

Fémorganikus térháló – nanostrukturált szén kompozitok[†]

DOMÁN Andrea*, LÁSZLÓ Krisztina

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar,
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Budafoki út 8, 1111 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

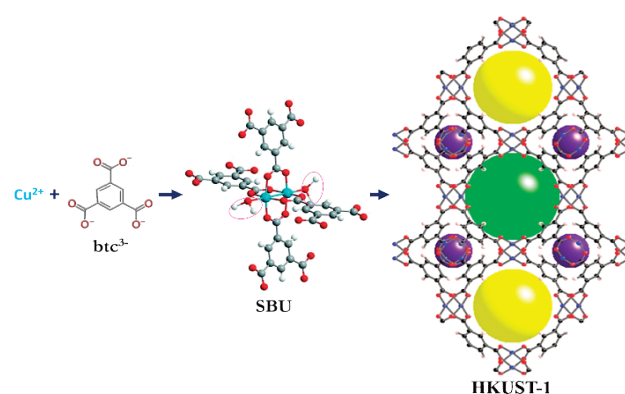
A légköri széndioxid és károsanyag terhelés csökkentésének egyik lehetséges módja az alternatív üzemanyagokra való áttérés. A metán meghajtású gépjárművek használata 20%-al kevesebb CO₂, 70%-al kevesebb CO, 87%-al kevesebb szerves gáz („nem-metán”) és 87%-al kevesebb nitrogén oxid és kibocsájtással járna a benzinnel meghajtott gépjárművekhez képest. Azonban a jelenlegi nagynyomású, illetve kriogén gáztárolási módszerek technikai és biztonsági okok miatt nem ideálisak. A problémára megoldást jelenthet az adszorpciós elvű gáztárolás, mely gazdaságos megvalósításához megfelelő gázmegkötő képességű nanopórusos adszorbensre van szükség.¹ Az USA Energiaügyi Hivatala (Department of Energy, DoE) meghatározta azokat az adszorpciós kapacitás célszámokat, amelyek elérésével az eljárás már 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 rézbenzol-1,3,5-trikarboxilát (Cu₃btc₂), röviden HKUST-1 (Hong-Kong University of Science and Technology⁴) a fémorganikus térhálók ikonikus képviselője. Metán adszorpciós kapacitása 25 °C-on és 65 baron eléri a volumetrikus DoE célt (263 cm³ CH₄/cm³ adszorbens).⁵ Metántárolásra 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 töltetéként. Kötőanyag nélküli pelletizálása megoldás lehet, de a nyomás hatására fellépő amorfizáció csökkentheti a porozitást és így adszorpciós kapacitást is. A harmadik probléma a MOFok mérsékelt hővezetőképessége, ami kedvezőtlenül befolyásolja mind az adszorpciós, mind pedig a deszorpciós ciklus hatékonyságát.⁶

A HKUST-1 háromdimenziós nyitott vázszerkezetében a réz(II) ionok benzol-1,3,5-trikarboxilát (btc³⁻) ligandumokkal kapcsolódnak össze. Szerkezeti alapegységében (second-

dary building unit; SBU) két rézion alakít ki koordinációs kötésekkel négy btc³⁻ ligandum egy-egy karboxil csoportjával, így minden réz(II) ion egy szabad koordinációs hellyel is rendelkezik. A HKUST-1 pórusálózatában három jellemző méretű pórus (0.5, 1.1 és 1.35 nm) található (1. ábra).^{7,8}



1. 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).^{7,8} alapján

A HKUST-1 előállításának egyik elterjedt módja az általam is alkalmazott szolvotermális szintézis. Az így előállított, illetve a légszáraz MOF pórusszerkezetét részben oldószermolekulák töltik ki. A teljes pórusálózat és a réz(II) ionok „szabad” koordinációs helyeinek felszabadításához a szerkezet aktiválásra vagyis hőkezelésre (100-180 °C) van szükség.⁹

A doktori munka egyik célja volt, hogy tisztázzam a HKUST-1 vízérzékenységének természetét. A TG/DTG mérésben rejlő lehetőségek kibővítése fejlődőgáz analízissel (FTIR és MS technikákkal) mélyebb betekintést tett lehetővé a MOF mikrokristályok molekuláris szerkezetébe.

A légszáraz (nem aktivált) HKUST-1 öregedését tapasztalva szisztematikus kísérleteket végeztem annak feltárására, hogy a víz milyen szerepet játszik a MOF szerkezetének degradációjában. A morfológiai változásokat különféle képalkotó módszerek, por XRD, TG/DTG és alacsony hőmérsékletű nitrogén adszorpciós technikákkal követtem nyomon.

[†] Domán Andrea azonos című PhD értekezéséhez kapcsolódó Tézisfüzet alapján készült.

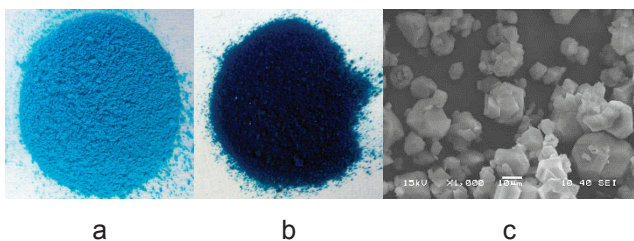
* Domán Andrea. Tel.: 061 463 2964; e-mail: doman.andrea@mail.bme.hu

Kompozit rendszerek előállítása vonzó megoldást nyújt a HKUST-1 gyenge pontjainak kiküszöbölésére, ráadásul a gáz adszorpciós tulajdonságait is javíthatja. A nanostrukturált szenek, pl. a szén aerogélek (carbon aerogel, CA) és a grafén-oxid (GO), ígéretes társító anyagok, kiváló kémiai, termikus és mechanikai stabilitásuk miatt.¹⁰ A kompozitképzést ezzel a két társító anyaggal vizsgáltam. A szén aerogélek háromdimenziós, hierarchikus pórusrendszerű, mikro- mezo- és makropórusokat egyaránt tartalmazó anyagok.¹¹ A grafén-oxid a szén kétdimenziós allotróp módosulatának, a grafénnek egy származéka. Általában a grafit oxidatív exfoliációjával állítják elő. Az egy vagy néhány atomi réteg vastagságú szén lemezek felületét oxigén tartalmú változatos funkció csoportok tarkítják, elősegítve vizes közegű alkalmazhatóságukat.¹² Vizsgáltam a GO és CA potenciális védőhatását a társított rendszerek vízáteresztőképessége és/vagy a pelletizálás során szükséges nyomástűrési szempontjából. A szén alapú anyagok jó hővezető képessége szintén segíthet adszorpciós/deszorpciós ciklusok során fellépő hőeffektusok kezelésében az adszorpciós gáztárolás során, ez azonban már túlmutat a dolgozaton.

2. Eredmények és értékelésük

2.1. A HKUST-1 jellemzése

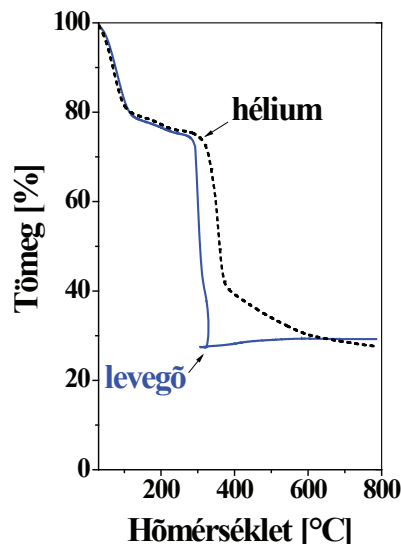
A HKUST-1-et reprodukálható módon szolvotermális körülmények között állítottam elő 84%-os hozammal. Légszárz formában (2.a ábra) egy HKUST-1 egység (Cu_3btc_2) körülbelül 9,4 mol vizet tartalmaz. Ennek egy része közvetlenül a rézionok szabad koordinációs helyeihez kapcsolódik (3 mol víz/ Cu_3btc_2 egység), a maradék pedig részlegesen kitölti a HKUST-1 pórusrendszerét. A HKUST-1 teljes pórusrendszere felszabadítható 100-180 °C hőmérsékleten, esetlegesen vákuum-kezeléssel kiegészítve. A megjelenő sötétkék szín (2.b ábra) jelzi a rézionok koordinációs szférájának megváltozását, vagyis a szabad fém-helyek kialakulását a mikrokristályos (2.c ábra) szerkezetben.¹³



2. ábra. Az (a) légszárz és (b) aktivált HKUST-1 makroszkópikus megjelenése, és (c) a jellegzetes poliédres MOF kristályok SEM képe¹³

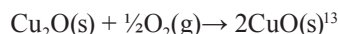
A termogravimetriával kapcsolt fejlődőgáz analízis alapján megállapítottam, hogy 150 °C-ig kizárólag víz távozik a légszárz szerkezetből, annak ellenére, hogy a HKUST-1 kristályokat etanol – víz elegyben állítottam elő és mosásuk etanollal történt. Megállapítottam, hogy a légszárz HKUST-1 termikus bomlása során a 150 °C és 250 °C között megfigyelhető körülbelül 3%-os tömegvesztéshez exoterm hőeffektus tartozik. Az említett hőmérsékleti tartományban, inert körülmények között a gázfázisban csak

etanolt azonosítottam. Mivel az etanolfelbomlás viszonylag magas hőmérsékleten ment végbe, feltételezhető, 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.¹³



3. ábra. A HKUST-1 termikus elemzése. TG görbe levegőben (kék folytonos vonal) illetve héliumban (fekete szaggatott vonal) (fűtési sebesség: 10 °C/perc; (gázáram: 130 cm³/perc)¹³

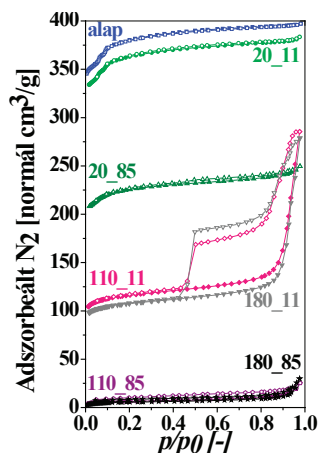
A szerves ligandum bomlása 300 °C körül történik, az irodalmi adatokkal megegyező módon. Levegőben a bomlás-termékek teljes égése következik be, míg héliumban 380 °C fölött monoton tömegcsökkenést figyeltem meg 800 °C-ig (3. ábra). A 325 °C és 800 °C hőmérsékleten visszamaradt anyag XRD fáziselemzése alapján megállapítottam, hogy a tömegnövekedés a Cu_2O oxidációját jelzi:



2.2. A HKUST-1 tárolási körülményeinek (relatív páratartalom) hatása

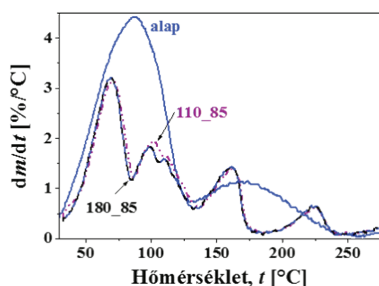
Köztudott, hogy a vízgőz roncsolja a HKUST-1 szerkezetét, azonban ennek mechanizmusa nem teljesen ismert. A zárt mintatartóban tárolt légszárz HKUST-1 minta fajlagos felülete folyamatosan csökkent, de az észter csoportok hidrolízisére utaló jeleket a TG/DTG mérések alapján nem tapasztaltam. Rendszeres időközönként végzett nitrogén adszorpciós mérések alapján megállapítottam, hogy a zárt mintatartóban tárolt légszárz minta fajlagos felülete az évek során folyamatosan csökken. A pórus szerkezetben visszamaradt vízmolekulák jelenléte hosszú távon a szerkezet degradációjához vezet. A fajlagos felület időben való csökkenése alapján a szerkezet öndegradációjának becsült felezési ideje 33 hónap.^{14,15}

A páratér hatásának szisztematikus vizsgálata érdekében i) légszár (20 °C) 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 páras közegben kezelt minták jelölése: száradási/aktiválási hőmérséklet_relatív páratartalom. Így a 20_11 minta azt jelöli melyet légszár állapotban 11% relatív páratartalmú térnek tettem ki. A szerkezeti változások nyomon követésére képzalkotó, por röntgen diffrakciós, alacsony hőmérsékletű (-196 °C) nitrogén adszorpciós vizsgálatot (4. ábra) és termikus analízist alkalmaztam. A gázadszorpciós kapacitás vizsgálatához a vízmolekulák eltávolítását nem lehet megkerülni.^{14,15}



4. ábra: A kiindulási HKUST-1 (alap) és a különböző előéletű, páratérnek kitett HKUST-1 mintákhoz tartozó alacsony hőmérsékletű (196 °C) N₂ adszorpciós/deszorpciós izotermák^{14,15}

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 (4. ábra: 110_11 és 180_11 jelű görbék) vagy teljes (4. ábra: 110_85 és 180_85 jelű görbék) összeomlásához vezet. Előbbi esetben a degradációt mezopórusok kialakulása kíséri, melyek eloszlásának maximuma 25 nm-nél van.



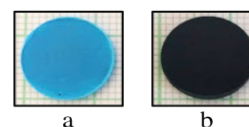
5. ábra. A kiindulási HKUST-1 (alap) és a különböző előéletű HKUST-1 mintákhoz tartozó DTG görbék.^{14,15}

A 21 napig tartó RH 85%-nek való kitettség után az aktivált mintában öt különféle kötési erősségű vízmolekula különböztethető meg (5. ábra: 110_85 és 180_85 jelű görbék) és a HKUST-1 szerkezete több kristályos vegyület keverékévé alakul, melyek azonosítására a szakirodalomban eddig még

nem került sor. XRD fáziselemzéssel sikerült azonosítanom az egyik bomlási mellékterméket, a hidrogén triaqua benzol-1,3,5-trikarboxilát réz(II)-t (PDF_000641336)].^{14,15} A légszár mintákban visszamaradt vízmolekulák tehát jelentős mértékben stabilizálják a HKUST-1 kizárólagosan mikropórusos szerkezetét (4. ábra: 20_11 és 20_85 jelű görbék).

2.3. A HKUST-1 kristályok pelletizálása

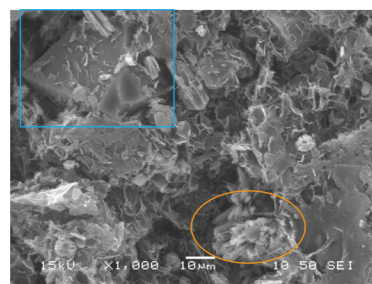
Sikeresen állítottam elő HKUST-1 pelleteket OL57 hidraulikus présel, 25-200 bar nyomáson (6. ábra). A kötő- és társító anyag mentes kompakt, technológiailag jól kezelhető pelleték kialakításának nagy ára van, mivel a porozítás drasztikusan csökken már a legalacsonyabb alkalmazott nyomáson is.¹⁶



6. ábra. 25 bar nyomáson készült pelleték: a) a HKUST-1 és b) a HKUST-1@GO

2.4. 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. A legnagyobb GO koncentráció mellett (2,5 g/dm³) 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. Az összetett rendszerben a HKUST-1 mikropórusai és a CA szélesebb pórusai mikro, mezo- és makropórusokat egyaránt tartalmazó rendszert alkotnak. A HKUST 1@CA látszólagos felülete kisebb, mint az additivitás alapján várható felület, mivel a HKUST-1 részben elfoglalja a szén aerogel mezopórusait. Ezzel szemben a HKUST-1@GO esetén a társítás során a HKUST-1 kiváló adszorpciós tulajdonságai megőrződnek.^{15,16} A kialakuló kompozit felületét 12 g/dm³ prekursor oldatbeli GO koncentráció gyakorlatilag nem befolyásolta.



7. ábra. Grafén-oxid lemezek közé ágyazódott poliéderez HKUST-1 kristály (kék négyzet) és a megjelenő új tűskés morfológiájú szerkezet (narancssárga kör)¹⁵

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 csoportokkal 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 függetlenül bizonyult. A nagy mechanikai stabilitással rendelkező rugalmas GO lemezek összenyomható távtartókként viselkedhetnek a HKUST-1 kristályok között, így megakadályozzák azok amorfizációját.^{15,16}

A metán, hidrogén és szén-dioxid atmoszférikus adszorpciójával is teszteltem a társított minták előéletének hatását (társító anyag mennyisége, pelletizáló nyomás).

3. Új tudományos 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. A termogravimetriával kapcsolt in situ fejlődőgáz analízis eredményei alapján megállapítottam, hogy a 150 és 250 °C között tapasztalt tömegvesztés monoetilészter 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.¹³

2. A légszáraz HKUST-1 Cu_3btc_2 egységként kb. 9,4 mol vizet tartalmaz. Ez a víz egyrészt tömbi vízfázisként tölti ki a pórusokat, másrészt egységként 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 pórusterfogatuk az RH nagyságától függően csökken.¹⁴

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 újraadszorbeáló 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.¹⁴

4. A 21 napig 85%-os relatív páratartalmú térben (20 °C) tárolt aktivált mintákon az újraadszorbeálódott vízmolekulák 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 mellékterméket, a hidrogén triaqua benzol-1,3,5-trikarboxilát réz(II)-t [PDF_000641336: $\text{Cu}(\text{OOC})_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$].^{14,15}

5. Bemutattam, hogy a szén aerogél (CA) a HKUST-1 prekursor 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 pelleteket 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.¹⁶

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 csoportok 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-vesztés 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.^{14,15}

4. Kísérleti módszerek

4.1. Minta előállítás

A HKUST-1-et szolvotermális szintézissel állítottam elő Wang és társai¹⁷ nyomán 80 °C-on, etanol – víz elegyben. A szén aerogélt rezorcin-formaldehid polimer gélből állítottam elő Pekala ill. Czakkal és társai nyomán.^{18,19} Az elporított széngélek eredetileg bázikus felületét salétromsavas oxidálással savassá alakítottam. Ez kedvez a HKUST-1 kristályok növekedésének.²⁰ A grafén-oxid szuszpenzió előállításához a javított Hummers módszert alkalmaztam.²¹ A GO szuszpenzió koncentrációja a tisztítási lépéseket és 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 prekursor oldatához adtam a szolvotermális szintézis előtt. Összehasonlításképp előállítottam a HKUST-1 és a CA fizikai keverékét (HKUST-1+CA) is. A HKUST-1@GO mintát a HKUST-1@CA-hoz hasonló módon állítottam elő. A GO koncentrációját a prekursor oldatban 12.5 g/dm³ között szisztematikusan növeltem, így a kompozit GO tartalma 624 tömeg% között változott.

4.2. Módszerek

A morfológia és a pórusszerkezet jellemzésére pásztázó elektronmikroszkópiát (SEM), hagyományos és nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópiát (TEM, HRTEM), ill. alacsony hőmérsékletű N₂ adszorpciós módszert 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 HKUST-1 és a kétkomponensű rendszerek termikus bomlásának feltérképezésére. Végül teszteltem a minták atmoszférikus metán, hidrogén és szén-dioxid adszorpcióját.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani elsősorban témavezetőmnek László Krisztinának és az összes társszerzőmnek; Nagy Baláznak, Srankó Dávidnak, Erik Geisslernek, Sáfrán Györgynek, Madarász Jánosnak, Laura P. Nichele-nek, Lionel Porcarnak, Czakkal Orsolyának, Klébert Szilviának és Ying Wang-nak illetve a Felületkémiai Csoportnak a doktori tanulmányaim alatt nyújtott segítségért és támogatásért. Külön köszönet Bosznai Györgynek a technikai segítségért, Pinke Baláznak és a Polimertechnikai Tanszéknek a SEM képek készítésre nyújtott lehetőségért továbbá Farkas Attilának és Igricz Tamásnak, akik a mintáim pelletizálását tették lehetővé.

Továbbá köszönöm a K128410, OTKA NN110209, VEKOP-2.3.2-16-2017-00013, CONCERT-EN-046 NASEMS (EU-JAPAN) projekteknek, az EMMI BME FIKP-NAT pályázatának, a H2020-MSCA-RISE-2016 keretben belül megvalósuló NanoMed projekt és az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-19-3 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának anyagi és szakmai támogatását.

Hivatkozások

- Kaneko, K. and Rodríguez-Reinoso, F. Eds.: *Nanoporous Materials for Gas Storage.*; Publisher: Springer **2019**. ISBN 978-981-13-3503-7
<https://doi.org/10.1007/978-981-13-3504-4>
- 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>
Utoljára felkeresve: 2020 október
- 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>
Utoljára felkeresve: 2020 október
- Chui, S.S.-Y.; Lo, S.M.-F.; Charmant, J.P.H.; Orpen, A.G.; Williams, I.D. *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.
<https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>
- Peng, Y.; Krungleviciute, V.; Eryazici, I.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Yildirim, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11887-11894.
<https://doi.org/10.1021/ja4045289>
- Liu, X.-W.; Sun, T.-J.; Hu, J.-L.; Wang, S.-D. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 3584-3616.
<https://doi.org/10.1039/C5TA09924B>
- Worrall, S. D.; Bissett, M. A.; Hill, P. I.; Rooney, A. P.; Haigh, S. J.; Attfield, M. P.; Dryfe, R. A. W. *Electrochim. Acta* **2016**, *222*, 361-369.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.187>
- Gotthardt, M. A.; Schoch, R.; Wolf, S.; Bauer, M.; Kleist, W. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2052-2056.
<https://doi.org/10.1039/C4DT02491E>
- Chen, Y.; Mu, X.; Lester, E.; Wu, T. *Prog. Nat. Sci.* **2018**, *28*, 584-589.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.08.002>
- Sule, R.; Mishra, A. K. *Environmental Science and Pollution Research* **2020**, *27*, 16004-16018.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-08299-x>
- Arenillas, A. et al. Fierro, V.; Maldonado-Hodar, F.J.; Bailón-García, 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 978-3-030-13896-7
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-13897-4>
- Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228-240.
<https://doi.org/10.1039/B917103G>
- Domán, A.; Madarász, J.; László, K. *Thermochim. Acta* **2017**, *647*, 62-69.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.11.013>
- Domán, A.; Czakkal, O.; Porcar, L.; Madarász, J.; Geissler, E.; László, K. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *480*, 138-147.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.177>
- Domán, A.; Klébert, Sz.; Madarász, J.; Sáfrán, Gy.; Wang, Y.; László, K. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1182.
<https://doi.org/10.3390/nano10061182>
- Domán, A.; Nagy, B.; Nichele, L.P.; Srankó, D.; Madarász, J.; László, K. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *434*, 1300-1310.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.251>
- Wang, F.; Guo, H.; Chai, Y.; Li, Y.; Liu, C. *Microporous and Mesoporous Mater.* **2013**, *173*, 181-188.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.02.023>
- Pekala, R. W. *Journal of Materials Science* **1989**, *24*, 3221-3227.
<https://doi.org/10.1007/BF01139044>
- Czakkal, O.; Marthi, K.; Geissler, László, K. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *86*, 124-133.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.07.021>
- Domán, A.; Abrahám, D.; Nagy, B.; László, K. *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2018**, *124(4)*, 153-156.
<https://doi.org/10.24100/MKF.2018.04.153>
- Marcano, D.C.; Kosynkin, D.V.; Berlin, J.M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L.B.; Lu, W.; Tour, J.M. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4806-4814.
<https://doi.org/10.1021/nn1006368>

Metal-organic framework – nanostructured carbon composites

In my PhD work, I have prepared and investigated the copper benzene-1,3,5-tricarboxylate (Cu_3btc_2) or shortly HKUST-1 metal organic framework (MOFs), which has a great potential in adsorptive gas storage. In spite of the excellent adsorption capacity its water sensitivity and amorphisation during pelletisation challenge this application. HKUST-1 – nanostructured carbon associated systems may overcome these problems.¹⁻¹¹

Air-dried HKUST-1 crystals were obtained from a solvothermal reaction.¹⁷ Water molecules partly occupy the pore structure of the HKUST-1. In order to utilize the whole pore network of the MOF in gas adsorption these water molecules must be removed (activation). Thus, before the gas adsorption tests HKUST-1 has to be outgassed at elevated temperature.⁹

The water sensitivity of the HKUST-1 was thoroughly studied. It was found that the structure of the air dried HKUST-1 slowly decomposed during long term storage in sealed container by the initially bound water molecules in the system. The half-life of the air dried sample was found 33 months from N_2 adsorption properties. Nevertheless, the activation made the framework more vulnerable. Depending on the level of the external relative humidity, the framework partly or completely disintegrated even after 21 days. So I concluded that the initially bound water molecules in the framework provide a certain level of protection.¹⁴

During the thermal decomposition of HKUST-1 I was able to identify an until now overlooked region. Based on thermogravimetry coupled with evolving gas analysis, it is proposed that monoethyl ester groups are formed in the solvothermal reaction between the ethanol (used as solvent) and some of the carboxylic groups of the benzene-1,3,5-tricarboxylate organic ligands on the HKUST-1 crystal surface. These ethanol molecules serve as barriers that prevent further growth of the HKUST-1 crystal in the precursor solution.¹³

Low density amorphous mesoporous carbon aerogel (CA)^{11,18-20} and practically two dimensional graphene oxide (GO)^{12,21} were selected as associating materials, due to their mechanical stability. They also were expected to improve the water stability in binary systems.¹⁰ HKUST-1 formation was equally successful in the presence of CA and GO, but associated systems with different morphology were formed. In the case of CA, HKUST-1 growth occurred partly in the pores of the carbonous material. Thus, the atmospheric gas adsorption capacity of the material became lower than the expected from the contributions of the components. On the other hand GO – in an optimal concentration – can be combined with HKUST-1 while maintaining the excellent gas adsorption properties. GO is able to protect the copper – carboxylate coordination bonds in HKUST-1@GO systems against water, at least temporarily. It also provided protection to the HKUST-1 structure during pelletization.^{15,16}

New scientific results

1. I was able to identify an until now neglected region in the TG/DTG curve of copper benzene-1,3,5-tricarboxylate (Cu_3btc_2 or HKUST-1) metal-organic framework prepared in water-ethanol binary solvent under solvothermal conditions. In situ evolving gas analysis and mass spectrometry revealed that the mass loss be-

tween 150 and 250 °C originates from the thermal decomposition of mono-ethyl esters which were formed during in the reaction between the ethanol and the carboxyl groups of the benzene-1,3,5-tricarboxylic acid organic ligand situated on the HKUST-1 crystal surface or in edge positions during crystal growth.¹³

2. The air dried HKUST-1 contains ca. 9.4 mol water/ Cu_3btc_2 unit. Part of this water fills the pores as “bulk” water and 3 mol/ Cu_3btc_2 unit is related to the free Cu sites. The presence of the water results in a slow decay of the MOF with an estimated half-life of about 33 months. Exposition of these samples to 11 and 85% relative humidity (RH) for 21 days at 20 °C revealed that these water molecules provide a certain level of protection to the framework even against RH 85%. The samples keep their exclusively microporous character, but their pore volume is reduced according to RH conditions.¹⁴

3. The samples activated in vacuum either in 110 or 180 °C lost both types of water. After exposing these activated samples to RH 11% for 21 days at 20 °C the re-adsorbing water molecules result in the partial disintegration of the isorecticular structure of the HKUST-1. The formerly exclusive microporosity is suppressed and mesopores with a size distribution maximum of 25 nm develop.¹⁴

4. After exposing the activated samples to RH 85% for 21 days at 20 °C the re-adsorbed water molecules have five different binding strengths. The water molecules result in the complete disintegration of the isorecticular structure of the HKUST-1. The porosity is practically completely lost and several up to now unknown disintegration products are formed. I succeeded to identify one of the minor products as hydrogen triaqua benzene-1,3,5-tricarboxylate copper(II) [PDF_00064-1336: $\text{Cu}(\text{OOC})_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]. This product implies that the re-adsorbing water molecules attack the copper – carboxylate coordinative bonds.^{14,15}

5. I found that carbon aerogel (CA) is able to form an associated system (HKUST-1@CA) when added to the precursor solution of HKUST-1 prior to its solvothermal synthesis. The apparent surface area of the product is less than the area expected from additivity as HKUST-1 partially occupies the pores of the aerogel. The material forms compact pellets at 100 and 200 bar, however, the high pressure corrupts the HKUST-1 structure and suppresses the adsorption capacity. Nanoscale structure of a physical mixture with similar composition cannot be pelletized up to 200 bar and its HKUST-1 content is more sensitive to external pressure than in the cosynthesized HKUST-1@CA the porosity of which gradually decreases with pressure.¹⁶

6. I found that graphene oxide (GO) is able to form an associated material with HKUST-1. GO – in an optimal concentration – is able to protect the copper – carboxylate coordination bonds in HKUST-1@GO systems against water, at least temporarily, by sacrificing the ester groups formed during the solvothermal synthesis between ethanol and the carboxyl groups on the GO sheets. HKUST-1@GO forms pellets already at 25 bar. The porosity loss was less than that of the “free” HKUST-1 and not influenced by the pressure. The flexible GO sheets with high mechanical stability may act as compressible spacers between the HKUST-1 crystals thus preventing their amorphization.^{14,15}