli előadások*</u>

11. **Domán, A.**; Madarász, J.; László, K. HKUST-1 fémorganikus térháló vizsgálata adszorpciós és in situ TG-FTIR és TG/DTA-MS módszerrel. *MTA Műszaki Kémiai Tudományos Bizottság, Anyagtudományi és Szilikátkémiai Munkabizottság és az MKE Kolloidkémiai és Nanotechnológiai Szakosztály együttes ülése;* BME, Budapest, Hungary; **2017.** január 9.
12. **Domán, A.**; Madarász, J.; László, K. Synthesis and characterisation of copper benzene-1,3,5-tricarboxylate. *11th Conference on Colloid Chemistry.* Eszterházy Károly Egyetem; Eger, Magyarország; **2018.** május 28-30.
13. **Domán, A.**; Madarász, J.; László, K. A réz-benzol-1,3,5-trikarboxilát fémorganikus térháló termoanalitikai vizsgálata. *A Termoanalitikai Munkabizottság és az MKE Termoanalitikai Szakcsoport közös ülése; MTA, TTK,* Budapest, Magyarország; **2018.** november 26.
14. **Domán, A.**; Madarász, J.; Klébert, Sz.; László, K. Grafén oxid (GO) származékok felületkémiájának hatása réz-benzol-1,3,5-trikarboxilát 3D térháló kialakulására.). *BME 2019/2020. tanévi online ÚNKP Konferencia;* **2020.** május 7.

Poszterek

15. **Domán, A.**; Madarász, J.; László, K. In situ evolved gas analysis assisted thermogravimetric (TG-FTIR and TG/DTA–MS) studies on non-activated copperbenzene-1,3,5-tricarboxylate. *XIV. Oláh György Doktori Iskola PhD Konferencia*, BME, Budapest, Magyarország; **2017.** február 2.
16. László, K.; **Domán, A.**; Madarász, J. Protective effect of a carbon aerogel in metal organic framework/carbon aerogel systems. *Carbon 2018, the World Conference on Carbon.* Madrid, Spanyolország, **2018.** július 1-6.
17. **Domán, A.**; Czakkel, O.; Porcar, L.; Madarász, J.; Geissler, E.; László, K. Role of water molecules in the decomposition of HKUST-1. *XV. Oláh György Doktori Iskola PhD Konferencia*, BME, Budapest, Magyarország, **2019.** január 30. (Legjobb poszter díj)
18. **Domán, A.**; Czakkel, O.; Porcar, L.; Madarász, J.; Geissler, E.; László, K. Role of water in the decomposition of HKUST-1. *Summer School and Workshop in Calorimetry and Thermal Analysis 2019 Calorimetry and thermal methods in material science*. Lyon, Franciaország, **2019.** június 16-21. (Legjobb poszter díj)
19. **Domán, A.**; Madarász, J.; Klébert, Sz.; Dobos, G.; Sáfrány, Gy; László, K. Copper benzene-1,3,5-tricarboxylate@graphene oxide composites. *Okinawa Colloids 2019*. Okinawa, Japán, **2019.** november 3-8.