

## Összefoglalás

A kétéves nemzetközi együttműködés során vizsgáltuk egy, a metán biztonságos adszorpciós tárolására és reverzibilis kinyerésére alkalmas szorbens kialakításának lehetőségét. Az eredeti koncepció a kiemelkedően nagy szorpciós kapacitású fémorganikus térháló (MOF) és a kiemelkedő hővezetésű szuper-makropórusos grafén monolit társítása volt. A grafén szerepe a tárolási lépésben az adszorpciós hő elvezetése, a kinyerési lépésben a deszorpcióhoz szükséges hő átadása. Makropórusos széngél hordozókat is vizsgáltunk. A kiválasztott modellrendszerekkel még nem sikerült a szorpciós tulajdonságok előnyös társítása, a hibrid szorbens szorpciós kapacitása minden esetben elmaradt az összetétel alapján várhatótól. Szisztematikus, széleskörű és egymást kiegészítő vizsgálati módszerekkel végzett kísérleteink ugyanakkor számos, a további munkát segítő eredményekre vezettek: i) a képződő kristályok minden esetben csak a felületen jelentek meg; ii) a hordozó felületkémi tulajdonságai (sav/bázis jelleg) meghatározóak a MOF kialakulásában. Bázikus felületen HKUST-1 helyett  $\text{Cu}_2\text{O}$  képződik; iii) a HKUST-1 önmagában érzékeny a vízgőzre, érzékenysége függ a relatív páratartalomtól (RH). iv) Alacsony RH-n a kristályok mérete csökken és hibahelyek alakulnak ki. Magasabb RH-n a torzulások eltűnnek és az irodalom által hidratált HKUST-1-nek tartott kristályszerkezet alakul ki. Célszerűnek tartjuk a téma folytatását összehangolt nemzetközi keretek közt.

## Summary

Within this two-year international cooperation we aimed to synthesize a smart adsorbent for safe and energy efficient methane adsorption. The concept was to couple the outstandingly high gas adsorption capacity of metal organic frameworks (MOFs) with the outstanding heat conductivity of graphene. The latter could remove the heat in the sorption cycle and provide the heat for the desorption step. Besides supermacroporous graphene monolith, macroporous carbon aerogel support was also studied. The selected model systems failed to reach the target, as the sorption properties of the hybrid materials were always below the theoretical performance estimated from the composition of the hybrid. Nevertheless, the systematic, wide range and multimethod approach of the team led to several conclusion which foster further progress. It was observed that i) crystals only developed on the external surface of the support in spite of the wide porosity; ii) the acid/base properties of the support surface are of crucial importance as no MOF developed on basic surface but  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; iii) the MOF itself studied here (HKUST-1) is very sensitive to water vapour and this sensitivity depends on the relative humidity (RH). iv) At low RH the crystalline size gets smaller and defects develop. At higher RH these defects smooth out and a new crystalline form considered as HKUST-1 hydrate develops. We believe that further concerted international efforts would succeed in this sorbent development.

A „tisza energia” társadalom mihamarabbi megvalósulásához nélkülözhetetlen egy, a földgáz biztonságos és energiagazdaságos tárolására szolgáló hatékony adszorbens kifejlesztése. Célunk egy olyan új típusú szorbens kialakítása, mely a nagy tárolókapacitás mellett képes a feltöltésekor (adszorpció) képződő hő elvezetésére ill. a gázfelhasználás (deszorpció) során a hőigény pótlására. Erre alkalmas lehet egy (szuper)makropórusos szénhordozó (pl. grafén monolit, szén aerogél) és az extrém nagy nagy fajlagos felületű fémorganikus szerkezetek (metal organic framework, MOF) hibridje, mely előnyösen ötvözheti a szén hővezetőképességével a MOF nagy tárolókapacitását.

A nemzetközi együttműködés keretében elsősorban szupermakropórusos grafén monolit és egy HKUST-1 jelű MOF nanokristály ill. a MOF kristályok és a grafén monolitből készült hibrid szintézisét és tulajdonságait tanulmányoztuk.

A CONCERT együttműködésben a magyar csoport feladata elsősorban a nano-pórusszerkezet felderítése és a jelenlévő víz porozitást befolyásoló hatásának vizsgálata volt, elsősorban kisszögű röntgenszórással.

Az előzetes tervekkel összhangban a projekt során összesen öt nemzetközi megbeszélésen vettünk részt a pályázati partnerekkel:

2013. szeptember	Milánó, Olaszország
2014. március	Párizs, Franciaország
2014. május	Granada, Spanyolország
2014. szeptember	Budapest, Magyarország
2015. március	Nagano, Japán

A projekt viszonylag rövid, 2 éves futamideje miatt, a partnerekkel egyetértésben, az eredmények cikkek formájában történő közös publikálására a lezárás után kerül sor. A két év során azonban már számos hazai és nemzetközi konferencián, workshopon ill. diákbeszámoló keretében foglaltuk össze eredményeinket.

Az alábbiakban a magyar csoport munkáját foglalom össze. A mérések egy részét a partner laboratóriumokban végeztük. A vezetőképességi és nagynyomású metán adszorpció mérések jelenleg is folynak Japánban ill. Spanyolországban. Nem teljes még a röntgenszórási eredmények interpretálása sem. Az eredmények átfogó szintézisét tovább erősíti, hogy június végén lehetőségünk nyílik a HKUST-1-en történő metán-adszorpció kontraszttillesztéssel kombinált neutronszerkezetes vizsgálatára.

Ezúton is jelezzük, hogy élni kívánunk a lehetőséggel és a megtakarításból 1 MFt-ot **open access** publikálásra szeretnénk fordítani.

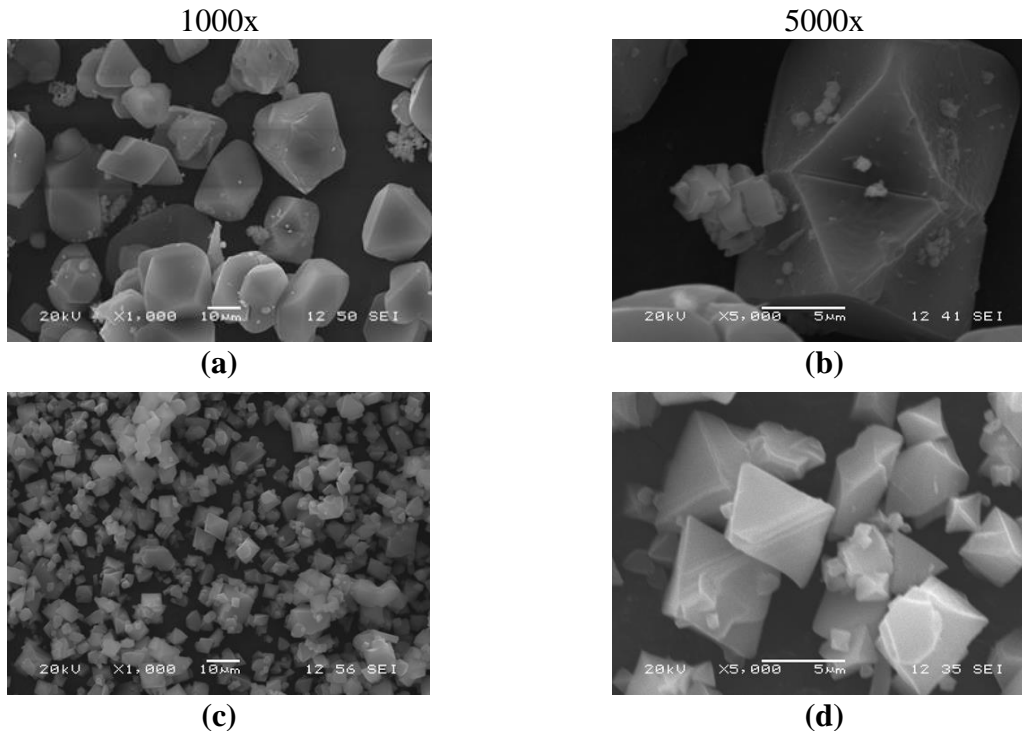
### 1. HKUST-1 szintézisének vizsgálata

Szolvotermális és reflux körülmények között vizsgáltuk a réz(II) bázisú benzol-trikarbonsav (BTC) fémorganikus vázszerkezet (HKUST-1, összegképlete  $C_{18}H_{12}O_{15}Cu_3$ , relatív molekulatömege 658,9 g/mol) szintézislehetőségeit.

Irodalmi forrásokra támaszkodva (pl. Wang et al. *Micropor Mesopor Mater* 173 (2013) 181) szolvotermális körülmények között a szintézist, 80 és 120 °C-on vizsgáltuk.

Nanoradiátoros adszorbensek a metán biztonságos tárolására  
(Nanoradiator-Equipped Adsorbents for Safe and Energy Saving Methane Storage)  
NN 110209 OTKA pályázat zárójelentése  
2013. április 1. – 2015. március 31.  
Témavezető: László Krisztina

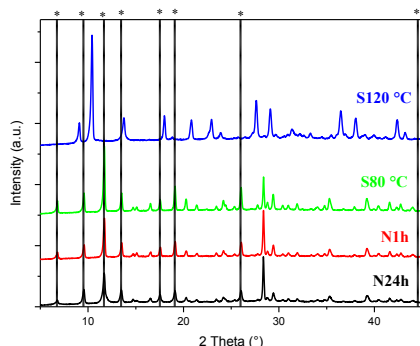
Az előállított mintákat (1. ábra) alacsony hőmérsékletű (-196 °C) nitrogéngáz adszorpcióval, röntgen pordiffrakciós eljárással (XRD), valamint termogravimetriás (TGA) módszerrel vizsgáltuk.



1. ábra Szolvotermális úton előállított HKUST-1 kristályok pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) felvételei különböző nagyításban. A szintézis hőmérséklete: a-b: 120 °C, c-d: 80 °C

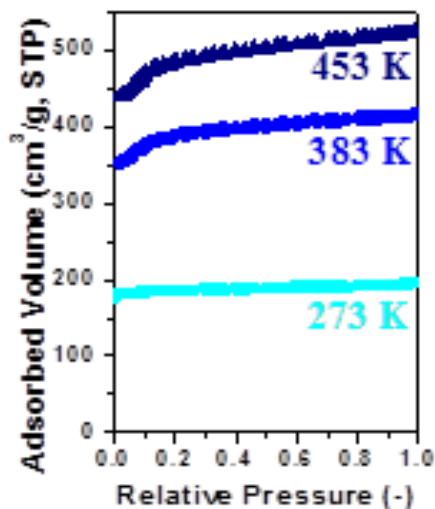
A magasabb hőmérsékleten 75-80 %, 80 °C-on gyakorlatilag 100 % volt kitermelés. Nem kaptunk jobb kitermelési adatokat a normál légkörön végzett, kevertetést igénylő refluxos kísérletekkel sem. Ezeket később el is vetettük, mert távolabbi célunk, a monolitra történő felvitel során a kevertetés roncsolta a monolitot.

Röntgen pordiffrakciós mérések alapján megállapítottuk, hogy a kapott termék minden esetben tartalmaz több-kevesebb  $\text{Cu(I)}_2\text{O}$  szennyezőt (2. ábra).

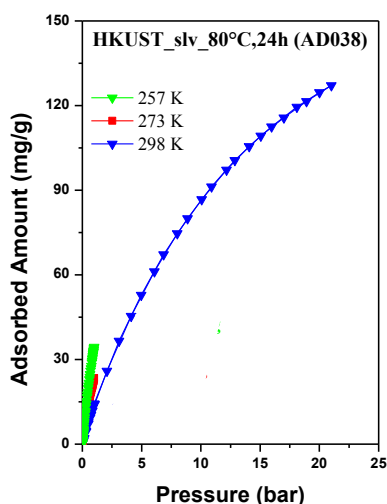


2. ábra A HKUST-1 minták por diffraktogramjainak összehasonlítása. A \*-gal jelölt csúcsok a HKUST-1-hez, a magasabb  $2\theta$ -nál detektáltak a  $\text{Cu}_2\text{O}$ -hoz tartoznak.

A 3. ábra a tervezett alkalmazás (metántárolás, 4. ábra) szempontjából fontos szorpciós tulajdonságokat hasonlítja össze.



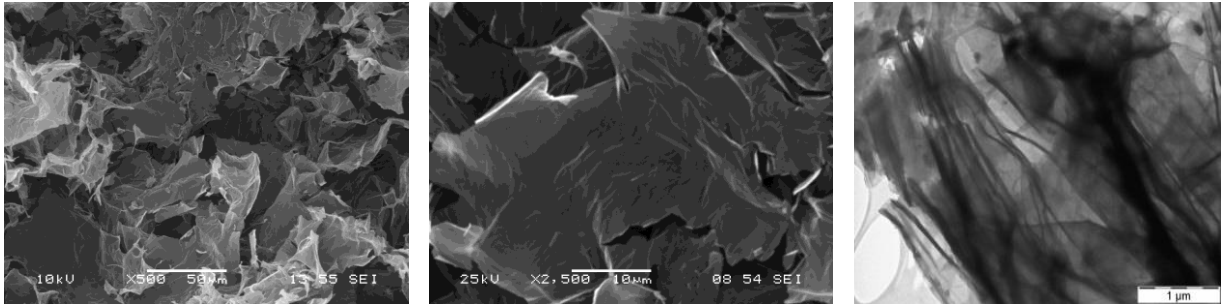
3. ábra Az adszorpciós mintaelőkészítés (leszívási hőmérséklet) hatása a HKUST-1 nitrogénadszorpciós tulajdonságaira. A leszívási hőmérséklet növelésével – a termikus mérésekkel összhangban – a pórusokban légszáras állapotban még visszamaradó oldószer eltávolítása miatt (180 – 200 °C-ig) nő a szorpciós kapacitás



4. ábra A jellemzési eredmények alapján kiválasztott HKUST-1 minta metánadszorpciós tulajdonságai különböző hőmérsékleten és nyomástartományban. Az izostér adszorpciós hő kis borítottságnál 20 %-kal is meghaladja az irodalomban talált 20.7 kJ/mol értéket. A metán párolgáshője 8.17 kJ/mol, tehát a szorpciós kölcsönhatás meglehetősen erős. (A nemzetközi teamen belül ez volt a legjobb mért nagynyomású metán-kapacitással rendelkező minta.)

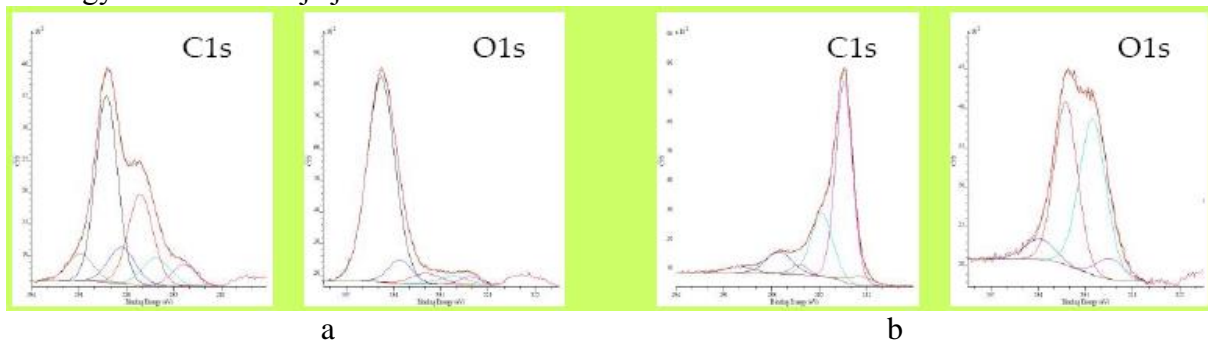
## 2. Redukált grafénoxid monolitok (RGOM) előállítása

A hibrid rendszer másik komponense redukált grafénoxid lehet. Természetes eredetű grafit kémiai, módosított Hummers-féle oxidációjával állítottunk elő grafén-oxid (GO) szuszpenziót, melyet irányított fagyasztva-szárítási technika (unidirectional freeze-drying method, UFDM) segítségével megfagyasztottuk majd liofilizáltuk. A liofilizált monolitokat termikusan redukáltuk nagytisztaságú száraz Ar áramban, 200-2000 °C tartományban. A hőmérsékletprogram optimalizálásához, valamint a GO termikus viselkedésének tanulmányozására termogravimetriás (TGA) vizsgálatokat végeztünk. A GO ill. RGOM minták összetételét röntgengerjesztéses fotoelektron spektroszkópiával (XPS) követtük. A monolitok morfológiáját pásztázó és nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkópiás (SEM ill. HRTEM) technikával jellemeztük (5. ábra).



5. ábra 300 °C-on hőkezelt RGOM elektronmikroszkópos felvételei. Az exfoliált minták tipikusan 5-6 rétegűek, a síkok torzultak és gyűrődtek.

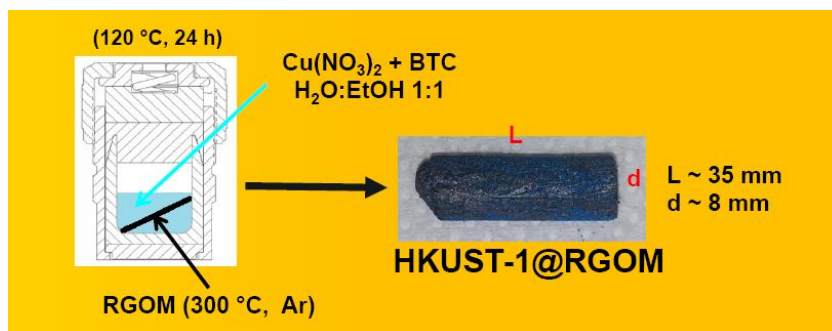
XPS méréseink (6. ábra) alapján a felület oxigéntartalma 300 °C-on már jelentősen csökkenthető, majd 1000 °C-ig kevésbé jelentős a változás (a C/O arány 5-6 %). Raman spektroszkópiás eredmények alapján (az ún. D és G csúcsok aránya) ugyancsak elfogadható a 300 °C-os kezelés. (Természetesen a vezetőképesség szempontjából nem közömbös a C/O arány javítása.) A hőkezeléseket a hibridek előállításához 300 °C hőmérsékleten végeztük, mert így a szintézis ideje jól kezelhető.



6. ábra A GO C1s és O1s spektrumrészlete (a) drámainak megváltozik a 300 °C-os redukció hatására (b)

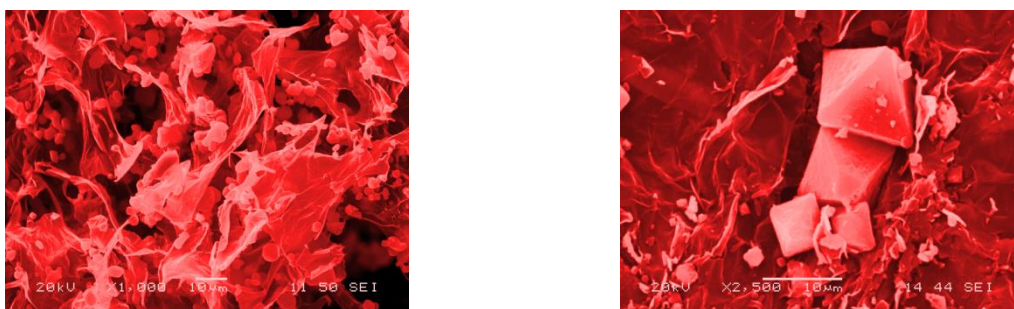
### 3. A HKUST-1@RGOM hibridek előállítása és jellemzése

A 7. ábrán mutatjuk be a hibrid szintézis folyamatát. Vizsgáltuk az RGOM:reakcióelegy arány ill. az RGOM előimpregnálásának hatását. Az előimpregnálást az oldószer eleggyel, ill. a HKUST-1 prekursor komponensek oldatával végeztük. A hibridszintézis során az előimpregnált monolitot helyeztük a prekursor elegybe.



7. ábra A HKUST-1@RGOM monolit előállításának folyamatábrája

A 8. ábra a képződött hibridek SEM felvételeit mutatja. HKUST kristályokat minden esetben csak az RGOM monolit felszínén találtunk, ugyanakkor, minden esetben izolálhattunk „szabad” kristályokat is. A felületi kristályok kisebbek, szabálytalanabbak, mint az RGOM nélkül fejlődtek. A refluxos szintézisút esetén a monolit ugyan szétesett a kevertetés miatt, a keletkezett hibridben a HKUST-1 azonban sokkal egyenletesebben oszlik el a felületen. Az előimpregnálás hatását a nitrogén adszorpcióból nyerhető adatokra 1. táblázatban foglaljuk össze. Az adszorpciós adatok értelmezéséhez XRD és SEM felvételek nyújtottak segítséget. Az előimpregnálás jelentős mértékben befolyásolja a Cu-ionok és a BTC önszerveződését.



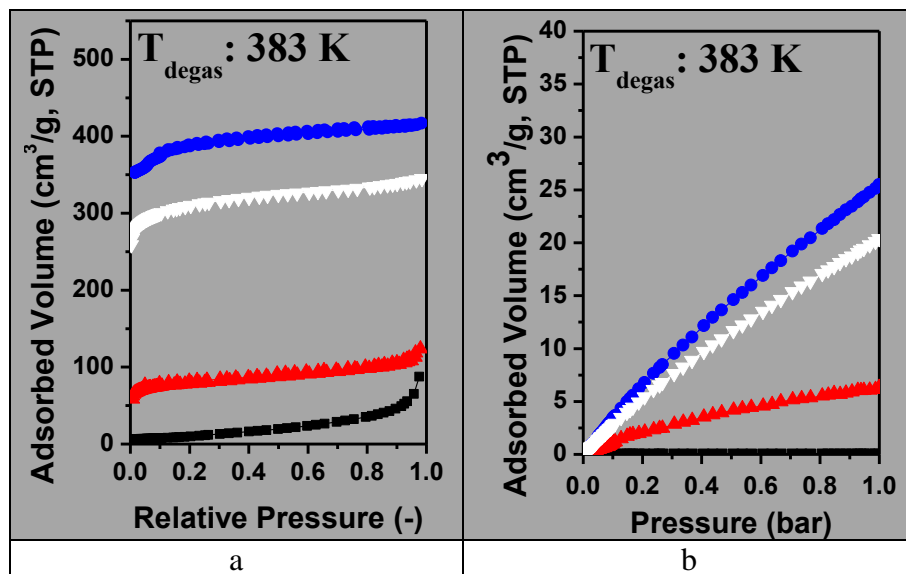
8. ábra HKUST-1@RGOM hibrid SEM felvételei

A kristályok mérete 3-10  $\mu\text{m}$  között változott, az átlagméret  $7 \pm 2 \mu\text{m}$ . Az RGOM nélkül keletkező oktahedrális kristályoké mérete 9-32  $\mu\text{m}$ , az átlagméret  $19 \pm 5 \mu\text{m}$

1. táblázat Az előimpregnálás hatása a fajlagos felületre és a pórustérfogatra

Sample	Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Total pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
Non impregnated	256	0.162
E/W impregnated	332	0.191
Cu impregnated	105	0.067
Btc impregnated	18	0.076

Nemcsak a kristályok mérete ill. annak eloszlása, de részben a keletkező kristály minősége is változik. A legtisztább HKUST-1 az oldószer-eleggyel előimpregnált felületen képződött. A többi esetben HKUST-1 hidrát ill.  $\text{Cu}_2\text{O}$  szennyeződésekkel tapasztaltunk. Ezen szennyezők szorpciós tulajdonságai lényegesen rosszabbak, mint a HKUST-1-é, ugyanakkor relatív molekulatömegük nagy, így rontják a fajlagos adszorpciós adatokat. Részben ennek is tulajdonítható, hogy a hibridek szorpciós tulajdonságai nem additívak (9. ábra). Ennek a megfigyelésnek más okai is lehetnek, ami további vizsgálatokat igényel.

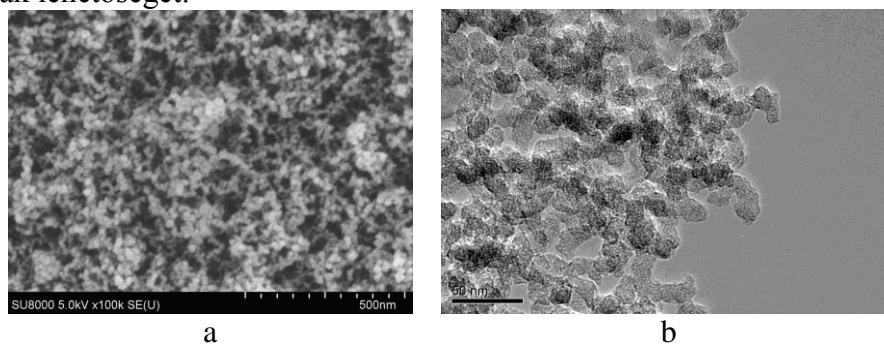


9. ábra HKUST-1@RGOM hibrid szorpciós tulajdonságai nem additívak. Kék: HKUST-1, fekete: RGOM, piros: HKUST-1@RGOM, fehér: az összetétel alapján számított izoterma. a) nitrogén (-196 °C); b) metán (0 °C)

Az általunk előállított hibridek elektromos és termikus vezetéseinek vizsgálata jelenleg is folyik a japán partnernél.

#### 4. A HKUST-1@CA hibridek előállítása és jellemzése

Csoportunkban évek óta foglalkozunk hangolható pórusszerkezetű szén aerogélek (CA) előállításával és vizsgálatával. Ezek az anyagok igen laza szerkezettel is előállíthatók (10. ábra). Kézenfekvőnek adódott, hogy ezen a hordozón is vizsgáljuk a HKUST-1 hibrid kialakításának lehetőségét.

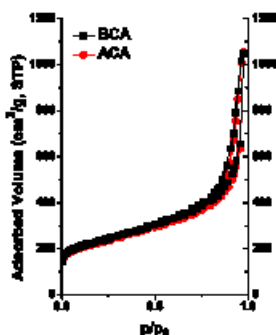


10. ábra A kiindulási CA minta SEM és nagyfelbontású TEM felvétele

Rezorcín és formaldehid polikondenzációs reakciójával hidrogélt állítottunk elő, melyet egy oldószer-cserét követően szuperkritikus szén-dioxiddal szárítottunk. Az így képződő rezorcín-formaldehid polimer aerogéleket forgó kvarc reaktorban 900 °C-on, szárított nitrogén áramban hőkezeltük. Az így készített szén aerogélben nem sikerült HKUST-1-et előállítani. Minden esetben (különböző impregnálások után) kizárólag Cu(I)<sub>2</sub>O kristályok képződtek és minden esetben csak a felületen. Miután a reakciókörülményekben a RGOM-hez képest csak a szénhordozó felületkémiaiában volt különbség (az RGOM felülete savas, a kezeletlen CA-é

bázikus tulajdonságú, a továbbiakban BCA), salétromsavas oxidációval savas felületű, de az eredetivel azonos morfológiájú szén aerogél (ACA) felületet alakítottunk ki. A felületkezelés morfológiára gyakorolt hatását nitrogéngőz adszorpcióval (11. ábra), a felületkémiaiában bekövetkező változásokat vákuumban XPS technikával, vizes körülmények között Böhm titrálással jellemeztük.

A HKUST-1 tartalmú hibridek előállításakor az eltérő felületkémia mellett vizsgáltuk a szintézis út hatását a kialakuló kompozit szerkezetére. Ehhez az RGOM-hoz hasonló módon előkezelt mintákat állítottunk elő és a szintézis is hasonló módon történt, 120 °C-on szolvotermális körülmények között.

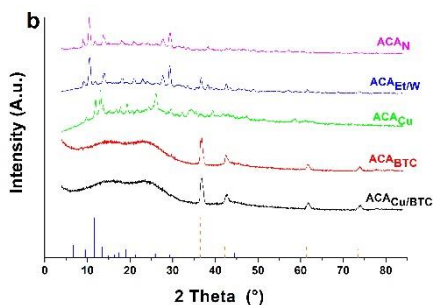


minta rövidítése	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$W_{0DR}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{mezo}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{0,95}$ [cm <sup>3</sup> /g]
BCA	820	0,335	0,679	1,014
ACA	791	0,325	0,656	0,981

11. ábra A bázikus (BCA) és savas (ACA) aerogél minták nitrogéngőz adszorpció jellemzői.

$S_{BET}$ : a BET modellel számított fajlagos felület;  $W_{0DR}$ : DR-modellből nyert mikropórustérfogat;  $V_{mezo}$ : a mezopórusok térfogata ( $V_{0,95} - W_{0DR}$ );  $V_{0,95}$ :  $p/p_0=0,95$ -höz tartozó pórustérfogat (mezopórusok felső határa)

Az ACA mintákon képződött kompozit anyagok kristályszerkezetét por röntgen diffrakcióval (XRD) vizsgáltuk (12. ábra). A kapott diffraktogramok adatbázissal való összevetése során azt találtuk, hogy a BCA hordozó esetén előkezeléstől függetlenül a kívánt termék helyett kizárólag  $Cu(I)_2O$  képződött. ACA hordozót alkalmazva az előkezelés befolyásolja a képződő kristályos terméket. Amennyiben az előimpregnáló oldat BTC-t tartalmazott ( $ACA_{Cu/BTC}$ ,  $ACA_{BTC}$ ), a BCA sorozathoz hasonlóan csupán  $Cu(I)_2O$  keletkezése volt megfigyelhető. Az előimpregnálás során réz-nitrátot alkalmazva a kívánt HKUST-1 termék képződött az ACA felületén. Az  $ACA_{Et/W}$  és  $ACA_N$  minták esetében XRD adatbázis alapján nem azonosítható kristályos termék képződött. Az utóbbi két mintában ugyan az a termék képződik, ami mellett az  $ACA_{Et/W}$  esetén megfigyelhetők a  $Cu(I)_2O$  csúcsai is. Irodalmi adatokkal összevetve hidrolizált HKUST-1 keletkezik.

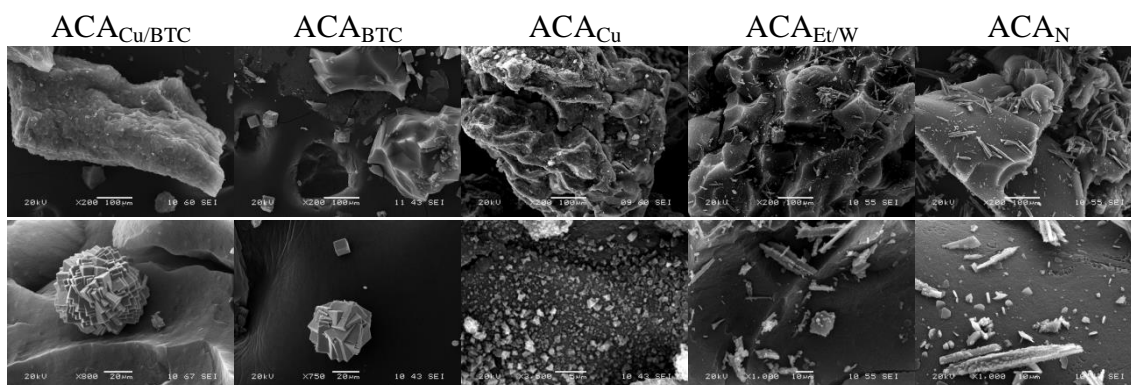


12. ábra: A savas aerogéllal készült hibrid minták diffraktogramjai. Az indexek az előimpregnáló közege utalnak. A fekete folytonos vonal a HKUST-1, a piros szaggatott a  $Cu(I)_2O$  adatbázisban található jelei



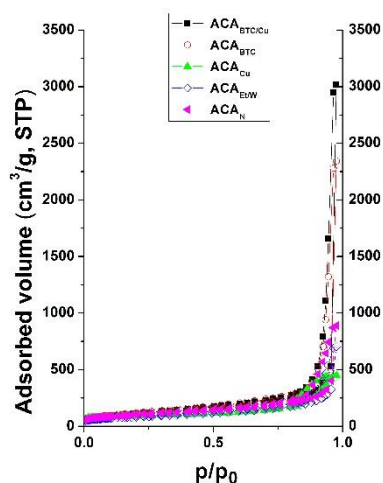
Nanoradiátoros adszorbensek a metán biztonságos tárolására  
(Nanoradiator-Equipped Adsorbents for Safe and Energy Saving Methane Storage)  
NN 110209 OTKA pályázat zárójelentése  
2013. április 1. – 2015. március 31.  
Témavezető: László Krisztina

A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján megállapítottuk, hogy a kristályok minden esetben itt is csak a felületen alakulnak ki (13. ábra). A képeken jól látható, hogy a képződő  $\text{Cu(I)}_2\text{O}$  köbös szerkezetű. Az ACA mintasorozat esetében a  $\text{Cu(I)}_2\text{O}$  tartalmú minták ( $\text{ACA}_{\text{Cu/BTC}}$ ,  $\text{ACA}_{\text{BTC}}$ ) esetén azonban a szén felületén lényegesen kevesebb kristályszemcse található. Az  $\text{ACA}_{\text{Cu}}$  minta esetében a kristályok tetragonálisak, amely a HKUST-1 irodalomban leírt szerkezete. Tehát a SEM felvételek is megerősítik az XRD mérésekből kapott eredményeinket. Az  $\text{ACA}_{\text{Et/W}}$  és  $\text{ACA}_{\text{N}}$  minták felvételein túszerű kristályok láthatók, amelyek a HKUST-1 hidrolízisével képződnek.



13. ábra: ACA mintasorozatról készült különböző nagyítású SEM felvételek

A hibrid anyagok morfológiáját nitrogéngáz adszorpcióval jellemeztük (14. ábra).



Minta jelölése	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$W_{\text{ODR}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$V_{0,95}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$V_{\text{TOT}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
ACA	791	0,33	0,98	1,29
$\text{ACA}_{\text{Cu/BTC}}$	374	0,17	0,83	3,64
$\text{ACA}_{\text{BTC}}$	388	0,17	0,78	4,84
$\text{ACA}_{\text{Cu}}$	297	0,13	0,71	0,71
$\text{ACA}_{\text{Et/W}}$	298	0,14	0,47	0,89
$\text{ACA}_{\text{N}}$	328	0,15	0,51	1,06

14. ábra: Az ACA alapú hibrid anyagok nitrogéngáz adszorpció eredményei.  $S_{\text{BET}}$ : a BET modellel számított fajlagos felület;  $W_{\text{ODR}}$ : DR-modellből nyert mikropórustérfogat;  $V_{\text{mezo}}$ : a mezopórusok térfogata ( $V_{0,95} - W_{\text{ODR}}$ );  $V_{0,95}$ :  $p/p_0=0,95$ -höz tartozó pórustérfogat (mezopórusok felső határa)

A fajlagos felület, illetve mikropórus-térfogat minden esetben csökken az „üres” hordozóban mért értékekhez képest. Ez valószínűleg az előállítás során a szerkezetbe jutott nagy mennyiségű fém(ion) tömegnövelő hatásának tulajdonítható. A  $\text{Cu(I)}_2\text{O}$  tartalmú minták esetében a teljes pórustérfogat minden esetben növekedést mutat. Ennek oka az lehet, hogy a

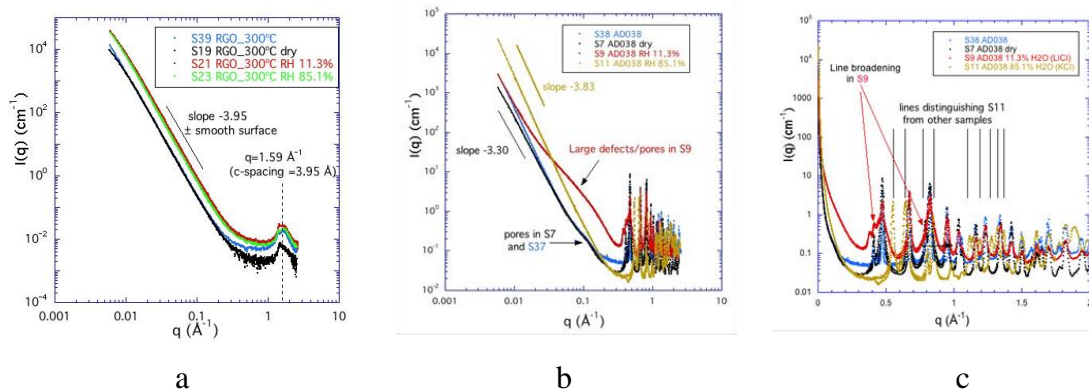
széngél hordozók nagy számban tartalmaznak tágabb, a gázadszorpció számára nem látható pórusokat, amelyek a  $\text{Cu(I)}_2\text{O}$  kristályok hatására beszűkülnek, és a gáz adszorpció számára is detektálhatóvá válnak. Ez a jelenség a HKUST-1-et és annak hidrolizált változatát tartalmazó rendszerek esetében nem figyelhető meg.

### 5. Vízgőz hatása a HKUST-1 fémorganikus szerkezetre

A vízgőz hatásának vizsgálata azért fontos, mert egyrészt az ipari méretekben használt szorbensek esetén nehéz a levegő víztartalmának kizárása, másrészt a tárolandó metán az esetek döntő többségében földgázból származik, mely ugyancsak tartalmaz vizet.

A konzorciumon belül kijelölt feladatunk elsősorban a víz hatásának rendszerek kisszögű röntgenszórásos vizsgálata volt. Ehhez számos kiegészítő módszert alkalmaztunk, melyek eredményeire a következőkben is hivatkozunk. Az ESRF-nél pályázott mérésidőben a vízgőz hatását vizsgáltuk 80 és 120 °C-on szolvotermális úton előállított HKUST-1 és HKUST-1 RGOM rendszereken ill. tiszta összetevőin. A kapillárisokba töltött mintákat a mérést megelőzően két eltérő relatív páratartalmú (RH) térben tartottunk 3 hétig 20 °C-on, majd gondosan leforrasztottuk. A széles  $q$  tartományban ( $q$  a szórási változó) végzett vizsgálatok lehetőséget adnak mind a molekuláris szintű, mind a felületi jelenségek megfigyelésére. Eredményeinket itt a 80 °C-on szolvotermális körülmények között előállított HKUST-1 mintán és az RGOM hordozón illusztrálom.

Az RGOM esetén (15.a ábra) megállapítható, hogy a vízgőzadszorpció mértéke elhanyagolhatóan kicsi. A SAXS tartomány közel -4-es meredeksége, a nitrogén-adszorpció mérésekkel összhangban jelzi, hogy a két módszer gyakorlatilag nem talál pórusokat ebben a rendszerben.

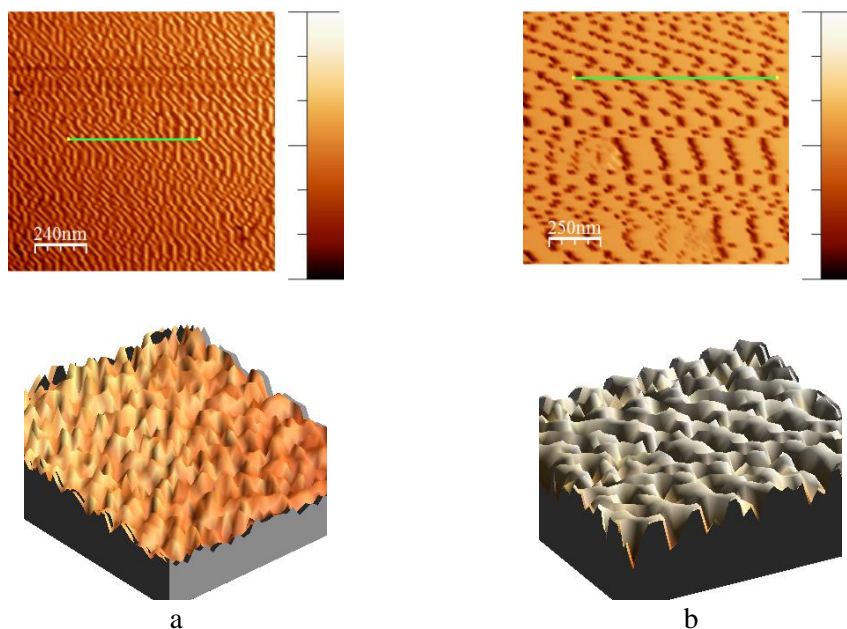


15. ábra 300 °C-on redukált RGOM SAXS görbái légszár, 110 °C-on szárított, 11,3 és 85,1 % relatív páratartalomban történő kondicionálás után (a); a 80 °C-on szolvotermális körülmények között előállított minták szórásgörbéi a kisszögű (b) és nagyszögű (c) tartományban, ugyanilyen kondicionálás után.

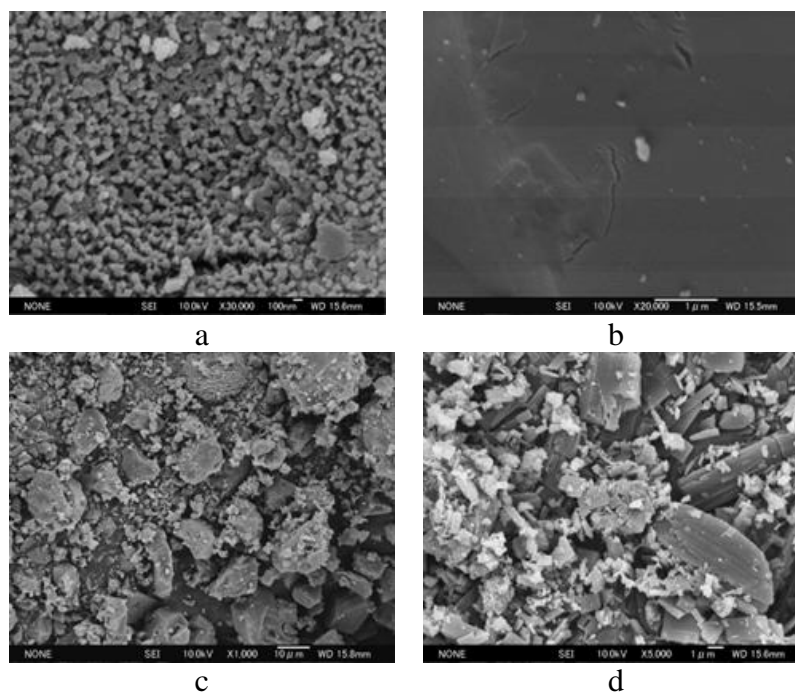
A HKUST-1 minta esetén a száraz és a kis RH-jú minta felülete érdes, a magasabb RH-jú térnek kitett minta felülete lényegesen simább (15.b ábra). A szárított minta esetén a  $q \approx 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ -nál megjelenő váll felületi defektusra utal, ez azonban a magasabb nedvességtartalomnál kismul. Feltételezhető, hogy a megkötődött vízklaszterek indukálta feszültség vezet az utóbbi folyamathoz. A nagyszögű régióban (15.c ábra) jól követhető, hogy a RH növekedésével a vonalak kiszélesednek, ami a kristallitok méretének csökkenését

Nanoradiátoros adszorbensek a metán biztonságos tárolására  
(Nanoradiator-Equipped Adsorbents for Safe and Energy Saving Methane Storage)  
NN 110209 OTKA pályázat zárójelentése  
2013. április 1. – 2015. március 31.  
Témavezető: László Krisztina

jelenti. A kb. 85 %-os RH-n tartott minta esetében a vonalak eltolódása új szimmetriák kialakulására utal. A röntgenszórásból származó eredményeket AFM (16. ábra) és SEM (17. ábra) vizsgálataink is megerősítették.



16. ábra Légszár (a) és alacsony páratartalmú (b) közegben inkubált HKUST-1 atomerőmikroszkópos (AFM) felvétele.



17. ábra A HKUST-1 SEM felvétele (x20000) alacsony (a) és magas (b) páratartalmú kondicionálás után. A megfelelő kisebb nagyításban (c és d) jól látható, hogy a közel izomorf részecskéket hosszúkás geometriájú alakzatok (hidratált HKUST-1) váltják fel.

## **6. Konklúzió**

Bár a kitűzött célt csak részben értük el, az egész nemzetközi team meggyőződése, hogy a nanoradiátoros adszorbensek kifejlesztésére irányuló kutatást folytatni kell. Az integrált együttműködés, és pl. újfajta, a rutintól eltérő szorpciós módszerek segítségével eredményesen próbálkozhatunk egy hatékony és biztonságos szorpciós gáztároló szorbens kialakításával.