dc\_1425\_17

## OXIDALAPÚ RENDSZEREK SZOL-GÉL SZINTÉZISE

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Sinkó Katalin ELTE, Kémiai Intézet



2017

## TARTALOMJEGYZÉK

Tartalomjegyzék	2
I. BEVEZETÉS	5
I. 1. Szol-gél technika összefoglaló áttekintése	5
I. 2. Szol-gél kutatásaink célja	8
I. 3. Kutatásnál alkalmazott vizsgálati módszerek	10
II. KALCIUM-SZILIKÁT RENDSZEREK ELŐÁLLÍTÁSA OLVASZTÁSSA ÉS SZOL-GÉL TECHNIKÁVAL	L 12
II. 1. Kalcium-szilikát előállítása olvadék technológiával SiO2 – CaCO3 keverékből	12
II. 2. Kalcium-szilikát előállítása szol-gél módszerrel	15
II. 2. 1. Szol-gél szintetizált kalcium-szilikát gélek szerkezete	17
II. 2. 1. 1. Infravörös spektroszkópiai mérések eredményei	17
II. 2. 1. 2. <sup>29</sup> Si MAS NMR spektroszkópiai mérések eredményei	20
II. 2. 1. 3. Kontgendiffrakcios meresek eredmenyei II. 2. 1. 4. Kisszögű röntgenszórási mérések eredményei	23 26
II. 2. 2. Szinterelt szol-gél kalcium-szilikát tömbök oldhatóságának vizsgálata	28
II. 3. Olvasztással és szol-gél módszerrel előállított, hőkezelt kalcium-szilikát rendszerek összehasonlítása	31
II. 4. Kalcium-szilikát rendszerekkel végzett kutatások összefoglalása	35
III. KALCIUM-FOSZFÁT-SZILIKÁT RENDSZEREK SZOL-GÉL	•
	38
III. 1. Kalcium-foszfát-szilikát szol-gél előállítása	38
III. 2. Kalcium-foszfát-szilikát rendszerek kötésszerkezete	41
III. 3. Kalcium-foszfát-szilikát rendszerekkel végzett kutatások összefoglalása	47
IV. ALUMÍNIUM-SZILIKÁT RENDSZEREK SZOL-GÉL ELŐÁLLÍTÁSA	49
IV. 1. Alumínium-szilikát rendszerek preparációs kísérletei	49
IV. 1. 1. Alapanyagok kémiai szerepe az alumínium-szilikátok gélesítésében	49
IV. 1. 2. Szol-gél technika optimális paraméterei	51
IV. 2. Alumínium-szilikát gélek szerkezete	54
IV. 3. Alumínium-szilikát gélek hőkezelése	60

IV. 4. Alumínium-szilikát gél kutatások összefoglalása	62
V. ALUMÍNIUM-SZILIKÁT NANOKOMPOZITOK	63
V. 1. Preparációs kísérletek	63
V. 2. Alumínium-szilikát nanokompozitok mechanikai szilárdság vizsgálata	65
V. 3. Alumínium-szilikát nanokompozitok szerkezete	66
V. 4. Alumínium-szilikát nanokompozitok kutatásainak összefoglalása	71
VI. SZOL-GÉL MÓDSZERREL ELŐÁLLÍTOTT AEROGÉLEK	72
VI. 1. Aerogélek preparációs kísérletei	72
VI. 1. 1. Szilika aerogélek előállítása	72
VI. 1. 2. Alumínium-szilikát aerogélek előállítása	73
VI. 1. 3. Hibrid aerogélek előállítása	74
VI. 2. Szintézis paraméterek hatása az aerogélek porózus szerkezetére	75
VI. 2. 1. Kiindulási anyagok hatása az aerogélek porózus szerkezetére	75
VI. 2. 2. Oldószertartalom hatása az aerogélek porózus szerkezetére	77
VI. 2. 3. Hőkezelés és felületaktív anyagok hatása az aerogélek porózus szerkezetére	79
VI. 2. 4. Hibridképzés (alumínium-szilikát – polimer) hatása az aerogélek porózus szerkezetére	80
VI. 3. Aerogélek piezoelektromos hatása	82
VI. 4. Aerogél kutatások összefoglalása	84
VII. ALUMÍNIUM-OXID-HIDROXID RENDSZEREK	85
VII. 1. Alumínium-oxid-hidroxid rendszerek előállítása	85
VII. 1. 1. Alumínium-oxid-hidroxid rendszerek szol-gél előállítási lépései	85
VII. 1. 2. Alumínium-oxid-hidroxid rendszerek gélesítésének optimális körülményei	89
VII. 2. Alumínium-oxid-hidroxid gélek kötésrendszere	91
VII. 3. Alumínium-oxid-hidroxid gélek nanoszerkezete	96
VII. 4. Alumínium-oxid-hidroxid gélek szárítása, hőkezelése	101
VII. 4. 1. Termoanalitikai vizsgálatok	101
VII. 4. 2. Atmoszférikus szárítás: xerogélek	102
VII. 4. 3. Vákuumos fagyasztva szárítás: kriogélek	103
VII. 4.3.1. Vákuumos fagyasztva szárítás paraméterei	104
VII. 4.3.2. Kriogelek jellemzése	107

111
112
115
117
118
119
121
127
128
132
134
138
139
141
149

### I. BEVEZETÉS

### I. 1. Szol-gél technika összefoglaló áttekintése

A szol-gél technika az anyagok új, oldatfázisú előállítási módszere, segítségével közvetlenül szervetlen és hibrid szol, valamint gél rendszereket lehet szintetizálni [1]. A szol és gél rendszerek kezelésével porok, szálak, rétegek, tömbök alakíthatók ki (I. 1. ábra). Irodalmi meghatározások szerint alapvetően két csoportra lehet osztani a szol-gél kémián alapuló technikákat (The Welding Institute, Cambridge). Az egyik út a kolloid módszer, a másik a polimer szintézis. A szintézis utat leginkább a kiindulási anyagok és az alkalmazott katalizátorok határozzák meg. A kolloid módszerhez legtöbbször szervetlen sókat és bázikus közeget alkalmaznak, mely szolok kialakulásához vezet. A polimerizációs technikával 3D-os térszerkezettel rendelkező géleket lehet szintetizálni általában savas közegben, fém-alkoxidokból kiindulva. Lehet a két utat kombinálni is. Kezdetben a gélképződést mindig megelőzte a szolok kialakítása, később a géleket általában az oldatokból közvetlenül készítették.



I. 1. ábra. Szol-gél módszer alapfolyamatai.

A szol-gél technika alapelve, hogy a térszerkezetet létrehozó kötéseket, jellemzően fém-oxigén kötéseket, illetve azok perkurzoraiként a fém-hidroxid kötéseket oldatfázisban hozzák létre kémiai reakcióval. A leggyakrabban alkalmazott kiindulási anyagok a fém-alkoxidok, M(OR)<sub>n</sub>. A módszer **alapfolyamatai** a kiindulási anyagok hidrolízise és kondenzációs reakciói. Fém-alkoxidok esetén:

Hidrolízis:  $M(OR)_n + H_2O \leftrightarrows M(OR)_{n-1}(OH) + ROH$ Kondenzáció:  $M(OR)_{n-1}(OH) + M(OR)_{n-1}(OH) \leftrightarrows (OR)_{n-1}M - O - M(OR)_{n-1} + H_2O$  $M(OR)_{n-1}(OH) + M(OR)_n \leftrightarrows (OR)_{n-1}M - O - M(OR)_{n-1} + ROH$  Az M legtöbbször hálózatképző elem, mint például a Si, Al, Ti, Zr, de lehet hálózatmódosító elem is, pl. Ca, Mg, Fe, Co, Y. Az R pedig alkilcsoportot jelent. A kiindulási anyagok hidrolízisét és polimerizációját követően alakul ki a szol vagy gél rendszer háromdimenziós térhálója.

A fém-alkoxidok mellett szervetlen (pl. nitrátok, kloridok, szulfátok) valamint szerves aniont (pl. acetáot, oxalátot) tartalmazó fémsók is alkalmazhatók kiindulási anyagként. A fémsók hidrolízis és kondenzációs reakcióit az alábbi folyamatokkal lehet jellemezni:

Hidrolízis:  $[M(H_2O)_n]^{z^+} + H_2O \implies [M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(z-1)^+} + H_3O^+$ Kondenzáció:  $2[M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(z-1)^+} \implies [(H_2O)_{n-1}M - O(H) - M(H_2O)_{n-1}]^{(2z-2)^+} + H_2O$ 

A kondenzációnak két típusát lehet megkülönböztetni: az olációt, amikor megosztott OH-kötések kapcsolják össze a fémionokat (pl. a d-mező fémionjainál); illetve az oxolációt, melynél oxigénhíd alakul ki a fémionok között (pl. szilíciumatomok között).

Oláció: 
$$M \rightarrow OH + M \rightarrow OH_2 \implies M \rightarrow OH \rightarrow M \rightarrow H_2O$$
  
Oxoláció:  $M \rightarrow OH + M \rightarrow OH \implies M \rightarrow OH \rightarrow M \rightarrow M \rightarrow OH \rightarrow M \rightarrow OH \rightarrow M \rightarrow OH$ 

A kémiai kötések kialakulásának előrehaladtával a már említett kétféle módon fejlődhet a rendszer: vagy tömör, kolloid méretű részecskék (kolloid út), vagy elágazó láncok képződnek (polimer út). Az előbbi esetben tehát szol vagy olyan csapadék keletkezik, amelyből peptizálással szol készíthető; elágazó láncok esetén térhálósító polimerizációval közvetlenül gél alakul ki. A folyamatok irányítására sokféle lehetőség áll rendelkezésre. A kialakuló kötésrendszert, szerkezetet alapvetően a hidrolízis és a kondenzáció sebességének arányával lehet befolyásolni. A legfontosabb szerkezetirányító eszközök:

- kiindulási anyagok: prekurzorok, oldószerek, adalékanyagok;
- reagens koncentráció;
- víz/prekurzor arány;
- kiindulási oldat pH-ja és pH változása;
- katalizátorok minősége, koncentrációja;
- gélesítés hőmérséklete, ideje;

Az ily módon kialakult rendszereket általában további kezelésnek, ún. hőntartásnak vetik alá. Ennek célja a gélek szerkezetének módosítása. A kötések kialakulása még a gélpont elérése után, vagyis a gélfázisban is folytatódik, így a gél szerkezete és tulajdonságai is változnak. A gélfázis utóhőkezelése/hőntartása során a folytatódó kondenzáció mellett, a kialakult oligomerek, klaszterek részben oldódhatnak, a monomerek újra leválhatnak, a klaszterek mérete növekedhet. Átrendeződhet a gélváz, tömörödhet és fázisátalakulás is bekövetkezhet. Az újabb kötések kialakulása miatt a gélháló tömörödik.

A szol-gél módszer befejező szakasza a gélek **szárítása** és **hevítése** / szinterelése. A szintézis során alkalmazott oldószer rendszerint 70-100 °C között távolítható el. Az oldószer mentesítésre többféle technika áll rendelkezésre;

- légköri nyomású szárítás, mely kis porozitású anyagokat eredményez (xerogélek);

- vákuumos fagyasztva szárítás, mellyel hierarchikus, jelentős részben makropórusos rendszerek (kriogélek) keletkeznek;
- szuperkritikus körülmények közötti oldószer elvonás, ily módon nanopórusos rendszerek (aerogélek) alakulnak ki (I. 1. ábra).

A végső szerkezet kialakításához az olvasztásnál jóval alacsonyabb – általában 1000 °C alatti – hőkezelés is elégséges, szemben az olvasztás jellemzően 1000 °C feletti értékeivel. A hőkezelés során alakul ki a végső kötés és morfológiai szerkezet. Tömbszerkezetek létrehozására alkalmazzák legtöbbször a szinterelési technikát, ily módon elkerülve az időigényes szárítást vagy az oldószer elvonásakor fellépő repedezéseket.

A szol-gél technika előnyei:

- Kis energiaigényű technika: a szerkezetet biztosító kötések már oldatfázisban létrejönnek, az oldószer eltávolítása <100 °C, a végső szerkezet kialakítása <1000 °C hőmérsékletet igényel.

- Lehetőséget nyújt az anyag kémiai összetételének, szerkezetének, valamint makroszkópikus tulajdonságainak megtervezett kialakítására. Az oldattechnikának köszönhetően számos paraméter áll rendelkezésre a kívánt szerkezet kialakítására. Az új szerkezet legtöbbször új tulajdonságokat eredményez.

- Szinte egyetlen módszere a hibridanyagok (szerves és szervetlen komponenst egyaránt tartalmazó rendszerek) szintézisének.

- A szintetikus anyagok használata nagy tisztaságot biztosít, az oldat formában lévő kiindulási anyagok pedig nagy homogenitást. Ez különösen a korszerű funkcionális anyagok készítésénél bír nagy jelentőséggel.

- A módszer segítségével kisebb környezeti szennyezés érhető el.

#### A szol-gél eljárások hátrányai:

 Legnagyobb hátrányt a gélek szárítása alatt bekövetkező nagy térfogatcsökkenés okozza, mely töredezéshez, repedezéshez vezethet. Ebből adódóan a gélek, különösen a szervetlen gélek törékenyek. Ennek elkerülésére a szokásos szol-gél technikában csak nagyon lassú, időigényes szárítással van lehetőség (kompakt rendszerek készítése), vagy szuperkritikus és fagyasztva szárítással (porózus anyagok gyártása).

- Hátrányt jelenthetnek még a drágább alapanyagok és az oldószerek szükséglete is.

Szol-gél módszer alkalmazásának általános főcélkitűzései:

- Kezdetben a nagy energiájú, tradicionális olvasztási folyamatok kiváltása volt a főcél, főleg tűzálló kerámiák és üvegek előállítására szolgált.

- A szilikát üvegekre, kerámiákra különösen jellemző, hogy bizonyos arányú összetételeiket nem lehet olvasztással kialakítani, mert az olvadék hűlésekor szételegyedés következik be. Problémát okozhat az olvasztásnál a különböző komponensek eltérő illékonysága is. Ezen összetételű anyagok előállítása a következő fontos területe a szol-gél eljárásoknak.

- Az oldatfázisnak, a széles körűen alkalmazható kiindulási anyagoknak köszönhetően nagyon változatos lehetőség nyílik az anyagok szerkezetének kontrollálására, tervezésére már molekuláris szinten, a folyamatok első lépésétől kezdve. Így az utóbbi években a módszer alkalmazásának főiránya a tervezett szerkezetű és tulajdonságú anyagok szintézise: pl. meghatározott alakú és szemcseméretű, monodiszperz nanoporok; pontos méretű és szerkezetű (multi/nano) rétegek; hierarchikus és nanoporozitású rendszerek; vagy speciális funkcionális hibrid anyagok készítése.

A szol-gél technika egyes anyagi rendszerekre vonatkozó irodalmi ismertetését a I-VIII. fejezetek bevezetése szolgálja.

## I. 2. Szol-gél kutatásaink célja

Kutatási célkitűzéseink felölelik a szol-gél technika legfontosabb, irodalomban is széles körben megjelenő feladatait, alkalmazási céljait. Ennek megfelelően a disszertáció átfogó képet ad a szol-gél kutatásokról. Az I. 2. fejezet a szol-gél módszer általánosan megfogalmazott céljainak megfelelően csoportosítja a kitűzött feladatokat.

 A hagyományos, nagy olvasztási energiaigényű gyártás kiváltása jóval kisebb energiát felhasználó új technológiával célt a kalcium-szilikát (II. fejezet); kalciumfoszfát-szilikát (III. fejezet); alumínium-szilikát (IV. fejezet); valamint az alumínium-oxid-(hidroxid) (VII. fejezet) rendszerek preparációs kísérletei szolgálják.



I. 2. ábra. Alumínium-szilikát és alumínium-oxid-hidroxid gél rendszerek kötésrendszere (Gaussian-modell).

 Olvasztás útján nem kialakítható szilikát összetételek előállítása és szerkezetvizsgálata célját a kalcium-szilikát (II. fejezet) és az alumínium-szilikát rendszerek (IV. fejezet) kutatási feladatai teljesítik.



I. 3. ábra Olvasztott kalcium-szilikát, csont és szol-gél kémiával készült kalcium-szilikát xerogél (SEM-felvételek).

 Nano-/ mezopórusos, valamint hierarchikus pórusszerkezetű anyagok előállításának célját az extrém kis sűrűségű, kontrollált pórusrendszerű aero- és kriogélek kutatásai tűzték ki. Az alumínium-oxid aero- és kriogélek készítése és vizsgálata (VII. fejezet); szilika, alumínium-szilikát, valamint hibrid (alumínium-szilikát – polimer) aerogélek (VI. fejezet) kísérleti munkái tartoznak ide.



I. 4. ábra. Alumínium-oxid kriogélek (SEM, 3D SEM) és aerogél (TEM).

Irányított szerkezetű rendszerek (különböző porozitású rendszerektől, a szálasítható összetételeken keresztül, a transzparens és opak tömör tömbmintáig) szintetizálási variációját azonos kiindulási anyagokból az alumínium-oxid-alapú rendszerek szolgél előállítási és szerkezetvizsgálati feladatai reprezentálják (VII. fejezet).



I. 5. ábra. Alumínium-oxid szálak, kriogélek és xerogélek.

 Többkomponensű, összetett rendszerek kialakításának célkitűzését az extra kemény nanokompozitok és a szerves-szervetlen hibrid rendszerek szintetizálása és szerkezetvizsgálata szolgálja. Az alumínium-szilikát alapú nanokompozitok (V. fejezet) és hibrid rendszerek példázzák (VI. fejezet) ezen feladatokat.



I. 6. ábra. Alumínium-szilikát nanokompozit.

 Kontrollált méretű nanoporok előállításának célkitűzését a kobalt-oxid és kobaltferrit nanorészecskék kutatásai teljesítik (VIII. fejezet).



I. 7. ábra. Kobalt-ferrit nanorészecskék előállítása szol-gél és lecsapásos technikával.

## I. 3. Kutatásnál alkalmazott vizsgálati módszerek

- A gélesedési idő (a gélpont eléréséhez szükséges időtartam) meghatározása viszkozitás méréseken alapult, golyós Höppler mikroviszkoziméter segítségével. A gélesedési idő azzal az időtartammal azonos, amely alatt a viszkozitás értéke eléri a végtelent.
- Kémiai analízis: totál reflexiós röntgen fluoreszcenciás (TXRF) spektroszkóp (Atomika 8030C FEI Co) és ICP-vel (Plasmalab 8440, Labtam) segítségével zajlott. A sugárforrás W-anódú vonalas fókuszálású röntgencső, amely 50 kV feszültségen és 5-47 mA áramerősség között működött. A primer sugárzásból multilayer monokromátor választotta ki a W-L<sub>α</sub> sugárzást. A fluoreszcens sugárzás detektálására 80 mm<sup>2</sup> ablaknyílású Si(Li) detektor szolgált. A nitráttartalom meghatározása UV-VIS spektrofotométerrel (Perkin-Elmer Lambda 15) történt. A széntartalom mérése elemanalízissel zajlott.
- A gélesítés kémiai átalakulásainak megismerésében gázkromatográfiástömegspektrometriás mérések játszottak döntő szerepet (GC-MS, HP 5890 készüléken; HP 5091 MS analizátorral, ULTRA 25 % fenil-metil-szilikon kolonnán, a 40 - 100°C felfűtési programmal; atmoszférikus nyomású, kémiai ionizációs APCI MS és alacsony hőmérsékletű electrospray (ES) MS mérések VG QUATTRO tandem MS-MS berendezéseken, 1 m/m %-os vizes oldatban). Kiegészítő technikaként termoanalízis (TG /DTA) (Derivatograph-C System, MOM) alkalmazására került sor.
- A termikus folyamatok energiaváltozásainak követése differenciál termoanalízis DTA, Derivatograph-C System, MOM és Mettler TA berendezéseken zajlottak. Emellett differenciál pásztázó kaloriméter (DSC) mérésre is sor került, szintetikus levegő vagy N<sub>2</sub>-atmoszférában (Netzsch DSC 200). A felfűtési sebesség 6-10 K min<sup>-1</sup> volt, a minták tömege ~10 mg.
- Kémiai kötések azonosításában Fourier-transzformációs (FTIR), totál reflexiós (ATR) infravörös spektroszkópiai mérések nyújtottak segítséget (Brucker IFS 55 gyémánt ATR-fej, PIKE-technika, esetenként KBr-os pasztillázással). A mérési tartomány 400-5000 cm<sup>-1</sup> volt.
- <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si, <sup>31</sup>P MAS NMR spektroszkópia (Bruker Avance DRX-500 MHz, 130,3182 MHz, 52 mm BB{1H}CP/MAS fej, 7 mm-es ZrO<sub>2</sub> / KelF rotor, a forgatási sebesség 4000-5000 Hz). Az <sup>27</sup>Al, <sup>31</sup>P és <sup>29</sup>Si Larmor frekvenciái sorrendben 130,32, 202.46 MHz és 99.36 MHz. 1 mp relaxációs késleltetést alkalmaztunk <sup>27</sup>Al méréseknél, 20 mp-t <sup>31</sup>P és 60 mp-t <sup>29</sup>Si NMR felvételekkor. A spektrális szélesség 501,5 ppm volt <sup>27</sup>Al, 300 ppm <sup>31</sup>P és 176 ppm <sup>29</sup>Si méréseknél. A kémiai eltolódások megadása híg (≈ 0,2 M) alumínium-nitrát oldatban, mint külső referenciában lévő [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> komplex ionok eltolódásához viszonyítva történt. A <sup>29</sup>Si kémiai eltolódását tetrametil-szilán, a <sup>31</sup>P-ét pedig 80%-os H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> külső standardra kalibráltuk.
- Kis- és nagyszögű röntgenszórás, SAXS, WAXS mérések egyrészt laboratóriumi berendezésen (CuK<sub>α</sub> sugárzás alkalmazásával (λ = 1,54 Å), 12 kW-os forgóanódos röntgen-generátorral, pinhole kamerával, kétdimenziós detektorral ellátott Bruker, AXS készüléken, Universität Wien, Fizika Intézet laboratóriumában); valamint szinkrotron sugárforrás (HASYLAB, DESY, Hamburg) felhasználásával zajlottak.

SAXS esetén a detektor – minta távolság 12 – 100 cm között változott. A vizsgált qtartomány így 0,02-1,4 Å<sup>-1</sup> volt. A szórás intenzitását [I(q)] a szórási vektor [q =  $4\pi \cdot \sin(\theta/2) / \lambda$ ] függvényében értékeltük ki, ahol  $\theta$  a beeső és a szórt sugárzás közötti szög. A nagyszögű szórási adatok detektálását egy 1D MYTHEN detektor végezte a 7–30° (0,0212° lépés közzel) 2 $\theta$ -tartományban. Az ultra kisszögű röntgenszórásos mérések (USAXS) szintén a DESY HASYLAB központjában folytak, a BW4 mérőhelyen.

- Nagy felbontású röntgen pordiffrakciós vizsgálatok (XRD) szinkrotron sugárforrás felhasználásával folytak. A mérés fontosabb paraméterei: λ=0,695277Å; 20: 3-50°; a mintatartó 1 mm-es kvarc kapilláris volt, 1000 °C-ig fűthető kamrában elhelyezve, a mérési idő 10-60 másodperc volt (HASYLAB, DESY, Hamburg). A röntgendiffrakciós berendezés fűthető cellája *in situ* mérésekre nyújtottak lehetőséget. A felfűtési sebesség 6 °C min<sup>-1</sup> volt. Röntgen pordiffrakciós mérések másik része az ELTE Fizikai Intézetében folyt, egy Philips (PW1130) készüléken, Guiniergeometriával. A röntgendiffrakciós mérések a 9-90° 2θ tartományban szolgáltatták az adatokat 0,005° lépésközzel. A fázisok azonosítását a standard PDF kártyák, ill. irodalmi adatok segítették.
- Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek (SEM) FEI Quanta 3D FEG mikroszkóppal, Everhart-Thornley szekunder elektrondetektorral (ETD), nagy vákuumban, vezető bevonatok nélkül készültek. Az energia-diszperzív röntgen mikroanalízissel (EDX) kombinált SEM kémiai analízist is szolgált. 3D-os felvételek is készültek kettős sugár alkalmazásával. Az elektronsugár mellett fókuszált ionsugarat (FIB) is felhasználtak, amely Ga ionokat gyorsít 30 kV-ig. Az ionáram változtatható a 2 nA 70 nA tartományban. Az ionsugár jól alkalmazható a minták szeletelésére, vágására. 3D SEM képek készítésénél 30 szeletet vágtak 250 nm-es lépésenként. Szekunder elektron detektorral (ETD) minden szeletet lefényképeztek. A 2D-os felvételeket Amira 5.2.2 szoftverrel dolgozták fel 3D képpé.
- A porozitást és a fajlagos felületet N<sub>2</sub> szorpciós analízissel jellemeztük 25 °C-on egy komputer kontrollált felület analizátor segítségével (AUTOSORB-1, Quantachrome (BME), vagy ASAP 2010 Micrometrics (Bécs, Technische Universität). Mindegyik minta gáztalanítva volt 12 órával az analízis előtt. A fajlagos felület számítása Brunauer–Emmett–Teller (BET) modell felhasználásával történt. A teljes pórus térfogat adatai a nitrogén adszorpciós értékekből származnak.
- A sűrűség vizsgálatok He-piknométer segítségével zajlottak.
- Keménység meghatározások: A kisebb mechanikai szilárdság mérése Brinellkeménység (HB) mérővel, egy automatikus penetrométerrel (Labor MIM) zajlottak. A szilárdság értékek meghatározásához egy pontos geometriájú fej terheléssel kialakított mélyedésének (D) mérése szolgáltatták az alapot. HB = P/(πDt). A terhelés nagysága (P) 466 mN volt. A nagy mechanikai szilárdság mérésére a Vickerskeménység (HV) mérő volt alkalmas. A Vickers-keménységet a terhelő erő és a négyzet alapú, szabályos gyémánt gúla terhelése (F = ≥ 500 N) által létre hozott lenyomat felületének (d) hányadosa adja. HV=0,102•1,854•(F/d<sup>2</sup>) (N/mm<sup>2</sup>)

## II. KALCIUM-SZILIKÁT RENDSZEREK ELŐÁLLÍTÁSA OLVASZTÁSSAL ÉS SZOL-GÉL TECHNIKÁVAL

## II. 1. Kalcium-szilikát előállítása olvadék technológiával SiO<sub>2</sub> – CaCO<sub>3</sub> keverékből

A SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub> biner rendszer a cement és az üvegipar nyersanyag-összetételeinek főkomponense. Az utóbbi években a kalcium-szilikátok biokompatibilis anyagként is számottevő figyelemre tettek szert. Főleg csontimplantátumként jöhetnek számításba. Bioaktivitásukat annak köszönhetik a kalcium-szilikát kerámiák, hogy a beültetés után hidroxiapatit réteg alakul ki a felületükön, amely segíti a csonttal való összenövésüket.

A CaO-SiO<sub>2</sub> rendszerek korai publikációi leírják a biner rendszer lehetséges kristályos fázisait az olvasztás alatt. Kautz és munkatársai új fázisként csak CaO-t találtak 1100 °C alatt [2]. Kröger szerint már a mészkő disszociációs hőmérséklete (770-870 °C) alatt is kialakul egy egyensúly CaSiO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> és 3CaO·2SiO<sub>2</sub> fázisok között [3]. Tamman and Oelsen [4] wollasztonit (CaO·SiO<sub>2</sub>) képződését detektálták 1010 °C-on, Wilburn and Thomasson [5, 6] pedig meta- és ortoszilikátot azonosítottak a kémiai összetételtől függően. SiO<sub>2</sub>-felesleg esetén, 1200 °C-on a metaszilikát (CaSiO<sub>3</sub>) volt a főtermék, CaCO<sub>3</sub>-feleslegnél pedig főleg ortoszilikát (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) keletkezett 1400 °C felett. Az utóbbi időkben publikált leírásokban a klasszikus olvasztási technológiákban általában CaCO<sub>3</sub> és SiO<sub>2</sub> a kiindulási anyag, az olvasztási hőmérséklet pedig 1500 °C körüli [7-9].

Jelen kutatásban a kalcium-szilikát minták analitikai tisztaságú CaCO<sub>3</sub> és SiO<sub>2</sub> alapanyagokból készültek. A kiindulási anyagok részecskemérete mészkő esetén 53 µm alatti, a kvarc legnagyobb szemcséje 71 µm volt.

A vizsgálatok kiterjedtek a SiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub> arány hatásának tanulmányozására a hevítés során lejátszódó átalakulásokra. A termoanalitikai vizsgálatok (DTA) eredményeit az II. 1. táblázat, a röntgendiffrakciós vizsgálatokét a II. 2. táblázat foglalja össze, és a II. 1. ábra reprezentálja.

	DTA-csúcsok hőmérséklet-tartománya (°C)									
SiO <sub>2</sub> /CaCO <sub>3</sub> tömegarány	α-β kvarc polimorfia kezdeti max vég				dekar kezdeti	bonizá max	ció vég	orto pol kezdeti	osziliká imorfia max	it a vég
0,2	—				648	850	872	1412	1445	1451
0,6	560	566	572		638	841	860	1421	1437	1447
1,0	560	566	575		656	827	851	1408	1435	1459
2,0	559	565	572		641	813	831	1409	1434	1441
3,0	557	565	572		644	800	809	1407	1434	1441
5,0	557	566	571		644	782	794	1411	1434	1438
10	561	568	576		650	781	791	1409	1431	1440

II. 1. Táblázat. Termoanalitikai (DTA) adatok SiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub> arány függvényében

SiO <sub>2</sub> /CaCO <sub>3</sub>	Kristályos fázisok hőmérséklet-tartományai (°C)							
arány	CaCO <sub>3</sub>	CaO	wollasztonit <sup>1</sup>	ciklo- wollasztonit	ortoszilikát <sup>2</sup>	kvarc <sup>3</sup>		
0,6	- 640 ± 10	600 - 1360	950 - 1430	_	930 - >1500	$-1410 \pm 10$		
1,0	- 640 ± 10	580 - 1390	920 - 1340	1330 - 1390	860 - 1390	- 1390 ± 10		
2,0	- 640 ± 10	590 - 1370	830 - 1370	1300 - 1480	860 - 1440	>1500		
3,0	- 635 ± 15	570 - 1350	790 - 1380	1310 - 1350	810 - 1410	>1500		
5,0	- 625 ± 15	550 - 1130	700 - 1280	1270 - 1360	770 - 1390	>1500		

II. 2. Táblázat. Kristályos fázisok XRD detektálási hőmérséklet-tartománya a SiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub> arány függvényében

<sup>1</sup>Ca<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>; <sup>2</sup>Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; <sup>3</sup>SiO<sub>2</sub>



II. 1. ábra. SiO<sub>2</sub> –CaCO<sub>3</sub> (1:1) biner rendszer röntgendiffrakciós vizsgálatának összefoglalása

Az *in situ* körülmények között, vagyis a folyamatok adott hőmérsékletén folytatott vizsgálatokból kapott adatok és az irodalomból ismert CaO – SiO<sub>2</sub> fázisdiagram adatai között komoly eltérések adódnak. Ezek az eltérések csak igen kis hányadban származnak az alkalmazott kísérleti anyagok, a CaO és a CaCO<sub>3</sub> különbözőségéből, inkább a különböző vizsgálati módszerekből erednek [10sk]\*. A magas hőmérsékletű folyamatokat a változások hőmérsékletén kell nyomon követni, a szobahőmérsékletre lehűtött minták elemzéséből következtetni rájuk – különösen a fázisok minőségének és hőmérséklet-tartományának meghatározásában – tévedésekhez vezethet. Pl. lehűtéskor az olvadékfázisból új kristályos fázisok válhatnak ki, polimorf átalakulások játszódhatnak le, stb.

<sup>\*</sup>sk Saját publikációra való hivatkozás.



II. 2. ábra. CaO-SiO<sub>2</sub> (1/1 m/m arány) rendszer XRD diagramjai a hőmérséklet függvényében 1: 1200°C-on; **2**: 1375°C-on; **3**: 1400°C-on hőkezelt; **4**: 1400°C-ról 20°C –ra lehűtött minta



II. 3. ábra. CaO-SiO2 rendszer XRD diagramjai az összetétel függvényében

A SiO<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub> rendszer hevítésekor először 600°C felett a CaCO<sub>3</sub> dekarbonizálódik, és CaO keletkezik. A dekarbonizáció kezdeti hőmérsékletére a kvarc/mészkő aránynak nincs hatása, de a folyamat sebességére igen, a növekvő kvarchányad jelentős mértékben gyorsítja a reakciót, a kisebb CaCO<sub>3</sub> mennyiség hamarabb elbomlik (II. 1. és 2. táblázat).

A mészkő CaO-ként lép reakcióba a kvarccal, az irodalomban ismertetett 1200, sőt gyakran 1400 °C feletti hőmérsékletetekkel ellentétben már 1000 °C alatt. 650 °C-tól lehet kalcium-ortoszilikát (CaO · 2 SiO<sub>2</sub>) megjelenésére számítani, metaszilikátéra (wollastonitéra, CaO · SiO<sub>2</sub>) ~900 °C-tól, az *in situ* kísérleti körülményektől függően (II. 2. és 3. ábra). A wollasztonit 1300 °C-on polimorf módosulást szenved és ciklo-wollasztonittá alakul. A kvarc/mészkő aránytól függetlenül az ortoszilikát jelenléte mindig jóval jelentősebb, mint a várt metaszilikáté. Ennek okát kinetikai alapon lehet megvilágítani, a szilikátok közül az ortoszilikát keletkezési sebessége a legnagyobb. A SiO<sub>2</sub>-felesleg csökkenti a szilikátok megjelenési hőmérsékletét [10sk].

Az ipari körülményekre jellemző felfűtési rátánál a SiO<sub>2</sub> és a CaCO<sub>3</sub>-ból keletkezett CaO jelentős hányada – melynek mértéke függ a nyersanyagok minőségétől, szemcseméretétől, az alkalmazott technológiától – megmarad átalakulatlanul, és CaOként, ill. SiO<sub>2</sub>-ként olvadnak meg, oldódnak bele az olvadékba (II. 1. és 2. ábra).

A teljes olvadékfázis igen szűk hőmérséklet-intervallumban alakul ki, a DTAgörbén összetételtől függetlenül egy endoterm csúcs rendelhető hozzá 1435 °C körüli csúcsmaximummal. 1420-50 °C felett már csak olvadékfázis van jelen (II. 1. táblázat).

Az 1400 °C körül vagy afelett hőkezelt olvadékmintákban szobahőmérsékleten a termodinamikai egyensúlynak megfelelő kristályos fázisok azonosíthatók, megjelennek a metaszilikát fázisok. Tehát sok esetben az 1400 °C alatt kialakuló, kinetikailag kontrollált folyamatokból származó szilikátfázisoktól eltérő minőségű és arányú, a termodinamikai egyensúly szerinti szilikátfázisokat lehet kimutatni a hőkezelt minták szobahőmérsékletű formáiban (II. 3. ábra 4. diagramja). Mindezek éles fényt vetnek az ilyen vizsgálati módszerek problémáira [10-11sk].

A kvantitatív DTA-mérések szerint az analitikai tisztaságú anyagokhoz képest az ipari nyersanyagok keverékeinek olvasztási energiaszükséglete átlag 20%-kal kisebb, az ipari nyersanyagok szennyező anyagai következtében [10-11sk].

#### II. 2. Kalcium-szilikát előállítása szol-gél módszerrel

A kalcium-szilikát rendszerek szol-gél előállításának egyik célja, hogy csökkenjen az olvasztás energiaigénye; a másik, hogy olyan összetételű kerámiákat is létre lehessen hozni, amelyek olvasztásos technológiával nem alakíthatók ki. Jelentős előnye még a szol-gél módszer alkalmazásának, hogy az ily módon készített kalcium-szilikát kerámiáknak sokkal jobb a bioaktivitása, mint az olvasztottaké [12, 13]. A szol-gél kémia általában fém-alkoxidok (*pl.* Si(OR)4, Ca(OR)4) szervetlen polimerizációján alapul. Hayashi és Saito voltak az elsők, akiknek sikerült szol-gél technikával gélt szintetizálni CaO–SiO<sub>2</sub> biner rendszerben, kalcium-etilátból (Ca(OEt)4) kiindulva [14]. Néhány publikáció sikeres kísérletekről számolt be kalcium-nitráttal [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O], mint kalcium-prekurzorral [15-22]. Catauro és Laudisio kalcium-acetátot alkalmaztak kiindulási anyagként [23]. Perruchot és munkatársai Ca-Si-tartalmú gélt állítottak össze különböző összetételekben nátrium-metaszilikát és kalcium-klorid oldatából [24]. Az alkoxid prekurzorok hidrolízise savas vagy bázikus közeget igényel. Gyakran alkalmazott katalizátor a salétromsav [16-20]. Csak néhány példa akad ammónia vagy

ecetsav felhasználására [21, 22]. Catauro és Laudisio összehasonlította a különböző úton gyártott kalcium-szilikát kerámiákat; CaCO<sub>3</sub>-ból és SiO<sub>2</sub>-ból 1550°C-os olvasztással, valamint tetrametoxiszilánból (TMOS) és kalcium-nitrátból szol-gél technikával készítettek termékeket [25-26]. Az olvasztott termékhez képest kisebb mennyiségű CaO·SiO<sub>2</sub> kristályos fázis és nagyobb mennyiségű alit (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>), valamint krisztobalit keletkezett a gélből származott mintában. Alemany és munkatársai szintén végeztek összehasonlítást portechnológiával és szol-gél technikával gyártott termékek között [27-31]. A szol-gél technikával készített minta bioaktivitása egyértelműen jobbnak bizonyult az olvasztottnál [27]. Míg az olvasztott kalcium-szilikát anyagban wollasztonit fázist mutattak ki 1000 °C-on, mely 1300 °C-on pszeudowollasztonittá alakult, a gélből szárított minta amorf maradt 1000 °C-ig, ahol wollasztonit fázis jelent meg. 1300 °C-on a pszeudowollasztonit mellett egy új fázist detektáltak; rankinitet (3CaO·2SiO<sub>2</sub>).

Jelen kutatásban a kalcium-szilikátok szol-gél kémiája a tetraetoxi-szilán (Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, TEOS) hidrolízisén és kondenzációján alapul. A TEOS gélesítése kalcium-nitrát (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) jelenlétében, szerves oldószerben zajlott (II. 4. ábra). A kísérletek főcélkitűzése a katalizátorok hatásának felmérése volt a gélszerkezetekre. A TEOS hidrolízisének sebessége nagyon lassú semleges közegben, savas (jelen esetben ecetsavas vagy foszforsavas) vagy lúgos (ammóniás) közeg szükséges gyorsításához. Az oldott komponensek reakciója katalizátor jelenlétében, 80 °C-on játszódik le. Kísérleteinkben, az irodalom szerint gyakran alkalmazott katalizátor, a salétromsav jelenléte fázisszeparációhoz vezetett [32sk]. Katalizátor nélkül, vizes közegben elasztikus, homogén, de gyenge kötésű gélrendszer keletkezik. Ezek a gélek hosszú szárítási időt igényelnek, és a kapott xerogélek nagyon törékenyek. Ecetsavas katalízis (0,5-2,0 HAc/Si mólarány) alkalmazása átlátszó, optikailag tiszta gélt eredményezett. Az ecetsavval katalizált gél minták a legátlátszóbbak. Porozitásuk erősen függ a kiindulási oldat víztartalmától. Minél koncentráltabb ecetsavat alkalmazunk, annál kompaktabb géleket lehet nyerni [32-33sk].



II. 4. ábra. Kalcium-szilikát rendszerek előállítása különböző utakon

Foszforsavas katalízis (0,1-1,0 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Si mólarány) csapadék kiváláshoz vezet, szol rendszerek jönnek létre. Ammónia katalízisnél (0,5-2,0 NH<sub>3</sub>/Si mólarány) sem lehet gélesedésről beszélni, azonnal csapadék kiválás következik be ammónia hozzáadására. A finom szemcsézetű, bázikus kalcium-szilikát csapadék szemcseösszetétele jellemzően 0,4 - 1,0 µm között változik.

Mind a gélesítéshez, mind a gélek utókezeléshez és az alkogélek szárításához elég a 80°C-os hőmérséklet alkalmazása. A 80°C-os szárításkor felszabaduló gázok széttördelik a monolit szerkezetet – függetlenül az alkalmazott katalízistől. Az ammónia hatására leváló csapadékot könnyen lehet kompakt, monolit tömbbé préselni, szemben a savas katalízissel gélesített mintákkal. Az ecetsavval katalizált termék részecskéit csak adalékanyag segítségével lehetett préselni a fellépő erős elektrosztatikus taszítás miatt. A TEOS bizonyult a legmegfelelőbb adalékanyagnak, amely hatékonyan tudta csökkenteni az elektrosztatikus taszítást, ráadásul alkalmazásával nem kerül új, a szerkezetbe be nem épülő anyag. Jó mechanikai szilárdságú termék kialakításához szinterelés szükséges. A 80 °C-os szárítás után kapott fehér porral 500 – 1300 °C-os hőmérsékleten és 3 GPa nyomáson folytak a hőkezelési/szinterelési kísérletek [33sk].

#### II. 2. 1. Szol-gél szintetizált kalcium-szilikát gélek szerkezete

#### II. 2. 1. 1. Infravörös spektroszkópiai mérések eredményei



II. 5. ábra. Különböző katalizátorokkal (1 mol ammónia, 1 mol ecetsav, 0,1 mol foszforsav/Si) készített, 80 és 700°C-on hőkezelt kalcium-szilikát minták FTIR spektrumai

Az infravörös spektrumok tanúsága szerint Ca-ionok hatására a szilika-tetraéderek vegyértékrezgése (1100 cm<sup>-1</sup>-nél) az alacsonyabb hullámszámok felé tolódik el, és

átfedésbe kerül a Si(OSi)<sub>3</sub>O<sup>-</sup>-egységek rezgésével, csúcskiszélesedést eredményezve (II. 5. ábra). A Si-O-Ca kötések megléte a 80 °C-on szárított mintákban még nem detektálható, de a hőmérséklet növelése kedvez a kalciumionok szilikáttérhálóba való beépülésének. Ennek hatására egy új csúcs jelenik meg a spektrumokban 920-930 cm<sup>-1</sup> között, ami a ≥ 300 °C-on hőkezelt minták estében a Si-O-Ca kötések kialakulásához rendelhető. Ca<sup>2+</sup>/Si arány függvényében felvett IR és XRD spektrumok segítségével sikerült meghatározni a Si(OSi)<sub>3</sub>O<sup>-</sup>/Ca<sup>2+</sup> kötés – irodalomban ellentmondásos (kristályos) vagy hiányzó (amorf) – vegyértékrezgési sávjának hullámszámát: kalciummetaszilikát (890 cm<sup>-1</sup>), β-dikalcium-szilikát (930 cm<sup>-1</sup>), dikalcium-szilikát-hidrát kristályban (965 cm<sup>-1</sup>), valamint amorf kalcium-szilikátban is (920-930 cm<sup>-1</sup>) [34sk]. A növekvő Ca-tartalom indukálja a CO<sub>2</sub> megkötését CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-ionok formájában (1440 és 830-720 cm<sup>-1</sup> IR sávok).

Az FTIR mérések, a térháló módosító ionok hatásának vizsgálata mellett, alkalmasak a különböző katalizátorok (savak, lúgok) alkalmazására kialakuló szerkezetbeli eltérések szemléltetésére is (II. 5. ábra). Már a 80 °C-on hőkezelt minták kémiai kötéseiben is jelentős a különbség. A nitráttartalom legnagyobb hányadban az ecetsavas mintákban marad meg, legkevésbé a foszforsavval katalizáltban. A nitráttartalom csökkenése szoros összefüggésben van a kalciumionok sóképzésével. A kalciumionok legkönnyebben a foszfátionokkal hoznak létre sót. Az ecetsav viszont az ammóniához hasonlóan - hatékonyan támogatja a TEOS hidrolízisét, kondenzációját (lásd az erős Si-O-Si abszorpciós sávokat ~1040 cm<sup>-1</sup>-nél). Még egyértelműbb a különbség a 700 °C-on hőkezelt minták között (II. 5. ábra). Az ammóniával katalizált minta szerkezete a hőkezelés után is javarészt rendezetlen marad, a foszforsavasé viszont erősen kristályos lesz. Az Si-O-Si kötések (1080, 800 cm<sup>-1</sup>) mellett γ-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fázis éles abszorpciós sáviai (1143, 1031, 934 cm<sup>-1</sup>) jelzik a kristályos hányadot. Ecetsav jelenlétében szintetizált gélek FTIR spektrumában az Si-O-Ca kötés ~930 cm<sup>-1</sup>nél egy nagyon karakterisztikus csúcsot ad (II. 5. ábra), köszönhetően a jól fejlett kristályfázisának (β-Ca2SiO4).

Az ecetsavval katalizált kalcium-szilikát rendszerek – hőmérséklet függvényében felvett - FTIR adatait (II. 6. ábra) XRD adatokkal kiegészítve a következőkben lehet összefoglalni: szol-gél módszerrel történő előállítás során első lépésben az amorf szilikátváz alakul ki, amely Si–O–Si kötéseket, valamint disszociált Ca<sup>2+</sup>- és nitrátionokat tartalmaz (II. 6. ábra). A gélesítésből kapott mintákban a kalcium ionos formában kapcsolódik a Si-O<sup>-</sup>-csoportokhoz (950 cm<sup>-1</sup>) [34sk]. A nitrát túlnyomó hányada 300 – 400 °C között távozik el nitrózus gáz formájában. Az 1400 és 1500 cm<sup>-1</sup> tartományban található csúcs kalcium-karbonát megjelenését igazolja, mint átmeneti fázisét, 80 – 500 °C közötti tartományban. (Az XRD mérések is alátámasztják a kalcit kialakulását, lásd II. 2. 1. 3. fejezetben!) Az IR-spektrumok jelentős változást mutatnak 500 °C környékén. E változás egyrészt a nitrát elbomlásához köthető, amit a termoanalízis is alátámaszt. A változás másik szignifikáns folyamata az amorf szilikátváz felbomlása, az Si-O-Si és a Si-O<sup>-</sup> / Ca<sup>2+</sup> kötések rezgései eltűnnek, és a kalcium-metaszilikátra (wollasztonitra) jellemző Si-O-Ca (~900 cm<sup>-1</sup>) kötések alakulnak ki (II. 6. ábra). A wollasztonit rácsban a kalciumatomokat oktaéderes elrendeződésben 6 oxigénatom vesz körül. A kalcium-szilikát fázis megjelenését a SAXS (a fraktálszerkezet összeomlik, aggregátumos szerkezet jön létre) és az XRD mérések (kalcium-szilikát fázis/ok kimutatása) is alátámasztják [34sk].

Ezzel ellentétben az *ammónia* jelenlétében szintetizált gél mintákban a Si–O–Si kötésekre jellemző, 1000 – 1100 cm<sup>-1</sup> tartományban található sáv, valamint az Si–O<sup>-</sup> végcsoportokhoz rendelhető 930 – 940 cm<sup>-1</sup>-es rezgési sáv a hőkezelés végéig megőrződik (II. 7. ábra). Az ecetsavas katalízissel ellentétben tehát az ammóniatartalmú



II. 6. ábra. Ecetsavval katalizált kalcium-szilikát hőkezelt mintáinak FTIR spektrumai



II. 7. ábra. Ammóniával katalizált kalcium-szilikát hőkezelt mintáinak FTIR spektrumai

mintákban még hevítés hatására sem alakul ki a wollasztonitra jellemző kötésrendszer. A nitrátionok az ecetsavas katalízishez hasonlóan 400 – 500 °C-ig mutathatók ki a mintákban (II. 7. ábra). Hőkezelés hatására bekövetkező legfontosabb változás az Si-O-Ca kötés megjelenése 300 °C felett. A hőkezelés alatt a szilikáttérháló folyamatos széttördelődése figyelhető meg, a Ca<sup>2+</sup>-ionok beépülésének köszönhetően. A Ca<sup>2+</sup>-ionok

a szilikáttérhálóban a Si(OSi)<sub>3</sub>O<sup>-</sup>egységek nem hídállású oxigénjeihez kapcsolódnak [34sk]. Az amorf karakter miatt a bázis katalizált rendszerben az Si-O-Ca kötés azonosítása igen nehéz. Az amorf kalcium-szilikát minták részleges oldása és újrakristályosítása segítette elő az Si-O-Ca kötések amorf rendszerekben való azonosítását [34sk]. A mérések igazolták, hogy a 920-930 cm<sup>-1</sup> között detektálható csúcs az Si-O-Ca kötés jelenlétéből származik amorf rendszerek esetében.



II. 2. 1. 2. <sup>29</sup>Si MAS NMR spektroszkópiai mérések eredményei

II. 8. ábra. <sup>29</sup>Si MAS NMR mérések különböző módon katalizált (1 mol ammónia, 1 mol ecetsav, 0,1 mol foszforsav/Si) kalcium-szilikát gélek mintáiban.

A kalcium-szilikát gélszerkezetet összetartó kötéseket jól lehet reprezentálni Si Q<sup>n</sup> egységek meghatározásával, azaz SiO<sub>4</sub> tetraéderekkel, melyek *n* másik tetraéderrel kapcsolódnak, ahol n = 0 és 4 között változik. A fémionokat tartalmazó szilikát rendszerekben az *n* a hídállású oxigének számát adja meg. <sup>29</sup>Si MAS NMR mérések segítségével különbséget lehet tenni a Si-atomok kémiai környezete között. A Q<sup>1</sup> [Si(OSi)(O<sup>-</sup>)<sub>3</sub>] egység kémiai eltolódása -80 ppm; Q<sup>2</sup> [Si(OSi)<sub>2</sub>(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub>] egységé -90 ppm; Q<sup>3</sup> [Si(OSi)<sub>3</sub>(O<sup>-</sup>)] egységé -100 ppm; a Q<sup>4</sup> [Si(OSi)<sub>4</sub>] egység pedig -110 ppm környékén detektálható <sup>29</sup>Si NMR spektroszkópiával [35-37]. Ha Si(OSi)<sub>4</sub> egység Si-atomját hidrogén vagy más fémion helyettesíti [Si-O(H,M)], akkor ez rendszerint 5 – 10 ppm kémiai eltolódást okoz a Q<sup>4</sup>-hez képest [38]. A kötött hidrogén [Si-O(H)] vagy más fémion [Si-O(M)] között <sup>29</sup>Si MAS NMR spektroszkópiával nem lehet különbséget tenni, mindkettő azonos ppm tartományban indukál Si NMR szignált. Pl. Q<sup>3</sup>(H) vagy Q<sup>3</sup>(Na) hasonló, -92 – -94 ppm eltolódást eredményez a Na<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub> olvasztott üveg Si NMR felvételén [39].

Minta	<sup>29</sup> Si MAS NMR csúcsok dekonvolúciója					
1,111,000	(ppm)	(%)		(ppm)	(%)	
Ecetsavval, 80°C-on gélesített	-103 ±0,5	61 - 67		-110 ±0,5	$27 - 38^{*}$	
Ammóniával, 80°C-on gélesített	-103 ±0,4	22 - 30		-113 ±0,5	70 - 78	
Foszforsavval, 80°C-on gélesített	-103 ±0,5	44 - 52		-114 ±0,5	48 - 56	
Ecetsavval gélesített / 700°C-os	-103 ±0,5	30 - 37		-112 ±0,5	63 - 70	
Ammóniával gélesített / 700°C-os	-104 ±1,0	21 – 29		-113 ±2,0	63 - 71**	
Foszforsavval gélesített / 700°C-os	-102,5 ±0,5	15 – 20		-114 ±2,0	80 - 85	
Salétromsavval gélesített szilikagél	-103 ±0,5	65 ±0,5		-113 ±0,3	35 ±0,3	
Ammóniával gélesített szilikagél	$-102 \pm 0,5$	28 - 32		-112 ±0,3	68 - 72	
Olvasztott kvarcüveg		_		-114 ±0,3	100	

II. 3. Táblázat. <sup>29</sup>Si MAS NMR mérések dekonvolúcióval nyert adatai

A dekonvolúció Lorentz-csúcsok illesztésével történt. \*0,5 – 6% 92 ppm körül, \*\*7 – 10% -127 ppm-nél.

A <sup>29</sup>Si MAS NMR felvételek tanúsága szerint (II. 8. ábra) a szol-gél úton előállított kalcium-szilikátban lévő szilícium kötésrendszer nem hasonlít a kristályos kalcium-szilikátéra. A kristályos kalcium-metaszilikát NMR felvételén csak egy csúcs van -90 ppm körül, melyet rendszerint Q<sup>3</sup>-hoz kötnek [40-42]. A bizonytalan Ca-O-Si kötés Si MAS NMR azonosítására egy tipikus példa: a  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> esetében lehet irodalmi példát találni egyetlen éles csúcs megjelenésére -72 ppm-nél (Q<sup>0</sup>) [40]; két jelre -72 (Q<sup>0</sup>) és -88 ppm-nél (Q<sup>1</sup>) [43]; valamint három csúcs detektálására is -69,3, -78,5 és -89 ppm-nél [44]. Nem hasonlít a szol-gél kötésrendszer az olvasztott kalcium-szilikát üvegekére sem, mely -75,6 ppm-nél (Q<sup>1</sup>); -82,6 ppm-nél (Q<sup>2</sup>, domináns csúcs); -92,5 ppm-nél (Q<sup>3</sup>); -103,3 ppm-nél (Q<sup>4</sup>) okoz Si kémiai eltolódást [38,41,45]. Más, mint a kalcium-szilikát-hidrát rendszerek Si-O-Si/Ca kötés-rendszere; melyben a Q<sup>2</sup> vagy Q<sup>3</sup> vagy mindkettő a jellemző egység [38].

A különböző módon katalizált, 80 °C -on gélesített mintáknál két Si eltolódást (-103 és -110 – -113 ppm-nél) lehet detektálni. Ezek az NMR-jelek a portechnológiával vagy olvasztással gyártott kalcium-szilikát mintáké helyett az ugyancsak szol-gél módszerrel készült szilikagél mintákéhoz hasonlítanak (II. 3. táblázat). Ez a hasonlóság az IR spektroszkópiával is igazolt tényt erősíti, mely szerint a kalcium-szilikát gélek szerkezetének kialakítása alapvetően a TEOS kondenzációs reakcióin alapszik. A -103 ppm-es csúcs a Q<sup>3</sup> Si-egységekhez tartozik, vagy a Q<sup>3</sup>(H) vagy a Q<sup>3</sup>(O<sup>-</sup>) tetraéderekhez. A -110 – -113 ppm körüli jel pedig a Q<sup>4</sup> egységek jelenlétéből származik. A savas katalízis inkább lazább szerkezetet eredményez, melyek sok Q<sup>3</sup> Si-egységet tartalmaz; a bázikus katalízis kompaktabb térháló kialakulását segíti elő, melynek jellemző Si-egysége a Q<sup>4</sup>, ez mind a kalcium-szilikát, mind a tiszta szilikagélekre jellemző (II. 3. táblázat).

A 80 °C-on, **ecetsavval** gélesített mintákban  $Q^3$ , Si(OSi)<sub>3</sub> egységek dominálnak. A dekonvolúcióból származó százalékos eloszlás alapján Si(OSi)<sub>3</sub>(O<sup>-</sup>) egységek mellett Si(OSi)<sub>3</sub>(OH) is nagy mennyiségben fellelhető a mintában. A Q<sup>4</sup>-es csúcs (Si(OSi)<sub>4</sub>) csak vállként jelentkezik <40%-ban. A Q<sup>4</sup> egységek NMR szignálja -113 ppm-ről -

110 ppm-re tolódik el a Ca<sup>2+</sup>-ionok jelenléte miatt. A 80 °C-on szárított minták esetében látható nagy hasonlóság a szilikagélek kötésrendszeréhez jelzi, hogy a Ca<sup>2+</sup>-ionok még nincsenek beépülve a kalcium-szilikát minták kötésrendszerébe a 80 °C-os gélesítés végén. A 700 °C-os hőkezelés hatására a Q<sup>4</sup>-es és Q<sup>3</sup>-as egységek aránya megfordul, és egy új csúcs jelenik meg -80 ppm-nél (Q<sup>1</sup> (SiO)Si(O<sup>-</sup>)<sub>3</sub>, ~5%).



II. 9. ábra. Ammóniával katalizált kalcium-szilikát gélek kötésrendszere. A geometriák rajzolata Gauss View [110] segítségével készült.

Az **ammóniás** katalízissel szintetizált minták kötésrendszere nagymértékben eltér az ecetsavas katalízissel előállított kalcium-szilikát mintáktól, bár a 700 °C-os hőkezelés hatására a különbségek radikálisan csökkennek. Az ammóniával katalizált mintákban a Q<sup>4</sup>-es Si-atomok a meghatározóak; a Q<sup>3</sup>-as csúcs itt kisebb jelentőségű (< 30 %-os), összecsengve az IR mérésekkel (II. 8. ábra). A kérdés az, hogy a Ca<sup>2+</sup>-ionok milyen formában vannak jelen a szilika térhálóban, ilyen kevés Si(OSi)<sub>3</sub>(O<sup>-</sup>) nem tud kompenzálni ennyi Ca<sup>2+</sup>-iont. Az IR és a Si NMR spektroszkópiai mérések eredményei arra engednek következtetni, hogy a Ca<sup>2+</sup>-ionok egy részét – a bázikus közegnek megfelelően – az OH-ionoknak kell semlegesíteni (II. 9. ábra). A másik részét, elektronmikroszkópos elemanalízis szerint, karbonátionok ellensúlyozzák. A 700 °C-os hevítést követően sem erősödik fel a Q<sup>3</sup>-as csúcs egy várható OH-csoport elimináció következtében, mely tény a karbonátionok jelentőségét húzza alá. A SEM EDX mikroanalízis karbonátok jelenlétét igazolta a minták felületén, még a 700 °C-os hőkezelés után is.

Az ammóniaarány függvényében végzett NMR vizsgálatok azt igazolják, hogy a TEOS hidrolíziséhez és kondenzációjához szükséges pH biztosításához, valamint a Si-



II. 10. ábra. <sup>29</sup>Si MAS NMR spektrumok 80 és 700 °C-on hőkezelt, ammónia katalizált kalcium-szilikát gélekben

OH-csoportok kialakulásához a minimálisan szükséges NH<sub>3</sub> / Ca mólarány 1,0 (II. 10. ábra). Az NH<sub>3</sub> alkalmazása elősegíti a  $Q^2$ =Si(OSi)<sub>2</sub> egységek kialakulását, amelyek (SiO)<sub>2</sub>Si(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub> vagy (SiO)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> egységek lehetnek. A kalcium-szilikátokra jellemző egység (Q<sup>2</sup>) NMR-jelének intenzitása folyamatosan növekszik az ammónia mennyiségének függvényében (II. 10. ábra). Irodalmi adatok is alátámasztják, hogy a kalciumionok első lépésben a Q<sup>2</sup>-egységekhez kötődnek, csak a második lépésben kapcsolódnak a Q<sup>3</sup>-hoz [44, 46]. A hőkezelés hatására megjelenik egy Q<sup>0</sup> csúcs  $\geq$  1 NH<sub>3</sub> /Si moláris aránynál. A Q<sup>0</sup>-t XRD mérésekkel lehet megvilágítani; dikalcium-szilikát és egy amorf, alacsony kalcium-tartalmú fázis képződésével magyarázható. Van irodalmi adat is, mely a kristályos 2 CaO · SiO<sub>2</sub> fázishoz köti a Q<sup>0</sup>-egységeket [47]. A Q<sup>0</sup> mennyisége parallel változik a katalizátor moláris arányával. A kvantitatív NMR adatokat figyelembe véve az alábbi folyamatok játszódnak le a hőkezeléskor:

elsődleges folyamat	$Si(OSi)_3(O^-) \Rightarrow Si(OSi)(O^-)_3 + Si(O^-)_4$
másodlagos folyamat	Si(OSi)₃(OH) ⇒ Si(OSi)₄

#### II. 2. 1. 3. Röntgendiffrakciós mérések eredményei

A kalcium-szilikát minták morfológiájának átfogó, gyors összehasonlítását nyújtja a II. 11. ábra SEM felvételei és a felvételekkel párhuzamosan elkészített EDX spektrumok. A leghomogénebb textúrával az ammóniával katalizált minták rendelkeznek. A foszforsavas minták egyértelműen inhomogén fázis és kémiai összetételt mutatnak,



II. 11. ábra. Különböző katalizátorokkal készített kalcium-szilikát minták SEM felvételei (75000x). A két eltérő pozíciójú SEM felvétel és az EDX spektrumaik illusztrálják a minták homogén (NH<sub>3</sub>, HAc) vagy inhomogén (foszforsav) fázis és kémiai összetételét.

II. 4. Táblázat. Különböző katalizátorokkal (1 mól katalizátor/Si) előállított minták kristályos fázisainak hőmérséklet-tartománya

Hőmérséklet- tartomány (°C)	Ecetsav		Ammónia	
80	CaCO <sub>3</sub>		amorf	
140	S1O2			
300	CaCO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	
500			$CaCO_3 + S_1O_2$	
600			amorf	
700	β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		β-Ca2SiO4	
800			p 0 w28104	
900	CaSiO3		CaSiO <sub>3</sub>	
>900	CaSIO3		Custoj	

nekik van a legnagyobb arányú kristályos fázisuk. Az ecetsavas katalízissel szintetizált rendszerekben csak kis mennyiségű kristályos fázis (CaCO<sub>3</sub> és SiO<sub>2</sub>) detektálható XRD vagy WAXS mérésekkel 80 és 500 °C között, nagy hányadban amorf szerkezetűek (II. 12. ábra és II. 4. táblázat). Egy új kalcium-szilikát fázis, β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> már 300 °C-on megjelenik, és 900 °C-on átalakul wollasztonittá (CaSiO<sub>3</sub>). (Mind az XRD, mind a WAXS ugyanazon mérettartományú szerkezet feltérképezésére, kristályos fázisok azonosítására alkalmas technika.)



II. 12. ábra. Különböző módon katalizált gél minták (1 mól katalizátor/Si) HR XRD vizsgálata



II. 13. ábra. In situ hőkezelt kalcium-szilikát minták (1 mól NH3 / Si) WAXS görbéi

Hőmérséklet	Ammónia katalízis					
(°C)	Ca / Si / NH <sub>3</sub> 1 : 1 : 1	Ca / Si / NH <sub>3</sub> 1 : 1 : 3	Ca / Si / NH <sub>3</sub> 1 : 1 : 5	Ca / Si / NH <sub>3</sub> 1 : 1 : 10		
80	amorf		amorf	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
140	$CaCO_3 + SiO_2$	amorf	CaCO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> 400 °C-ig	CaCO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>		
500		CaCO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	amorf			
600	amorf					
700 800	β-Ca2SiO4	β-Ca2SiO4	β-Ca2SiO4	amorf		
900 >900	CaSiO <sub>3</sub>	CaSiO <sub>3</sub> + wollasztonit	CaSiO <sub>3</sub> + wollasztonit	wollasztonit		

II. 5. Táblázat. Különböző arányú ammónia katalizátorral előállított minták kristályos fázisainak hőmérséklet-tartománya

Az ammónia-katalizált rendszerek szintén alapvetően amorfok, az amorf karakter erősödik a növekvő NH<sub>3</sub>/Si moláris aránnyal. Az *in-situ* WAXS és XRD mérések α-kvarcot (SiO<sub>2</sub>) és kalcitot (CaCO<sub>3</sub>) mutatnak ki első kristályos fázisként a hevítés folyamán 140 és 500 °C között (II. 13. ábra és II. 5. táblázat) [48sk]. Mindkét fázis egyszerre tűnik el 500-600 °C környékén, igazolva a kristályos szilika és kalcit közötti, 400 °C felett lejátszódó reakciót. FTIR mérések is bizonyítják 300 és 500 °C között karbonátcsoportok jelenlétét (II. 7. ábra). A folyamatosan átalakuló kalcium-szilikát rendszer 500 és 700 °C között amorf karakterrel jellemezhető a katalizátor arányától függően. A széles (diffúz) diffrakciós csúcsok egy átmeneti amorf kalcium-szilikát fázis meglétére utalnak (500-700 °C), amely kristályos β-dikalcium-szilikáttá alakul át ~700 °C-os hőkezelés hatására. 800 °C felett a β-dikalcium-szilikát egy új (mono)kalcium-szilikát fázissá kristályosodik át (wollasztonittá: PDF 42-0547 vagy más kalcium-szilikáttá: PDF 45-0156) a katalizátor arányától függően [48sk].

#### II. 2. 1. 4. Kisszögű röntgenszórási mérések eredményei

A (ultra)kisszögű röntgenszórás mérések, (U)SAXS a szupramolekuláris szerkezetről adnak felvilágosítást. A különböző katalizátorokkal gélesített minták összehasonlítását szolgálja a II. 14. ábra. A kisszögű szórás adatai mind a 80 °C-os, mind a 700 °C-os mintákban azt igazolják, hogy az ammóniával katalizált minták szilikáttérhálón alapuló szupramolekuláris szerkezete a leghomogénebb és a legkompaktabb. Az *ammónia*-katalizált minták SAXS görbéjének meredeksége log-log ábrázolásban -3,7 – -3,6, amely tömör, 2,3-2,4 felületi fraktállal jellemezhető, folytonosan összekötött aggregátumok struktúráját valószínűsítik (II. 14. ábra, 80 °C). (Felületi fraktál:  $D_s = 6 - D$ , *ahol D:* -meredekség.) Irodalmi adatok is alátámasztják, hogy bázikus közegben a



II. 14. ábra. Különböző katalizátorokkal gélesített kalcium-szilikát alkogélek SAXS adatai (1 mól katalizátor/Si)



II. 15. ábra. Ammóniával katalizált kalcium-szilikát minták SAXS adatai<sup>1</sup> (NH<sub>3</sub>/Si mólaránya = 1:1)

TEOS-ból jellemzően aggregátumos szerkezet fejlődik [49]. Az aggregátumos szerkezet kolloid méretű részecskék véletlenszerűen összekapcsolódott halmazát jelenti. *Ecetsavas* katalízis esetén, 80 °C-on még csak ~ 65-70 nm átmérőjű klaszterek laza halmazát lehet igazolni, melyek tömör, ~2 nm-es elemi egységekből (ill. primer részecskékből) épülnek fel. A *foszforsavas* katalízis inhomogén szerkezetet eredményez a SAXS mérések szerint is, némi kristályos rendezettséggel. (Lásd a (II. 14. ábra, 80 °C-os kis intenzitású diffrakciós csúcsait.)

Hőkezelés hatására az *ecetsavas* közegben szintetizált rendszereket felépítő klaszterek laza halmazai egy sokkal tömörebb, folytonos, aggregátum-alapú térszerkezetté alakulnak át (II. 14. ábra, 700 °C). A klaszterek mérete eközben jól definiálhatóan nem változik. A f*oszforsavas* rendszer szerkezete is jelentősen tömörödik a hőkezelés alatt (a meredekség -3,0 -ról -3,7-re nő, az elemi egységek mérete pedig ~15 nm-ről ~18 nm-re).

Az ammóniával katalizált gélek SAXS adatai magasabb hőmérsékleten is igazolják a homogén szerkezetet, az aggregátumok felszíne erősen strukturált.  $D_s = 2.7-2,9$  felületi fraktállal jellemezhető (II. 15. ábra). Az ammóniával katalizált minta hőkezelését követő SAXS mérések kevés változást regisztrálnak. Csekély mértékű szerkezeti módosulást csak 600 °C felett lehet kimutatni. Az IR spektroszkópiai adatok szerint az amorf szilika aggregátumokból felépülő térháló 800 – 1000 °C-ig is fennmarad. A TG alapján 560 °Cig befejeződnek a tömegveszteséggel járó folyamatok, tehát 600 °C-on már kompakt, ún. xerogél mintákkal kell számolni. A minták végig (1300 °C-ig) megőrzik a 2,3 körüli felületi fraktál dimenzióval (D = -3,7) jellemezhető aggregátumos felépítésüket.

#### II. 2. 2. Szinterelt szol-gél kalcium-szilikát tömbök oldhatóságának vizsgálata

Az orvos-biológiai alkalmazás szempontjából nagy jelentőségű oldhatóság vizsgálata 700 °C-on hőkezelt-szinterelt kalcium-szilikát mintákkal folytak vízben, illetve szimulált testfolyadékban (SBF-ban). A desztillált vízben való oldhatóságot 7-napos áztatás után tömegveszteséggel és a kapott oldat ionos tartalmának (TXRF-val) meghatározásával jellemeztük. A tömbkerámiák szimulált testfolyadékban való viselkedését alapvetően tömeg méréssel és felületi kontrollal ellenőriztük (SEM, EDX, FTIR).

Katalizátor/Ca moláris arány	Ca (g/g)	Si (g/g)	P (g/g)
1,0 СН3СООН	2,0 10-2	1,7 10-5	-
1,0 H3PO4	2,4 10-3	3,6 10-4	3,7 10-3
1,0 NH3	2,9 10-3	1,7 10-3	-
5,0 NH3	3,4 10-3	2,5 10-3	-
10,0 NH3	3,5 10-3	2,3 10-3	-

II. 6. Táblázat. TXRF oldat-analízis 7-napos vizes áztatás után.

3-4 %-os tömegveszteséget lehet detektálni desztillált vízben ecetsavas vagy ammóniás katalízis esetén (II. 6. táblázat és II. 16. ábra). Ez a tömegveszteség 1-2 nap alatt bekövetkezik, ezután a tömbök tartják a súlyukat. Az ecetsavas minta tömegvesztesége (~4%) főleg a kalciumtartalom oldódásából ered (0.02 g Ca-ion/g minta). Az ammóniás mintából csekély mennyiségű kalciumion (2.9  $10^{-3} - 3.5 \ 10^{-3} \ g/g$  minta) és szilíciumatom is (1.7  $10^{-3} \ g/g$  minta) kiáramlik az áztatás alatt, mely javarészt a nem tökéletes szinterelés miatt következik be. Csak elhanyagolható mennyiségű tömegveszteség köthető valódi oldódáshoz ammónia-katalízis esetén.



II. 16. ábra. Vízoldhatóság az idő függvényében (1 mól katalizátor/Si).



II. 17. ábra. SEM felvételek ammónia-katalizált mintákról 3-napos, SBF-es áztatás után.

Az ecetsavas és az ammóniás mintákkal ellentétben, a foszforsavas mintákban nagy és folytonos tömegveszteség figyelhető meg (10-től 48 %-ig a növekvő foszfortartalommal) (II. 6. táblázat és II. 16. ábra). Főleg foszfor (3.7  $10^{-3}$  g/g minta) és

kalciumionok (2.4  $10^{-3}$  g/g minta) oldódnak, csak csekély mennyiségű szilícium (3.6  $10^{-4}$  g/g minta). A kalciumionok nagy hányadát (~ 70 – 80%) H<sup>+</sup>-ionok helyettesítik.

A szimulált testfolyadékban (SBF-es oldat) 2 - 2.5%-os tömegnövekedést lehet detektálni az ammónia-katalizált mintákban 3 nap után, ecetsavas mintákban pedig 5.0–5.5%. Csak 2 - 2.5%-os tömegveszteséget szenvednek el a foszforsavas minták is. Az SBF-es áztatás hatására bekövetkező felületi elváltozásokat SEM-os vizsgálatok (EDX-el kiegészítve) követték nyomon (II. 17-18. ábrák). Ecetsav-katalizált mintákra főleg kalcium-karbonát (nagy, 60-120 µm-os "virág" kiválás) és kisebb mennyiségben kalcium-foszfát (~350 nm-es, fehér szemcsék), valamint hidroxiapatit adszorbeálódik (II. 18. ábra). Az ammóniás minták felületén kevés foszfát szemcsét lehet azonosítani egyenletesebb eloszlásban és csak nagyon kevés karbonát csapadékot (65-120 µm) (II. 17. ábra).



II. 18. ábra. SEM felvételek ecetsav-katalizált mintákról 3-napos, SBF-es áztatás után.

A szimulált testfolyadékban áztatott minták FTIR spektrumai igazolják az EDX mérések eredményeit (II. 19. ábra). Ecetsavas és ammóniás katalízisnél, az áztatás után felvett az FTIR spektrum új abszorpciós csúcsa foszfátcsoporthoz rendelhető (PO4<sup>3-</sup>, 1080 and 1220 cm<sup>-1</sup>). Párhuzamosan a foszfát jelenlétével kis mennyiségű karbonát (CO3<sup>2-</sup>, 1440 és 670 cm<sup>-1</sup>) és hidroxidcsoport (OH<sup>-</sup>, 1645 cm<sup>-1</sup>) is azonosítható. Az ammónia-katalizált és szinterelt minták felületéről készült FTIR felvételek tanúsága szerint a Ca-O-Si abszorpciós csúcsa (881 cm<sup>-1</sup>) erősen lecsökken, és a SiO<sub>4</sub>- and PO<sub>4</sub>egységek közös jele (1077 cm<sup>-1</sup>) pedig megerősödik. Ezek a változások a Ca<sup>2+</sup>-ionok felületi kioldódását támasztják alá. Az SBF-ben kioldódott Ca<sup>2+</sup>-ionok helyét H<sup>+</sup>-ionok töltik be, melyek szilanolcsoportok (Si-OH) kialakulásához vezetnek. A szilanolcsoportokat az FTIR is bizonyítja (3734 and 1644 cm<sup>-1</sup>-nél). A biokerámiák felületén elengedhetetlenül lévő szilanolcsoportok szükségesek а hidroxiapatit-réteg kialakulásához [50-52]. A szilanolcsoportok kedvező szerkezeti helyet nyújtanak a



hidroxiapatit nukleációjához. A hidroxiapatit réteg biztosítja a jó összeköttetést az élő szövetek és az implantátum között, és ezáltal növeli a kerámiák bioaktivitását.

II. 19. ábra. Különböző katalizátorokkal szintetizált és 700°C-on szinterelt kalcium-szilikát kerámiaminták FTIR spektrumai szimulált testfolyadékban történt áztatás előtt és után.

# II. 3. Olvasztással és szol-gél módszerrel előállított, hőkezelt kalcium-szilikát rendszerek összehasonlítása

Az összehasonlítást egyrészt ammóniával katalizált (Ca/Si/NH<sub>3</sub>=1:1:1 mólarány) és 700 °C-on hőkezelt-szintetizált szol-gél minták szolgálták, mint a legeredményesebb, legjobban felhasználható szol-gél úton szintetizált biokerámia alapanyagok. Másrészt olvasztott kalcium-szilikát minták, melyek CaCO<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> porkeverék 1500 °C-os olvasztásával készültek. Az egzakt összehasonlítás érdekében a szol-gél kalciumszilikát mintákat is hőkezeltük 1000, ill. 1300 °C-on az XRD vizsgálatokhoz, habár a szol-gél minták végső formájukban (xerogélként vagy biokerámiaként) sem igényelnek 700 °C feletti hőkezelést.

A két előállítási technika egyik legfontosabb különbségét a **hőkezelések** hőmérséklet-tartománya és a hevítés alatt lejátszódó folyamatok adják. A CaCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> keverék tömegvesztesége a termoanalitikai vizsgálatok tanúsága szerint egy lépésben (590 – 840 °C között) zajlik. A szol-gél szintetizált minták tömegvesztesége ecetsavas (20-140 °C, 210-355 °C, 470-665 °C), foszforsavas (20-140 °C, 290-350 °C, 350-415 °C), és ammóniás katalízis esetén is (20-125 °C, 125-230 °C 450-580 °C) három lépcsőben játszódik le (II. 20. és 21. ábra). A foszforsavas katalízis esetén 415 °C környékén, ammóniás katalízisnél 580 °C-on, míg az ecetsavas katalízisnél csak 665 °C-on zárulnak le a tömegveszteséggel járó folyamatok. A II. 20. és 21. ábra alapján jól látható, hogy a hőkezelés illetve a szinterelési hőmérsékletnek az összes kalcium-szilikát minta esetében, a katalizátortól függetlenül, el kell érnie minimum 600 °C-ot, ahol a nagy tömegveszteséggel járó folyamatok (TA adatok), valamint fázisátalakulások is befejeződnek (IR, XRD eredmények). A gél minták tömegveszteségének első lépcsője (20 – 100 °C) a víz és a propanol párolgásához köthető. A folyadékkal teli pórusok kiürülése után a második lépcső (~200 – ~600 °C) a szerves és nitrogéntartalmú molekulák távozásához rendelhető. A TG-görbék az illékony anyagok gyors párolgását jelzik az ammóniás katalízissel készült mintákban (II. 21. ábra). A bomlási folyamatok itt már 560 °C-on a CaCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> porkeverékben. A termoanalitika jelentős változást jelez 500–600 °C között a szol-gél mintákban. Ezt a jelentős változást a szilika térháló dekompozíciója és a kalcium-szilikát fázis megjelenése adja.



II. 20. ábra. Különböző úton gyártott kalciumszilikát minták DTA és TG görbéi

II. 21. ábra. Különböző módon katalizált kalcium-szilikát minták TG görbéi

A *CaCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> porkeverékben* a hőkezelés hatására bekövetkező első változás a SiO<sub>2</sub>  $\alpha$ - $\beta$  polimorf átalakulása. (A DTA endoterm csúcsa 560–575 °C tartományban szignálja, II. 20, 21. ábra). A kalcium-karbonát dekarbonizációja 640–870 °C között játszódik le – a DTA éles, erős endoterm csúcsa alapján. A TG már ~600 °C-tól detektál tömegveszteséget az olvasztott mintában (II. 20. ábra). Új kristályos kalcium-szilikát fázist csak a dekarbonizáció teljes lejátszódása után lehet kimutatni, tehát a SiO<sub>2</sub> CaO-dal lép reakcióba, már 1000 °C alatt (II. 1. és 2. ábra). A kvarc kristályos fázisa 1400 °C-ig detektálható, 1400 °C felett intenzív olvadékképzés következik be, melyet alapvetően a Ca-szilikát fázisok megolvadása indít el. Az el nem reagált CaO és SiO<sub>2</sub> ebben az olvadékban oldódik fel.

Jelentős különbség mutatkozik a **kristályos fázisok** mennyiségében és minőségében a két, hagyományos olvasztással és szol-gél módszerrel előállított mintasorozat között még 1000 °C felett is. Ennek reprezentálását szolgálja a II. 22. ábra. Az 1300 °C-on hőkezelt porkeverékben (olvasztott minta) sokkal több és nagyobb mennyiségű kristályos fázis található, mint a gélesített és 1300 °C-on hőkezelt mintákban. Szobahőmérsékletre lehűtve a mintákat az olvasztott mintában a ciklowollasztonit kristály szerkezet az uralkodó (II. 2. ábra), míg a gélesítés útján kapott mintákban wollasztonit fázist NH<sub>3</sub>/Si = 1,0 mólaránynál nem lehet kimutatni, még 1300 °C-on is az amorf karakter a jellemző.



II. 22. ábra. "In situ" XRD vizsgálatok 1300 °C-on

II. 7. Táblázat. Olvasztással és szol-gél módszerrel készült kalcium-szilikát kerámiák porozitás és szilárdsági adatainak összehasonlítása

Márásalt	Szol-gé	el kalcium	Olvasztott	Olvasztott,		
IVIEI esek	Ammónia	Ecetsav	Foszforsav	1300°C	1500°C	
Brinell-keménység (HB)	$\infty$	$9\pm3$	$10 - \infty$	0	$\infty$	
Vickers-keménység (HV)	$230\pm20$	$47\pm5$	$120\pm50$	0	$205\pm20$	
Porozitás (%) (SEM)	$17\pm3$	$8\pm 2$	$15\pm 2$	$7\pm3$	$6\pm 2$	
Fajlagos felület (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) (CCl <sub>4</sub> adszorpció)	$19\pm3$	7±2	$14 \pm 10$	7±3	4±2	

Szintén jó lehetőség nyújt az összehasonlításra a **mechanikai szilárdság** és **a porozitás**<sup>1</sup> mérése. A mechanikai szilárdság is és a porozitás is fontos paramétere a kerámia implantátumoknak (II. 7. táblázat). A mechanikai szilárdságot egyrészt Brinell-keménység (HB), másrészt Vickers-keménység (HV) méréssel határoztuk meg. A

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> A porozitás mérés N<sub>2</sub> szorpció mérésén alapult 277 K-on egy komputer-kontrollált felületi analizátorral.

megadott Brinell-adatok relatív értékek, az összehasonlítás alapját a 100 °C-on szárított, üvegszerű szilika xerogél adja [48sk].

A Brinell-keménység mérések szintén bizonyították a gélesítéssel szintetizált mintáknál az 500 °C feletti jelentős változást. 500 °C alatt mindegyik minta szilárdsága túl kicsi volt még a Brinell-keménység méréshez is. A Brinell-teszt a mechanikai szilárdság legjobb értékeit (∞, azaz gyakorlatilag 0 bemélyedés a mintában) az ammónia jelenlétében gélesített és 700 °C-on hőkezelt, valamint 1500 °C-on olvasztott-edzett mintáknál detektálta (II. 7. táblázat). Az edzés nélkül olvasztott kalcium-szilikát minták nem adnak jó minőségű 3D szerkezetet, az olvasztott-edzett minták is csak 1500 °C-on. A nagy szilárdságú minták méréséhez a Vickers-keménységi teszt ajánlott, ≥500 N-es terheléssel. A várhatóan jó szilárdságot biztosító (laboratóriumi körülmények között) olvasztott és edzett mintákkal csak az ammóniával katalizált minták tudják felvenni a versenyt (HV adatok). A legkeményebb mintának a szol-gél technikával előállított, ammóniával katalizált és 700 °C-on szinterelt minta bizonyult. Az ammónia arányának függvényében zajló kísérletek az 1,0 és 10,0 NH<sub>3</sub>/Si aránynál adták a legnagyobb HV értékeket (220 és 230 HV) [48sk]. Ennek oka a kristályos szerkezetben kereshető, az 1,0 és 10,0 arányoknál amorf rendszer keletkezik, a közti értékeknél pedig kristályos (β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Amorf rendszerek ebben az esetben jobb mechanikai szilárdságot eredményeznek, mint a jól fejlett, túl nagy méretű kristályfázisok [48sk]. (SEM felvételek polidiszperz kristályos részecskéket szemléltetnek.) Az ammónia-katalizált minták porozitás adatai is a legkedvezőbbek, a legnagyobb értékűek (II. 7. táblázat).

Az ecetsavas katalízis, az ehhez köthető lazább, aggregátumos szerkezet okozza a minták kisebb mechanikai szilárságát. Az ecetsavas gélesítéssel előállított rendszerek keménységét TEOS-os kezeléssel közvetlenül a szinterelés előtt hatékonyan lehetett növelni (9 HB-ről 18 HB-ra). A hőmérséklet további növelése 700 °C fölé 1300 °C-ig nem eredményezett érdemi szilárdság növekedést a gélből származó mintákban. A foszforsavas minták HB-adatai jól reprezentálják a minták inhomogén morfológiáját, az amorf, üveges lencséknek nagy; a kristályos, könnyen morzsolódó foszfát fázisoknak jelentősen kisebb a keménységük.

Az implantátumok beépülését, összenövését a csontszövetekkel meggyorsítja, megerősíti a porózus felület. A csontsejt be tud épülni a bioaktív kerámia pórusaiba, és ott növekedve jó kapcsolatot biztosít az implantátum és a csontszövet között. A II. 23. ábra összehasonlítja az olvasztott és gélesítéssel előállított minták felületét az emberi csontszövettel pásztázó elektronmikroszkóp segítségével. A SEM-felvételek jól szemléltetik a szol-gél minták jelentősebb porozitását és ezáltal jobb bioaktivitását.



II. 23. ábra. SEM felvételek. *A*: 1500 °C-on olvasztott CaO·SiO<sub>2</sub> minta; *B*: emberi csontszövet; *C*: szol-gél módszerrel előállított, 700 °C-on hőkezelt CaO·SiO<sub>2</sub> minta

### II. 4. Kalcium-szilikát rendszerekkel végzett kutatások összefoglalása

A bioaktivitásáról is ismert kalcium-szilikát rendszereket többféle technológiával is előállítottuk; hagyományos olvasztásos úton, valamint egy új ún. szol-gél módszerrel is. A szol-gél eljárás kifejlesztését a következő igények motiválták: olvasztás energiaigényének csökkentése; olyan összetételű kerámiák szintetizálása, amelyeket olvasztásos technológiával nem lehet kialakítani; a bioaktivitás szempontjából fontos porózus szerkezet létrehozása, valamint a természetes csontban is megtalálható karbonáttartalom egyszerű beépíthetősége. Az olvadék technológiai kísérletek célját egyrészt összehasonlításra alkalmas minták létrehozása, másrészt a SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub> biner rendszerben hevítés hatására lejátszódó folyamatok tanulmányozása adta. A porkeverék hőkezelési kísérleteinek alapanyaga mészkő és kvarc volt; a kifejlesztett szol-gél technikáé tetraetoxi-szilán és kalcium-nitrát. A kutatás során a kémiai összetétel (Ca/Si, katalizátor koncentráció), a katalizátorok (ammónia; ecetsav; foszforsav és salétromsav), az oldószer, a felületaktív anyagok és a morfológia hatását vizsgáltuk a kialakuló szerkezetre, valamint a kerámiatömbök oldhatóságára és mechanikai tulajdonságaira.

A biner porrendszerrel folytatott hőkezelési kísérletek eredményei:

A SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub> porkeverék hevítésekor az első mérhető átalakulás a CaCO<sub>3</sub> dekarbonizációjához köthető valamivel 600 °C felett, melynek eredményeként CaO keletkezik. A dekarbonizáció kezdeti hőmérsékletére nincs hatása a kvarc/mészkő aránynak, de a növekvő kvarchányad jelentős mértékben gyorsítja a reakciót.

A mészkő már 1000 °C alatt reakcióba lép a kvarccal, ellentétben az irodalomban ismertetett 1200 – 1400 °C feletti hőmérsékletetekkel. A termoanalitikai és röntgendiffrakciós vizsgálatok szerint a mészkő csak CaO-dá történő bomlása után reagál a SiO<sub>2</sub>-dal. A kísérleti körülményektől függően kalcium-ortoszilikát (CaO · 2 SiO<sub>2</sub>) megjelenésére 650 °C-tól lehet számítani, a metaszilikátéra (wollastonitéra, CaO · SiO<sub>2</sub>) kb. 900 °C-tól.

Az ipari körülményekre jellemző felfűtési sebesség alkalmazása mellett a keletkezett CaO jelentős hányada – melynek mértéke függ a nyersanyagok minőségétől, szemcseméretétől, az alkalmazott technológiától – megmarad átalakulatlanul, és CaO-ként, ill. SiO<sub>2</sub>-ként olvadnak meg, oldódnak bele a már meglévő olvadékba. A teljes olvadékfázis az összetételtől függetlenül igen szűk hőmérséklet-intervallumban alakul ki, 1420-1450°C felett már csak olvadékfázis van jelen.

Az 1400 °C körül vagy afelett hőkezelt olvadékok szobahőmérsékletre lehűtött mintáiban a szobahőmérsékletű termodinamikai egyensúlynak megfelelő kristályos fázisok azonosíthatók, melyek sok esetben eltérnek az 1400 °C felett kialakuló, kinetikailag kontrollált folyamatokból származó szilikátfázisoktól. A magas hőmérsékleten kezelt és szobahőmérsékletre lehűtött mintákban igazolt fázisok különbsége felhívja a figyelmet az *in situ* mérések fontosságára.

Sikerült kidolgozni egy szol-gél technikán alapuló módszert a kalcium-szilikát rendszerek előállítására, melynek jóval kisebb az energiaigénye (600 - 700 °C), mint a hagyományos olvadék technológiáé ( $\geq 1500$  °C). A kidolgozott szol-gél módszerrel az olvasztással nem kialakítható kalcium-szilikát összetételek is megvalósíthatók, a kapott termékeknek a bioaktivitása is jobb az olvasztottakéhoz képest, míg a mechanikai szilárdsága nem marad el azoktól. A szol-gél eljárás kalcium-nitrát és tetraetoxi-szilán (TEOS) propanolos oldatából indul ki. A TEOS hidrolízise és kondenzációja 80 °C-on játszódik le katalizátor jelenlétében, a végső hőkezelés és szinterelés pedig 700 °C-t

igényel. Azonos kiindulási anyagok mellett a katalizátornak van a legnagyobb hatása a kialakult szerkezetre és tulajdonságokra.

Kísérleteinkben, az irodalomban rendszerint megjelölt katalizátor, a salétromsav alkalmazása csapadék kiválást eredményezett. Katalizátor nélkül, vizes közegben elasztikus, homogén, gyenge gél keletkezett. Az így nyert gélek hosszú szárítás után is törékenyek maradtak. Ecetsavas katalízis hatására átlátszó, optikailag tiszta gélszerkezet alakult ki. FTIR szerint a szol-gél előállításban az ecetsavas katalízis 3-dimenziós Si-O-Si kötésrendszer kialakulásának kedvez sok Si–OH / Si–O<sup>-</sup> csoporttal a térhálóban. A hőkezelésből kapott mintákban a kalcium ionos formában kapcsolódik a Si–O<sup>-</sup> végcsoportokhoz. A hőkezelés hatására a gélek laza 3D-os térhálója szétesik, kompaktabb aggregátumos szerkezetté rendeződik át köszönhetően a Ca-ionok beépülésének. Ezekre a szerkezetekre inkább a wollasztonit kötésrendszere a jellemző. A 80 °C-os szárítás után porrá szétesett anyagot az erős elektrosztatikus taszítás miatt nehezen lehetett szilárd tömbbé formázni, a préseléshez szükség volt adalékanyagra (TEOS).

Az ammóniával katalizált kalcium-szilikát minták bizonyultak legalkalmasabbnak biokerámiák készítésére. Lúgos közegben (ammónia) egy finom eloszlású kolloidális kalcium-szilikát rendszer (szol,  $0.4 - 1.0 \mu$ m) keletkezik. Az NMR és IR spektroszkópia igazolja, hogy a kötések kialakulása alapvetően a TEOS kondenzációs reakcióin alapszik mind az ammónia, mind az ecetsavas katalízis esetén. A szolképződést egyrészt a TEOS aggregátumos szerkezet kialakítására való hajlama okozza lúgos közegben, másrészt pedig a kalciumion bázikus csapadékképzése, amely gócokat szolgáltat az aggregátumok kialakulásához. Bázisos közegben tömörebb, aggregátumos szerkezet alakul ki a domináns kondenzációs reakcióknak és a hosszabb hidrolízis időnek köszönhetően. Az ammónia alkalmazása a  $Q^2$  egységek  $\int (SiO)_2Si(O^-)_2$  vagy (SiO)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> kialakulását segíti elő. A kalciumionok könnyen kötődnek a Q<sup>2</sup>egységekhez. A Q<sup>2</sup> mennyiségének növekedésével párhuzamosan a szilikátmátrixhoz kötődő Ca-ionok száma is sokkal nagyobb lesz az ammóniás rendszerekben. A Ca<sup>2+</sup> nemcsak a szilika térhálóhoz kötődik, hanem karbonát- és hidroxidionokhoz is. Az aggregátumok felülete erősen strukturált, 2.7-2,9 felületi fraktállal jellemezhető. Az aggregátumok mérete 30 – 80 nm között változik. Az ammónia jelenlétében szintetizált mintákban a Si-O-Si kötések 1000 °C-ig is megmaradnak, az ecetsavas katalízissel ellentétben a wollasztonitra jellemző kötésrendszer még hevítés hatására sem alakul ki. A levált csapadék könnyen kompakt, monolit tömbbé préselhető, szemben az ecetsavas katalízissel polimerizáltatott mintákkal.

Jó mechanikai szilárdságú tömb termék kialakításához 600 – 700 °C-os szinterelés szükséges. A bomlási folyamatok ammónia katalízisnél 560 °C-on fejeződnek be; 600 °C -on az ecetsavval katalizáltakban; összehasonlításul 841 °C-on a CaCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> porkeverékben. Mind a termoanalitika, mind az FTIR, mind az XRD jelentős változást jelez 500 – 600 °C között mind a szol mind a gél mintákban. Ez a jelentős változás a nitráttartalom elbomlásából, az ecetsavas mintákban a szilika térháló dekompozíciójából és a kalcium-szilikát fázis megjelenéséből ered. Az ecetsavas közegben előállított minták esetében sokkal jobban fejlett  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> kristályfázist detektálhatunk, mint ammóniás katalízis alkalmazásával. A dikalcium-szilikát kristályossági foka a savastól az egyre lúgosabb közeg felé haladva csökken. 800 °C felett a  $\beta$ -dikalcium-szilikát egy új monokalcium-szilikát fázissá kristályossága erősödik, viszont – az ammónia katalízisnél látottakhoz hasonlóan – a foszforsav arányának növekedésével a kristályosság csökken, és az amorf karakter még jellemzőbbé válik.
Az 500 °C alatt hőkezelt szolok, gélek mintáinak szilárdsága még a kisebb keménység meghatározáshoz alkalmazott Brinell-teszt által sem volt mérhető. A legjobb Brinell-, ill. Vickers-keménység értékek az ammónia jelenlétében szintetizált és 700 °C- on hőkezelt, valamint 1500 °C- on olvasztott-edzett mintáknál adódtak. Az ecetsavas gélesítéssel előállított minták keménységét közvetlenül a szinterelés előtt egy TEOS-os kezeléssel lehet hatékonyan növelni.

A bioaktivitást növeli a kerámiák porózus szerkezete. A SEM-felvételek tanúsága szerint az átlagos pórus átmérő a bázis katalizálta mintákban 250-400 nm, illetve 140-250 nm az NH<sub>3</sub>/Ca mólaránytól függően.

Az orvos-biológiai felhasználás szempontjából fontos oldhatósági vizsgálatok (desztillált vízben, ill. szimulált test folyadékban, SBF-ben) a kalcium-szilikát tömbök esetében csak elhanyagolható mértékű tömegveszteséget, ill. tömegnövekedést regisztráltak. SBF-es áztatás után minden kalcium-szilikát minta felületén foszfátcsoportot, valamint kismértékű karbonátosodást és hidratációt lehetett kimutatni. Irodalmi példák alapján a kerámiák és az SBF-oldat között lezajló Ca<sup>2+</sup>  $\leftrightarrow$  H<sup>+</sup> ioncsere hatására a felületen egy szilíciumban dús hidrogél réteg alakul ki sok Si-OH csoporttal. Ez a réteg katalizálja a foszfátcsoportok SBF-oldatból történő adszorpcióját, és egy hidroxiapatit-szerű réteg kiépülését. A hidroxiapatit-réteg biztosítja a jó kapcsolatot az élő szövetekkel, növelve a kerámiák bioaktivitását.

A hőkezelés során a tömbgélesítést elkerültük egyrészt a zsugorodás miatt, másrészt az így nyert minták nem rendelkeznek elég nagy szilárdsággal implantátumként való alkalmazáshoz. Az implantátumnak szánt minták speciális hőmérsékleten gyors hevítésnek lettek kitéve, ily módon porok képeződtek, majd a porokat formába préselve lehetett szinterelni. Ezáltal a zsugorodás problémája elkerülhetővé vált, mert a gyors hevítés hőmérsékletét úgy választottuk meg, hogy a nagy tömegveszteséggel járó folyamatok lejátszódjanak a hőkezelés alatt.

Az irodalomban alig, vagy egymásnak ellentmondóan ismertetett Ca-O-Si kötést sikerült azonosítani a különböző rendszerek FTIR, NMR spektrumaiban méréseinkkel: 930 cm<sup>-1</sup>-nél a β-dikalcium-szilikátnál; 965 cm<sup>-1</sup> dikalcium-szilikát-hidrát esetén, és 920-930 cm<sup>-1</sup> között amorf kalcium-szilikátok IR felvételén.

XRD segítségével bebizonyítottuk, hogy a -71 – -72 ppm-nél megjelenő és Q<sup>0</sup> Sitetraéder egységekhez köthető, az irodalomban ellentmondásosan ismertetett <sup>29</sup>Si MAS NMR jel a  $\beta$ -dikalcium-szilikát kristályos fázis kialakulásából ered.

### III. KALCIUM-FOSZFÁT-SZILIKÁT RENDSZEREK SZOL-GÉL ELŐÁLLÍTÁSA

A kalcium-foszfát-szilikát (CaPSi) rendszereket hatékonyan lehet alkalmazni implantátumként vagy csontcementként, mert kiváló bioaktivitással rendelkeznek [53]. A bioaktivitás az implantátum felületén létrejövő apatitréteg eredménye, mely jelentősen elősegíti a kötődést a csonthoz. A szilíciumtartalomnak nagy szerepe van az apatitréteg kialakulásában [54]. Az apatitréteg kialakulási sebessége erősen függ a Ca/Si aránytól, a fajlagos felülettől és a pórusmérettől. A kisebb (<70-80 m/m%) SiO<sub>2</sub>- és a nagyobb CaO-tartalom (> 20 m/m%) növeli a sebességet, míg a nagyobb felület és a kisebb pórusméret csökkenti [55-60]. A szilíciumtartalom kedvező hatását bemutató eredmények sok kutatót ösztönzött Si-szubsztituált hidroxiapatit [61-64] vagy P-tartalmú kalcium-szilikát rendszerek előállítására [65].

Alapvetően három különböző út áll rendelkezésre CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> terner összetételek előállítására:

1. A *konvencionális olvasztásos technológia* szervetlen nyersanyag porok (pl. CaCO<sub>3</sub> [61-62, 66-72]; SiO<sub>2</sub> [61-73] és Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [66, 67]; CaHPO<sub>4</sub> [63,73]; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [69-71]; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> [72]; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> [72, 73]; Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [61, 62]; Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [74]; vagy P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [75]) magas hőmérsékletű (800-1200°C) kezelésén alapszik.

2. A *szol-gél technika* fém-alkoxidokat [pl. Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>, TEOS; (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>PO, TEP] [76,77] vagy szervetlen sókat [pl. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O] alkalmaz kiindulási anyagként, rendszerint salétromsavas [57, 65, 78-80] vagy sósavas [79, 81] katalízis mellett. A tipikus szol-gél folyamatban a TEOS-t, a TEP-t és egy bázikus kalciumsót együttesen gélesítik vizes vagy etanolos savas oldatban.

3. A *lecsapásos módszer* kiindulási anyagai rendszerint NH<sub>3</sub>; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Ca(OH)<sub>2</sub> és szilícium-acetát [80, 82-85] vagy ritkábban TEOS [86]. Az ammónia a lecsapó szer. A lecsapásos technikát általában hőbontással kombinálják.

Tanulva a CaSi biokerámiák kísérleti eredményeiből, ahol a foszforsavas katalízis inhomogén, vízben nem stabil szerkezetek kialakulásához vezetett, a CaPSi rendszerek kísérletei elsősorban arra fókuszáltak, hogy homogén, stabil, nagy kötött foszfortartalmú szerkezeteket hozzunk létre.



III. 1. Szol-gél előállítás

III. 1. ábra. Kalcium-foszfátszilikát rendszer szol-gél előállítása trietil-foszfátból (TEP), ecetsavas (HAc) vagy ammóniás katalízissel [87sk].



III. 2. ábra. Kalcium-foszfát-szilikát rendszer szol-gél előállítása foszforsavból vagy (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-ból [87sk].

Szervetlen P-prekurzorokból (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> vagy  $(NH_4)_2HPO_4$  szol keletkezik az adott körülmények között, alapvetően a foszfát- és Ca-ionok csapadékképzése miatt. A két foszfát-prekurzorból nyert minta rendkívül hasonló. Homogén 3Dos rendszerek <1 Si/P mólaránnyal nem keletkeznek Ca-nitrátból, TEOS-ból, és PO4<sup>3-</sup> vegyületekből foszfátos fázisszeparáció miatt. Monolit gélrendszert trietil-foszfátból (TEP) kiindulva sikerült kialakítani. A TEP alkoholos oldatát érdemes előhidrolizáltatni a homogén rendszer eléréséért. Mind a gélt, mind a szolt könnyen lehet viszont 600-700 szinterelni °C-on tömbkerámiává. А minták szilárdsága jelentősen növelhető vákuumos  $tonna/cm^2$ ) préseléssel (25-40)а szintereléskor [87sk].

SEM-felvételek reprezentálják a különböző P-prekurzorokból előállított CaPSi rendszerek egymástól jól elkülöníthető szupramolekuláris szerkezetét (III. 3. ábra).



III. 3. ábra. Különböző P-prekurzorokból előállított, 700°C-on hőkezelt CaPSi rendszerek SEMfelvételei. Nagyítás: 1000 és 10 000x (belső képek). P-prekurzorok: 1: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 2: TEP; 3: TEP + HAc; 4: TEP + NH<sub>3</sub> katalizátor [87sk].

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-ból előállított CaPSi mintát kolloid, azaz véletlenszerűen összekapcsolódott aggregát szerkezettel lehet jellemezni (III. 3. ábra, 1. kép). Az aggregátumok tipikus mérete 120-150 nm. TEP-ből, katalizátor nélkül készült CaPSi monolit szerkezetet mutat kismértékű porozitással (III. 3. ábra, 2. kép). A TEOS és a TEP hidrolízise katalizátor nélkül limitált, az etoxicsoportok egy része átalakulatlanul marad, akadályozzák a kondenzációt, ez okozza a porozitást. A TEP-ből ecetsavas katalízissel szintetizált CaPSi többé-kevésbé tömör struktúrával rendelkezik (III. 3. ábra, 3. kép). A TEP-ből ammónia katalizátorral preparált CaPSi mintának szintén egy monolit, 3D-os felépítése van. Ez a szerkezet a leghomogénebb és a legtömörebb (III. 3. ábra, 4. kép). Az ammónia katalízis erőteljesen támogatja a kondenzációs folyamatokat.

Az orvos-biológiai alkalmazás szempontjából jelentős oldhatóság vizsgálata 700 °Con hőkezelt-szinterelt kalcium-foszfát-szilikát mintákkal folytak desztillált vízben és szimulált testfolyadékban (SBF). A desztillált vízben való oldhatóságot 7-napos áztatás után tömegveszteséggel és a kapott oldat ionos tartalmának (TXRF-val) meghatározásával jellemeztük (III. 4. ábra).



III. 4. ábra. Különböző P-prekurzorokból (TEP, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), különböző katalizátorokkal előállított CaPSi rendszerek vízoldhatóságának vizsgálata az idő függvényében [87sk].

Az áztatás hatására bekövetkező legkisebb tömegveszteséget (3-4%-t, mely 2-3 nap után kialakul) TEP prekurzorból ammónia katalizátor jelenlétében készült mintákban lehet elérni (III. 4. ábra). A TEP-NH<sub>3</sub> minták 7 napos áztatása után a desztillált vízben a Ca- (2.0  $10^{-3} - 4.0 \ 10^{-3} \text{ g/g}$  minta), valamint a Si-koncentráció (1.5  $10^{-3} - 2.0 \ 10^{-3} \text{ g/g}$ minta) elenyésző [87sk]. Ezeknek a mintáknak a tömegvesztesége alapvetően a szinterelési hibákból ered. A CaPSi (TEP, ecetsav katalizátor) rendszerek tömegvesztesége is csak 4-5%, mely főleg a Ca-ionok oldódásából származik (0.02-0.03 g Caion/g minta). A szilíciumtartalom oldódása elhanyagolható (1.5-2.0  $10^{-5}$  g/g minta). A foszforsav tartalmú minták jóval erősebben oldódnak a 14 nap alatt szinte folytonosan (7 nap alatt 8-10%). A kioldódó Ca-ionok (kb. 70 – 80%) helyét H<sup>+</sup>-ionok foglalják el [87sk].

Csak 2–2.5%-os tömegveszteséget szenvednek el a foszforsavas vagy ammóniumhidrogén-foszfátos minták az SBF-es áztatás hatására. Releváns változást nem lehet tapasztalni a foszfátion mintáinak felületén az SBF-es áztatás után (III. 5. ábra). Csak némi foszfát kiválás figyelhető meg a felület egyes részein, nincs egyenletes borítottság. A foszfátos minták oldhatósága jelentősen kisebb SBF-ben (2-3%), mint tiszta vízben (8-10%), köszönhetően az SBF Ca<sup>2+</sup>- és PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-ionjainak, amelyek visszaszorítják a foszfátos fázis oldódását. A foszforsavas minták felületén csak csekély változást észlel az infravörös technika az SBF-es áztatás hatására. A TEP-es minták alig rosszabb oldhatóságúak, mint a foszfor nélkülieké.



III. 5. ábra. SEM felvételek foszforsav-katalizált mintákról 3-napos, szimulált testfolyadékos (SBF) áztatás után.

#### III. 2. Kalcium-foszfát-szilikát rendszerek kötésszerkezete

A CaPSi rendszerek FTIR spektrumainak kiértékelése nem rutin feladat. A foszforsav tartalmú rendszerek FTIR vizsgálatának legnagyobb kihívása a Si-O-P kötés meglétének vagy hiányának igazolása. Kérdés, hogy kialakul-e SiO4<sup>4-</sup> és PO4<sup>3-</sup> egységek kopolimerizációja, mivel problémát jelenthetnek a tetraédereken belül található különböző erősségű kötések. Több szerző szerint nem alakul ki Si-O-P kötés foszforsav hatására [88, 89]; vagy csak nagy foszfortartalom mellett (>5 vagy 10 P mol %), üveges fázisban [90, 91]. Mások szerint kis P2O5-tartalmú kerámiák esetén a P<sup>5+</sup> helyettesítheti a Si<sup>4+</sup>-t a kialakuló térhálóban [92]. A SiO4 és PO4 tetraéderek egymásra hatása módosíthatja az IR sávok pozícióját, sávszélességét. A csúcsok átfedése tovább nehezíti egy-egy kötéshez rendelésüket. A CaPSi kémiai kötéseinek FTIR azonosítása érdekében az IR vizsgálatokat a hőmérséklet és a kémiai összetétel függvényében is elvégeztük. A Ca/P, P/Si és Si/P mólarányt változtattuk szisztematikusan. Az FTIR spektroszkópiát kiegészítettük <sup>29</sup>Si és <sup>31</sup>P MAS NMR mérésekkel, a kristályos fázisok igazolása XRD-vel és WAXS-szal történt.

A Ca-ionok arányának változtatásával kapott eredményeket egybevetve a P NMR és WAXS/XRD mérésekkel sikerült a Si-O-P kötés azonosítása az IR spektrumban. Az



III. 6. ábra. Különböző Ca/P (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) mólaránnyal készült, 80 °C-on kezelt kalcium-foszfátszilikát minták FTIR és WAXS spektrumai.



III. 7. ábra. Különböző Ca/P (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) mólaránnyal készült, 700 °C-on kezelt kalcium-foszfátszilikát minták FTIR és XRD spektrumai.



III. 8. ábra. Különböző **P** (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) /Si mólarányú, 80 °C és 700 °C-on kezelt CaPSi rendszerek FTIR spektrumai.

amorf fázisú Si-O-P kötés a 980-995 cm<sup>-1</sup>-es abszorpciós sávhoz rendelhető a 80 °C-on hőkezelt mintákban (III. 6. ábra) és 1025-1030 cm<sup>-1</sup>-hez a 700 °C-on hőkezeltekben (III. 7. ábra). Ha egy Ca-iont nem tartalmazó amorf rendszert 600 °C-on hevítjük 1/1 P/Si arány esetén Si<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> kristályos fázis mutatható ki. A ≥ 600 °C-os hőkezelésre kialakult rendszerben az Si-O-P kötés IR csúcsa 980-ról 1050 cm<sup>-1</sup>-ra tolódik. Növekvő Ca<sup>2+</sup>/P arány hatására a SiP amorf rendszer nagy arányban átalakul kalcium-foszfát kristályos fázisokat tartalmazó rendszerré (III. 7. ábra). A bevitt Ca<sup>2+</sup>-ionok elsősorban nem az Si-O-Si kötéseket bontják meg, hanem az Si-O-P kötéseket, mivel a Ca-nitrát kristályvíztartalmának hatására az Si-O-P kötések hidrolizálnak. A Ca<sup>2+</sup>/P arány növelésével 0,5 moláris aránynál a Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> fázis, >1,0 aránynál CaHPO<sub>4</sub> fázis a domináns. A hőmérséklet emelésével párhuzamosan a foszfát- és a pirofoszfátcsoportra jellemző csúcsok egyre dominánsabbá válnak (1145 cm<sup>-1</sup> → P-O; 800-790 cm<sup>-1</sup> → P-O-P; 719 cm<sup>-1</sup> → P-O-Ca rezgés). A PO<sub>4</sub>- és SiO<sub>4</sub>-tetraéderekre jellemző csúcsok átfedéséből származó széles csúcs egyre inkább a foszfátra jellemző hullámszám felé tolódik el (1060 cm<sup>-1</sup> → 1080 cm<sup>-1</sup>), amelyből a foszfátcsoport nagyobb arányú jelenléte következik.

Az Si-O-P kötés 980-990 cm<sup>-1</sup> asszignációját támogatja a P- és Si-tartalom függvényében lefolytatott FTIR vizsgálatok is. A 980-990 cm<sup>-1</sup> abszorpciós sáv teljesen hiányzik a 0,0 Si- vagy 0,0 P-tartalmú minták IR spektrumaiból. Az Si-O-P sáv csak  $\geq 0.5$  P/Si mólarányú rendszerekben detektálható ~980 cm<sup>-1</sup>-nél, az intenzitása parallel változik a P/Si aránnyal (III. 8. ábra).

A 700 °C-os kezelés tipikus sávszélesedést eredményez (III. 8. ábra) és az Si-O-P kötés egyre erősebbé válik a növekvő P/Si aránnyal és eltolódik ~1025 cm<sup>-1</sup>-re, függetlenül a közegtől vagy P-prekurzortól. Zavart jelent az azonosításban az a tény, hogy a metafoszfát vegyérték rezgése is 1025 cm<sup>-1</sup>-nél jelentkezik. Az Si-O-P kötés jelenlétét az támasztja alá, hogy az 1025 cm<sup>-1</sup>-es abszorpciós sávot már 300 °C-on is detektálni lehet. A metafoszfát pedig csak 600-700 °C-on alakul ki az XRD mérések

szerint. Az Si-O-P csúcs intenzitása csekély mértékben változik 300 és 1000 °C között [87sk].

A CaPSi rendszerek <sup>31</sup>P MAS NMR spektrumainak kiértékelésében alkalmazott PQ<sup>n</sup> jelölés általánosan O=P(O-P)<sub>n</sub>(O-X)<sub>3-n</sub> egységeket képvisel, melyben X=H vagy Ca<sup>2+</sup> a mi rendszereinkben. A PQ<sup>0</sup> jel (0 – -2 ppm) jellemzően ortofoszfátionokhoz rendelhetők (PO4<sup>3-</sup>) [93-96], a PQ<sup>1</sup> (-6 – -12 ppm) pirofoszfáthoz [93-96] és a PQ<sup>2</sup> tetraéderek (-20 – -25 ppm) pedig metafoszfátionokhoz [92-96]. A PQ<sup>3</sup> jel -30 – -40 ppm tartományban jelentkezik az irodalmi adatok szerint.

A 80 °C-on kezelt CaPSi minta <sup>31</sup>P MAS NMR spektrumában egy éles szignál található 0,52 ppm-nél, mely a szabad, izolált PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-csoportokat (PQ<sup>0</sup>) reprezentálja (III. 9. ábra). A -1.0 ppm-hez tartozó csúcs kristályos Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>- és CaHPO<sub>4</sub>-ban kötött foszfátionokat képvisel. A széles csúcsot -11 ppm- nél lehet a Si-O-P kötéshez rendelni. Zavaró NMR szignált eredményezhetnek ebben a tartományban a PQ<sup>1</sup> egységek [pl. a pirofoszfát O=P(O-P)(O-Ca)<sub>2</sub>-tartalma]. A Si-O-P kötést igazolja a -11 ppm-es csúcs intenzitás változása, mely szignifikánsan parallel csökken a növekvő Ca-tartalommal (III. 6. ábra). Ha az NMR jel PQ<sup>1</sup>-hez tartozna, akkor emelkednie kellene a Ca-tartalommal. A <sup>31</sup>P MAS NMR jel intenzitása párhuzamosan nő a P/Si aránnyal. A Si-O-P <sup>31</sup>P NMR jel megbízható igazolása a 0.0 Ca-tartalmú, 700 °C-on hőkezelt minta vizsgálatával volt igazán elérhető, a minta NMR spektrumában -11 ppm-nél megjelenő csúcsával (III. 9. ábra). Ezenfelül a -11 ppm-es NMR jelet már a 80 °C-on szárított minták is adták, de ezekben a mintákban a WAXS még nem mutatott ki pirofoszfát fázist (III. 6. ábra) [87sk].



III. 9. ábra. Különböző P (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)/Ca mólarányú, 80 °C és 700 °C-on kezelt CaPSi rendszerek <sup>31</sup>P MAS NMR spektrumai.

A 80 °C-os hőkezelést követően a kalcium-foszfát-szilikát minták növekvő foszfor arányával párhuzamosan egyre csökkenő arányú PQ<sup>0</sup> és növekvő intenzitású PQ<sup>1</sup> csúcs detektálható a 200 °C felett kialakuló pirofoszfát fázis megjelenésének köszönhetően. Az XRD és az irodalmi adatokat figyelembe véve, a <sup>31</sup>P NMR jel -9 ppm-nél β-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-hoz, a -11 ppm jele pedig  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-hoz rendelhető. A kettős csúcs drasztikus redukciója 1,5 P/Si arány felett a Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> kialakulásához nem elégséges Ca-ion tartalomból ered (III. 9. ábra, 700 °C-os minta). A -20 – -25 ppm tartomány szélesen elnyúló szignálja metafoszfát jelenlétből származik ≥1,5 P/Si arányú mintáknál [87sk]. A metafoszfát kristályos szerkezete közel áll a β-Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-hoz. Kristályos β-Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> könnyen keletkezik Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O-ból hevítés hatására [97]. A -33 ppm körül feltűnő jel oxigénhíddal összekötött kondenzált foszfátcsoportokhoz (PQ<sup>3</sup>-hoz) rendelhető [97]. A kondenzált foszfátok hosszú polimerláncot alkotnak.

Si-arány változtatása nem eredményezett szignifikáns változásokat a kötés vagy a kristályos szerkezetben. A Si-tartalom jelentős hányada amorf szerkezetet alkot.

Tehát a foszfát-prekurzorokból készült mintákban a  $PO_4^{3-}$ -csoportok a hőkezelés hatására először > 200 °C  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fázissá alakulnak, majd > 500 °C  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-tá (in situ WAXS vizsgálatok). 500 °C felett még metafoszfát jelenlétével is számolni kell. In situ WAXS vizsgálatok Si<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> vagy 2Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> fázist detektálnak a 0,0 vagy 0,5 Ca/P arányú mintákban 300-500 °C hőmérséklettartományban.

A különböző P-prekurzorokból készített rendszerek szerkezetvizsgálati eredményeit a III. 9-11. ábrák foglalják össze. Egyértelmű különbség mutatkozik a kötésrendszerben a TEP és PO<sub>4</sub>-tartalmú prekurzorokból  $[H_3PO_4, (NH_4)_2HPO_4]$  szintetizált rendszerek között. Az Si-O-P FTIR sávja a TEP-es mintáknak jóval intenzívebb, mint a PO<sub>4</sub>-ké. Az alkoxidos molekulák (TEP és TEOS) jóval könnyebben reagálnak egymással és épülnek be a másik tetraéderes egységébe. A PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-ionok szívesebben képeznek csapadékot a Ca-ionokkal. Ha figyelembe vesszük a katalizátor



III. 10. ábra. Különböző P-prekurzorból előállított, 80 °C-on kezelt CaPSi rendszerek FTIR spektruma és WAXS szórása. A Ca/P/Si mólarány 1/1/1. TEP 0 minta katalizátor nélkül készült.



III. 11. ábra. Különböző P-prekurzorból előállított és 700 °C-on szárított CaPSi rendszerek FTIR spektruma és WAXS szórása. A Ca/P/Si moláris arány 1/1/1. TEP 0 minta katalizátor nélkül készült.



III. 12. ábra. Különböző P-prekurzorból előállított és 80 °C-on szárított CaPSi rendszerek <sup>31</sup>P MAS NMR spektruma. A Ca/P/Si moláris arány 1/1/1. TEP 0 minta katalizátor nélkül készült.

hatást is, megállapítható, hogy ebben az estben is az ammóniának van a legkedvezőbb hatása, köszönhetően a bázikus közeg gélesítési támogatásának. Az ammóniás katalízis és a TEP-prekurzor eredményezi a legkisebb nitrát- és legnagyobb kötött foszfortartalmat a gélben. Az Si-O-Si kötés IR sávintenzitása nagyobb a PO<sub>4</sub>-minták esetében a kisebb P-beépülés miatt (III. 9-10. ábrák). A TEP minták Q<sup>2</sup> and Q<sup>3</sup> <sup>29</sup>Si NMR szignáljai szintén a P-beépülést támasztják alá a szilikáttérhálóba. Ezeket az NMR-jeleket a Si(OSi)<sub>2,3</sub>O<sub>2,1</sub>(Ca/H/P) kötéseihez lehet rendelni. Habár az FTIR és a <sup>31</sup>P MAS NMR vizsgálatok sokkal nagyobb intenzitású csúcsokat igazolnak a TEP-es mintákban, a WAXS mérések az Si-O-P kötést tartalmazó fázist/okat hasonló intenzitással detektálják minden rendszerben. Ebből arra lehet következtetni, hogy az Si-O-P kötés fázisa inkább amorf a TEP mintáiban még 700 °C-os hőkezelés után is (III. 10-12. ábra).

# III. 3. Kalcium-foszfát-szilikát rendszerekkel végzett kutatások összefoglalása

A kalcium-foszfát-szilikát rendszerekkel folytatott kutatások célkitűzése a különböző P-prekurzorok hatásának vizsgálata volt a kötésrendszerre és a szupramolekuláris szerkezetre. Kerestük azt a P-tartalmú kiindulási anyagot és kémiai környezetet, amelyek mellett a legnagyobb foszfor beépülést lehet elérni a szilikáttérhálóba. Fontos szempont volt még egy homogén stabil szerkezet kialakítása is. Különböző szerves és szervetlen P-prekurzorokat [trietil-foszfát (TEP), foszforsav (HP), ammónium-hidrogén-foszfát (NHP)], valamint változó katalizátoros közeget (savas, bázikus) alkalmaztunk a kutatásokban.

PO4-tartalmú prekurzorok (H<sub>3</sub>PO4 és (NH4)<sub>2</sub>HPO4) használata szol képződéshez vezetett alapvetően a Ca- és foszfátionok csapadékképzése miatt. A szolrendszereket véletlenszerűen összekapcsolódott aggregátumok alkotják. Az aggregálódott részecskék tipikus mérete 120-150 nm. A szolrendszert könnyen lehetett szinterelni 600-700 °C-on monolit termékké. A PO4-tartalmú prekurzorok között említésre méltó különbséget nem lehetett tapasztalni sem makroszkópikus megjelenésben, sem mechanikai karakterben, sem morfológiailag.

Tömbszerű, homogén gélrendszert csak TEP alkalmazásával lehetett nyerni. A TEOS mellett a TEP-t előhidrolizáltatni kellett a megfelelő hidrolízis fok kialakításáért és a fázisszeparáció elkerüléséért. A leghomogénebb és legtömörebb CaPSi rendszert TEP kiindulási anyagból, ammónia katalizátor jelenlétében sikerült szintetizálni (III. 13. ábra). Ez a CaPSi kerámia rendelkezik a legkisebb oldhatósággal mind tiszta vízben, mind szimulált testfolyadékban.

A különböző P-prekurzorokkal előállított minták kémiai kötéseinek vizsgálata szerint releváns különbséget lehet tapasztalni a TEP  $[(C_2H_5O)_3PO]$  és a PO<sub>4</sub>-tartalmú prekurzorok  $[H_3PO_4, (NH_4)_2HPO_4]$  mintái között. A TEP alkalmazása nagyobb kötött P-tartalmat eredményez a szilikáttérhálóban. Ennek okát abban kereshetjük, hogy a két alkoxidos prekurzor (TEP and TEOS) sokkal könnyebben reagál egymással, és épül be a másik tetraéderes egységeibe. A PO<sub>4</sub>-ionok inkább csapadékot képeznek a Ca-ionokkal. A TEP eltérő katalizátorokkal előállított mintái közül az ammóniás katalízis hozott kiugró eredményt; a legkisebb nitráttartalmat és a legnagyobb kötött foszfáttartalmat. A jó eredményeket a TEP hidrolízis és kondenzációs reakcióinak bázikus támogatottsága okozza.

Összehasonlítva a különböző katalizátorokkal készült kalcium-foszfát-szilikát minták XRD mérésekkel azonosított kristályos fázisait, a *foszforsavas* mintáknak van a legnagyobb arányú kristályos fázisa: 700 °C-on β- és  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fázisok, viszont a leginhomogénebb szerkezetűek. A növekvő foszforsav tartalom elősegíti a kalcium-foszfát kristályos fázisok kialakulását, a nagyobb foszforarány (> 0.5 mol P / Ca)

viszont csökkenti az olvadáspontot. 600 °C-on. 2 mol P / Ca arány mellett már csak üveges fázis van jelen. A TEP-es minták a klasszikus szol-gél szintézis termékeinek megfelelően javarészt amorfak. Kis mennyiségű 2 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> · Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> fázist lehet kimutatni 300 és 500 °C között. Kalcium-foszfát-szilikát kristályhoz  $\begin{bmatrix} 2 & Ca_2SiO_4 \\ Ca_3(PO_4)_2 \end{bmatrix}$  tartozó, kis intenzitású diffrakciós csúcsok csak 700 °C-on jelentkeznek a Si:P =1:1 és1:1,5 mólarányú mintákban.

Az FTIR, <sup>31</sup>P MAS NMR és XRD méréseket egybevetve a kalcium-foszfát-szilikát rendszerekben sikerült meghatározni az Si-O-P kötést a 980-995 cm<sup>-1</sup>-es abszorpciós sávhoz rendelhetően az amorf fázisú, 80 °C-on szárított gélrendszerben; illetve 1025-1030 cm<sup>-1</sup> -nél a 700 °C-on hőkezelt CaPSi kerámiamintákban. Az Si-O-P kötés NMR-jelét -11 ppm-nél sikerült igazolni a <sup>31</sup>P MAS NMR spektrumban. Kizártuk a zavaró csúcsok (IR: metafoszfát; P NMR: piroszfát PQ<sup>1</sup> egysége) jelenlétét mind az IR, mind az NMR spektrumaiban. Az Si-O-P csúcs azonosításhoz a szerkezetvizsgálatokat különböző Ca-, Si- és P-arányok, valamint a hőmérséklet függvényében is elvégeztük.



III. 13. ábra. TEP kiindulási anyagból, ammónia katalízissel szintetizált, 700 °C-on hőkezelt kalcium-foszfát-szilikát biokerámia SEM-felvétele 10 000x-es nagyításban.

## IV. ALUMÍNIUM-SZILIKÁT RENDSZEREK SZOL-GÉL ELŐÁLLÍTÁSA

#### IV. 1. Alumínium-szilikát rendszerek preparációs kísérletei

Az alumínium-szilikát alapú rendszerek nagy deformációs hőmérsékletük, kémiai stabilitásuk, mechanikai szilárdságuk, elektromos és hőellenállásuk, kis hőtágulásuk révén sok alkalmazási lehetőséggel rendelkeznek. Hagyományos úton az alumínium-szilikátok olvasztási hőmérséklete korundból (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ból) és kvarcból (SiO<sub>2</sub>-ból) kiindulva, 2000 °C feletti. Olvasztással maximum 10% alumíniumot lehet bevinni a szilikátrendszerbe, nagyobb mennyiségnél lehűtéskor két különálló fázis alakul ki. Az alumínium-szilikátos szol-gél kísérletek célja olyan kis energiaigényű előállítási technika kidolgozása volt, mely révén jóval nagyobb kötött alumínium-tartalom érhető el a szilikáttérhálóban, mint a hagyományos, olvasztásos technológia révén.

A kiindulási anyaga az irodalomban ismertetett szol-gél technikáknak leggyakrabban alumínium-alkoxid [Al(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Al(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] és tetraetoxiszilán (TEOS), melyből első lépésben szolt készítenek, majd a másodikban egy idő igényes módszerrel a szolból gélt [98-100].

Az általunk kidolgozott szol-gél módszerrel egy lépésben – a szol-lépés kihagyásával – lehet alumínium-szilikát gélt készíteni, a 10%-os Al-tartalomnál jóval nagyobb ( $\leq$  70%), szilikáttérhálóban kötött Al-tartalommal. (100% = Al + Si.). A reakció körülmények optimalizálásával az alumínium-szilikát géleket tetraetoxiszilánból, Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-ból és Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>9H<sub>2</sub>O-ból kiindulva n-propanolban, 80°C-on, 10-11 óra reflux mellett lehet egyszerűen, gyorsan előállítani. Ily módon homogén, optikailag tiszta gélek keletkeznek, az alkalmazott paraméterektől függően 1–70% Al-tartalommal [101sk-103sk].

# IV. 1. 1. Alapanyagok kémiai szerepe az alumínium-szilikát rendszerek gélesítésében

**TEOS** hidrolízise és kondenzációja a gélesítés alapfolyamata, polimerizációja a gélszerkezetet nagy mértékben meghatározza.

$$\begin{split} &\text{Si}(\text{OC}_{2}\text{H}_{5})_{4(\text{al})} + \text{H}_{2}\text{O} \iff \text{Si}(\text{OC}_{2}\text{H}_{5})_{3}(\text{OH})_{(\text{al})} + \text{C}_{2}\text{H}_{5}\text{OH} \\ &\equiv \text{Si}-\text{OH}_{(\text{al})} + \text{HO}-\text{Si}\equiv_{(\text{al})} \iff \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv_{(\text{al})} + \text{H}_{2}\text{O} \\ &\equiv \text{Si}-\text{OR}_{(\text{al})} + \text{HO}-\text{Si}\equiv_{(\text{al})} \iff \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv_{(\text{al})} + \text{ROH} \end{split}$$

**Al-prekurzorok** közül az alumínium-alkoxidok, -acetátok, -formiátok alkalmazhatóságát megnehezíti rendkívül gyors hidrolízisük és kis oldhatóságuk vízben vagy kis szénatomszámú alkoholokban. Sokkal gyorsabb a hidrolízisük, mint a TEOS-é, így könnyen bayerit vagy pszeudo-böhmit fázisszeparáció következhet be vizes oldatukban. A szervetlen alumíniumsók közül a szulfátnak szintén kicsi a vízoldhatósága, még savas közegben sem lehetett a gélesítéshez szükséges mennyiséget feloldani. Az AlCl<sub>3</sub> ugyan jól oldódik vízben és szerves alkoholokban is, de az Al(III)ionoknak csak elhanyagolható hányada képes a gélvázba beépülni kloridionok jelenlétében. Ennek okát abban lehet keresni, hogy a kloridionok nem távoznak el a rendszerből a gélesítés alatt, koordinálódnak az Al-ionok köré, a pH savas marad. A szervetlen alumíniumsók közül az Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O vízoldhatósága a legjobb, de még kis szénatomszámú alkoholokban is jól oldódik. Így tömény oldatok kialakítására nyújt lehetőséget, mely a kondenzációs reakciók lejátszódásához szükséges. Emellett olcsó és a TEOS-szal is jól egybevethető, kontrollálható a hidrolízise [101sk, 102sk]. Az alumínium-nitrát hidrolízise révén a kiindulási oldat olyan savas kémhatású, hogy nincs szükség külön katalizátorra a TEOS gélesítéséhez. (A propanolos oldat HNO<sub>3</sub>-ra nézve kb 5 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú.)

$$[Al(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)} + H_2O \leftrightarrows [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}_{(aq)} + H_3O^+$$
$$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}_{(al)} + \equiv Si-OH_{(al)} \leftrightarrows \equiv Si-O(H)-Al=_{(al)} + 6 H_2O$$

Nagy előnye még az alumínium-nitrát alkalmazásának, hogy a nitrátionok könnyen eltávolíthatók a gélekből, nagy hányaduk már a gélpont elérése előtt nitrózus gázként távozik [101sk, 102sk]. A propanol csökkenti a közeg polaritását, a H<sup>+</sup>-ion és a nitrátion salétromsavvá alakul, és 80 °C-on már jelentős mértékben bomlik. A salétromsav molekulák bomlása következtében nő – még hozzá fokozatosan – a pH, mely elősegíti a kondenzációs reakciókat. Fokozatos pH növekedéssel elkerülhető az Al(III)-ionok kiválása bázikus csapadékként. A nitrátionok spontán csökkenése miatt nincs szükség egy időigényes vizes mosási lépésre sem, amelyet egyébként rendszerint alkalmaznak szervetlen só prekurzorok esetén.

**N-propanol** fő feladta az alumínium-nitrát és a TEOS oldódásának biztosítása. Emellett megfelelő mértékig csökkenti az oldat polaritását. A szol-gél eljárásoknál általánosan alkalmazott etanol helyett éppen ezért esett a választás az 1-propanolra, mert jobban csökkenti a polaritást, mint az etanol. A gélesítés kiindulási oldatának ideális propanoltartalma 10-20 mólarány propanol/(Si+Al) között változik a víztartalomtól függően. A n-propanol 5-10 %-a reakcióba lép a keletkező HNO<sub>3</sub>-val, a reakcióban legnagyobb hányadban propil-acetát képződik, mely a hőkezelések során távozik a gélekből [104sk].

 $NO_{3^{-}(al)} + H^{+} \rightarrow HNO_{3(al)}$   $12 \text{ HNO}_{3(al)} + \text{ CH}_{3}\text{CH}_{2}\text{CH}_{2}\text{OH}_{(al)} \rightarrow 12 \text{ NO}_{2(g)} + 3 \text{ HCOOH}_{(al)} + 7 \text{ H}_{2}\text{O}$   $HCOOH_{(al)} + \text{ CH}_{3}\text{CH}_{2}\text{CH}_{2}\text{OH}_{(al)} \Leftrightarrow \text{ HCOOCH}_{2}\text{CH}_{2}\text{CH}_{3(al)} + \text{ H}_{2}\text{O}$ 

A víztartalom elengedhetetlenül szükséges a hidrolízishez. A szol-gél technika szerkezet irányító hatását legkönnyebben a hidrolízis és kondenzációs reakciók arányának kézben tartásával lehet érvényesíteni. A kis víztartalom kedvező hatása egyrészt abból fakad, hogy a nagyobb Al- és Si-koncentráció kedvez a kondenzációs reakcióknak. Másrészt a kisebb víztartalomnál a hozzáadott propanol polaritás csökkentő hatása erőteljesebben érvényesül, ezáltal erősödik a nitrátionok bomlása és távozása, mely kedvez a kondenzációhoz nélkülözhetetlen OH-csoportok kialakulásának [102sk]. Nagy víztartalom mellett a hidrolízis a domináns reakció. Az Al(III)-ionok 2 hidrolízis fokot elérve, meghaladva már nem képesek beépülni a szilikát egységekbe, vagy kiválnak csapadékként, vagy telített koordinációs szférával oldott állapotban maradnak.

#### IV. 1. 2. Szol-gél technika optimális paraméterei

A gélesedési idő exponenciálisan csökken a hőmérséklet függvényében, és exponenciálisan nő az oldószertartalommal (IV. 1. ábra). A gélesedés felső hőmérséklet határát a szerves oldószer forráspontja adja (1-pronanol, 97°C). A növekvő hőmérséklet elősegíti az Al(III)-ionok beépülését a szilikátvázba és csökkenti a gélek nitráttartalmát. Az ideális hőmérséklete a gélesedésnek 80 °C, e felett buborékok keletkeznek, melyek széttördelik a gélek térhálós szerkezetét, kontrollálhatatlanná válik a nitráttartalom dekompozíciója, és alumíniumsó válik ki. 80 °C alatt a gélesedés lelassul, a keletkező gél minősége drasztikusan csökken. Vizsgálva az Al(III)-ionok beépülését és a gélek nitráttartalmát, reflux nélkül a gélesítés optimális ideje 80 °C-on 20-25 óra, refluxszal 10-11 óra – annak ellenére, hogy a gélpont eléréshez általában 2-5 órára van szükség az összetételtől függően. Tehát a gélpont elérése után is folytatódnak a gélszerkezetet építő folyamatok. A gélesedés idejének további növelése már nem okoz érdemi változást.

Vizsgálatainkban a **víztartalmat** 4.5 - 54.5 mól víz/(Al+Si) = R vagy 9 - 109 mól víz/Si,Al = R` értékek között változtattuk. Az alsó határértéket az Al-nitrát kristályvíz tartalma adja, a felsőt pedig a gélképződés lehetősége (IV. 1. táblázat, IV. 2. ábra). A kiindulási oldat víztartalmának ideális mennyisége 5-7 mól víz/(Si+Al) vagy R`=10-14. Amilyen mértékben elhidrolizál az alumínium-nitrát és csökken a nitráttartalom, olyan mértékben épül be az alumínium a térhálóba [101sk]. 14,0 mól víz/(Al,Si) arány felett a víztartalom növelése drasztikusan csökkenti az Al(III)-ionok beépülését, egyre több és több alumíniumiont lehet vízzel kimosni a gélből. A nitráttartalom párhuzamosan csökken az Al-ionok beépülésével (IV. 1. táblázat, IV. 2. ábra). (A kötött nitráttartalom a gélesítés után megmaradt, vízzel ki nem mosható NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-mennyiséget jelenti.) A gélek nitráttartalma, vízoldhatósága és a gélszerkezetben nem kötött alumínium mennyisége paralel változik a víztartalommal.



IV. 1. ábra. Gélesedési idő az oldószer mennyiségének és a hőmérséklet függvényében

R	Al <sub>kö</sub> (%)	NO3 <sup>-</sup> kö (%)	Sv (%)	tg <sup>1</sup> (perc)	tg <sup>2</sup> (perc)
4,5	52 ±5	41 ±4	40,5 ±3	$60 \pm 10$	
5,0	47 ±5	42 ±4	40,7 ±3	$70 \pm 10$	$50\pm 5$
5,5	46 ±5	48 ±5	40,8 ±3	75 ±10	$60\pm 5$
7,0	35 ±5	52 ±5	53,6 ±4	$120 \pm 10$	70 ±5
9,5	27 ±3	60 ±5	60,6 ±4	135 ±10	75 ±10
14,5	20 ±3	75 ±6	70,6 ±5	165 ±20	$135 \pm 10$
24,5	4,0 ±1	97 ±8	80,0 ±5	$360 \pm 20$	270 ±15
54,5	3,2 ±1	99 ±8	79,5 ±5	$1380 \pm \! 60$	$600\pm60$

IV. 1. Táblázat. A víztartalom hatása a gélek paramétereire

**R**: víz/(Si+Al) mólaránya; **Al**<sub>kö</sub>: kötött Al-tartalom; **NO**<sub>3</sub>-kö: a gélek kötött NO<sub>3</sub>-ion tartalma a bevitt nitrátion százalékában; **S**<sub>v</sub>: vízben való oldódás a szárított gél százalékában; <sup>1</sup>: vizuális kiértékelés; <sup>2</sup>: mikroviszkoziméterrel mért érték. Kémiai összetétel: 0,05 mól TEOS, 0,05 mól Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O, 0,3 mól 1-propanol és víz.



IV. 2. ábra. Vízoldhatóság (S<sub>v</sub>); a vízzel kioldható Al- és nitráttartalom mennyisége a kiindulási oldat víztartalmának a függvényében (R = víz/(Si+Al) mólarány)

A szerves oldószerek is jelentős mértékben befolyásolják a gélek minőségét (IV. 2. táblázat). Az 1-propanol bizonyult a legalkalmasabb oldószernek. Annak ellenére, hogy a IV. 2. táblázat adatai alapján a 2-propanolban készült gélek adatai nagyon hasonlóak az 1-propanoléhoz, mégis az 1-propanolra esett a választás, mert magasabb a forrás pontja (97 °C > 82 °C). N-propanolban 80 – 85 °C-ot is lehet alkalmazni, fel lehet gyorsítani a gélesedés folyamatait anélkül, hogy a kialakult kötéseket a buborékok keletkezése széttördelné. A gélesedési idő (tg) szorosan együttváltozik az oldószerek dielektromos állandóinak értékével. Nagyobb polaritásuknak köszönhetően a

metanolban vagy etanolban végzett gélesítéskor a gélvázba beépült Al-atomok száma jóval kisebb, mint a propanolos polimerizációkor (IV. 2. táblázat). Az 1-butanolban vagy etilén-glikolban gyártott gélek nem homogének, amorf csapadék kiválás figyelhető meg mindkét esetben.

Oldószer	Dielektromos konstans <sup>1</sup> (25°C)	Al <sub>kötött</sub> <sup>2</sup> (%)	NO3 <sup>-</sup> kötött <sup>2</sup> (%)	t <sub>g</sub> (perc)
etilénglikol <sup>3</sup>	37,0	$36 \pm 10$	$52 \pm 15$	85 ±25
metanol	32,6	$30\pm10$	$52 \pm 15$	$80 \pm 15$
etanol	24,3	$37 \pm 4$	$50\pm5$	$65 \pm 10$
1-propanol	20,1	$59\pm 5$	$40\pm4$	$60 \pm 10$
2-propanol	18,3	$57 \pm 7$	$42\pm 6$	$55 \pm 10$
1-butanol <sup>3</sup>	17,1	$49 \pm 12$	$42 \pm 10$	$50 \pm 10$

IV. 2. Táblázat. Különböző oldószerek hatása a gélek paramétereire

<sup>*T*</sup>:[105], <sup>2</sup>: a kiindulási mennyiség %-ában, <sup>3</sup>: nincs homogén gélminta. Kémiai összetétel: 1 mól Al-nitrát + 1 mól TEOS + 6 mól alkohol. A gélesítés ideje 22 óra 80 °C-on.

R	Propanol/(Si+Al) mólarány	Al <sub>kötött</sub> (%)	NO3 <sup>-</sup> kötött (%)	Gélek megjelenése
9	0 6 20	52 ±5 58 ±5	41 ±4 40 ±4	nincs gél c o
14	0 6 20	$20 \pm 5$ 35 $\pm 4$ 20-43	$\begin{array}{c} 70 \pm 10 \\ 52 \pm 5 \\ 40 \pm 10 \end{array}$	p c o
49	0 6 20	$ \begin{array}{r} 1 \pm 10 \\ 5 \pm 10 \\ 1 \pm 10 \end{array} $	94 ±8 95 ±8 95 ±10	t so o

IV. 3. Táblázat. N-propanol hatása a gélek paramétereire

 $\mathbf{R} = viz/(Si+Al)$  mólarány; c: optikailag tiszta, so: gyengén opak, o: opak, t: zavaros, p: csapadék; a hőkezelés ideje 22 h 80 °C-on.

Optikailag tiszta, homogén gél – víztartalomtól függően – csak 6-10 mólarányú propanol/Si / Al összetételeknél keletkezik (IV. 3. táblázat). Kisebb aránynál a gélek megzavarosodnak, fázis szeparáció következik be, nagyobb aránynál – a víztartalom hatásához hasonlóan – az Al-beépülés szorul vissza.

Savas, lúgos **katalízisnél** a gélesedési idő a H<sup>+</sup>-ion koncentráció függvényében egy maximumon halad át pH = 2-3 tartományban. Magyarázatul – az irodalmi szilikagél adatokat alapul véve – az szolgálhat, hogy a szilika részecskék izoelektromos pontjának (IEP) és a gélesedési idő maximumának pH-tartománya egybeesik, itt a részecskék növekedése polimerizáció révén, ill. aggregációja egy térhálóvá egyszerre játszódik le összemérhető sebességgel [1, 106]. A kis víztartalmú alumínium-szilikát rendszerek gélesítési sebességének változása a pH-függvényében nem mutat erős maximumot, mint a TEOS-nál, vagy a nagy víztartalmú alumínium-szilikát géleknél, ahol elhanyagolható az Al(III)-ionok beépülése a szilikátvázba [101sk]. Sem a savas, sem a bázikus katalízis nem javította a gélek minőségét. Nagyobb mennyiségben kifejezetten rontották. Katalízissel ugyan gyorsítani lehet a gélesedést, növelni lehet kis mértékben az alumínium beépülési százalékát, de a savas vagy lúgos oldattal bevitt vízmennyiség negatív hatása jóval erősebb [103sk]. A lúgos katalízis ráadásul nagyon megnöveli a csapadék kiválás valószínűségét, hiszen a nagyobb OH-koncentráció hatására bázikus alumíniumsó alakulhat ki, melynek kicsi az oldhatósága a szerves oldószerben. Összegezve a katalízis kísérleti adatait az alumínium-nitrát mellett nincs szükség katalizátorra a TEOS gélesítéséhez, az alumínium-nitrát hidrolízise elég savas jelleget biztosít hozzá.

Az Al(III)-ionok beépülését a szilikáttérhálóba, a nitrátionok bomlását elősegíti a gélesítés alatti **reflux** és **részleges vákuum**. Ilyen körülmények között a gélesedési idő lerövidül egy zárt rendszerű gélesítéshez képest, 22 óráról 11 órára. Nagy vákuum alkalmazása túlzott mértékben felgyorsítja a nitrátionok bomlását és ezáltal a pH növekedését, mely csapadék kialakulásához vezet. Az alumínium-nitrát **előhidrolizáltatása** ugyancsak megnövelte az Al-beépülést 10-20%-kal. Az alumínium-nitrát hidrolízise lassúbb valamivel, mint a TEOS-é. Egy 15 perces, 80 °C-os előhidrolizálás bizonyult ideálisnak [101sk].

#### IV. 2. Alumínium-szilikát gélek szerkezete

Az 1:1 Si és Al mólaránynál is a TEOS hidrolízise, kondenzációja a gélesítés meghatározó folyamata. A gélszerkezetet az Si-O-Si kötésrendszer adja, ahol a szilícium tetraéderes koordinációjú. Míg a szilícium teljes mennyisége részt vesz a gélszerkezet kialakításában, addig az alumíniumnak csak egy hányada, melynek nagysága a kísérleti körülményektől, meghatározóan a gélesítés kiindulási oldatának víztartalmától függ. A gélben a szilikavázhoz az alumínium kétféle módon kötődhet, egyszer kémiai kötéssel, - így részt vesz a térháló kiépítésében - másszor csak laza, másodrendű kötéssel (főleg hidrogénkötéssel). Az Al(III)-ionok a nem szárított gélek térhálójában nagyobb részt Si-OH-Al és/vagy Si-O-Al(OH) kötésekkel kapcsolódnak, kevésbé Si-O-Al kötésekkel [102sk]. A részben hidrolizált, de a gélvázban nem kötött Al(III)-ionok H-kötések által összetartott, gyenge asszociátumokat hoznak létre. Erre bizonyítékul több mérési eredmény is szolgál. Pl. a nagy víztartalmú gélekben, ahol az Al(III)-ionok gyakorlatilag 100 %-a nem kötött formában van jelen, a gélekből az alumíniumtartalom 100%-a vízzel kimosható, míg a szilícium 100%-a a gélben marad [101sk]. Az <sup>27</sup>Al MAS NMR vizsgálatoknál ezeknek a géleknek a rezonanciasávja ugyanott jelenik meg (0 ppm körül), ugyanolyan rendkívül kicsi sávszélességgel, mint az alumínium-nitrát vizes oldatáé (IV. 3. ábra, 29 mól víztartalmú minta). A kisebb víztartalmú gélek NMR-felvételén (IV. 3. ábra, 9 mól víztartalmú minta) 3-féle Al-jel található 0; 4,0 és 58,0 ppm-nél. A 0 ppm-nél regisztrált éles csúcs a részben hidrolizált. de a gélvázba nem kötött, gyenge asszociátumokat létrehozó Al(III)-ionokat reprezentálják. A 4 ppm körüli NMR-csúcs/váll a térhálóban oktaéderesen kötött Alionok jelenlétéből származik. Az oktaéderesen kötött Al-ionok a gélszerkezetet adó elemi egységek felületén helyezkednek el, láncvégi atomokként. Az 58,0 ppm-es jelet a szilikát gélvázban tetraéderesen kötött Al-atomok hívják elő. A gélszerkezetet adó szilikáttérháló szilíciumatomjait helyettesítő alumíniumatom tetraéderes, vagyis térhálósító atom. Al-nitrát alkalmazásánál az oktaéderesen kötött Al-tartalom 3-4-szer



IV. 3. ábra. <sup>27</sup>Al MAS NMR mérések különböző víztartalmú, Al-nitrátból származó mintákkal



IV. 4. ábra <sup>27</sup>Al MAS NMR mérések különböző Al-prekurzorokból, de azonos összetétellel készült mintákkal

nagyobb, mint a tetraéderesé (IV. 3. ábra). Ez a nagy különbség a kis méretű elemi egységek nagy fajlagos felületéből fakad. Ha Al-nitrát helyett Al-izopropoxiddal végezzük a gélesítést, akkor tömör, 3D-os elemi egységek alakulnak ki, és a tetraéderesen kötött Al-atomok aránya nagyon megnő (IV. 4. ábra). Az oktaéderesen koordinált Al-atomok jelenléte biztosítja a nagyobb arányú Al-beépülést a szilikáttérhálóba. Pozitív töltésükkel kompenzálják a szilíciumatomokat helyettesítő tetraéderes alumíniumatomok (AlO4<sup>-</sup>) negatív töltését. A kétféle koordinációjú Al-atomok hiánya okozza a hagyományos olvasztásos technológiával elérhető kis alumíniumtartalmat az olvasztott szilika üvegekben.



IV. 5. ábra <sup>29</sup>Si MAS NMR mérések különböző Al-prekurzorokból, de azonos összetétellel készült mintákkal

A tiszta szilikagélben a szilíciumatomok alapvetően 3-féle kémiai környezetben fordulnak elő (IV. 5. ábra). A -110 ppm-es NMR csúcs a Si(OSi)4 egységekhez köthető [107, 108]. Az OSi-csoport helyettesítése OH- vagy OAI-csoporttal -10 illetve -5 ppm eltolódást okoz az NMR-spektrumban. A -100 ppm körüli jel az Si(OSi)<sub>3</sub>(OH) kötéscsoporthoz, a -90 ppm-es a Si(OSi)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> környezetben lévő szilíciumatomhoz tartozik [109]. Méréseink szerint a Si-O-Al<sub>oktaéderes</sub> kötés jele -90 ppm-nél jelentkezik, a Si-O-Al<sub>tetraéderes</sub> kötés jele pedig -105 ppm-nél. A különböző prekurzorokat



IV. 6. ábra. Alumínium-szilikát alkogél kötésrendszere (Gauss View [110])



IV. 7. ábra. Különböző prekurzorokból készült alumínium-szilikát alkoés hidrogélek FTIR-spektrumai. 1. Al(OH)(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + TEOS (HNO<sub>3</sub> katalízis); 2. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 3. Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> + TEOS (HNO<sub>3</sub> katalízis); 4. Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + TEOS

összehasonlítva a <sup>29</sup>Si MAS NMR segítségével, az Al-acetátos és a vízüveges keverékekben, savas közegben az Al-ionoknak csak egy elenyésző hányada épül be a szilikáttérhálóba, ellentétben az Al-izopropoxidos és -nitrátos összetételekkel. A IV. 6. ábra az NMR-mérések összefoglalásaként az alumínium-nitrátból és TEOS-ból készült alumínium-szilikát alkogél kötésrendszerét reprezentálja. A geometriák rajzolata Gauss View [110] segítségével készült a Loewenstein szabály figyelembe vételével [111], a <sup>27</sup>Al MAS NMR eredményeinek, valamint a publikált Al-O-Si, Si-O-Si kötésszögek [112-114] és kötéshossz értékek [113, 114] felhasználásával.

Az infravörös spektroszkópiai mérések alátámasztják, és jól kiegészítik a különböző kiindulási anyagokkal folytatott NMR-méréseket (IV. 7. ábra). Az Al-nitrátból és Alizopropoxidból készült alkogélek kötésrendszere nagyon hasonló, a szilikagélek Si–O–Si kötésének vegyérték rezgése ≈1090 cm<sup>-1</sup>-ről eltolódik a kisebb hullámszámok irányába (1060-1070 cm<sup>-1</sup>) és kiszélesedik a Si–O–Al kötések hatására. Méréseink bebizonyították, hogy az eltolódás mértéke függ az Al-ionok beépülésének mértékétől, minél nagyobb számú, annál erősebb az elmozdulás. Pl. a ~0%-os beépülést mutató, Alacetátból, savas közegben készült gélek Si–O–Si kötései 1094 cm<sup>-1</sup>-en abszorbeálnak. A 20% kötött Al-tartalmú géleknél 1086, 65% esetén pedig 1068 cm<sup>-1</sup>-nél jelentkezik ez az abszorpciós sáv. A 627 cm<sup>-1</sup>-es új abszorpciós maximumot az Al-O vegyérték rezgéseként lehet interpretálni, mely egy kondenzált, önálló fázist alkotó AlO<sub>6</sub>-egységhez tartozik. Egy vizes mosás után ez a csúcs eltűnik. (Az 1384 cm<sup>-1</sup>-es vibrációs sáv a nitráttartalomhoz köthető.)



IV. 8. ábra. Különböző prekurzorokból, savas közegben készült alumínium-szilikát alko- és hidrogélek SAXS-görbéi log-log ábrázolásban.<sup>2</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Porod kiértékelés I(q) ~ q<sup>-D</sup>: a tömbfraktál dimenzió (D) az illesztett egyenes meredekségéből nyerhető (D = - $\mu$ ). Fraktál szerkezetnél D = 2-3.



IV. 9. ábra. Alumínium-acetátból és TEOS-ból készített hidrogélek SAXSgörbéi a pH-függvényében

A szupramolekuláris (nano) mérettartományú szerkezeteket alapvetően a kiindulási anyagok határozzák meg (IV. 8. ábra). Az alumínium-nitrátból és -izopropoxidból készült alkogélek fraktál szerkezetűek, a tiszta szilikagélekhez hasonlóan. Az alumíniumionok beépülése a szilikát-térhálóba annak fraktál szerkezetét csak kis mértékben befolyásolja, inkább a fraktál szerkezetet felépítő elemi egységeket változtatja meg (IV. 8. és 9. ábra). Csökkenti azok méretét, és lazítja tömörségét, különösen Al-nitrát prekurzor esetében. Az Al-acetát, Al-klorid vagy nátrium-szilikát savas közegű gélesítésekor, ahol az Al-beépülés csekély, a szilikát szerkezete a domináns. A nem kötött Al-ionok beékelődnek a szilikáttérhálóba, torzítva annak fraktál szerkezetét, lásd a IV. 8. ábra széles csúcsait a nagyobb q-tartományoknál. A nem kötött Al-ionokat vizes mosással lehet eltávolítani a gélből, és ez által jelenlétét bizonyítani [115sk]. A SAXS-görbén a széles diffúz szórás eltűnik vizes mosás után, és újra a szilikátrendszer fraktál struktúrája lesz a domináns (IV. 9. ábra). A IV. 9. ábra reprezentálja a pH hatását a gélszerkezetre. Lúgos közegben egy aggregátumos szerkezet – kompakt, 3D-os kolloid részecskék véletlenszerű kapcsolata – lesz az uralkodó. A SAXS-görbe ebben az esetben kisebb homogenitást jelez (IV. 9. ábra, pH=11).

#### IV. 3. Alumínium-szilikát gélek hőkezelése

A "nedves" alko- vagy hidrogélek szobahőmérsékletű vagy 80 °C-os óvatos szárítása átlátszó, üvegszerű monolit géleket eredményez. A gyors szárítás repedéseket okoz a gélekben. A szárítás alatt lejátszódó folyamatokat a termoanalitikai és tömegspektrometriás eredmények reprezentálják (IV. 10. ábra, IV. 4. táblázat) [104sk]. A nedves gélek száradása alapvetően két lépcsőben játszódik le. Egy harmadik lépcsőt is regisztrál az MS, amely azonban kis intenzitású, csekély tömegveszteséggel jár (~2%) (IV. 4. táblázat). Az első lépcsőt javarészt az oldószer elpárolgása adja (a propanol 80-95%-a 80-100°C között eltávozik), a másodikat a nitráttartalom termikus dekompozíciója. 340°C körül egy exoterm reakció következik be, mely szerves anyagok elégéséhez köthető. A szerves anyag a propanol oxidációjából származik (kevés ecetsav, ecetsav-etilészter, stb alakul ki). A 973°C-os exoterm csúcs a mullit képződéséből ered.



IV. 10. ábra. Al-szilikát alkogélek termoanalízise

IV. 4. Táblázat. Alkogélek TG-MS vizsgálata

Hőmérséklet- tartomány (°C)	Tömeg- veszteség (%)	MS-fragmensek csökkenő sorrendben
60-150	69 ±3	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> , CO <sup>+</sup> , CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sup>+</sup> , NO <sup>+</sup> N <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>
150-350	11 ±1	$CO_2^+, CO^+, C^+ NO^+, N^+$
350-500	2 ±0,5	$CO_2^+, CO^+, C^+ NO^+, C_2H_3^+$

További APCI MS vizsgálatok az 1-propanol, valamint a TEOS hidrolíziséből és kondenzációjából származó etanol oxidációját igazolták, melynek főterméke a propilacetát [104sk]. A propanolos közegben a nitráttartalom alakul át salétromsavvá, mely agresszívan oxidálja a szerves komponenseket. A szerves anyag tartalom 5-20%-a vesz részt a redoxi átalakulásban.

A termoanalitikai mérések szerint az oxidáció erősen függ a reaktánsok koncentrációjától, a nagy hígítás akadályozza a redoxi folyamatokat. Javarészt a hőkezelések során játszódnak le, a megfelelő töménység elérése után.

 $\begin{array}{ccc} CH_{3}CH_{2}CH_{2}OH \rightarrow CH_{3}CH_{2}COOH \rightarrow CH_{3}CH(OH)COOH \rightarrow CH_{3}CH(OH)COOR \\ (1\text{-propanol}) & (\text{propionsav}) & (\text{tejsav}) & (\text{tejsavészter}) \end{array}$ 

 $\begin{array}{rcl} CH_3CH(OH)COOH & \rightarrow & CH_3COOH & \rightarrow & CH_3COOCH_2CH_2CH_3 \\ (tejsav) & (ecetsav) & (propil-acetát) \end{array}$ 



IV. 11. ábra. Szárított alumíniumszilikát gélek termoanalitikai vizsgálata. **A**: 100 °C-on 1h; **B**: 400 °C-on 1h.

A termoanalitikai és röntgen diffrakciós mérések segítséget nyújtottak gélszerkezet а hőmérséklettartományának meghatározására (IV. 11. ábra). A 20 - -70 °C közötti DSC vizsgálatok szerint a gél állapot fennmarad -70 °C-ig. A SAXS mérések tanúsága szerint 300-400°C-ig a gélszerkezet megőrzi fraktál jellegét, 400 °C körül a fraktál szerkezet összeomlik, de az amorf jelleg megmarad. Az XRD mérések 1000 °C-ig kevés mullit fázistól eltekintve csak amorf fázist regisztráltak.

#### IV. 4. Alumínium-szilikát gél kutatások összefoglalása

A kutatásaink során kifejlesztett szol-gél módszerrel optikailag tiszta, homogén alumínium-szilikát géleket lehet előállítani – széles intervallumú Al-Si összetétellel, 0-70% kötött alumínium-tartalommal – gyorsan, egyszerűen Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O-ból, TEOSból (tetraetoxiszilánból) n-propanolban, 80 °C-on, időigényes szolkészítés nélkül (IV. 12. ábra). A hagyományos olvasztásos technikával csak 10 %-os Al-tartalmat lehet elérni a szilika üvegekben. Az irodalom szerint Al-nitrátból korábban csak szolkészítésen keresztül és vizes mosás beiktatásával állítottak elő szol-gél módszerrel alumínium-szilikátokat.

A szol-gél kémiával azért lehet sokkal nagyobb Al-beépülést elérni, mint olvasztással, mert a Si-atomok helyébe belépő AlO4-tetraéderek töltését az elemi felületén oktaéderesen kötött  $Al(O)_{0-1}(OH)_{x-(0-1)}(H_2O)_{6-x}-ionok$ egységek kompenzálják. A térhálóban kémiailag kötött Al(III)-ionok Si-O(H)-Al(-OH) kötésekben vesznek részt. A kémiailag nem kötött alumínium csak másodrendű kötéssel (főleg hidrogénkötéssel) kapcsolódik a térhálóhoz, ez az alumíniumtartalom vízzel kioldható. Az irodalomban ismert, leggyakrabban alkalmazott Al-alkoxidok mellett az Al-nitrát alkalmazásával lehet a legnagyobb Al-beépülést elérni. Az Al-alkoxidok alkalmazásának hátránya magas áruk mellett, gyors, a TEOS-nál lényegesen gyorsabb hidrolízise, mely könnyen fázis szeparációhoz vezet. Az adott kiindulási anyagoknál az alumínium beépülésére a gélek víztartalma gyakorolja a legnagyobb hatást. A legjobb eredményt (60-70 %-os beépülést) a legkisebb víztartalmú összetétel (9 mól víz/Si+Al) adja, melynél a gélek víztartalma csak az alumínium-nitrát kristályvizéből származik. A gélesítés során alkalmazott reflux, kisebb vákuum, az Al(NO3)3 · 9H2O előhidrolizálása segíti az alumíniumionok beépülését.

A propanol elengedhetetlenül szükséges a gélesítéshez, hiányában – különösen a kis víztartalmú géleknél – csak amorf csapadék keletkezhet. A propanol feladata egyrészt a TEOS és az Al( $NO_3$ )<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O oldódásának biztosítása, másrészt az oldószer polaritásának csökkentése révén a  $NO_3$ -ionok nitrózus gázként való távozásának elősegítése. Így egyrészt szükségtelenné válik a nitráttartalom eltávolítását célzó mosási lépés, másrészt a nitráttartalom csökkenése a pH-t növeli, mely elősegíti az Al-ionok kondenzációját.

Az alumínium-nitrát mellett nincs szükség katalizátorra a TEOS gélesítéséhez, az Al(III)-ionok hidrolízise biztosítja a szükséges savas jelleget.

A SANS, SAXS mérések alapján az alumínium-szilikát gélek szerkezete fraktál jellegű a szilikátok savas közegű gélesítésének megfelelően.



IV. 12. ábra. Alumínium-szilikát üveges xerogél

## V. ALUMÍNIUM-SZILIKÁT NANOKOMPOZITOK

### V. 1. Preparációs kísérletek

A szol-gél tömbszintézis legnagyobb problémáját az oldószertartalmú gélek szárítása okozza. A pórusokban lévő folyadék párolgása zsugorodást, majd repedéseket okoz a géltestben. A repedezés elkerülése érdekében a nedves gélt légköri nyomáson csak nagyon lassú szárításnak lehet kitenni, ami hetekig vagy akár hónapokig tarthat. Megoldást jelenthet a szuperkritikus körülmények alkalmazása, mely nagy porozitású, törékeny monolitokat (aerogéleket) eredményez.

Sok tanulmány foglalkozik az atmoszférikus szárítás gyorsabbá tételével, a repedések redukálásával [116-123]. Némely kutatók a kapilláris nyomást a pórus folyadék felületi feszültségének csökkentésével, vagy nagy pórusú gélrendszerek előállításával próbálták enyhíteni [124]. Lehet minimalizálni a zsugorodást a gélváz megerősítésével is. Az erősítésre alkalmas lehet nátrium-szilikát, TEOS vagy polimer adagolása a szárítás előtt. [125–130]. A szilárdság növelése megvalósítható a nedves gélek felépítő egységeinek újra oldásával és kicsapásával [123, 130, 131], vagy a gélesítés el nem reagált oligomerjeinek hozzáadásával [125, 127]. Néhány tanulmány repedésmentes szilika aerogél monolitok előállításáról számolt be vízüvegből. A kapott nedves gélt TEOS/etilalkohol oldatban kezelték a szuperkritikus szárítást megelőző oldószercsere előtt [118–120]. Hatékony légköri nyomású szárításról tudósítottak oldószertartalmú gélek felületmódosításának segítségével. A felületi OH-csoportokat, melyek a szerzők szerint a gélkollapszusért felelősek, kicserélték nem-reaktív csoportokra [132]. Egy másik módszer szerint a pórus felületek passzivációja a jó megoldás. A passzivációt szililezéssel hajtották végre trimetil-klórszilánt [116] vagy hexametil-disziloxánt [133] alkalmazva.

Szol-gél preparációs kutatásainkban gyors, hatékony, atmoszférikus szárítást nanokompozit kialakításával sikerült elérni. Ezenfelül sikerült evvel a szol-gél technikával nagy mechanikai szilárdságú hidro- és xerogélt is létrehozni [134sk].

anyagok kiválasztásánál a környezeti kiindulási terhelésre A és а költséghatékonyságra figyeltünk. Az alumínium-nitrát sok szempontból ideális kiindulási anyaga az alumínium-szilikátok szol-gél eljárásának. (Lásd IV. fejezet!) Olcsó, könnyen kezelhető, alkalmazása által nagy kötött alumíniumtartalom érhető el, a nitráttartalom jelentős része elbomlik (a gélesítés és a hőkezelés folyamán távozik), így nincs szükség mosási lépés közbeiktatására sem. Az előállítás során azonban a nitrát bomlásával a környezetre káros nitrózus gázok keletkeznek. Nagy mennyiségű ipari előállítás során ez hátrányos tényező lehet, ezért nitrát helyett szerves ligandumot tartalmazó alumínium-vegyület kipróbálását is célba vettük. A szerves anionok széndioxidként és vízként távoznak a gélesítés és a hőkezelés során. Az oldhatóságot, a költséget, a hidrolízis kontrollálhatóságát is figyelembe véve a választás az alumíniumacetátra esett. Az alumínium-acetát és TEOS savas közegű gélesítése alkoholban nagyon kicsi hatékonyságú az Al-ionok beépülését tekintve. (Lásd a IV. 2. fejezetet!) Bázikus közegben pedig fázisszeparáció következik be, bázikus alumíniumsó válik ki. A megoldást a Si-prekurzor cseréje jelentette, TEOS helvett kis költségű vízüveget alkalmaztunk [134sk].

Az előállítás körülményeit megnehezítette a bázikus alumínium-acetát kis oldhatósága vízben, valamint alkoholokban. Ennek tükrében csak erősen savas (pH  $\leq$  1) vagy erősen bázikus (pH > 11) körülmények között lehet az alumínium-acetátból vizes oldatot készíteni. Az erősen savas kémhatású közeg használatát kizárta a nátrium-szilikát jelenléte, melyből sav hatására (poli)kovasav válna ki. Stabil, homogén oldatot

NaOH felhasználásával lehetett nyerni, a szükséges lúg koncentráció az Al / Si mólaránytól függ;  $\geq 2$  arány esetén 6; illetve Al / Si = 1 – 2 összetételnél pedig 2 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú lúg oldat képes az alumínium-acetátot a megfelelő arányban oldatban tartani (15 – 20 m/m% Al-acetát). Az alumínium-acetát oldathoz kell kevertetés közben a Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-oldatot adagolni, melynek hatására néhány másodperc alatt fehér, finom szemcsézetű, pár mikronos csapadék válik ki. Tehát gélszerkezet nem alakul ki. A csapadékról a felesleges mennyiségű víz eltávolítása és a megfelelő viszkozitás beállítása vákuum desztillációval lehetséges. Kísérleteinkben az Al/Si mólaránya 0,5 és 4,0 között változott. A bepárlással kapott anyag állapota egyértelműen az Al / Si mólaránytól függött [134sk].

Az Al/Si = 1 mólaránnyal előállított termék erősen opalizáló, amorf csapadék. A csapadékot szárítva nem alakult ki tömbszerű szilárd minta. Szobahőmérsékleten még 4-5 nap múlva is erősen viszkózus, folyós maradt az anyag. 80 – 100 °C-on szárítva a viszkózus anyag porrá esett szét. A bepárlás után nyert viszkózus anyaggal viszont nagyon jó minőségű bevonatokat lehet készíteni (V. 1. ábra). A különböző kiindulási anyagok közül (TEOS – Al-nitrát; TEOS – Al-acetát; TEOS – Al-izopropoxid; vízüveg – Al-nitrát) csak a Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> és Al(OH)(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> prekurzorokból készített anyagi rendszer hoz létre összefüggő, folytonos, üveges bevonatot magasabb hőmérsékleten (V. 1. ábra). Egybefüggő réteg kialakításához minimum 1200 °C szükséges. A film készítés ideális hőmérsékletének az 1300–1400 °C bizonyult.

Az Al/Si = 2 - 4 mólarányú minta esetében a bepárlás után nagy sűrűségű, amorf anyag keletkezik, mely formába öntve szobahőmérsékleten 36–48 óra elteltével megszilárdul, felvéve a mintatartó alakját (V. 2. ábra). A minta igen kemény, a többi alumínium-szilikát tömb gélekhez képest sokszorosan keményebbnek bizonyult. Jól



V. 1. ábra. A: kezeletlen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-kerámia felület SEM-felvétele; B: Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-ból és Al-acetátból (Al / Si = 1; 1400 °C); C: Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/ból és TEOS-ból készült bevonat (Al / Si = 1; 1400 °C) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-kerámia felületen



V. 2. ábra. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-ból és Al(OH)(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-ból 2,5 mól Al / Si aránnyal készített minták. Baloldali ábra szárítás előtt, jobb oldali 100 °C-os szárítás után. (Az 500 g-os súly a friss gélen a gélek jó mechanikai ellenállóképességét jelzi.)

ellenáll a mechanikai behatásoknak, továbbá nagyon jól tárolható, tulajdonságait több hónapon keresztül maradéktalanul megőrizi (V. 2. ábra). A kemény, tömbformájú anyag melegítés hatására újra hígan folyóssá válik, majd lehűtve ismét megszilárdul. Ez a reverzibilis szilárd-folyadék fázisátmenet 90 – 92 °C hőmérsékleten következik be. Megszárítva a tömb anyagot 90 – 100 °C-on, az Al / Si = 2 – 4 mólarányú minták megőrizték szilárdságukat, de kisebb tömörségű, pórusosabb anyag keletkezett. (Lásd a nanokompozit SAXS szerkezet vizsgálatait!). 90 – 100 °C-on szárítva az Al / Si > 4 mólarányú minta – az Al/Si=1 arányú anyaghoz hasonlóan – porrá esett szét. Ezekben a mintákban a nagy mennyiségű Al-tartalmú kristályos fázis már akadályozza a tömbfázis kialakulását. Tehát a jó mechanikai szilárdság kizárólag csak Al/Si = 2 – 4 mólarányú összetételeknél alakul ki [134sk].

# V. 2. Alumínium-szilikát nanokompozitok mechanikai szilárdság vizsgálata

A mechanikai szilárdság vizsgálatok Brinell-keménység (HB) méréssel és Vickerstechnika felhasználásával zajlottak (V. 1. táblázat). Az alumínium-acetát és vízüveg gélesítéséből származó minták keménysége sokkal nagyobb, mint az egyéb prekurzorokból előállított alumínium-szilikát szárított gél mintáké (V. 1. táblázat). Már a 80 °C-on gélesített és utókezelt (80 °C-os zárt hőkezelés) gél minta szilárdsága is jóval meghaladja a többiét, a szárítás pedig tovább növelte a különbséget. (A szárított minták porozitása hátrányos a Vickers-technikánál, igazán jó eredményeket olvasztott vagy nyomás alatt szinterelt tömör rendszereknél lehet elérni!) Külön ki kell hangsúlyozni a szárítás körülményeinek különbözőségét: a TEOS gélesítésével nyert minták 80 °C-os szárítása egy lassú, óvatos folyamat egy csaknem teljesen zárt edényben. Ebben az esetben egy gyors szárítás a gél minták széteséséhez vezetne. Az alumínium-acetátból és vízüvegből származó mintákat egy nagyon gyors, nyitott edényű szárításnak is alá lehet vetni, anélkül, hogy szétesne a tömb szerkezet [134sk].

Minta	HV értékek	HB értékek
Alumínium-izopropoxid + TEOS xerogélje <sup>1</sup>	0	$20 \pm 10$
Alumínium-nitrát + TEOS xerogélje <sup>1</sup>	0	25 ±15
Alumínium-acetát + TEOS xerogélje <sup>1</sup>	0	15 ±10
Alumínium-acetát + vízüveg hidrogélje	10-40	$\infty^3$
Alumínium-acetát + vízüveg xerogélje <sup>2</sup>	100 - 150	x
Epoxigyanta	15 ±10	90 ±20
Cement	45 ±40	x
Üveg	500 ±50	x
Porcelán	$1200 \pm 100$	x

V. 1. Táblázat. Vickers (HV) és Brinell (HB) keménységi adatok

<sup>1</sup>80 °C-on szárított minták. <sup>2</sup>100 °C-on szárított minták. <sup>3</sup>Túl nagy szilárdságú minták a Brinell-keménység méréshez.

#### V. 3. Alumínium-szilikát nanokompozitok szerkezete

A V. 3. ábrán demonstrált <sup>27</sup>Al MAS NMR adatai jól reprezentálják az alumíniumacetátból és vízüvegből nyert hidrogélek kompozit jellegét. Összehasonlításul a V. 3. ábra tartalmazza az alumínium-nitrátból és TEOS-ból származó alkogél Al NMR adatait. Ebben a gélmintában oktaéderesen koordinált kötött és nem kötött Al-tartalmat igazol az NMR mérés. A vízüveg és alumínium-acetát géles mintájában kétféle koordinációjú, kétféle kémiai környezetű alumíniumtartalom található. Különösen egyértelmű ez a kétféle Al-szignál az Al/Si > 1 arányoknál (V. 3. ábra). Az 57 ppm-es széles jel az amorf szilikáttérhálóban a szilika tetraédereket helyettesítő tetraéderes AlO4<sup>-</sup>egységek jelenlétéhez rendelhető. A nagy intenzitású tetraéderes szignál és az oktaéderes csúcsok hiánya kompakt szerkezetet bizonyítanak. A laza fraktál szerkezetű gélszerkezetekben (Al-nitrát, TEOS gél mintája, V. 3. ábra) nagy mennyiségű oktaéderes Al-atomok mutathatók ki, melyek a kis méretű elemi egységek felületén helyezkednek el.

A -76 ppm körüli éles csúcs kristályos részecskék alumínium-tartalmából származik. Pl. a kristályos  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>27</sup>Al MAS NMR éles jele -65 ppm-nél jelentkezik [135]; az alumínium-butoxidból szol-gél módszerrel kapott alumínium-oxid(-hidroxid) gél minta 7, 36 és 72 ppm-nél eredményez NMR csúcsot, melyből a 72 ppm-es jelet tetraéderesen gélvázban kötött alumínium-tartalomhoz kötik [136]. A magasabb pH (> 5) elősegíti a tetraéderesen koordinált Al(III) beépülését a szilikáttérhálóba, aggregát szerkezetet eredményezve.



V. 3. ábra. <sup>27</sup>Al MAS NMR spektroszkópiai vizsgálatok

A különböző Al(OH)(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> arányokkal készült minták HR XRD diagramjai hasonló kristály szerkezetet igazolnak, bár különböző intenzitásban (V. 4. ábra). A 0,5 Al/Si mólaránynál nincs jelen detektálható mennyiségben kristályos fázis. Az 1 – 2 Al/Si aránynál az intenzívebb csúcsok nagyobb mennyiségű, jobban fejlett kristályokat jeleznek, míg a  $\geq 2$  Al/Si aránynál a kis intenzitások kis (nano) méretű kristályos részecskék jelenlétét valószínűsítik. Ez a tény jól alátámasztja a különböző mólarányú minták szilárdságbeli különbözőséget. A 2,5 Al/Si összetételű mintával a hőmérséklet függvényében végzett "in situ" HR XRD mérések (V. 5, 6. ábra) tanúsága szerint lényeges változás játszódik le 300 - 500 °C között; 300 °C felett eltűnik egy kristályos fázis, és egy új alakul ki 500 °C felett. A termoanalitikai mérések is alátámasztják az XRD által jelzett jelentős változást ebben a hőmérséklet-tartományban (V. 7. ábra); 400 °C körül nagymértékű tömegcsökkenés játszódik le. A tömegcsökkenés mértéke egyértelműen az acetáttartalomhoz kötődik, így 4 Al/Si aránynál az össztömeg-csökkenés 46 %-a összpontosul 400 °C köré, 2,5-nél 30 %-a, 1,75-nél már csak 9 %-a, 1-nél 8 % körüli hányada a csökkenő acetát hányadnak megfelelően (V. 7. ábra).

A kristályos fázisok azonosítása nem volt rutin feladat. A speciális összetételű, irodalomban kevéssé alkalmazott összetételek egyedi előállítása során keletkezett kristályos fázisok nehezen azonosíthatók irodalmi adatok által. 300 °C alatt hidratált alumínium-oxid dominanciája valószínűsíthető, 500 °C felett pedig nátrium-alumínium-szilikát (NaAlSiO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O) kristályos fázis alakul ki (V. 6. ábra). Ez a nátrium-alumínium-szilikát a zeolitok családjába tartozik (XRD, PDF-kártya referencia alapján).

A gélszerkezet fejlődését kisszögű röntgen vizsgálatokkal lehetett nyomon követni. Az alumínium-szilikát nanokompozit szerkezetének felépítésekor először háromdimenziós elemi egységek keletkeznek, melyek ezt követően amorf térhálót hoznak létre. Ezt a térhálót alapvetően Si–O–Si kötések tartják össze. A primer



V. 4. ábra. Vízüvegből és alumínium-acetátból készített, 100°C-on szárított gélek XRD mérései az Al/Si mólarány függvényében.



V. 5. ábra. Vízüvegből és alumínium-acetátból, Al / Si = 2,5 mólaránnyal készített gélek XRD mérései a hőmérséklet függvényében.



V. 6. ábra. Vízüvegből és alumínium-acetátból, Al / Si = 2,5 mólaránnyal készített gélek XRD mérései szobahőmérsékleten, 200 – 300 °C-on, 500 – 600 °C-on



V. 7. ábra. Vízüvegből és alumínium-acetátból készített hidrogélek termoanalitikai mérései az Al/Si mólarány függvényében (Bemérés: 10,00-10,05 mg minta)

részecskék aggregációs struktúrát – véletlenszerűen összekapcsolódott kolloidális halmazt – alakítanak ki. Evvel parallel fejlődnek ki az alumíniumtartalmú kristálygócok. A gélhálózat elemei növekednek a gélpontig, a kristályos részecskék mérete viszont megmarad nanoméretűnek. Ennek köszönhető, hogy a kristályos fázis nem veri szét a tömb szerkezetet, ellentétben az olvasztással előállított alumínium-szilikát olvadékok lehűtésénél, 10 %-nál nagyobb Al-tartalom esetén, fázis szeparáció játszódik le, mely széttördeli az üveg szerkezetét.

A különböző mólaránnyal készült minták SAXS vizsgálatai is jól reprezentálják a 2 mólarány felett bekövetkező szerkezeti változást (V. 8. ábra). Az 1 - 2 mólarány közötti szerkezetet <3 dimenzió jellemzi, a 2 felettit pedig tömörebb aggregát struktúrát jelző >3 dimenzió. Mind az élesebb, kristályos szerkezethez kapcsolódó diffrakciós csúcsok, mind a szélesebb csúcsok megjelenési tartománya is eltér a 2 mólarány felett és alatt (V. 8. ábra). 2 alatt a nagyobb méretek szórásához tartozó tartományban jelentkeznek. A



V. 8. ábra. Vízüvegből és alumínium-acetátból készített hidrogélek SAXS adatai az Al/Si mólarány függvényében

kisebb q-tartomány szórási görbéje szerint a görbe meredeksége egyre csökken, és egyre hosszabbodik a Porod-szakasz a kisebb Al-tartalommal párhuzamosan. A "hosszabbodás" oka a részecskék szórási intenzitásának csökkenése, a részecskék struktúrába rendeződése. (Lásd a 0,64 Å<sup>-1</sup>-nél megjelenő éles csúcsot!)

A 2,5 Al/Si mólarányú gélek hőkezelésével készült minták SAXS vizsgálatai is igazolják, hogy míg az amorf alumínium-szilikát gélváz sokat változik a gélesítés, a hőkezelés alatt, addig a részecskék méretéhez tartozó széles diffrakciós csúcs (0,3 Å<sup>-1</sup>-nál) q-tartománya nem módosul (V. 9. ábra). A maximumokból  $2\pi$  / q segítségével 2 nm-es kristályok jelenlétét lehet valószínűsíteni a nanokompozitokban. A SAXS mérések arra hívják fel a figyelmet, hogy nem lehet ezeket a mintákat 70 °C-on napokig szárítani, mert csökken a tömörsége (egy hét alatt a -4 meredekség -2,23-ra változik, V. 9. ábra).



V. 9. ábra. Vízüvegből és alumínium-acetátból, 2,5 Al/Si mólaránnyal készített gélek SAXS adatai a 70 °C-os utóhőkezelés függvényében

#### V. 4. Al-szilikát nanokompozitok kutatásainak összefoglalása

A Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> és Al(OH)(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> prekurzorokból szol-gél módszerrel készített minták szerkezetét és mechanikai tulajdonságait nagyban befolyásolja az Al / Si mólarány, mely 1,0 és 4,0 között változott a kísérletekben.

Az Al / Si = 1 mólaránynál amorf csapadék keletkezik, melyből nem lehet tömbszerű szilárd anyagot kialakítani.

Az Al/Si > 4 mólarányú hidrogél 80 - 100 °C-on szárítva – az Al/Si = 1 arányú mintához hasonlóan – porrá esik szét. Ezekben a mintában a nagy mennyiségű Altartalmú kristályos fázis szétrombolja a 3D-os térszerkezetet.

Az Al / Si = 2 – 4 mólarány nagy szilárdságú mintát eredményez, sokszorosan keményebbet, mint más prekurzorból szintetizált alumínium-szilikát tömb géleké. Az Al / Si = 2 – 4 mólarányú minták szilárdsága megmaradt a 80 – 100 °C-os szárítás után, de kisebb tömörségű, pórusosabb anyag keletkezett. Az alumínium-acetátból és vízüvegből származó mintákat ilyen mólarány mellett egy nagyon gyors, nyitott edényű szárításnak is alá lehet vetni, anélkül, hogy szétesne a tömb szerkezet.

Az extra mechanikai szilárdság egy nanokompozit szerkezethez köthető, egy Altartalmú, nanokristályos szekunder erősítő fázis jelenlétének. Az alumínium-szilikát nanokompozit egyrészt amorf alumínium-szilikát térhálóból áll, másrészt 2 – 4 Al/Si aránynál nanoméretű alumíniumtartalmú kristályos részecskékből. Az amorf térhálót alapvetően Si–O–Si kötések tartják össze, és aggregációs struktúra jellemzi. Annak köszönhető, hogy a kristályos fázis nem veri szét a tömbszerkezetet – ellentétben az olvasztással előállított alumínium-szilikátokkal –, hogy amíg a gélhálózat elemei növekednek a gélpontig, addig a kristályos részecskék mérete megmarad nanoméretűnek, 2 nm-es körülinek. Kristályos fázisként 300 °C alatt hidratált alumínium-oxid jelenléte valószínűsíthető, 500 °C felett pedig a zeolitok családjába tartozó nátrium-alumínium-szilikát (NaAlSiO4·H2O).

## VI. SZOL-GÉL MÓDSZERREL ELŐÁLLÍTOTT AEROGÉLEK

### VI. 1. Aerogélek preparációs kísérletei

Az aerogélek olyan kis sűrűségű, nagy porozitású szilárd anyagok, amelyek egy 3D-os, folytonos térhálóból és a szilárd váz térközeit kitöltő levegőből áll. Az aerogélek pórus rendszerének mérete jellemzően 1-100 nm tartományba esik, fajlagos felületük 100-200 m²/g-tól 1000-2000 m²/g-ig terjed. Felhasználásuk nagy porozitásukhoz köthető, pl. szigetelőanyagként, szűrőként, katalizátorként, katalizátor hordozóként, adszorbensként, membránként, szenzorként, stb. alkalmazhatók.

Az aerogélekkel folytatott kutatásaink célja a szintézis körülményeinek vizsgálata volt a szupramolekuláris, 3D-os térszerkezetre. Feltérképeztük, hogy a kísérleti paraméterek milyen módon és mértékben hatnak az aerogélek szerkezetére, sikerült kiválasztani a leghatékonyabban befolyásoló eszközöket. Céljaink szerint a kutatások eredményei hozzájárulnak célzott, előre megtervezhető aerogél szerkezetetek létrehozásához. A kutatások főleg szilikát rendszerekre koncentráltak, a tiszta szilika aerogélek előállítása alapvetően az összehasonlítást szolgálta.



VI. 1. ábra. Szilika aerogél



VI. 2. ábra. Alumínium-szilikát aerogél

#### VI. 1. 1. Szilika aerogélek előállítása

Szilika aerogélek készítése jól ismert, már ipari méretekben is gyártják [1, 49]. A szilika aerogél kísérletek célja egyrészt a katalizátorok szerkezetmódosító hatásának tanulmányozása volt, másrészt összehasonlításul szolgáltak a többi aerogélek vizsgálatához. TEOS etilalkoholos oldatából kiindulva, salétromsavas katalízist alkalmazva első lépésben alkogél keletkezik 75-80 °C-on. Sikerült optikailag tiszta, homogén alkogélt előállítani lúgos (NaOH) katalízis mellett is 80 °C-on 3 h alatt. A kiindulási keverékek összetétele: 1 mól TEOS, 10-20 mól etanol és 1 mól NaOH/HNO3. Az alkogéleket szuperkritikus körülmények között szárítottuk. A szuperkritikus szárítás első lépése egy metanolos mosás, melynek célja az etanol kicserélése metanolra a gélszerkezetben. A metanolt könnyebb folyékony szén-dioxidra cserélni, mint a hosszabb szénatomszámú alkoholokat. A tipikus szuperkritikus körülmény CO₂-ra: 284 K és 6.0-7.0 MPa nyomás. A szuperkritikus szén-dioxid nyomását és hőmérsékletét lassan kell szobahőmérsékletre, illetve légköri nyomásra (≈ 20 h) csökkenteni. A kapott szilika aerogélek átlátszóak, enyhén szórják a fényt (VI. 1. ábra).
#### VI. 1. 2. Alumínium-szilikát aerogélek előállítása

Az alumínium-szilikát aerogélek előállításáról jóval kevesebb számú publikáció született [137-140], és különösen kevés az átfogó, szisztematikus vizsgálatokról beszámoló publikáció. Az alumínium-szxilikát alkogélek előállítása többféle prekurzor felhasználásával zajlott kísérleteinkben: Al-izopropoxiddal, Al-acetáttal, Al-nitráttal, TEOS-al és vízüveggel [141sk, 142sk].

Az irodalmi előállításokban gyakran alkalmazott alkoxidos szintéziseknél az Al(OCHCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-t és a TEOS-t etanolban szeparáltan kell feloldani, mert a TEOS-t előhidrolizáltatni kell az Al-izopropoxid túl gyors hidrolízise miatt. A TEOS előhidrolizálása nélkül nem lehet homogén gélszerkezetet kialakítani, mert az Al-izopropoxid különálló fázisba gélesedik. A TEOS előhidrolizálásának ideje meghatározza az Al-beépülés mértékét. Hosszú előhidrolizálásnál tiszta szilikatérhálójú primer részecskék keletkeznek, az Al-atomok javarészt a részecskék felületén kötődnek meg. Kutatásaink szerint a TEOS előhidrolizálásának idejle (1 mól víz/Si) savas katalízis mellett, 75 °C-on 15 perc [115sk, 141sk]. Az etanolos oldatok összeöntése után 60 °C-on pár perc alatt lejátszódik a gélképződés. A kísérletek kémiai összetételeit a VI. 1. táblázat foglalja össze (VI. 1. táblázat 1. minta).

A már ismertetett, általunk kifejlesztett új technikával egy lépésben lehet  $Al(NO_3)_3$ 9H<sub>2</sub>O-ból és TEOS-ból 1-propanolban 75-80 °C-on alkogélt előállítani. A szintézis katalizátor nélkül zajlott. A gélpont eléréséhez 2-3 órára van szükség 80 °C-on, az adott körülmények között lehetséges összes kötés kialakításához további 7-8 órára (VI. 1. táblázat 2. minta). (További részletekért lásd a IV. 1. fejezetet!)

Al-acetát, Al(OH)(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> alkalmazása szol-gél eljárásokban nehéz feladat rossz oldhatósága miatt vízben és alkoholokban. Az ok, hogy alkalmazására mégis sok erőfeszítést tesznek környezetvédelemi szempontokban kereshető. A bázikus Al-acetátot csak erősen savas (pH  $\leq$  1) vagy erősen bázikus (pH  $\geq$  11) közegben lehet feloldani. A savas közeg biztosítása HNO<sub>3</sub>- vagy HClO<sub>4</sub>-oldatokkal történt, a bázikus közegé NaOH-dal. Optikailag tiszta, homogén gél képződik pH ~ 1 oldatban 24 óra alatt 75 °C-on **TEOS** mellett. Bázikus körülmények között, pH ~11-nél erősen opak, bár makroszkópikusan homogén gél keletkezik pár perc alatt már 25 °C-on (VI. 1. táblázat 3. minta).

Kis költségű vízüveg Si-prekurzorként való használatához – TEOS helyett – bázikus közeg (pH  $\geq$  11) alkalmazása szükséges, mert savas közegben polikovasavak válnak ki a vízüveges oldatból. A vízüveg mellett a legalkalmasabb prekurzor az Alacetát. Al(OH)(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> NaOH-os oldatához 4 m/m%-os vízüveg oldatot adva egy vizes szuszpenzió keletkezik. A szuszpenzió oldószerének jelentős mértékű, 60 °C-os, vákuumos elpárologtatásával egy gélszerű, kompakt rendszer keletkezik. Az Al-acetát molekulák gyors kondenzációs reakciói dominálnak a gélesedés alatt, és ezek a kondenzációs reakciók eredményezik a kompakt struktúrát. Az Al-acetát hidrolízise és reakciója a Si-prekurzorral háttérbe szorul (VI. 1. táblázat 4. minta).

A hidro- és alkogéleket szuperkritikus körélmények között szárítva jó minőségű, bár nem átlátszó aerogélek keletkeztek (VI. 2. ábra, Al-nitrátból és TEOS-ból készült aerogél). Az első lépés most is egy metanolos mosás volt, melyet egy folyékony széndioxidos követett több napon át 285 K-on, 7-8 MPa-on [141sk]. 20-24 órás 313 K-os, 10 MPa nyomású kezelést követően  $\approx$ 20 h alatt a szén-dioxid paramétereit légköri nyomásra és szobahőmérsékletűre kell csökkenteni.

Minták	Alumínium- prekurzor (mól)	Szilícium- prekurzor (mól)	Szerves oldószer (mól)	Víz (mól)	Katalizátor (mól)
1.	Al(O <sup>izo</sup> Pr)3 1	TEOS 1	Etanol 25	6	HNO3 0.1
2.	Al(NO3)3 1	TEOS 1	1-propanol 20	9 <sup>1</sup>	_
3.	$\begin{array}{c} Al(OH)(Ac)_2\\ 1\end{array}$	TEOS 1	Etanol 20	20	H <sup>+</sup> (pH≈1) OH <sup>-</sup> (pH≈11)
4.	Al(OH)(Ac) <sub>2</sub> 1	Na2SiO3 1	_	180	NaOH 5.5
5. aerogél + polimer $(0.3 - 3.0 \text{ mól})^2$	Al(NO3)3 1	TEOS 1	1-propanol 20	91	_

VI. 1. Táblázat. Aerogél szol-gél kísérletek kémiai összetételei

<sup>1</sup>Al-nitrát kristályvize; <sup>2</sup>polimer: poli(vinil-acetát), poli(dimetil-sziloxán), poli(akrilsav).

#### VI. 1. 3. Hibrid aerogélek előállítása

A hibrid aerogélek szerves (polimerek) és szervetlen (jelen kutatásban alumíniumszilikát) komponensből épülnek fel. A komponensek javarészt kémiai kötéssel kapcsolódnak egymáshoz, molekuláris szinten keveredve. A hibrid aerogélek előállításának célja az aerogélek törékenységének csökkentése volt. A szerves és komponenseket monomerként molekuláris méretben, szervetlen oligomerként nanoméretben, valamint mikronos méretű részecskékként lehet elvileg egymással reagáltatni. A legjobb eredményt, a leghomogénebb szerkezetet az oligomerek alkalmazásával nyertük [143sk, 144sk]. A 3D-os, makroszkópikus méretű gélszerkezetek nem képesek egymással hatékonyan reakcióba lépni, csak fizikai keveredést lehetett elérni általuk. А szervetlen komponens prekurzorainak hidrolizáltatását, kondenzáltatását a gélpont elérése előtt meg kellett szakítani a szervetlen oligomerek kialakításához. A szerves komponensek kereskedelemben kapható oligomerek, közepes móltömegű polimerek voltak. A szervetlen oligomereket tartalmazó oldatot óvatosan csepegtetve, a fázis szeparációt elkerülve kellett a szerves polimer oldatához adni 75°Con. Az így kapott oldat 24 óra alatt gélesedik be. A polimer/TEOS tömegarány 0,3 és 3,0 között változott. A szerves komponens poli(vinil-acetát), PVC (Mowilith 70, Hoechst 150 000 g mol<sup>-1</sup> molekulatömegű); poli(dimetil-sziloxán), PDMS (110 000, 42 500, és 550 g mol<sup>-1</sup> puriss Aldrich, valamint 82 000 és 5180 g mol<sup>-1</sup> Wacker); poli(akrilsav), PA (Carbopol 907, BF Goodrich) volt (VI. 1. táblázat 5. minta). A hibrid géleket – a jobb összehasonlíthatóság kedvéért – a szervetlen gélekkel azonos körülmények között szárítottuk szuperkritikus körülmények között (lásd az alumíniumszilikát aerogéleknél leírt procedúrát).

# VI. 2. Szintézis paraméterek hatása az aerogélek porózus szerkezetére

#### VI. 2. 1. Kiindulási anyagok hatása az aerogélek porózus szerkezetére

A kiindulási anyagok szignifikánsan meghatározzák a gélszerkezetet [141sk]. A legporózusabb aerogél szerkezetet Al-izopropoxid vagy -nitrát és TEOS alkalmazásával lehetett kialakítani (VI. 2. táblázat). A SAXS-mérésekből számított tömeg fraktál dimenzió értékek (d = 2,2-2,3, VI. 2. táblázat) igazolják az Al-nitrátból és -izopropoxidból készült alumínium-szilikát aerogélek fraktál szerkezetet (VI. 3. ábra). Az alumínium-nitrátból nyert aerogélek esetén még a fraktál szerkezetet felépítő primer részecskék is inkább fraktál karakterrel jellemezhetők ( $d_u = 2,1-2,2$ ).

VI. 2. Táblázat. Kiindulási anyagok hatása a porozitásra és a szupramolekuláris szerkezetre

Kiindulási anyagok	Fajlagos felület (BET) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Átlagos pórus átmérő <sup>1</sup> (nm)	Pórus térfogat <sup>2</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Tömeg fraktál dimenzió (d)	Részecske sugár (r) (nm)	Részecske fraktál dimenzió (d <sub>u</sub> )
Al-nitrát + TEOS	630 ±1,6	12,0 ±0,2	1,6 ±0,1	2,27 ±0,07 <sup>3</sup>	$3,2\pm 0,1^3$	2,17 ±0,1 <sup>3</sup>
Al- <i>izo</i> propoxid + TEOS	820 ±4,0	9,2 ±0,05	2,0 ±0,4	$2,20 \pm 0,07^4$	$1,1\pm 0,2^4$	$4,0\pm 0,7^{3}$
Al-acetát + TEOS	84 ±2,0	5,0 ±0,2	0,6 ±0,1	1,70 ±0,05 <sup>4</sup>	$1,2\pm 0,5^4$	_
Al-acetát + vízüveg	10 ±1,0	_	_	$2,55 \pm 0.8^4$	$1,8\pm 0,6^4$	_
TEOS	360 ±1,2	37,4	2,9 ±0,4	3,98 ±0,06	5,6 ±0,2	$4,0\pm 0,9^3$

A minták azonos savas körülmények, azonos oldószertartalommal készültek. <sup>1</sup>BJH Adszorpciós Átlagos Pórus Átmérő (4V/A); <sup>2</sup>BJH Adszorpciós Kumulatív Pórus térfogat (a pórusok átmérője 1.7 és 300.0 nm közöttiek); <sup>3</sup>általunk módosított Freltoft egyenlettel kalkulált értékek<sup>3</sup> [142sk]; <sup>4</sup>Freltoft megközelítéssel számított adatok.<sup>4</sup>

Az alumínium-izopropoxidból előállított aerogélek elemi egységei kisebbek és kompaktabbak ( $d_u$  =4.0), mint az Al-nitrátból származók. Az <sup>27</sup>Al MAS NMR mérések is alátámasztják a primer részecskék kompakt jellegét, sok tetraéderes Al-atom jelenlétét igazolva (VI. 4. ábra/1). Az Al-nitrátnál és az izopropoxidnál kapott

$${}^{3} f^{2}(q) = \frac{1}{(1 + \frac{\sqrt{2}}{3}q^{2}r_{F}^{2})^{2}} \quad \text{form faktor helyett javasolt összefüggés} \quad f^{2}(q) = \frac{1}{(1 + \frac{\sqrt{2}}{3}q^{2}r_{F}^{2})^{2-\alpha}}$$

<sup>4</sup> Freltoft kiértékelési egyenlet:

$$S(q) = 1 + \frac{C(d-1)\Gamma(d-1)\xi^d}{(1+q^2\xi^2)^{d/2}} \frac{(1+q^2\xi^2)^{1/2}}{q\xi} \frac{\sin[(d-1)\arctan(q\xi)]}{d-1}$$



VI. 3. ábra. Különböző prekurzorokból készült aerogélek SAXS-mérései



VI. 4. ábra. Különböző prekurzorokból készült aerogélek 27 Al MAS NMR mérései

aerogélek nagy beépült Al-tartalma itt is avval indokolható, hogy az oktaéderes, hálózat módosító Al-atomok kompenzálják a tetraéderes, hálózatképző AlO4<sup>-</sup> negatív töltését. Az Al-izopropoxidból vagy -nitrátból nyert aerogélek porozitása jóval nagyobb, mint a tiszta szilika aerogéleké (VI. 2. táblázat). A kis méretű primer részecskék, a fraktál szerkezet, a nagy oktaéderes Al-tartalom eredményezik a laza, nagy porozitású szerkezeteket. A részecskék felületén kötött oktaéderes Al-atomok víz és egyéb szerves

molekulákat koordinálnak, és ezáltal lazítják a szerkezetet. Az alumínium-acetátból és TEOS-ból lúgos közegben kialakított aerogél rendszerek jóval kompaktabb, aggregát struktúrájúak, kis porozitással. Savas közegben optikailag tiszta, gyenge, szintén aránylag kompakt, véletlenszerűen elágazó szerkezet jön létre. A gélszerkezetet az amorf szilika-térháló uralja. A szilikatérhálóban kötött Al-atomok száma elhanyagolható.

Az alumínium-acetátból és vízüvegből keletkezett gélszerkezet most is egy kompozit rendszer; egy amorf, fraktálszerűen elágazó alumínium-szilikát térhálóból és nanoméretű, Al-tartalmú, kristályos fázisból áll (VI. 3. ábra). A SAXS-görbe több széles csúcsa a szerkezet némi rendezettségét jelzi. Az <sup>27</sup>Al MAS NMR is egyértelműen bizonyítja a kristályos fázis jelenlétét (VI. 4. ábra/4 éles csúcsa) és az amorf térhálóban kötött alumíniumét. Az aerogéleket felépítő részecskék kompakt szerkezetét a porozitás adatok (VI. 2. táblázat) és az NMR mérések is alátámasztják. Az Al-tartalmú, kristályos nanorészecskék kapcsolódása a 3D-os szilikáttérhálóhoz jóval gyengébb, mint a Natartalmú metaszilikát fázishoz (VI. 5. ábra). Ebben a szerkezetben a nátriumionok kompenzálják a tetraéderes AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>egységek töltését. (A hibrid aerogélek jellemzése a VI. 2. 4. fejezetben.)

#### VI. 2. 2. Oldószertartalom hatása az aerogélek porózus szerkezetére

Tömegar	ány	Fajlagos felület (BET) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Átlagos pórus átmérő <sup>1</sup> (nm)	Pórus térfogat <sup>2</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Tömeg fraktál dimenzió <sup>3</sup> (d)	Primer részecske sugár <sup>3</sup> (r) (nm)	Primer részcskék <sup>3</sup> fraktál dimenziója (d <sub>u</sub> )
D	3,0	$380 \pm 1,0$	11,3 ±0,2	1,1 ±0,1	2,46 ±0,18	2,4 ±0,2	2,52 ±0,2
/(Si+Al)	10,0	$630 \pm 1,6$	12,0 ±0,2	1,6 ±0,1	2,27 ±0,07	3,2 ±0,1	2,17 ±0,1
	20,0	$1035 \pm 12$	8,5 ±0,05	3,61 ±0,7	2,40 ±0,10	3,4 ±0,1	2,05 ±0,1
	4,5	380 ±1,0	11,3 ±0,2	1,1 ±0,1	2,46 ±0,18	2,4 ±0,2	2,52 ±0,1
$\frac{v_{1Z}}{(Si + Al)}$	14,5	916 ±5,0	8,8 ±0,05	3,16 ±0,4	2,05 ±0,07	3,1 ±0,2	2,14 ±0,2
()	24,5	1010 ±8,0	9,5 ±0,05	3,98 ±0,7	2,40 ±0,02	1,25 ±0,3	2,70 ±0,2

VI. 3. Táblázat. Oldószertartalom hatása a porozitásra és a szupramolekuláris szerkezetre

Az aerogél minták TEOS-ból és Al-nitrátból készültek. A moláris arány 1/1. <sup>1</sup>BJH Adszorpciós Átlagos Pórus Átmérő (4V/A); <sup>2</sup>BJH Adszorpciós Kumulatív Pórus érfogat (a pórusok átmérője 1.7 és 300.0 nm közöttiek); <sup>3</sup>módosított Freltoft egyenlettel kalkulált értékek.

A porozitást (a fajlagos felületet, pórus térfogatot) erősen befolyásolja az oldószertartalom (VI. 3. táblázat) [141sk, 143sk]. Például alumínium-szilikát aerogélek szintetizálásánál az oldószertartalom hatszorosra emelése a fajlagos felületet kontrollálhatóan háromszorosra növelte [141sk]. Az oldószertartalom csak kis mértékben befolyásolja az elemi egységek szerkezetét és méretét (VI. 3. táblázat). Az Al-izopropoxidból készült aerogéleknél teljesen hasonló eredmények születtek. Tehát a porozitást leghatékonyabban – a kiindulási anyagok megválasztása mellett – az oldószertartalommal lehet befolyásolni. Az oldószertartalomból az 1-propanolt kell kiemelni, annak szabályozó hatását. A víztartalom növelése az Al-beépülés drasztikus lecsökkenése miatt nem ajánlható. Az Al-acetátból készült aerogélekkel nem folytak oldószertartalom vizsgálatok, rendkívül kis porozitásuk miatt.





VI. 5. ábra. Al-nitrátból és TEOS-ból készült fraktál-jellegű primer részecske (felső). Vízüvegből és Al-acetátból kialakult gélminta térhálója (alsó). (Gauss View [110])

## VI. 2. 3. Hőkezelés és felületaktív anyagok hatása az aerogélek porózus szerkezetére

A hőkezelések (200-500 °C, 2-4 h) egyértelműen tömörítik az Al-nitrátból és TEOS-ból származó aerogél mintákat (VI. 4. táblázat). A hőkezelés hatására a tömeg fraktál dimenzió nő, a porozitás csökken, a fraktál szerkezetet felépítő primer részecskék tömörödnek, zsugorodnak (VI. 4. táblázat) [141sk]. A hőkezelés eltávolítja a megosztott OH-ionokat és a hidratált, illetve szolvatált elemi egységek felületéről a víz és alkohol molekulákat.

Felületaktív anyagok, illetve szililező ágensek (trimetil-klór-szilán, TMCS; hexametil-diszilazán, HMDS; polietilén-glikol-hexadeciléter, Brij 56; poli(etilénglikol)-blokk-poli(propilén-glikol)-blokk-poli(etilén-glikol), Р 123) erőteljesen csökkentik a porozitást, hasonlóan a hőkezelésekhez. A felületaktív anyagokat a prekurzorok hidrolízise és előkondenzációja után adtuk az így kialakult szilikát oligomerekhez. Például a fajlagos felület általában 630-ról 110-150 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>-re redukálódik a felületaktív anyagok hatására (VI. 4. táblázat). A SAXS adatok alapján, a szerkezet sokkal kompaktabb lesz, a primer részecskék 3D-os tömör egységekké válnak, bár megőrződik a fraktál karakter mind a hevítések, mind az adalékanyagok hozzáadása után is. A nagy méretű felületaktív és a szililező anyagok helyettesítik a részecskék felületén kötött kis molekulákat, ionokat, emiatt tömörödik a nanoszerkezet. Alizopropoxidból származó aerogélek kezelési kísérletei hasonló eredményekkel zárultak. A hőkezelések, a felületaktív anyagokkal vagy szililező ágenssel folytatott kísérletek csak csekély mértékben javították a mechanikai tulajdonságokat mind a nitrátos, mind az alkoxidos alapú aerogéleknél.

Kezelések	Fajlagos felület (BET) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Átlagos pórus átmérő <sup>1</sup> (nm)	Pórus térfogat <sup>2</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Tömeg fraktál dimenzió (d)	Primer részecske sugár (r) (nm)	Primer részecskék fraktál (du) dimenziója <sup>3</sup>
Kezeletlen	$630 \pm 1,8$	$12,0\pm 0,2$	1,6 ±0,12	$2,25 \pm 0,07^3$	$3,2\pm 0,1^{3}$	2,31 ±0,1
Hőkezelés (200 °C, 2 h)	440 ±2,0	12,8 ±0,1	1,5 ±0,15	$2,50\pm 0,04^{3}$	$1,6\pm 0,2^{3}$	3,1 ±0,6
Hőkezelés (500 °C, 2 h)	441 ±2,0	13,8 ±0,1	1,5 ±0,15	2,70 ±0,054	1,1 ±0,054	_
Felületaktív (TMCS) <sup>5</sup>	135 ±1,4	6,7 ±0,1	0,1 ±0,05	$2,80 \pm 0,003^3$	2,2 $\pm 0,5^{3}$	2,55 ±0,05
Felületaktív (Brij 56) <sup>6</sup>	116 ±1,1	13,3 ±0,1	0,39 ±0,1	2,87 ±0,0054	1,80 ±0,054	-
Felületaktív (P 123) <sup>7</sup>	356 ±3,0	13,7 ±0,1	1,2 ±0,12	$2,76 \pm 0,004^3$	$0,92 \pm 0,08^3$	3,02 ±0,4
Brij 56 <sup>6</sup> + hő (500 °C, 4h)	292 ±1,5	18,0 ±0,2	0,93 ±0,1	2,77 ±0,02 <sup>4</sup>	0,94 ±0,074	-
P 123 <sup>7</sup> + hő (500 °C, 4h)	435 ±1,7	14,5 ±0,1	1,3 ±0,15	2,70 ±0,014	0,85 ±0,074	_

VI. 4. Táblázat. A hő- és tenzides kezelések hatása a porózus aerogél szerkezetekre

Az aerogél minták TEOS-ból és Al-nitrátból készültek. <sup>1</sup>BJH Adszorpciós Átlagos Pórus Átmérő (4V/A); <sup>2</sup>BJH Adszorpciós Kumulatív Pórus érfogat (a pórusok átmérője 1.7 és 300.0 nm közöttiek); <sup>3</sup>módosított Freltoft egyenlettel kalkulált értékek; <sup>4</sup>Freltoft közelítéssel számolt adatok.

## VI. 2. 4. Hibridképzés (alumínium-szilikát – polimer) hatása az aerogélek porózus szerkezetére

A hibrid aerogélek előállításának célja a mechanikai tulajdonságok javítása, a törékenység csökkentése volt. A szervetlen, alumínium-szilikát aerogélekhez hozzáadott polimerek poli(vinil-acetát), PVAc; poli(dimetil-sziloxán), PDMS; poli(akrilsav), PA volt. A porozitás adatokat a VI. 5. táblázat foglalja össze, a SAXS méréseket a VI. 6. ábra reprezentálja. A SAXS adatok kiértékelésével kapott tömeg fraktál dimenzió értékek és a nagy oktaéderesen kötött Al-tartalom (VI. 4. ábra/5, 6) alapján elmondható, hogy a PDMS (82 000 g·mol<sup>-1</sup>) és a térhálós PA polimer hozzáadása nem változtatja meg az alumínium-szilikát aerogél fraktál karakterét, habár a porozitás erősen lecsökken. Ezekben az esetekben az elemi egységek tömörebbé váltak, a méretük csökkent a polimerek hozzáadására. A legnagyobb Al-beépülést a szilikáttérhálóba a PDMS-sel alkotott hibrid rendszerében detektálta az <sup>27</sup>Al MAS NMR, habár az Al(III)ionok a gélesítés során nemcsak a TEOS-szal lépnek reakcióba, hanem Lewis savként az OH-csoportot tartalmazó PDMS-sel is. A lineáris PA hibrid rendszerét egy nyitott, véletlenszerűen elágazó szerkezettel lehet jellemezni. A primer részecskék mérete nő a lineáris PA hatására, amelyet a nagy tetraéderesen kötött Al-tartalom is igazol. PVAc hozzáadásának hatására egy aggregát szerkezet alakul ki, melyet 3D-os kompakt elemi egységek építenek fel. A kötött Al-tartalom elhanyagolható ebben a rendszerben [144sk, 145sk].

PDMS, PA, PVAc polimerek alkalmazásával, a hibrid aerogélek porozitása jelentős mértékben csökken, a fajlagos felület általában a felére csökken a hasonló oldószertartalmú alumínium-szilikát aerogélekhez képest. Növelve a polimerek mennyiségét, a porozitás intenzívebben redukálódik. A hibrid aerogélek porozitása inkább a polimer koncentrációtól függ, mint az oldószertartalomtól. Habár a polimerek erőteljesen visszaszorítják a porózus szerkezet kialakulását, a kitűzött célt annyiban



VI. 6. ábra. Hibrid aerogélek SAXS-görbéi

Hibrid aerogélek polimertartalma	Fajlagos felület (BET) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pórus térfogat <sup>1</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Tömeg fraktál dimenzió <sup>2</sup> (d)	Primer részecske sugár <sup>2</sup> (r) (nm)	Primer részecskék fraktál (du) dimenziója <sup>2</sup>
Alumínium- szilikát	630 ±1,8	1,60 ±0,12	2,27 ±0,07	3,2 ±0,1	2,17 ±0,1
Lineáris PA	294 ±2,4	0,54 ±0,1	$1,75^3 \pm 0,13$	$3,9\pm0,7$	2,36 ±0,1
Térhálós PA	357 ±2,6	0,68 ±0,1	2,63 ±0,4	2,0 ±1,0	2,91 ±0,14
PDMS	344 ±2,4	0,78 ±0,1	2,53 ±0,01	2,3 ±0,04	2,82 ±0,03
PVAc	223 ±2,5	0,80 ±0,1	$2,98^3 \pm 0,15$	0,85 ±0,2	3,52 ±0,1

VI. 5. Táblázat. Hibrid (alumínium-szilikát – polimer) aerogélek porózus szerkezete

Az aerogél minták szervetlen komponense TEOS-ból és Al-nitrátból készült. <sup>1</sup>BJH Adszorpciós Kumulatív Pórus térfogat (a pórusok átmérője 1,7 és 300,0 nm közöttiek); <sup>2</sup>módosított Freltoft egyenlettel kalkulált értékek; <sup>3</sup>nem fraktál szerkezet.

jól szolgálták, hogy csökkent általuk az aerogélek törékenysége. A polimerek 2-5szörösére javították az aerogélek mechanikai szilárdságát. A keménység növekedését 7-8-szorosra lehet növelni egy szerves oldószeres mosási lépéssel, mely az el nem reagált, kötetlen monomereket, polimereket eltávolítja az aerogélekből.

A legjobb eredményeket PDMS alkalmazásával sikerült elérni; a PDMS hibrid rendszer megőrzi a fraktál jellegét a szupramolekuláris szervetlen aerogél szerkezetnek, és jó homogenitást biztosít. A PDMS molekulatömege intenzíven befolyásolja a porozitást, viszont kicsi a hatása a kötésrendszerre. A kis molekulatömegű (550, 5180 g·mol<sup>-1</sup>) polimer drasztikusan csökkenti a porozitást, gyakorlatilag elhanyagolható értékűvé teszi, nem tud kialakulni az alumínium-szilikát oligomerek fraktál szerkezete. A kis molekulatomegű PDMS-ből kapott, segédanvaggal nem kezelt gélszerkezet nagyobb méretű (>100 Å) aggregátumok gyenge asszociációja. (A SAXS-görbe meredeksége log-log ábrázolásban -4-hez közeli érték.) A drasztikus hatás oka a PDMS molekulák OH-csoportjának reakciójában kereshető. A PDMS molekulák OHvégcsoportjaira a kémiai kötések kialakításához van szükség. Mind az Al, mind a Si MAS NMR adatok igazolják a PDMS reakcióját Al(III)-ionokkal és TEOS-szal egyaránt [144sk]. Az Al(III)-ionok PDMS-sel lejátszódó sóképző reakciója miatt az Alionok beépülése a szilikáttérhálóba kisebb arányú lesz. A megnövekedett pH elősegíti a TEOS kondenzációs reakcióit, mely kevésbé porózus szerkezetet eredményez. Minél kisebb a PDMS molekula-tömege, annál több OH-csoporttal rendelkezik, annál intenzívebb a reakciója az Al(III)-ionokkal. A nagyobb molekulatömegű PDMS hatása sokkal gyengébb. A nagyobb molekulatömegű (42 500, 82 000 g · mol<sup>-1</sup>) PDMS hibrid rendszereiben jobban megőrződik az eredeti szervetlen aerogél struktúra. A SAXS és a nitrogén szorpciós mérések tanúsága szerint kevéssé módosítja az aerogélek fraktál karakterét, a fraktál szerkezetet felépítő elemi egységeket, inkább a porozitást befolyásolja. Például a 82 000 g · mol<sup>-1</sup> PDMS hatására a fajlagos felület 630-ról 304  $m^2g^{-1}$ -ra változik [143sk, 144sk].

Egy TEOS-os kezelés a gélpont előtt sokat javít a kis molekulatömegű PDMS hibrid rendszerein; homogénebbé válnak, nő a mechanikai szilárdságuk, javul a porozitásuk is. Ennek oka, hogy csökken a szilanolcsoportok száma, hosszabb PDMSláncok keletkeznek. Így az Al(III)-ionok kisebb mértékben reagálnak a PDMS-sel. A TEOS hatására a kisebb PDMS egységek be tudnak épülni a gél szerkezetébe.

### VI. 3. Aerogélek piezoelektromos hatása

Az alumínium-szilikát aerogéleknek sok olyan tulajdonsága van, amellyel az olvasztott alumínium-tartalmú szilika üvegek/kerámiák nem rendelkeznek. Ilyen például a kis sűrűségük, nagy, kontrollálható porozitásuk és – meglepetésre – a piezoelektromos hatásuk. Az új tulajdonságok egy része (kiváló kémiai ellenállóképesség, piezoelektromos karakter) az olvasztott rendszerekhez képest jóval nagyobb alumínium-tartalomhoz köthető. Másik része (nagy porozitás) a laza fraktál szerkezethez [146sk-148sk].

A piezoelektromos hatás mérése mechanikus stressz ( $\approx 1$  mJ) hatására létre jövő elektromos töltés meghatározásán alapult, egy 10 mm vastag aerogél mintát felhasználva. Az aerogélek piezoelektromos képességének összehasonlítására relatív értékeket használtunk, a tiszta Al-nitrátból és TEOS-ból készített alumínium-szilikát aerogélek piezoelektromos hatását 100 %-nak véve. A piezoelektromosság abszolút értékének meghatározása ellentétes hatásának mérésével történt; egy elektromos inger (50 Vrms) mechanikai válaszának detektálásával (VI. 7. ábra). A vizsgálatokkor 50 Vrms hatására fellépő gyorsulást (a) értékeltük.

$$a = -A(2\pi f)^2 \sin(2\pi f t),$$

ahol a = gyorsulás, A = amplitúdó, f = frekvencia.

$$s = a / (2\pi t)^{2}$$
$$\frac{ds_{x}}{dx} = \frac{s}{d} = d_{xxx}E_{x}, E_{x} = \frac{U}{d} \rightarrow d_{xxx} = \frac{s}{U} ,$$

ahol s = elmozdulás, d = minta sűrűsége, U = feszültség.



VI. 7. ábra. Alumínium-szilikát aerogélek piezolektromos hatása

Az olvasztott alumínium-szilikát üvegeknek ( $\approx 10$  % Al-tartalommal) nincs piezoelektromos hatása. Nincs piezoelektromos képessége a savas (HNO<sub>3</sub>) körülmények között, az alumínium-szilikátokéval megegyező oldószertartalommal készített szilika aerogéleknek sem (VI. 6. táblázat). A TEOS savas közegű gélesítése fraktál szerkezetet iniciál, tehát nem egyértelműen csupán a fraktál szerkezethez köthető az aerogélek piezoelektromos karaktere. A fraktál szerkezetű szilika és az alumínium-szilikát aerogélek között alapvetően az Al-tartalomban van különbség. Az olvasztott alumínium-szilikát üvegeknek nincs detektálható piezoelektromos válasza, ugyan van Al-tartalmuk, de az 10 % alatti és tetraéderesen koordinált. Tehát az valószínűsíthető, hogy a meglepő és szignifikánsan erős piezoelektromos jelleg (a kapott abszolút értékek jól összevethetők a kereskedelemben kapható, nagy sűrűségű piezokerámiák értékeivel) a jelentős, javarészt oktaéderes Al-tartalomhoz kapcsolható, mely a fraktál szerkezetet felépítő elemi egységek felületén kötődhetnek csak a gélvázhoz [145sk, 147sk].

Aerogélek	Piezoelektromos hatás (relatív értékek)
Alumínium-szilikát	100 %
Olvasztott alumínium-szilikát	0 %
Szilika	0 %
Poli(vinil-acetát) hibrid gélje	30 ±10 %
Poli(dimetil-sziloxán hibrid gélje (vinilcsoporttal)	51 ±10 %
Poli(dimetil-sziloxán hibrid gélje (hidroxidcsoporttal)	47 ±10 %
Lineáris poli(akrilsav) hibrid gélje	82 ±5 %
Térhálós poli(akrilsav) hibrid gélje	200 ±10 %

VI. 6. Táblázat. Aerogélek piezoelektromossági mérései

A hibrid aerogélek közül a PVAc-val készültek piezoelektromos karaktere elhanyagolható, elhanyagolható a kötött Al-tartalmuk is. PDMS alkalmazása akár vinilcsoportot, akár hidroxidcsoportot tartalmazóé kb. 50 %-kal csökkenti a piezoelektromos válasz erősségét. A csökkenés egyik oka lehet, hogy ugyan aránylag jelentős kötött Al-tartalmat lehet 27Al MAS NMR-rel detektálni a PDMS hibrid géljeiben, a kötött Al-atomok egy része nem a szilikáttérhálóhoz kapcsolódik, hanem – a fent leírtak alapján – Lewis-savként (tetemes ionos karakterű kötéssel) a PDMS-hez. Rendkívül figyelemre méltó eredmények születtek a poli(akrilsavas) hibrid gélekkel, különösen a térhálós PA-ból származókkal. Az utóbbi hibrid aerogélekben megduplázódott a mért válasz intenzitása (VI. 6. táblázat). Magyarázatként csak az szolgál – az eddig elvégzett vizsgálatok alapján, hogy mind a kémiai kötésrendszere (<sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al MAS NMR és FTIR spektroszkópiával igazolt), mind a szupramolekuláris szerkezete, fraktál karaktere (SAXS mérésekkel bizonyított) nagyon hasonló az alumínium-nitrátból és TEOS-ból szintetizált aerogélekéhez (VI. 4 és VI. 6. ábrák). Némi különbséget a fraktál szerkezet tömörségében lehet felfedezni, a térhálós PA hibrid aerogélek fraktál szerkezete valamivel sűrűbb elágazású (VI. 5. táblázat: tömeg fraktál dimenziója az alumínium-szilikáté 2,27, a hibridé 2,63), és a primer részecskéi kisebb méretűek, tömörebbek (VI. 5. táblázat: primer részecskék sugara az alumíniumszilikát aerogélekben 3,2 nm, a PA hibridben 2,0 nm). A kisebb elemi egységek nagyobb felületet és ezáltal több lehetőséget nyújt az oktaéderes Al(III)-egységek kialakulására.

## VI. 4. Aerogél kutatások összefoglalása

A kiindulási anyagok alapvetően befolyásolják a szol-gél módszerrel előállított alumínium-szilikát aerogélek szerkezetét. TEOS-ból és Al-nitrátból vagy Alizopropoxidból nyert aerogéleket hasonló laza, fraktál szerkezettel, jelentős szilikáttérhálóba beépült Al-tartalommal lehet jellemezni. Jól definiálható különbség az Al-izopropoxid és -nitrát mintáiban a fraktál szerkezetet felépítő primer részecskékben van. Az általunk kidolgozott módszerrel, Al-nitrátból származó alkogél szuperkritikus szárítása a tömeg fraktál dimenziójához hasonló dimenzióval jellemezhető, fraktál karakterű elemi egységeket eredményez. Az irodalomban jól ismert Al-prekurzor, az Al-izopropoxid alkalmazása kis méretű 3D-os, tömör elemi egységek kialakulásához vezet. TEOS és Al-acetát gélesítése savas közegben gyenge, kompaktabb, véletlenszerűen elágazó szerkezetű mintákat okoz, melyekben a kötött Al-atomok száma elhanyagolható. Vízüveg és Al-acetát oldatából kemény, tömör kompozit rendszer keletkezik, mely egy amorf alumínium-szilikát térhálóból és Al-tartalmú, kristályos nanorészecskékből áll. A kompozit rendszerből nem lehetett nagy porozitású aerogéleket készíteni.

A fraktál szerkezet és a kis méretű (2,4 - 3,4 nm) elemi egységek az alumíniumszilikát aerogéleknek nagy porozitást biztosítanak. A nagyszámú szilikáttérhálóba beépült Al-atom erőteljesen lazítja a fraktál struktúrát az Al-atomok köré koordinálódott molekulák segítségével. Az Al-beépülés kb. dupla méretűre növeli a fajlagos felületet (BET), a pórus átmérőt átlag harmadára csökkenti, az elemi egységek méretét pedig felére, harmadára. A fraktáljellegű alumínium-szilikát aerogélek porozitása erősen függ a kiindulási alkogélek oldószertartalmától. A szerves oldószer mennyiségét változtatva a fajlagos felület (BET) 300-1100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> között változik. Az Al-acetát gélesítése különböző Si-prekurzorokkal kompakt gélszerkezetet eredményez 10-60 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> fajlagos felülettel.

Az alkalmazott felületaktív anyagok és a hőkezelés csak csekély mértékben befolyásolják a mechanikai tulajdonságokat, a szilárdságot, viszont 30-80 %-kal redukálják a porozitást, amely – aerogélekről lévén szó – nem kedvező. Hatásukra sűrűsödik a fraktál szerkezet, tömörödnek a szerkezetet felépítő elemi egységek, a felületaktív anyagok kiszorítják a laza szerkezetet biztosító Al(III)-ion köré koordinálódott, kis molekulatömegű molekulákat.

A hibrid aerogélek szervetlen, alumínium-szilikát oligomerekből és polimerekből [poli(vinil-acetát); poli(dimetil-sziloxán), PDMS; poli(akrilsav) állnak. А hibridképzés célja a szervetlen aerogélek törékenységének csökkentése volt. A polimer adagolása 2-5-szörösére növeli a mechanikai szilárdságot, habár a porozitást viszont 45-65 %-kal csökkenti. A fajlagos felület ebben a szériában 200 – 700 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> között változik. A hibrid aerogélek közül a PDMS-sel készült aerogélek mutatják a legjobb anyagi tulajdonságokat; jó homogenitást, elfogadható porozitást, fraktál szerkezetet, jobb keménységet. A PDMS molekula-tömege jelentős mértékben befolyásolja a porozitást; minél kisebb molekulatömegű a PDMS, annál inkább redukálja a pórusos szerkezetet. Kis molekulatömegű PDMS esetén egy TEOS-os kezelés a gélpont elérése előtt szignifikánsan javítja a porozitást és az aerogélek keménységét.

A kis sűrűségű alumínium-szilikát aerogélek nemcsak a laza, porózus szerkezetben különböznek az olvasztott alumíniumtartalmú szilika kerámiáktól, hanem a nagy kötött Al-tartalomban és az ehhez köthető piezoelektromos hatásban is. Az Al-atomok kötésszerkezetének döntő szerepe van a piezoelektromosságban. Növelve a szilikát térhálóhoz kapcsolódó, különösen az oktaéderesen kötött Al-atomok számát, a piezoelektromos válasz intenzívebbé válik. A hasonló körülmények között kialakított szilika aerogélek nem mutatnak piezoelektromos hatást. A legjobb piezoelektromos karakterrel a térhálós poli(akrilsav) hibrid aerogélje rendelkezik.

## VII. ALUMÍNIUM-OXID-(HIDROXID) RENDSZEREK

## VII. 1. Alumínium-oxid-hidroxid rendszerek előállítása

#### VII. 1. 1. Alumínium-oxid-hidroxid rendszerek szol-gél előállítási lépései

Az alumínium-oxid-hidroxid alapú gélek előállítása az utóbbi 10-15 évben vált igazán jelentőssé, mint különböző ( $\gamma$ -,  $\theta$ -)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-termékek gyártásának közbülső lépése. Az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kerámiák hagyományos olvasztásos technológiája igen nagy energia igényű, a kristályos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2072 °C-on olvad. A szol-gél módszer ezt a technológiát képes kiváltani egy jóval kisebb energia felhasználású technikával, ezen felül a módszer alkalmas az olvasztott, vagy színterelt termékek szerkezetétől teljesen eltérő szerkezetek kialakítására is. A szol-gél technikával készített Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> termékek első sorban szálak, bevonatok, monodiszperz porok, porózus tömbök; pl. hőszigetelő anyagként, katalizátorhordozóként, abszorbensként, szűrőként, membránként alkalmazhatók. Az alumínium-oxid-hidroxid alapú rendszerekkel végzett kutatásaink **célja** kis költségű, egyszerű, gyors módszer kidolgozása volt szálak, valamint porózus és kompakt tömbök előállításra. További kutatási feladat volt még a kapott gélek, mint a végső szerkezetet és tulajdonságokat meghatározó rendszer szerkezetének, összetételének vizsgálata, a szintézis – szerkezet – makroszkópikus tulajdonságok közötti összefüggések felderítése.

Az általánosan elterjedt szol-gél módszer kiindulási anyaga alumínium-alkoxid; Alizopropoxid és Al-szekbutoxid [1, 149-158]. Yoldas által kifejlesztett szintézis a leggyakrabban alkalmazott technika [1, 149]. Módszere szerint az alumínium-alkoxidok hidrolízisét 80 °C-on, nagy vízfeleslegben (100 mól víz/Al) végzik. A hidrolízist gyors kondenzáció követi, mely során fibrilláris böhmit válik ki csapadék formájában. A kivált csapadékból szolt, majd gélt készítenek HNO3-val. A módszer legnagyobb hátránya a nehezen kézben tartható, túl gyors hidrolízis, az időigényes peptizáció és a kiindulási anyagok magas ára. Szervetlen alumíniumsók vizes oldatából is készítenek géleket általában bázikus reagenssel (NaOH, Na2CO3, NH3). A levált bázikus csapadékból több lépésben állítanak elő gélt. Először savas peptizációval szolt készítenek, amely a hidrolízis módszerétől függően gömbszerű vagy szál alakú részecskékből állhat. A szolból az oldószer elpárologtatásával keletkezik gél [159-162]. A szervetlen Al-sók használatának hátránya a nagy mennyiségű anion jelenléte, amely beépül a gélbe, és hevítéssel is nehezen űzhető ki. Eltávolításukhoz – legtöbbször vizes - mosás szükséges. Al-nitrát alkalmazásakor a végső cél általában szolok, rétegek készítése, átlátszó, 3D-os géltömbök előállításáról csak elvétve számolnak be [162].

Sikerült egy olyan gyors, kis költségű, egyszerű módszert kidolgozni alumíniumoxid-hidroxid alapú gélek előállítására, mely módszer kémiai folyamatainak kismértékű alakításával rendkívül sokféle szerkezetű termék előállítható (VII. 1. ábra) [163sk]. A módszer olcsó és energia-takarékos, mert egyrészt csak két alapanyagot használ fel: Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O-t és 1-propanolt, másrészt a gélesítés és a szárítás 80 °C-on zajlik, a szükséges hőkezelés pedig 400-600 °C-on. A módszer gyors, mert a kiindulási oldatból közvetlenül gél keletkezik, kiiktatva az időigényes peptizációját a szoloknak. Szintén nagyon megkönnyíti a szintézist, hogy nincs szükség bázikus anyagokra az alumíniumtartalmú amorf csapadék leválasztásához, nincs szükség mosási lépésre sem az anionok eltávolításáért. Az irodalomban egy példát lehetett elérni az Al(III)-oldat hasonló, bázikus reagens hozzáadása nélkül végrehajtott hidrolízisére, viszont a hidrolízisből kapott komponensek gélesítését nem vizsgálták [164, 165]. A kémiai reakciók körülményeinek (pl. hőmérséklet, idő) és a gélek kezelésének változtatásával sikerült kompakt; makropórusos opak; üvegszerű, átlátszó tömböket; nagy porozitású pelyheket (kriogéleket) és szálas alumínium-oxid anyagokat előállítani ugyanabból a kiindulási anyagból (VII. 1. ábra). A VII. 2. ábra a szintézis lépéseit reprezentálja, a VII. 3. ábra pedig az egyes szintézis lépesekben kapott termékek kémiai összetételét. Az alapvető különbség a 24 és 4 óráig, 80°C-on reagáltatott rendszerekben az Al(III)-ionok hidrolízis fokában van: 1,8 (24 óra) és 1,3 (4 óra). Az alumínium-nitrát 80 °C-os hidrolizáltatását a csapadék kiválás előtt megszakítva, az oldószer nagy részének lepárlásával nagyon **jól szálasítható** termék keletkezik (VII. 1-3. ábra: **A**). Ezt az átlátszó keveréket (**A**) csak 1,8-as hidrolízis fok elérésével (1,2 mol nitrát/Al) és 9,5 m/m% Al(III) koncentrációnál lehet jól szálasítani (VII. 3. ábra). Kizárólag ez az összetétel garantálja a jó szálasíthatóságot. A keverék a szálasíthatóságot több hónapon keresztül is megőrzi. A szálasításra szinte bármilyen módszer alkalmazható, a VII. 1. ábrán látható, 80 – 150 nm átmérőjű szálak elektrospinning technikával készültek.

A viszkózus elegy további, óvatos szárításával makropórusos (Ø: 100  $\mu$ m – 1 mm) szilárd hab jön létre (VII. 1-3. ábra: **B**). A makropórusos hab (**B**) minden esetben 14 m/m% Al(III) koncentráció elérésekor keletkezik. A szilárd hab 1-propanolban, acetonban nem oldódik, korlátozottan oldható metanolban, etanolban, etilén-glikolban. Vízben remekül oldódik. A makropórusos habot 1x – 10x mennyiségű vízben oldva percek alatt lágy, átlátszó, enyhén elasztikus tömb géllé alakul (**C**). 10-szeresnél nagyobb tömegű víz hozzáadása után már nem tud 3D-os folytonos térháló kialakulni. A szilárd hab duzzasztása vízben irreverzibilis szerkezeti változásokat okoz. Habár kémiai összetétel tekintetében visszakapjuk a jól szálasítható összetételt, a duzzasztással létrehozott hidrogél többé már nem szálasítható. A hidrogél (**C**) jó kiindulási alapot szolgáltat tömb gélek előállításához.



VII. 1. ábra. Különböző Al-oxid(-hidroxid) termékek

A: viszkózus anyagból húzott szálak; B: makropórusos hab; D: üveges xerogél; E: kriogél; G: porózus xerogél; H: kompakt monolit. Nagyítás: a "—" méret 1 μm A, E; 1 mm B; és 1 cm D, G, H jelű képeken.



VII. 2. ábra. Különböző Al-oxid(-hidroxid) termékek előállítási folyamatábrája



VII. 3. ábra. Szintézis lépések kémiai karakterizációja

Hidrogélekből atmoszférikus lassú szárítással tömb xerogélek (VII. 1-3. ábra: **D**) készíthetők; vákuumos fagyasztva szárítással pedig nagy porozitású kriogélek (VII. 1-3. ábra: **E**). Szárításkor a duzzasztás során felvett víz teljes mennyisége távozik, de nem alakul ki újra makropórusos hab, annak ellenére, hogy a kémiai összetétel nagy mértékben megegyezik vele. Tehát a különböző lépésekben a kémiai reakciók előrehaladtával különböző szerkezetek alakulnak ki, melyek nem alakulnak át egymásba reverzibilisen. A gélesítés egyes lépéseiben keletkezett termékek elemanalízis eredményeit a VII. 1. táblázat foglalja össze [163sk].

Termék megnevezése	Al	N	С	Н	0	Relatív tömeg (%)
Kiindulási oldat	1,0	3,0	13,5 ±0,3	54,0	22,5 ±0,5	100
Viszkózus elegy (A)	1,0	1,2 ±0,1	2,6 ±0,2	15,5 ±0,5	13,8 ±0,3	40 ±2
Makropórusos hab ( <b>B</b> )	1,0	0,85 ±0,1	$0,82 \pm 0,04$	7,9 ±0,4	8,8 ±0,1	28 ±2
Üveges xerogél (D)	1,0	0,85 ±0,1	0,82 ±0,04	7,9 ±0,4	8,8 ±0,1	28 ±2

VII. 1. Táblázat. A szol-gél folyamat termékeinek elemi kémiai összetétele és relatív tömege

Ha az első lépésben a reakcióidőt 4 órára módosítjuk, akkor valamelyest csökken a szálasíthatóság, bár továbbra is viszkózus termék keletkezik (VII. 2,3. ábra: F). (Egy órás kevertetés esetén a termék egy sűrűn folyó, fehér viszkózus anyag, mely több hét szárítás után is megtartotta ezen tulajdonságát, nem gélesedett be.) Nagy szilárdságú, kompakt termék előállításához a négy órás reakcióidő bizonyult a legmegfelelőbbnek. A viszkózus minták 80 °C-os szárításával ugyanis gyorsan nagy keménységű terméket lehet nyerni. Azonban a 4 órát kevertetett minták is széttöredeztek magasabb hőmérsékletű hevítések (>300 °C) során a bomló nitrogéntartalmú komponensek miatt. Szol-gél technika alkalmazásakor – TG-MS mérések tanúsága szerint – a nitrózus gázok 80-400 °C között távoznak el. A fejlődő gázok megakadályozzák, hogy a hevítés során tömör, pórusmentes anyag keletkezhessen. A kompakt tömb létre hozásáért vizsgálni kellett a nitrózus gázok kiűzését a gélesítés egy korai szakaszában, abban a fázisban, amikor még nem zárulnak le a kondenzációs folyamatok. Ha a kevertetést nem a refluxáltatás alatt végezzük, hanem a mintákat a desztillálás után, a hidrolízis lejátszódása és a kondenzációs reakciók megindulása után ismételten 80 °C-on 1 órán át kevertetjük, a nitrózus gázok jelentős része eltávozik [166sk]. A TG-MS mérések szerint még ezután is marad némi kötött nitrogéntartalmú vegyület a gélrendszerben. (A DTG alapján, a nitrózus gázok teljes mennyisége 360 °C-ig távozik el, lásd a VII. 4. 1. fejezetet!) A megmaradt kötött nitrogéntartalmú vegyületek eltávolítására 180 °C-on történő szárítás alkalmas. A 180°C-os szárítás után egy porózus xerogél keletkezik (VII. 1-3. ábra: G). A pórusos szerkezetet széttördelve, újra tömörítve (28-33 tonna/cm<sup>2</sup> nyomással) és szinterelve (500-600 °C-on) már elkerülhető a pórusképződés, nagy szilárdságú, kis porozitású tömbök keletkeznek (VII. 1-3. ábra: H). A színterelés alatt a hőmérséklet emelkedésével megindulnak a diffúziós folyamatok, folytatódnak a kondenzációs reakciók, a részecskék nyakképződéssel összenőnek, és újra egy folytonos, egyre sűrűbb, 3D-os térháló alakul ki. Végül kis (8 - 15 %) porozitású kerámia termékek keletkeznek [166sk].

## VII. 1. 2. Alumínium-oxid-hidroxid rendszerek gélesítésének optimális körülményei

Azt a lehetőséget, hogy egy ilyen egyszerű kétkomponensű rendszerből, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O 1-propanolos oldatából ilyen sokféle szerkezetet lehet csekély reakcióparaméter változtatással kialakítani, a gél képződés alábbi két folyamata biztosítja; az Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> hidrolízise és kondenzációja kis szénatomszámú alkoholban [167sk].

$$Al(H_{2}O)6^{3+}(al) + H_{2}O \iff Al(H_{2}O)5(OH)^{2+}(al) + H_{3}O^{+}$$
$$2 Al(H_{2}O)5(OH)^{2+}(al) + H_{3}O^{+}(al) \iff [Al(H_{2}O)5-OH-(H_{2}O)5Al]^{4+} + 2 H_{2}O$$

A gélesítés körülményeit úgy kellett megválasztani, hogy csapadékkiválás ne következzen be, de a lehető legnagyobb legyen a nitrátionok bomlásának mértéke.

*A* gélesítés **optimális hőmérséklete** 78  $\pm$  2 °C. Alacsonyabb hőmérsékleten nemcsak lelassulnak a reakciók, de el is maradnak (kondenzációs reakciók). 55-60 °C-os refluxot követő oldószer ledesztillálásakor csapadék válik ki. 80 °C felett pedig szintén csapadékkiválás következhet be. Ha a hőmérséklet nem haladja meg a 80 °C-t, 75-80 °C közötti, akkor még 48 óra után sem válik ki csapadék [167sk].

Az ideális kiindulási összetétel az Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O és n-propanol 1:4,5 mólarányú elegye, ez az összetétel a telített oldat koncentrációjához közelít [167sk]. Ebben a keverékben az 1-propanol/víz mólarány 1:2, az Al(III)-koncentráció  $\approx 2 \text{ mól dm}^{-3}$ . A víztartalom az Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O kristályvizéből származik. Ez az oldat összetétel biztosítja a nitrátionok legnagyobb arányú bomlását és távozását a reakcióközegből, 75-80 °C-os, 24 órás refluxáltatás alatt a nitrát/Al(III) mólarány 3-ról 1,2-re csökken. A 24 órás reakció után kapott oldatot tömegállandóságig bepárolva 60 °C-on, az oldat tömege kb. 40 %-ára csökken, és viszkózus anyag keletkezik. (Ha az oldatot szobahőmérsékleten hagyjuk tömegállandóságig besűrűsödni, akkor is ugyanennyi a tömegveszteség.) A viszkózus anyag szálasíthatóságának a legfontosabb kritériuma az alumíniumionok koncentrációja. Akár milyen oldatból indultunk ki, ha jól szálasítható termék keletkezett, az Al(III)-ion koncentrációja mindig 9,5 m/m %, a nitrát / Al(III) mólarány pedig 1,2 körüli volt.

A **legalkalmasabb oldószer** az Al-nitrát gélesítéséhez az 1-propanol. Az 1propanolnak megfelel a forrás pontja (97 °C) a gélesítéshez (78  $\pm$  2 °C), és jól oldja az Al-nitrátot. A propanol elsődleges szerepe a gélesítésben az oldás mellett, az oldat polaritásának csökkentése a hidrolízis időtartama alatt. A metanol és az etanol is jól oldja az Al-nitrátot, de nem csökkenti megfelelő mértékben a közeg polaritását. A 75-80 °C-os refluxáltatás alatt 1-propanolban a nitrátionok 60 %-a bomlik el; etanolban 55%-a; metanolban csak 25%-a; butanolban pedig szételegyedés következik be. A közeg polaritásának csökkenése kedvez a nitrátion proton-felvételének, így salétromsav keletkezik. A propanol reakcióba lép a keletkező HNO<sub>3</sub>-mal az alábbi reakció séma szerint (VII. 4. ábra) [167sk]. Magasabb hőmérsékleten a salétromsav mind spontán módon, mind szerves redoxi átalakulásban elbomlik, ezáltal az oldat pH-ja megnő, amely elősegíti a hidrolízis mellett a kondenzációt is. A folyamat során nagy mennyiségű nitrózus gáz képződik, így az anionok könnyen eltávolíthatók, külön mosási lépés nélkül. Mind ezek felett, mellékreakcióként a propanol az erősen savas közegben ecetsavvá oxidálódik, mely kétfogú ligandumként vesz részt a gélszerkezet kialakításában, valamint a gél állapot megőrzésében. Ily módon megakadályozza az Aloxid-hidroxid rendszerekre oly jellemző csapadékkiválást.

Figyelembe véve a kapott géltermékek széntartalmát, megállapítható, hogy az eredeti szerves anyag tartalom ≈81 %-a eltávozik a hidrolízis és a desztilláció során (VII. 1. táblázat). A hidrolízis előrehaladtával, a kondenzációs reakciók befejeződése előtt az 1-propanol mellett (a szerves anyag tartalom  $\approx$  71 %-a) a főkomponens a propilacetát ( $\approx 10\%$ -a) és kisebb mennyiségben propil-formiát ( $\approx 2\%$ -a) található, bizonyítván a propanol erőteljes oxidációját [167sk]. A szálasítható viszkózus termék (A) széntartalma 10 m/m% körül van, APCI-MS-MS mérések szerint a széntartalom legnagyobb mennyiségben 2-hidroxi-propanol, 2-hidroxi-propánsav, propil-2-hidroxipropionát és ecetsav formában található. A szárított termék (D) már csak 5 m/m % szenet tartalmaz, a fő szerves komponens az ecetsav, ezenkívül még kevés propil-2hidroxi-propionát mutatható ki benne. Elektrospray ionizációs módszerrel azonosított ligandumok a gélminták alumíniumtartalma körül H2O, CH3COOH molekulák; OH<sup>-</sup> és CH<sub>3</sub>COO-ionok. Az összes szerves komponens közül az acetátionok vesznek részt leggyakrabban az Al(III) koordinációjában. Nagyobb oldószertartalomnál a víz és a hidroxidionok koordinációja a domináns, kisebbeknél az ecetsavé és az acetátionoké [167sk].



VII. 4. ábra. 1-propanol kémiai reakciói a gélesítés folyamán

Összefoglalóan a kiindulási propanoltartalomnak kb. 30 %-át oxidálja a hidrolízis során keletkező salétromsav. A kiindulási 1 : 4,5 Al(III)-ion / 1-propanol mólarányt figyelembe véve, az oxidált propanol-termék / Al(III)-ion arány 1,5 mól. A 80 °C-os reakció alatt elbomlott nitráttartalom 1,8 mól/Al(III)-ion, a fenti 1,5-ös arányhoz nagyon hasonló érték. Ez a hasonlóság azt jelenti, hogy a nitráttartalom nagyon nagy hányada bomlás közben reakcióba lép a propanollal.

### VII. 2. Alumínium-oxid-hidroxid gélek kötésrendszere

Az irodalmi példákban a szol-gél úton szintetizált alumínium-oxid-hidroxid gélrendszerek legtöbbször vagy böhmit részecskéket tartalmaznak, vagy böhmitszerű szerkezetűek [149, 159-162, 168-169]. Az 1,7 hidrolízis fok eléréséig, 24 órán át reagáltatott mintákban egyáltalán nem lehet böhmit(es) szerkezetet kimutatni, az 1,2 fokig hidrolízáltatott mintákban is csak alacsonyabb hőmérsékleten.

Az <sup>27</sup>Al MAS NMR mérések kalibrációját a híg alumínium-nitrát oldat éles NMRjele (0 ppm-nél) szolgáltatta, a kémiai eltolódásokat tehát a monomer hexaakvaalumínium(III)-ionhoz képest detektáltuk. Az Al(III) kémiai eltolódásait koordinációs száma határozza meg. Hat ligandum esetén az alumíniummag kémiai eltolódása -10–20 ppm, négy ligandumnál 50–80 ppm, ötös koordinációnál pedig 30–40 ppm körüli [1, 170-172]. A koordinált ligandumtól függően a kémiai eltolódás széles tartományban változik, pl. a foszfát-, szulfát- vagy nitrátionok negatív eltolódást okoznak, a hidroxidionok pedig pozitívat (3-4 ppm) [173-174]. Az acetátionok koordinációja hasonló értékű pozitív irányú kémiai eltolódást eredményeznek az Al MAS NMR spektrumban [173, 175]. Az OH- és O-hidakkal összetartott kisebb Al-tartalmú oligomerekben 3,3 – 4,2 ppm eltolódású Al-mag mutatható ki [172-175]. Ezekben a többmagvú komplexben az Al(III)-ionok oktaéderes koordinációjúak.



VII. 5. ábra. <sup>27</sup>Al MAS NMR mérések alumínium-oxid-hidroxid rendszerekben. *A-D* minták 24 h, *F-H* minták 4 h reakcióidővel készültek.

A viszkózus elegyben (A) 24 h reagáltatás után 90% feletti mennyiségben van jelen szabad, részlegesen hidrolizált Al(III)-ion, a kondenzációs reakciók révén képződött

oligomerekre jellemző 3-4 ppm eltolódást az Al-tartalomnak csak 7-9%-a adja (VII. 2. táblázat, VII. 5. ábra). Az NMR-jel negatív eltolódását (-3 ppm) a nagy Al-koncentráció miatt a hatásukat jól érvényesítő nitrátionok okozzák. Az elegy nagy szerves anyag és kis víztartalma miatt csak kevés és gyenge (nagyobb hányadban megosztott szerves molekulák és kisebb hányadban OH, H<sub>2</sub>O molekulák részvételével létre jövő) kötés alakul ki. (A viszkózus elegy vízben könnyen oldódik.) A viszkózus elegy jó szálasíthatóságát ezek a kis számú, gyenge kötések biztosítják.

A *makropórusos hab* (**B**) gyakorlatilag felbonthatatlan, 0 ppm körüli NMRszignálja azt jelzi, hogy a viszkózus elegy szárítása során a hidrolízis folyamata ugyan előre halad, de megmarad a viszkózus rendszerre jellemző laza kötésrendszer, nem jön létre az Al-ionok között nagy számú OH- vagy O-hidas kötés (VII. 2. táblázat, VII. 5. ábra). (A makropórusos habot is fel lehet könnyen oldani vízben.)

A makropórusos habból duzzasztással kapott *hidrogélekben* (C) az OH-/O-, illetve acetáthíddal összetartott oligomerek a dominánsak, a 4 ppm-es jel intenzitása alapján az Al-atomok 90 % körüli hányada már oligomerekben kötött (VII. 2. táblázat, VII. 5. ábra). Annak ellenére, hogy a víz/Al arány egyenlő a viszkózus termékével, a hidrogélek már nem szálasíthatók. A vízben való duzzasztáskor kialakult OH-hidak az Al(III)-ionok koordinációs szféráját irreverzibilisen megváltoztatják. A különböző összetételekből kapott gélminták a gélesedési pontig mért teljes tömegveszteségének állandó értékéből arra lehet következtetni, hogy a térhálós szerkezet csak egy meghatározott összetételnél alakul ki.

Termék	Oktaéd	eres Al	Pentaéderes Al		Tetraéderes Al	
megnevezése	ррт	%	ррт	%	ррт	%
Viszkózus elegy 24 h reakció (A)	3,5-4,0 0 -3,0	7-9 9-11 82-85	_		_	
Makropórusos hab ( <b>B</b> )	0	100	_		—	
Hidrogél (C)	3,5-4,0 0	89-91 9-11	_		—	
Üveges xerogél ( <b>D</b> )	3,5-4,0 0 -2,0	48-52 3-4 42-48	—		—	
Viszkózus elegy 2 h reakció (F)	-0,8	100	_		_	
80°C-on szárított (G)	8,5-9,0 -0,8	3-5 95-97	_			
600°C-on szárított ( <b>H</b> )	6-7	35-36	33,5-34	46-47	61,5-62,5	18-18,5

VII. 2. TAUIAZAL ATIVIAS INVIN INCIESEK UEKUIVUIULIUS KIELEKEIESET	VII. 2.	Táblázat.	<sup>27</sup> Al MAS NI	MR mérések	dekonvolúciós	kiértékelései*
--	---------	-----------	-------------------------	------------	---------------	----------------

\*Az NMR-jelek felbontása Lorentz-görbék illesztésével, WINFIT software felhasználásával történt.

Az üveges jellegű *xerogélben* (**D**) az Al-atomoknak már csak 3-4%-a nem kötött, a többi – javarészt OH-hidas kötésekben – vesz részt oligomereket képezve. A kötött Alatomok kb. 40%- ának közvetlen környezetében nitrátionok találhatók (VII. 2. táblázat, VII. 5. ábra) [166sk].

A **4 órás** reagáltatással nyert *viszkózus elegyben* nem detektálható oligomerek jelenléte, csak a részlegesen hidrolizált Al(III)-ionoké (VII. 2. táblázat, VII. 5. ábra). (A 24 óráséban 7-9 % oligomerekben kötött alumínium található.) Ezek az elegyek kevésbé viszkózusak, kevésbé szálasíthatók, mint a 24 óra alatt gélesítettek, a megfelelő számú kötések hiánya miatt.

A 80 °C-on szárított gélmintában (G) a részlegesen hidrolizált, laza asszociációban lévő Al-ionok még mindig nagy arányt képviselnek, de a makropórusos habbal (B) vagy az üveges xerogéllel (D) ellentétben az NMR-jelük nem -2 – -3 ppm-nél jelentkezik, hanem a jóval kisebb nitráttartalomnak köszönhetően, > -1 ppm-nél (VII. 2. táblázat, VII. 5. ábra). A 3-5% oktaéderesen kötött Al-tartalom a hosszabb reakcióidővel készült mintákkal szemben nem 3-4 ppm-es, hanem 8-9 ppm-es MAS NMR csúcshoz rendelhető. A 8-9 ppm <sup>27</sup>Al MAS NMR csúcs az irodalom szerint jellemzően a böhmit szerkezet karakteres csúcsa [176-177]. Tehát a kialakuló oligomerek böhmites rendezettséget mutatnak.

*130* °C-on kezelt minta spektrumán  $\approx 0,7$  ppm-nél egy széles csúcs látható, mely jelzi, hogy még ezen a hőmérsékleten is a részlegesen hidratált, laza asszociációban lévő Al-ionok dominálnak, még nem alakul ki kötött szerkezet (VII. 5. / 4 h ábra).

Ezzel ellentétben a *180 °C-on szárított mintában* már csak kötött oktaéderes, pentaéderes és tetraéderes alumínium-ionok találhatók, tehát 180 °C-on már az alumínium-oxid kerámiákra jellemző kötésrendszerre lehet számítani. 180 °C-on a maradék nitráttartalom nagy hányada eltávozik, helyükbe további kondenzációs reakciókkal új OH/O kötések lépnek. Ezek a szerkezetek egészen 600 °C-ig megőrződnek, bár a hőmérséklet változása során a különböző koordinációjú Al-atomok eltérő arányokban fedezhetők fel a vizsgált mintákban (VII. 5. / 4 h ábra). A hőmérséklet növelésével a tetraéderes és a pentaéderes Al-csúcsok helye nem változik, az oktaéderesé viszont folyamatosan tolódik -0,8 ppm-ről (80°C) 5,2 ppm-en keresztűl (180°C) 8,15 ppm-re (1000°C).

A 600 °C-on szárított gélmintában (**H**) – a többi gélmintától alapvetően eltérően – háromféle koordinációjú Al-atom detektálható összevethető arányban: 6-7 ppm-nél 35-36 %-ban oktaéderes Al-atom (AlO<sub>6</sub>); 34 ppm körül 46-47 %-ban pentaéderesen koordinált (AlO<sub>5</sub>); valamint 62 ppm körül ≈18 %-ban tetraéderesen koordinált Al-atom (AlO<sub>4</sub>) [166sk].

800 °C-on erőteljes változás megy végbe, ami az IR- és a SAXS-görbéken is tapasztalható, a pentaéderes koordináció megszűnik és az oktaéderes elrendeződés pedig evvel párhuzamosan jelentősebbé válik. Ennek oka a különböző átmeneti fázisokat képviselő alumínium-oxidok kialakulásában kereshető (pl.  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fordulhatnak elő). A hevítések során a két szomszédos hidroxidcsoport kondenzációs reakcióba lép egymással, a felszabaduló vízmolekula a felületen keresztül távozik, ezáltal borítva be a Lewis-féle savi helyeket (AlO<sub>5</sub>) [178, 179]. Az α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mint termodinamikailag stabilis fázis képződése esetén az oktaéderesen koordinált Alrészecskék a preferáltak [1]. Az 1000 – 1300 °C-on hőkezelt minta spektrumában már csak egy csúcs jelenik meg, ami igazolja az egységes szerkezet kialakulását a SAXS eredményekkel egyetértésben. Ez a 14 ppm-nél lévő csúcs az α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristályos fázisához köthető az irodalmi adatokkal egybecsengően [178]. A széles NMR csúcs a nem egységes kémiai környezet eredménye, és igazolja a röntgen diffrakciós méréseket, hogy nem jól kifejlett, szabályos hexagonális kristály szerkezet alakul ki [166sk].

Az FTIR spektroszkópiai mérések szerint a két szárított termék [makropórusos hab (**B**) és a xerogél (**D**)] spektruma igen hasonló (VII. 6. ábra, **B** és **D**). A 3400 – 3200 cm<sup>-1</sup> tartományban lévő széles sáv az OH-csoportok hidrogénhidas kötésrendszerét igazolják. Az 1800 – 1400 cm<sup>-1</sup> tartományban jelentkező kisebb elnyelési sávok a szerves vegyületek (főleg acetát) C=O, CH csoportrezgéseihez tartoznak.



VII. 6. ábra. 24 óra (**B**, **D**) és 4 óra reakcióidővel (80 – 1300 °C) készült alumínium-oxidhidroxid gélrendszer FTIR vizsgálata

Az irodalmi adatokkal való összevetés alapján az FTIR spektrumok Al(III)-ionokhoz koordinálódott acetátionok (1417, 1472, 1595 cm<sup>-1</sup>) jelenlétét támasztják alá [180]. Az 1160 cm<sup>-1</sup>-es sáv rendelhető az Al-OH-Al kötéshez [181], az AlO<sub>4</sub> csoportrezgés nem mutatható ki, az IR adatok az oktaéderesen kötött Al-atomok jelenlétét igazolják a hosszabb reakcióidővel előállított minták esetén (VII. 6. ábra, **B** és **D**). Ezekben a mintákban böhmit vagy böhmitszerű szerkezet nem mutatható ki sem az NMR, sem a XRD, sem az IR mérések alapján (VII. 6. 24 h ábra).



VII. 7. ábra. Böhmit, 24 h (B) és 4 h reakcióidővel (F) készült gélminták FTIR spektrumai



VII. 8. ábra. Al-oxid-hidroxid gélrendszer kötésrendszere (Gauss View [110])

A *4 órás reakcióidővel készült* gélminták IR görbéjén 3470 cm<sup>-1</sup>-nél széles OH vegyérték-rezgési sáv jelenik meg, mely koordinált vízmolekulák, illetve változatos erősségű H-kötésekben lévő OH-csoportok (alkohol, karbonsav, Al-OH-Al) jelenlétére utal. Az alacsonyabb hőmérsékletű minták spektrumaiban az Al-O kötéshez rendelhető sávok is megtalálhatók, a böhmit jellegzetes rezgéseinél, 1065, 610, 480 cm<sup>-1</sup>-nél (V. 6. ábra). Az VII. 7. ábra jól szemlélteti az eltérő úton, eltérő reakcióidővel előállított minták különböző kötésrendszerét. A 4 órás reagáltatással készült minta kötésrendszere lényegesen jobban hasonlít a böhmit kötésrendszerére, mint a 24 órási.

A 4 órás reakció és a bepárlás után még 1 órát refluxáltatott és 180 °C-on 1 órát hőkezelt mintában már gyakorlatilag nincs nitráttartalom. 180 °C-on feltűnik egy új széles abszorpciós sáv 1000 és 500 cm<sup>-1</sup> között, mely az Al-O kötés rezgéseként értelmezhető [181, 182]. A széles strukturálatlan sáv az Al-O kötések sokféle kémiai környezetéből ered, melyet az NMR-felvételek is igazolnak. 1300°C-on már mindegyik minta spektrumán az  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elnyelési sávjai figyelhetők meg (VII. 6. ábra).

AlOOH (24 h reakcióval szintetizált) gélek kötésrendszerét az VII. 8. ábra szemlélteti, mely Gauss View program segítségével [110], az irodalomban található kötésszögek és kötéstávolságok, valamint IR és NMR adatok alapján készült [112, 183].

#### VII. 3. Alumínium-oxid-hidroxid gélek nanoszerkezete

A különböző oldószertartalmú gélek nanomérettartományú szerkezetét kisszögű röntgen- és neutronszórással (SAXS, SANS), valamint röntgen diffrakcióval (XRD) vizsgáltuk.



VII. 9. ábra. Kisszögű röntgenszórás alumínium-oxid-hidroxid rendszerekben. *A-D* minták 24 h reakcióidővel készültek.

**Kisszögű szórás** diffúz szórásképből a véletlenszerűen elhelyezkedő inhomogenitások méretéről, alakjáról, elrendeződéséről, orientációjáról nyerhető információ. Ha a szerkezet szupramolekuláris szinten (nanoméret-tartományban) rendezett a kisszögeknél is detektálhatók Bragg-reflexiók, amelyek a nagyszögű diffrakcióhoz hasonlóan, azonos pozíciójú atomok vagy kristálysíkok közötti, periodikusan ismétlődő távolságként (*d*) értelmezhetők ( $d \approx 2\pi/q_{max}$ ). ( $q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$ , ahol  $\theta =$ szórási szög). A Bragg-reflexiók kiszélesednek, ha a rendezettség nem túl hosszú távú (kevés ismétlődő távolság), vagy ha a rendezettség nem tökéletes.

24 órás reagáltatás után kapott minták SAXS görbéi szorosabban követik a szerkezeti változásokat, mint az NMR spektroszkópia (VII. 9. ábra). Különösen a víztartalom csökkenése / növekedése eredményez jelentősebb módosulást a szórási tulajdonságokban. A szórási adatok hasonló rendezettséget mutatnak a nagyobb víztartalmú mintákban (A, C), míg a szárított minták (B, D) nem mutatnak ebben a mérettartományban rendezettséget.



VII. 10. ábra. 24 órás reakcióval előállított AlOOH gélek SAXS-görbéi. I.: 24 h reagáltatás (o) és bepárlás ( $\Box$ ) után kapott minták. II.: viszkózus elegy szárítása. S = oldószertartalom:

 $\int S = (m_{viszk} - m_{száraz}) / m_{száraz} \rfloor$ 

A közvetlenül 80 °C-os, 24 órás reakció után és a bepárlás után (A) felvett szórás görbék mértékben nagy különböznek egymástól (VII. 10. ábra I. sorozat). 24 h reakció után a részben hidrolizált részecskék laza, izometrikus, izolált halmazokat képeznek, melyekre  $9 \pm 0.09$  Å girációs sugarú, egymástól nagyobb távolságra lévő, izometrikus inhomogenitások jellemzők. Ez a méret ~2,0 nm átmérőjű gömbnek felel meg. Ezekből az egységekből épül fel az oldószerfelesleg elpárologtatása során a viszkózus termék (A) makroszkópikusan nagy viszkozitással jellemezhető szupramolekuláris szerkezete [184sk]. A SAXS görbe széles csúcsa arra enged következtetni, hogy ezek az egységek egymás után, láncszerűen kapcsolódnak egymáshoz, melynek tipikus távolsága 20 nm. A bepárlás után kapott viszkózus rendszer szerkezete széles tartományt átfogó (8 – 60 Å) kvázi rendezettséggel jellemezhető (VII. 10. ábra I. sorozat). A viszkózus elegy szálasíthatóságának magyarázata a kis víztartalom miatt kevés, kisebb erősségű (pl. vízmolekulák, acetátionok keresztüli) kötések kialakulásában kereshető, mely kötésrendszer laza, deformálható struktúrát eredményez.

Irodalmi adatok alapján a kis vízaktivitás, a nagy koncentráció, a szerves ligandumok jelenléte lineáris aggregátumok keletkezésének kedvez [185, 186]. Annak ellenére, hogy a viszkózus elegy szárítása alatt nagyfokú tömegcsökkenés és kémiai reakció is lejátszódik, a belső szerkezet alig változik (VII. 10. ábra **II**. sorozat). A széles reflexiók helye a szárítási folyamat során nem változik. A szárított viszkózus anyagban (**B**) nagy méretű (200 – 300 Å) inhomogenitások mutathatók ki. A szórás intenzitása ebben a *q*-tartományban a szárítás alatt folyamatosan növekszik.



VII. 11. ábra. 24 órás reakcióval előállított alumínium-oxid-hidroxid hidrogélek (C) SAXS mérései

A makropórusos hab (**B**) vízben való oldása során alapvető változás következik be, a szálasíthatóság megszűnik. A kapott nagy víztartalmú (H>4) hidrogélekben (**C**) 3–4 Å karakterisztikus méret detektálható (VII. 11. ábra, *A* sorozat). A kisebb q-tartományban a SAXS-görbék q<sup>-1</sup> szerint változnak, ez alapján hengeres szimmetriájú egységeket lehet valószínűsíteni 3–4 Å girációs sugárral [187]. Ezek a hengeres elemi részecskék 2,2-2,3 tömegfraktál dimenziójú struktúrát építenek fel. Kisebb víztartalomnál (H<4) van olyan széles reflexió, melynek a helye a víz mennyiségétől függően változik (0,3 Å<sup>-1</sup> körül), és van olyan éles reflexió, amelynek helye változatlan, független a víztartalomtól (0,5 Å<sup>-1</sup> körül) (VII. 11. ábra, *B* sorozat). Ezek az új reflexiók a viszkózus elegy és a makropórusos hab egységeitől eltérő belső szerkezetű, rendezettebb (éles csúcs) elemi részecskék jelenlétét jelzik. Az elemi részecskék 20,0 – 30,0 nm méretű aggregátumokat hoznak létre.

Duzzasztva a makropórusos habot a kondenzációs folyamatok folytatódnak irreverzibilis változásokat eredményezve (C). Háromdimenziós szerkezet alakul ki,

mely hengeres egységekből épül fel, tipikus távolság 18 nm. Ha a hidrogél (C) készítéséhez szükséges vizet teljesen elpárologtatjuk, akkor nem keletkezik újra makropórusos hab. Atmoszférikus szárítással átlátszó, üveges xerogél (D) jön létre homogén aggregátumos szerkezettel. Ezt az amorf szerkezetet, az XRD tanúsága szerint megőrzi 800 °C-ig, a felett  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dá alakul, de csak kisebb hányada válik kristályossá, a nagyobbik rész megmarad röntgen amorfnak [184sk].

A 4 órás, 80 °C-os reakció után 2 – 3 nm-es laza, izolált egységek jönnek létre hasonlóan a 24 órás reakció idővel kapott rendszerekhez (VII. 12. ábra). A bepárlás után 1 órát kevertetett, majd 80°C-on kezelt minta spektrumán a görbe meredeksége -4, tehát aggregátumok rendezetlen halmaza adja a gélminta térhálóját. A 130 °C-os és a 180 °Cos minták SAXS-görbéi között - a többi szerkezetvizsgáló módszer eredményeihez hasonlóan – ugrásszerű különbség van. A laza, rendezetlen struktúrából már kötöttebb, némi rendezettséget mutató, síkszerű szerkezet jön létre. A lapkaszerű elrendeződésre a SAXS görbe log-log ábrázolásának q=0.02 Å<sup>-1</sup> és q= 0.2 Å<sup>-1</sup> tartománybeli 2,0 körüli meredekségéből lehet következtetni. Az éles csúcsot q=0.78 Å<sup>-1</sup>-nél az XRD adatai szerint (VII. 13. ábra) a kristályos böhmit fázis megjelenésének első csúcsaként lehet azonosítani. 180 °C körül a böhmithez köthető elrendeződés átmeneti alumínium-oxidhidroxid fázisokká alakul (lásd NMR, XRD mérések). A széles Bragg-csúcsok nem teljesen szabályos (mint pl. a kristályrács), nem hosszútávú periodicitást mutató szerkezetet prezentálnak. A SAXS görbe illesztését (Gaussian méret-eloszlás nagy felülete és kicsi addicionális szerkezeti faktor) úgy lehet interpretálni, mint egy tendenciáját a 2D-os lapka egységek átalakulásának 3D aggregátumokká (VII. 13. ábra). görbék maximumainak eltolódása az aggregátumok növekedését А SAXS reprezentálják a hőkezelés hatására; 2-4 nm-ről (300-400°C) 12±3 nm-re (600-800°C).



VII. 12. ábra. 4 órás reakcióval előállított alumínium-oxid-hidroxid gélek SAXS mérési eredményei

800 °C felett újra jelentősebb változás következik be, az átmeneti alumínium-oxid fázisok termodinamikailag stabil  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fázissá alakulnak. Eltűnik az elemi részecskék által okozott szórási csúcs, majd az 1300 °C-os hevítést követően újra egységes, véletlenszerűen összekapcsolódott (random) aggregátumokból felépített szerkezet alakul ki, az aggregátumok mérete 130 nm körüli.

A **4 órás** reakcióval készült gélekre az **XRD-felvételek** tanúsága szerint 180 °C-ig az amorf karakter jellemző. Az XRD adatok is jól tükrözik a 180 °C körüli jelentős szerkezeti módosulást. 180 °C felett, 200-600 °C-os tartományban nincs egységes fázis, a böhmitszerű (pl. pszeudo-böhmit), alumínium-hidroxid (pl. nordstrandit) fázisok átmeneti alumínium-oxid-hidroxid rendszerekké alakulnak (Lásd <sup>27</sup>Al MAS NMR mérések!) [178, 179]. 600 °C felett újabb szerkezet módosulás játszódik le, átmeneti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fázisok tűnnek fel ( $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), majd 800 °C felett itt is megjelenik a végső kristályos fázis, az  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



VII. 13. ábra. 4 órás reakcióval előállított alumínium-oxid-hidroxid gélek *in situ* XRD vizsgálata

## VII. 4. Alumínium-oxid-hidroxid gélek szárítása, hőkezelése

#### VII. 4. 1. Termoanalitikai vizsgálatok

A hőkezelés optimális hőmérséklet-tartományát termoanalitikával határoztuk meg (VII. 14. és 15. ábra). A termoanalitikai mérések igazi jelentősége a 4 órás reakció idővel előállított mintáknál van, itt kellett meghatározni az optimális szinterelési hőmérsékletet.

A **4 órás** reakcióval készült minták termoanalitikai vizsgálatai két lépcsős tömegcsökkenést mutatnak, melynek értéke 160 °C-ig 5-6 %, 360 °C-ig 59-60 %, a tömegveszteség összértéke 65 %. Az első lépés, 160 °C-ig az illékony komponensek párolgásához köthető. Az illékony komponensek jelentős része kötött vízből, szabad oldószermolekulákból, kisebb hányada pedig a nitráttartalomból adódik. A második tömegveszteség 360 °C-ig tart, ennek folyamán távozik a nitráttartalom nagy része, valamint a kötött szerves anyag tartalom. A DTA görbén egy endoterm csúcs jelenik meg 190 °C-nál, ami a nitrátionok bomlásához köthető. A TA-felvételek is igazolják – az FTIR mellett – a viszkózus minta 80 °C-os hőkezelésének hatékonyságát a nitrátionok eltávolításában. A bomlás 360 °C körüli hőmérsékleten fejeződik be. 400 - 800 °C között csak 1-2 %-os tömegveszteség figyelhető meg (VII. 14. ábra). 800 °C felett újabb bomlás indul meg, az AlOOH-ból Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alakul ki. A hevítés során a minta tömege 1000 °C-ig 65 %-kal csökken. Mivel a bomlási folyamatok csak 400 °C körül fejeződnek be, ezért a szinterelési hőmérsékletnek 400 °C felettinek kell lenni, a keménységi adatokat is figyelembe véve az optimális érték 600-700 °C.



VII. 14. ábra. 4 h reakcióidővel készült Al-oxid-hidroxid rendszerek termoanalitikai vizsgálatai

A 24 órás reakcióval előállított viszkózus (A) és annak szárított termékének (B) termoanalitikai vizsgálata a nitrát és a szerves anyag tartalom távozását reprezentálja (VII. 15. ábra). A szerves anyag tartalomtól ebben az esetben is két lépésben lehet megszabadulni. TG-MS mérések 100 °C körül víz, nitrogén- és szén-oxidok, valamint kisebb széntartalmú fragmensek mutattak ki. Míg ez a folyamat a várakozással megegyezően endoterm, addig 300 °C-on egy exoterm átalakulás játszódik le, melyet

szintén nitrogén- és szén-oxidok távozása kísér. Ez az exoterm csúcs a szén és a nitrogén vegyületeinek redoxi reakcióját bizonyítja (VII. 15. ábra). Ugyanezt az exoterm csúcsot lehet detektálni a kettős alumínium-acetát-nitrát só hevítésekor, míg a két só (Al-acetát és Al-nitrát) szilárd keverékében nem tapasztalható exoterm változás [167sk].



VII. 15. ábra. A viszkózus (A) és szárított terméke (B) DSC-görbéi

#### VII. 4. 2. Atmoszférikus szárítás: xerogélek

Tömb kerámiák szol-gél technikával történő előállításánál a legnagyobb probléma a monolit gélek repedezése a szárítás során. A szárítás első szakaszában a gél térfogatának csökkenése megegyezik a folyadék fázis párolgási veszteségével, a gélek zsugorodnak. Kapilláris és/vagy ozmotikus erők hatnak a folyadékveszteségkor. A második szakaszban csökkent mértékben folytatódik a párolgás, a zsugorodás növeli a nyomást a pórusokban, a bennük lévő "folyadékot" belepréseli a géltestbe, repedés jön létre.

Hidrogélekből atmoszférikus lassú szárítással tömb xerogélek (VII. 1-3. ábra: **D**, **H**) készíthetők. A 24 órás reakcióval előállított alumínium-oxid xerogélek (**D**) átlátszóak, porozitásuk általában 10 - 25 % között változik, 30 - 100 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> fajlagos felülettel jellemezhetők a duzzasztásnál alkalmazott víz mennyiségétől függően. Ha 24 óra helyett csak négy óráig reagáltattuk a kiindulási oldatkeveréket 80 °C-on, hogy minél kisebb aggregátumok alakuljanak ki, felületükön sok aktív kapcsolódási hellyel, akkor nagy szilárdságú tömb kerámiát (**H**) sikerült készíteni 500-600 °C-os szintereléssel. Az így kapott minták porozitása 15 % alatti.

A szinterelt tömb minták egyik fontos, jellemző adata a **keménység**. A kompakt monolit minták (**H**) keménységét csak Vickers-féle keménységmérő berendezéssel lehetett meghatározni, amely technika a legkeményebb anyagok mechanikai szilárdságának meghatározására szolgál. A Vickers-keménység a terhelő erő (F) és a lenyomat felületének hányadosa. A lenyomat felületének meghatározása a terhelés

hatására kialakuló négyzet alakú lenyomat átlóinak (*d*) mérésén alapszik. Számértéke a HV (VII. 3. táblázat).

Hőmérséklet (°C)	Vickers-keménység értékek (HV)
80 °C	111
350 °C	126
500 °C	150
600 °C	150
800°C	205

VII. 3. Táblázat. Alumínium-oxid(-hidroxid) (H) minták Vickers-féle keménység értékei

Összehasonlítva a különböző úton előállított alumínium-oxid(-hidroxid) mintákat a 4 órás reakcióval, majd desztillálás után 80 °C-os vízfürdőben további egy órát kevertetett és hőkezelt AlOOH tömb mutatta a legnagyobb keménységi értékeket. A Vickers-féle módszerrel a többi szárított minta keménysége 20 és 100 HV között változott. 500-800 °C között nincs jelentős változás a keménységi adatokban, 800 °C-on az  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kialakulásának köszönhetően tovább nő a keménység. Megmértük összehasonlításképpen az 1500 °C felett szinterelt, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ból készült kereskedelemben kapható tégely Vickers-féle keménységét is, melynek HV értéke 722. Egy titán fogimplantátum keménysége 300 HV [166sk].

Vizsgáltuk a különböző hőfokokon hevített minták **oldhatóságát** is vizes közegben. A vízoldhatóság kérdése sok alkalmazásnál döntő jelentőségű, pl. szigetelő anyagként, implantátumként való felhasználáskor. A 300 °C alatt szárított minták teljesen feloldódtak, míg az e felett szárítottak esetén gyakorlatilag nem tapasztaltunk oldódást még 6 hónap elteltével sem. Egy hónap áztatás, majd szárítás után a mért tömegveszteség 1-2 %-os volt.

#### VII. 4. 3. Vákuumos fagyasztva szárítás: kriogélek

Tömb gélek előállítása légköri nyomású szárítással vagy nagyon hosszú szárítási időt igényel, vagy szinterelés alkalmazását. A gélrendszer repedezésének egyik elkerülési módja a folyadék fázis lehűtése a hármaspont alá, azaz az oldószer kifagyasztása és az oldószer kristályok szublimálása vákuumban. A fagyasztva szárítás (liofilizálás) egyszerű és hatékony módszere porózus anyagok létrehozásának. A porozitás szabályozásához több komponens áll rendelkezésre; oldószertartalom, a fagyasztás sebessége, hőmérséklete, a vákuum nagysága, a szárítás ideje. A liofilizálás hátránya, hogy a gélek térhálója széttöredezik az oldószer kristályok kialakulása miatt, és rendszerint kisebb-nagyobb méretű granulátumok keletkeznek. A kifejlődött oldószer kristályok szublimációja makropórusokat eredményez. A fagyasztva szárítással kapott termékek tudományos elnevezése a kriogélek, bár mostanában a kereskedelemben aerogélekként is forgalomba kerülnek [187-189]. A kriogélek szerkezetét, paramétereit a duzzasztószer minősége, térfogata, a fagyasztási sebesség és a hőkezelés hőmérsékletének a függvényében vizsgáltuk [190sk].

#### VII. 4.3.1. Vákuumos fagyasztva szárítás paraméterei

Az oldószerek drasztikusan hatnak a kriogélek porózus szerkezetére. Variálva a duzzasztásnál alkalmazott oldószereket, a fagyasztva szárításból kapott minták SEM-felvételei alapján a víz bizonyult a legalkalmasabb oldószernek liofilizáláshoz (VII. 16. ábra) [190sk]. Az alkogélekből származó kriogélek porozitása jelentősen kisebb, mint a hidrogélekből származóké. Például a vizes mintákból készült kriogéleket 62 %-os porozitással lehet jellemezni, addig a metanolos duzzasztással készült minták porozitása 5-10 %, a sűrűség pedig 0,46-ról 1,84 g cm<sup>-3</sup>-re nő (VII. 4. táblázat). A fagyott, nem vizes oldószer kristályok kevésbé hatékonyan látják el a pórusok kialakulását biztosító "templát" feladatot, mint a jég kristályok. (A víz standard szublimációs entalpiája 46,7 kJ/mol, a szerves alkoholoké 60-80 kJ/mol [191].) Az oldószerek nagyobb molekula-tömege, kisebb polaritása szintén okot szolgáltathat a csökkent porozitásra [190sk].

Alkoholokban csak maximum 2 alkohol/szárított gél tömegarányú (2x) duzzasztást tudtunk elérni. A duzzasztási fok növelése érdekében propilén-oxid gélesítő ágens alkalmaztunk. (Az epoxidgyűrű proton akceptorként vesz részt a szol-gél kémiában, a pH növelése támogatja a kondenzációt.) Ily módon 2x-ről 25-30x-ra lehet a duzzasztás mértékét növelni. Propilén-oxid hatására alapvetően megváltozik a kriogélek szerkezete; 3D-os térháló helyett egy aggregát struktúra fejlődik egységes mérettel ( $\emptyset = 0.9 \pm 0.1 \mu m$ ) és alakkal (VII. 16. ábra, "propanol + propox"). A primer részecskék olació és oxoláció révén kapcsolódnak egymással, így alakítva ki első lépésben alumínium-hidroxid szolt, majd keresztkötésekkel monolit gélt.

oláció:  $\sim$ M–OH +  $\sim$ M–OH<sub>2</sub>  $\rightarrow \sim$ M–OH–M $\sim$  + H<sub>2</sub>O oxoláció:  $\sim$ M–OH + HO–M $\sim \rightarrow \sim$ M–O–M $\sim +$  H<sub>2</sub>O, M= fématom



VII. 16. ábra. Különböző oldószerben duzzasztott (2x) gélek fagyasztva szárítással nyert kriogéljeinek SEM-felvételei (1000x nagyítás).

A kriogélek kötésrendszere erősebben függ az alkalmazott szintézis módtól, mint az alapszintézis oldószerétől vagy adalékanyagaitól (VII. 17. ábra). A szol-gél technikával szintetizált mintákból (hidro- és alkogélekből) nyert kriogélek Al MAS NMR szignáljai nagyon hasonlítnak egymáshoz, de nagyon különböznek a leválasztással készült mintákéitól. (Az irodalomban rendszerint leválasztásos módszert Т

alkalmaznak a liofilizáláshoz.) A szol-gél kriogél rendszerek NMR-felvételei a többékevésbé amorf, 3D-os szerkezetű Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolitokra jellemzőek [166sk]. Az Alnitrátból NaOH-os vagy ammóniás lecsapásos technikával előállított csapadékok egyértelműen kristályos ( $\gamma$ ,  $\delta$  átmeneti) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ra jellemző NMR-spektrummal rendelkeznek [190sk].



VII. 17. ábra. <sup>27</sup>Al MAS NMR mérések. A kriogélek nedves géljei egyrészt szol-gél módszerrel (hidro- és alkogélek) készültek, másrészt összehasonlításul lecsapásos módszerrel (csapadékképzés NaOH-val és NH<sub>3</sub>-val). A kriogélek 500 °C-on hőkezeltek. Adalékanyagok: PO: propilén-oxid; CA: citromsav; U: urotropin. A lecsapásoknál az alkalmazott tenzid: NaDS.

A porózus szerkezetet az **oldószertartalom** is erősen befolyásolja. A vártnak megfelelően minél nagyobb a duzzasztásnál alkalmazott oldószertartalom, annál nagyobb a kriogélek porozitása, totál pórus térfogata, fajlagos felülete (VII. 18. ábra, VII. 4. táblázat). Az oldószertartalom kevésbé hat a hővezetőképességre és a pórus méretre (VII. 4. táblázat).



VII. 18. Különböző oldószertartalmú gélek fagyasztva szárítása  $[x_{tomeg} = duzzasztáshoz felhasznált víz/AlO(OH)]$  (SEM, 1000x)

Duzzasztó -szerek	Pórus m (μm	néret )	Porozitás SEM <sup>a</sup>	$TPV^b$	Fajlagos felület <sup>c</sup>	Sűrűség	Hővezető- képesség
	SEM	N2 szorpció	(%)	(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$(m^2 g^{-1})$	(gcm <sup>3</sup> )	$(W(mK)^{-1})$
$6x víz^d$	10-20 0,008 ±0,001	10 ±1	73 <sup>e</sup> ±15	3,8 ±0,5	220 ±50	0,18	0,04 - 0,044
$4x víz^d$	10-25 0,008 ±0,001	8 ±1	69 ±15	3,1 ±0,3	180 ±50	0,22	0,04 - 0,045
$2x víz^d$	2-4 0,007 ±0,001	2 ±1	60 ±10	1,9 ±0,3	60 ±30	0,46	0,05 - 0,06
2x metanol	-	-	5-10	0,045 ±0,01	26 ±8	0,84	-
1.5x propanol	2-3	-	57 ±5	-	-	0,25	-

VII. 4. Táblázat. Különböző oldószertartalmú kriogélek szerkezeti vizsgálati eredményei.

<sup>*a*</sup>Makroporozitás meghatározása SEM-felvételek alapján; <sup>*b*</sup>totál pórus térfogat; <sup>*c*</sup>BET fajlagos felület meghatározása N<sub>2</sub> adszorpcióval; <sup>*d*</sup>víz/száraz gél tömegarány. <sup>*e*</sup>Porozitás adatok 3D SEM méréssel. A kriogélek 80 °C-on kezeltek.

A fagyasztás paramétereivel alapvetően a pórusok morfológiáját lehet befolyásolni. Az oldószer kristályok templátként kontrollálják a pórusok méretét. A **fagyasztás sebessége** meghatározza az oldószer kristályok méretét. A fagyasztás sebességét ~2000 és 100 °C s<sup>-1</sup> értékektől (ultra gyors és gyors fagyasztás) ~0,1 °C s<sup>-1</sup> és 0,025 °C s<sup>-1</sup> értékekig (lassú és nagyon lassú fagyasztás) változtattuk. A ~2000 °C s<sup>-1</sup> sebességet folyékony nitrogén izopentánban történő alkalmazásával lehetett elérni [192]. Pusztán folyékony nitrogénben az átlag fagyasztási sebesség 100 °C s<sup>-1</sup>. A lassúbb sebesség elérése fagyasztó szekrényben, szigetelőanyaggal vagy anélkül történt. A SEM-felvételek (VII. 19. ábra) jól reprezentálják, hogy a lassúbb fagyasztás nagyobb méretű oldószer kristályokat eredményez. A ~100 °C s<sup>-1</sup> sebesség mellett ~10 µm-os pórus formálódtak, ~2000 °C s<sup>-1</sup>-nál pedig ~ 0,8 µm-osak (VII. 5. táblázat). A leglassúbb fagyasztásnál már csak nagy méretű oldószer kristályok keletkeznek, szétrombolva a kriogélek 3D-os szerkezetét, a liofilizálásból csupán finom por szemcsék maradnak vissza. A sűrűség erőteljesebben, a hővezetőképesség pedig kisebb mértékben csökken a növekvő fagyasztási sebességgel (VII. 5. táblázat).



VII. 19. ábra. Különböző fagyasztási sebességgel szárított kriogélek SEM-felvételei (1000x).

A fagyasztás sebessége kisebb mértékben még a kötés rendszert is módosítani képes (VII. 20. ábra). Lassú (~0,1 °C s<sup>-1</sup>) és gyors (~100 °C s<sup>-1</sup>) sebesség a szokásos rendezetlen 3D-os alumínium-oxid szerkezet kifejlődését teszi lehetővé. De ha a kriogéleket ultra gyorsan hűtjük le (~ 2000 °C s<sup>-1</sup>) a kötés rendszer és a morfológia is módosul. Az NMR adatok szerint legnagyobb százalékban pentakoordinált alumínium jön létre, mely erősen torzult térhálós kötésrendszerekre jellemző. (Nincs idő rendezett szerkezetek kifejlődésére.) A szigetelő funkció ellátásához nagy porozitás és kis pórusméret az előnyös, így az ultra gyors hűtés alkalmazása javasolható.

Fagyasztási sebesség (°C sec <sup>-1</sup> )	Pórus méret SEM (µm)	Porozitás SEM (%)	Sűrűség (gcm <sup>-3</sup> )	Hővezető- képesség (W(mK) <sup>-1</sup> )
~ 2000	~ 0,8	56 ±5	0,14	0,04 - 0,05
~ 100	~10	73 ±20	0,18	0,04 - 0,044
~ 0,1	>2	32 ±6	0,34	0,06 - 0,08
~ 0,025	>2	13 ±5	0,36	-

VII. 5. Táblázat. Különböző sebességgel fagyasztott kriogélek szerkezeti vizsgálata.



VII. 20. ábra. Különböző sebességgel fagyasztott kriogélek <sup>27</sup>Al MAS NMR mérései.

#### VII. 4.3.2. Kriogélek jellemzése

Az alumínium-oxid-hidroxid hidrogélek víztartalmuk következtében nagyon jól liofilizálhatók. Hidrogélekből vákuumos fagyasztva szárítással hierarchikus porozitású kriogéleket (VII. 1-3. ábra: E) tudtunk nyerni. A folyékony N<sub>2</sub>-ben fagyasztott, 500 °C- on hőkezelt kriogélről készült 3D-os SEM-felvételek szemléletesen ábrázolják a minta nyitott, folytonos, makropórusos szerkezetét (VII. 21. ábra) [190sk]. A pórus rendszer nyitott, anizotróp makropórusokból (2-20 μm Ø) és mezopórusokból (7-9 nm Ø) áll. A mezopórusok a makropórus falába ágyazódnak be (VII. 22. ábra). A mezopórusok átmérője TEM mérések szerint 7-9 nm, kisszögű röntgenszórások szerint 7 nm, a



VII. 21. ábra. 3D SEM pozitív és negatív felvétel (1000x nagyítás, 4.72 μm x 8.94 μm x 7.25 μm minta méret) 500 °C-on hőkezelt, folyékony N<sub>2</sub>-ben fagyasztott (6x) kriogélről.

krioporozitás mérésekkel 8-10 nm [190sk]. A makropórusok kollonákba (csatornákba) rendeződnek (VII. 19. 21. ábrák). kriogélek А makropórus szerkezete rendszerint kollonás, lemelláris vagy dendrites. А szervetlen oxid irodalom kriogélekre az szerint а lemelláris szerkezet a jellemző [193-195]. A pórusok orientációját a jég kristályok növekedési karakterisztikájával lehet magyarázni (Mullins-Serkerka-féle instabilitás [196]).



VII. 22. ábra. A fenti kriogél TEM-felvétele (250 000x).

Az oldott anyag lokálisan csökkenti az oldat fagyás pontját és egy túlhűtött zóna keletkezik, mely módosítja a jég front sík határfelületét kolonnás határfelületté [196, 197]. A jég front haladási sebessége párhuzamos a jég kristálytani *c* tengelyével, amilyen irányba a sebesség  $10^2$ - $10^3$ -szorosan kisebb, mint a merőleges (*a*) tengely irányába. Az alapvető különbség az irodalomban előállított szervetlen oxid kriogélek és a mi kriogéljeink között, az hogy mi nem szolokból, szuszpenziókból liofilizáltunk, hanem 3D-os térszerkezettel rendelkező gélekből. A lamellás pórus szerkezet jellemzően a kolloid oldatokból fejlődik.

A gyors vagy ultra gyors fagyasztású kriogélek nagy porozitással (56-73 %) és pórus térfogattal (3-4 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) jellemezhetők. Ezek az adatok jól egybevethetők az irodalmi adatokkal (VII. 6. táblázat). Hővezetőképességi adataink nemcsak egybe-vethetők, hanem jóval kedvezőbbek (0,04 – 0,045 W (mK)<sup>-1</sup>) a publikált aluminium-oxid kriogél adatoknál (0,23 – 0,50 W (mK)<sup>-1</sup>) [198, 199].
Minták	Referenciák	$\frac{\text{TPV}^{a}}{(\text{cm}^{3}\text{g}^{-1})}$	Fajlagos felület <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Sűrűség (g cm <sup>-3</sup> )	Hővezető- képesség (mW(mK) <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kriogél 500 °C hőkezelt <sup>d</sup>	saját minta	3,1-3,8	180 - 220	0,18 - 0,22	40 - 45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kriogél 1300 °C hőkezelt <sup>d</sup>	saját minta	2,2-3,0	110 - 180	0,2-0,26	48 - 55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kriogél irodalmi adat	[198-200]	0,3 - 6,0	180 - 280	0,20 - 0,30	230 - 500
Al2O3 aerogél irodalmi adat	[201-207]	0,4 - 8,0	150 - 700	0,04-0,25	30 - 300
Szilika kriogél irodalmi adat	Spaceloft adat, [208]	0,25-0,85	200 - 650	0,3 - 0,50	14 - 50

VII. 6. Táblázat. Kriogélek paramétereinek összevetése irodalmi adatokkal.

<sup>*a*</sup>Teljes pórus térfogat; <sup>*c*</sup>BET fajlagos felület N<sub>2</sub> szorpciós mérés; <sup>*c*</sup>minden hővezetőképességi adat szobahőmérsékleten mért; <sup>*d*</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kriogélek gyors sebességű fagyasztással készültek.

**Kriogélek öregedését** hivatott bemutatni a VII. 23. ábra. Csak némi szerkezeti módosulás figyelhető meg 2 év szobahőmérsékletű, zárt légterű tárolás után. A makroporozitás ~73 %-ról ~66 %-ra csökkent. A <sup>27</sup>Al MAS NMR és IR spektroszkópiai mérések sem detektáltak érdemi változást (VII. 23. ábra) [190sk]. Tehát az aluminium-oxid kriogélek hosszú távú alkalmazhatósága előtt méréseink szerint nincs akadály.



VII. 23. ábra. Friss és 2 éves kriogélek (4x, 600 °C-on hőkezelt) SEM-os és <sup>27</sup>Al MAS NMR felvételei

A hő hatására bekövetkező változásokat reprezentálja a VII. 24. ábra. A 80 – 1600 °C között hőkezelt kriogélek SEM felvételei alapján elmondható, hogy a kriogélek megőrzik porózus szerkezetüket 1600 °C-ig (VII. 24. ábra). Az irodalmi adatok szerint a porózus alumínium-oxid szerkezete rendszerint összeomlik 800 °C felett, az  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristályos fázis megjelenésére [209-211]. Az  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristályos fázis kialakulásakor az általunk szintetizált mintákban csak a porozitás csökken ~85 %-ról ~62 %-ra (1300 °C), illetve ~53 %-ra (1600 °C). A VII. 25. ábra nagy nagyítású SEM-felvételei jól szemléltetik a kriogélek magas hőmérsékletű kezelésének hatását a makropórusok finom szerkezetére. Bizonyítják a jellemzően 10 µm-es makropórusokban lévő pórusok meglétét még 1500 °C körül is, ezen a hőmérsékleten 150-200 nm-es méretben.



VII. 24. ábra. Különböző hőmérsékleten kezelt kriogélek (6x) SEM-felvételei (1000x).



VII. 25. ábra. 1500 és 1600 °C-on kezelt kriogélek (6x) SEM-felvételei (5000x).

A SEM-felvételek jól érzékeltetik az  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> krisztallitok jelenlétét is, melyek 1200 °C felett kezdenek SEM-mel detektálható módon kialakulni anélkül, hogy a porózus szerkezet összeomlana (VII. 25. ábra). Az összeomlás elmaradása avval magyarázható, hogy a liofilizáláshoz egy 3D-os gél-szerkezetet használunk, nem pedig az irodalomban jellemző diszperziós rendszert [193, 212-218]. A 3D-os kötésrendszer megtartja a pórusos szerkezetet az  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kikristályosodása után is.

A kriogélek SAXS görbéi a hőmérséklet függvényében (VII. 26. ábra) nem jeleznek semmilyen szerkezeti rendezettséget az 1 – 50 nm mérettartományban, megerősítve a kriogélek amorf karakterét. Egy karakterisztikus méret csak a 300 °C feletti mintákban figyelhető meg, mely a kötés rendszer változásából eredhet. 400 °C körül az addig jelenlévő megosztott OH, H<sub>2</sub>O és H-kötések oxigén-hidakká (Al-O-Al) alakulnak. Ez a méret eltűnik 1300 °C-nál, az  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fázis megjelenésekor. 80 és 200 °C között csak amorf szerkezetet lehet azonosítani WAXS mérésekkel (VII. 27. ábra). 300 °C körül némi rendezettség figyelhető meg köszönhetően az átmeneti AlO(OH) és Al(OH)<sub>3</sub> fázisoknak. A szórási mérések 1000 °C felett a szokásos kristályos fázist ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) azonosítják.



VII. 26. ábra. Kriogélek (4x) kisszögű szórási adatai

VII. 27. ábra. Nagyszögű szórási adatok

#### VII. 4. 4. Alumínium-oxid aerogélek

A hidrogéleket jól lehet vákuumban fagyasztva szárítani, mely nagy porozitású rendszereket eredményez. A hidrogéleket viszont nem sikerült szuperkritikusan szárítani. A szuperkritikus szárításhoz a víztartalmat le kell cserélni CO<sub>2</sub>-ra, mert a CO<sub>2</sub> szuperkritikus paraméterei az egyik legkedvezőbbek. Ily módon azonban a víztartalmat nem lehet teljesen eltávolítani, mert a CO<sub>2</sub> jól oldódik vízben. Ha a folyékony vagy szuperkritikus CO<sub>2</sub>-os mosás előtt a vizet lecseréljük metanolra – ami már jól kiváltható lenne CO<sub>2</sub>-ra –, az újonnan kifejlesztett módszerünkkel nyert gélszerkezet összeomlik. A víztartalmú gélek közvetlen szuperkritikus szárítása pedig extrém nagy nyomást (>20 MPa) és hőmérsékletet (>370 °C) igényelne.

Az alumínium-oxid aerogélek készítését alapvetően a kriogélekkel való összehasonlítás motiválta, referenciaként szerepeltek kutatásainkban. A nemzetközi kutatásokban, fejlesztésekben alapvető elvárás a két típusú porózus rendszer összehasonlítása. A szuperkritikus szárításhoz alkoholtartalmú géleket, ún. alkogéleket kellett szol-gél módszerrel előállítani. Az alkogélek preparációs kísérleteiben az alumínium-nitrátnál jobban alkalmazható Al-alkoxid (Al-izopropoxid) szolgált prekurzorként, oldószerként pedig metanol és izopropanol. Az Al(III)-ionok hidrolízisének kontrollálását etil-acetoacetát kelátképző biztosította. A kelátképző elfoglalja az Al(III)-ionok koordinációs helyeit, megakadályozza evvel az Al-ionok bázikus csapadékként való kiválását. Az így nyert alkogéleket már könnyen lehet szuperkritikusan szárítani. A szárítás során az alkogéleket 3-4 napig kellett mosni folyékony CO<sub>2</sub>-dal, majd a hőmérsékletet 45 °C-ra, a nyomást pedig 100 barra emelni. A hőkezelések 500 és 800 °C között folytak, így szolgálva az összehasonlítást a kriogélekkel [219sk].

#### VII. 4. 5. Kriogélek és aerogélek összehasonlítása

A VII. 28. ábra a kétféle szol-gél technikával előállított porózus rendszereket szemlélteti. Nagy szerkezeti különbség tapasztalható a két porózus rendszer között. A szuperkritikus szárítás nanopórusos (10-20 nm) rendszereket eredményez, a 3D-os térháló nanoméretű aggregátumok véletlenszerűen összekapcsolódó halmaza. Az aggregátumok átlagos mérete ~100 nm (metanolban) és ~50 nm (izopropanolban). A SEM-felvételek alapján a kriogélek 55 – 80 %-os porozitással jellemezhetők; a 10 – 16  $\mu$ m átmérőjű, nyitott makropórusokkal (VII. 28. ábra) [190sk, 219sk].



VII. 28. ábra. Porózus alumínium-oxid aero- és kriogélek SEM-felvételei.

A TEM-felvételek (VII. 29. ábra) érdekes szerkezeti hasonlóságot reprezentálnak 250000x nagyításnál az aero- és kriogélek között. A kriogélek makropórusainak falai szintén nanorészecskékből és pórusokból állnak, hasonlóan az aerogélekhez. A transzmissziós elektronmikroszkóppal készített felvétel alapján a falak 10-15 nm-es részecskékből épülnek fel. A köztük lévő távolság 8-14 nm, amelyeket a pórusok méreteihez rendeltünk. TEM alapján a részecskék egymással összekötve alkotják a pórusos rendszert. A kriogélek nanopórusait a ciklohexános közegben lefolytatott NMR krioporozimetriás mérések is alátámasztják. A pórusokat gömb alakúnak feltételezve, az olvasztás- és fagyasztás görbék lefutása igen hasonló, az inflexiós pontjukból számítható pórusméret 7,0 – 9,0 nm.



VII. 29. ábra. Porózus alumínium-oxid aero- és kriogélek TEM-felvételei (250 000x).



VII. 30. ábra. 500 °C-on hőkezelt porózus alumínium-oxid aero- és kriogélek <sup>27</sup>Al MAS NMR felvételei

A <sup>27</sup>Al MAS NMR mérési adatsorok jól szolgálják az aerogélek és kriogélek közötti különbség tételt (VII. 30. ábra). A kriogélek kémiai eltolódásai az átmeneti Al-oxid-(hidroxid) fázisok jelenlétét tükrözik. Az aerogélek NMR spektruma pedig jól alátámasztják amorf karakterüket, javarészt oktaéderes Al-egységekből épülnek fel nagy fajlagos felületüknek köszönhetően.

Az aero- és kriogélek SAXS adatai szintén jól megvilágítják a szerkezeti különbséget a két típusú pórusos rendszer között (VII. 31. ábra). Az aerogélek log-log ábrázolású SAXS görbéinek Freltoft megközelítésű kiértékelése\* [220] szintén 40-50 nm aggregátum méretet eredményez az izopropanolban előállított aerogélek esetében, és >80 nm méretet metanolos gélszintézisnél [219sk]. A Freltoft-kiértékelésből származó dimenzió (*D*, meredekség) közel 3,0 (2,6 metanolban és 2,8 izopropanolban) véletlenszerűen összekapcsoló aggregátumos struktúrát valószínűsít. A SAXS adatok Freltoft-kiértékelése 3,0 valamint 2,7 felületi fraktállal jellemezhető aggregátumokat ír le. A kriogélek SAXS adatainak meredeksége log-log ábrázolásban -4,0 függetlenül a víztartalomtól. A WAXS görbék, melyek az atomi mérettartományhoz rendelhető szerkezetekről nyújtanak felvilágosítást, nagyon hasonló lefutásúak, amorf karaktert bizonyítanak mind a krio-, mind az aerogélek esetében (VII. 31. ábra).



VII. 31. ábra. Porózus alumínium-oxid aero- és kriogélek SAXS- és WAXS szórásai.

Minták	ák Pórusméret (ni		Aggregát méret (nm)		Porozitás SEM	$\frac{TPV^a}{(cm^3 \sigma^{-1})}$	Fajlagos felület <sup>b</sup>
megnevezése	SEM	N <sub>2</sub> adszorpció	SEM	SAXS	(%)	(em g )	$(m^2 g^{-1})$
Aerogél metanolban	10-20	15 ±5	$100\pm50$	> 80	$50\pm10$	1,1 ±0,2	$300 \pm 20$
Aerogél izopropanolban	10-20	20 ±5	$50\pm25$	45 ±20	$40 \pm 10$	0,8 ±0,2	500 ±40
Kriogél 6x víz <sup>c</sup>	$\frac{16\ 000\ \pm 10000}{8\ \pm 2}$	$10\ 000 \\ \pm 2000$	<u></u> d	d	85 ±20	3,8 ±0,5	$350\pm30$
Kriogél 2x víz <sup>c</sup>	$\begin{array}{c} 8 \ 000 \ \pm 10000 \\ 70 \ \pm 10 \end{array}$	5 000 ±2000	d	d	65 ±20	1,9 ±0,3	150 ±20

VII. 7. Táblázat. Kriogélek és aerogélek szerkezeti paramétereinek összehasonlítása.

<sup>a</sup>Össz pórustérfogat; <sup>b</sup>BET fajlagos felület (N<sub>2</sub>-szorpciós mérés); <sup>c</sup>víz/szárított gél tömegaránya; <sup>d</sup>nincs aggregátum.

\* Freltoft egyenlet:  $I(q) = A \sin[(D-1)\arctan(q\xi)]/(1+q^2\xi^2)(^{D-1)/2}(D-1)q\xi$ , ahol A konstans, D dimenzió,  $\xi$  aggregátum méret.

A VII. 7. táblázat a szerkezeti vizsgálatok összehasonlító adatait tartalmazza. Az aerogéleket jellemző adatok megfelelnek az irodalmi értékeknek [210, 221-223]. A kriogéleknek nagyobb porozitása és össz pórustérfogata van, mint az aerogéleknek, viszont az aerogéleknek nagyobb a fajlagos felületük a nanopórusoknak köszönhetően.

# VII. 5. Alumínium-oxid-hidroxid rendszerekkel folytatott kutatások összefoglalása

Alumínium-nitrátból n-propanolos közegben pusztán a gélesítés körülményeinek variálásával rendkívül sokféle – a szálas termékektől, az áttetsző, rugalmas géleken keresztül; a különböző porozitású rendszerek mellett a kompakt tömbig – nagyon eltérő szerkezetű anyagokat lehet előállítani. Az alkalmazott szol-gél módszer, az oldatból kiinduló technika teszi lehetővé, hogy az eltérő szerkezetek kialakításához elegendő a színtézis útjának kis mértékű változtatása. Sikerült kifejleszteni egy gyors, kis költségű, egyszerű módszert alumínium-oxid-hidroxid alapú gélek előállítására. A módszer idő-, költség- és energia-takarékos:

- Csak két alapanyagot használ fel: Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>9H<sub>2</sub>O-t és 1-propanolt.
- A gélesítés és a szárítás 80°C-on zajlik, a szükséges hőkezelés pedig 400-600°C-on.
- Nincs szükség bázikus anyagokra egy alumíniumtartalmú amorf csapadék leválasztásához, a kiindulási oldatból közvetlenül gél keletkezik, kiiktatva a szolok időigényes polimerizációját.
- A gélesítés és a hőkezelés során a nitráttartalom döntő hányada elbomlik, így nem kell külön egy mosási lépést beiktatni az anionok eltávolításáért, amely gyakori szol-gél lépés szervetlen sók alkalmazásánál.

A kidolgozott szol-gél módszerben az oldószernek alapvetően fontos szerepe van. Az oldás mellett a n-propanol csökkenti a közeg polaritását, és ezáltal elősegíti a nitrátion proton felvételét, mely salétromsavként 80 °C körül elbomlik. A rendszer savasságának csökkenése lehetővé teszi az Al(III)-ionok hidrolízisét és kondenzációját. A pH fokozatosan nő, ami segít elkerülni a csapadék kiválást. A fenti funkciók mellett a n-propanol a nitrátionból keletkező salétromsavval redoxi reakcióba lép, és a propanol különböző mértékben oxidált származékai keletkeznek. A legnagyobb hányadban ecetsav szintetizálódik, mely részt vesz a gél szerkezet kötéseinek kialakításában kétfogú ligandumként, és koordinálódik az Al(III)-ionok köré, blokkolva ezáltal a koordinációs helyeket. A koordinációs helyek telítése szintén hozzájárul a csapadékmentes gélminták keletkezéséhez.

A szol-gél módszer első lépésében az Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O-t n-propanolban 24 órát reagáltatva majd bepárolva kitűnően szálasítható nagy viszkozitású elegyet lehet nyerni. Ennek további feldolgozásával átlátszó, monolit elasztikus gélt sikerült előállítani. A szerkezeti változásokat tekintve, a viszkózus elegy jó szálasíthatóságát a nagy szerves anyag és kis víztartalmának köszönheti – az Al(III)-ionok túlnyomóan szerves molekulákon, főleg acetátionokon keresztül kapcsolódnak egymáshoz. A hidrolízisben kialakult 20 Å átmérőjű izometrikus részecskék alakítják ki a viszkózus elegy szerkezetét. A vizes duzzasztással kapott hidrogélekben OH-, O-kötésekkel, valamint acetátionokkal összetartott, oktaéderesen koordinált Al-ionok találhatók. Víz hozzáadására az aggregátumok belső struktúrája irreverzibilisen megváltozik, tömörebb, nagyobb rendezettségű kolloid részecskék képződnek. A néhány száz Å méretű egységek hidrogénkötéseken keresztül már nem szálasítható, elasztikus gél tömböt építenek fel.

A monolit elasztikus gél szárítása különböző módon történhet. Légköri lassú szárítással üvegszerű, transzparens, kis porozitású xerogéleket (10 – 25 % porozitású,  $30 - 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  fajlagos felületű) lehet nyerni. Másik hatékony szárítási lehetőség a fagyasztva szárítás, mely ún. kriogéleket eredményez. A kapott kriogéleket nagy porozitás (60 – 85 %) és hierarchikus pórus szerkezet (makropórustól a nanopórusig: 8-16 µm és 7-10 nm) jellemzi. A liofilizált rendszerek egy folytonos, amorf, 3D-os vázszerkezetből, és csatornákba rendezett makropórusokból állnak. Az irodalomban ismertetett kriogélekkel szemben az általunk kifejlesztett rendszerek megőrzik porózus szerkezetűket 1600 °C-ig is, annak ellenére, hogy a hőkezelések alatt átalakul a kötés és kristályos rendszerük is. A hidrogéleket jól lehet fagyasztva szárítani, de alkalmatlanok szuperkritikus szárításra. A szuperkritikus szárításhoz szerves oldószer tartalmú, pl. alkogéleket lehet hatékonyan felhasználni. Ezek az alkogélek leginkább alkoxidos prekurzorokból állíthatók elő.

A kísérleteinkben célul tűztük ki nagy szilárdságú, alumínium-oxid alapú tömb kerámiák előállítását is, mivel ezek az anyagok komoly ipari és biológiai jelentőséggel bírnak, pl. tűzálló eszközökként, katalizátorhordozókként, implantátumokként alkalmazhatók. Olvasztással vagy oxidalapú szintereléssel történő gyártásuk igen energiaigényes. Kis porozitású tömb kerámiák szol-gél technikával történő előállításánál a legnagyobb probléma a monolit gélek repedezése a szárítás során. Kísérleteinkben úgy sikerült elkerülni a repedezést, és nagy szilárdságú tömb kerámiát készíteni, hogy csökkentettük az Al-ionok hidrolízis fokát 1,5 alá. Ily módon kisebb aggregátumok alakulnak ki, felületükön sok aktív kapcsolódási hellyel, mely elősegíti a részecskék közötti kötések kialakulását hőkezeléskor. Ráadásul a kezelés során a felszabaduló nitrózus gázok által felhasadt kötések újra tudnak foltozódni a nagy töménységnek és a folytatódó kondenzációs reakcióknak köszönhetően. Kompakt kerámia tömbök nyerése érdekében 500-600°C-on kell szinterelni a kapott mintákat. A szinterelést követően véletlenszerűen összekapcsolódott (~130 nm-es) aggregátumok szerkezete alkotja a tömböket.

A különböző alumínium-oxid-(hidroxid) rendszerek közül a viszkózus elegy a szálasítási technikától függően nanométerestől milliméteresig változó átmérőjű szálak készítésére; a kompakt szinterelt tömbök implantátumokként alkalmazhatók; a nagy porozitású krio- és aerogélek pedig kiugró szigetelő és adszorpciós képességekkel rendelkeznek.

## VIII. NANORÉSZECSKÉK SZOL-GÉL ELŐÁLLÍTÁSA

A szol-gél technika egyik leggyakoribb alkalmazási területe a nanorészecskék molekuláris méretekből kiinduló ("bottom up") szintézise. Az egyik első ipari szol-gél technológia, a "Stöber eljárás" is ehhez a területhez kötődik, melyet szilika monodiszperz nanorészecskék gyártására fejlesztettek ki (Stöber, 1968). A legtöbb szol-gél kémián alapuló nanoszintézis fém-alkoxidokból indul ki, és alkoholos közegben hidrolízis és kondenzációs reakciókkal, felületaktív anyagok jelenlétében szolokat (nanorészecskéket) készítenek [1]. Tehát a 3D-os térhálójú gélképződés elmarad. Szervetlen prekurzorokat ritkán alkalmaznak nanorészecskéket célzó szol-gél módszerekben, viszont rendkívül széles körben elterjedt az alkalmazásuk az ún. lecsapásos ("coprecipitation") technikákban.

Nanorészecskékkel folyó szol-gél kutatásaink célja egy szervetlen prekurzorokból kiinduló szol-gél eljárás kidolgozása volt. Azt szerettük volna feltérképezni, hogy a már általunk más rendszerekre (alumínium-oxid-hidroxidra, különböző szilikátokra) kifejlesztett szol-gél módszert át lehet-e ültetni nanorészecskék, pl. d-mező fém-oxid nanoporok szintézisére. A cél tehát a n-propanolos közegben hidrolizáltatott nitrátsókból kiinduló eljárás alkalmazása monodiszperz nanorészecskék szintetizálására. A szol-gél kémián alapuló előállítások hatékonyságát, eredményességét más folyadék fázisú technikákkal vetettük össze; pl. lecsapásos és mikroemulziós eljárásokkal. A folyadék fázisú technikák kínálják a legtöbb lehetőséget a kémiai összetétel, a szerkezet és a morfológia irányított szintézisére, ellenőrzésére.

A szol-gél módszer két alapfolyamata a hidrolízis és a kondenzáció. A d-mező fémionjainak lehetséges hidrolízis termékei [1]:

$$Me^{z^{+}} + : O_{H} \longrightarrow \left[Me \leftarrow O_{H}\right]^{z^{+}}$$

$$[Me(OH_{2})]^{z^{+}} \longleftrightarrow [Me-OH]^{(z-1)^{+}} + H^{+} \longleftrightarrow [Me=O]^{(z-2)^{+}} + 2 H^{+}$$
akvakomplex hidroxo oxo (z ≥ 4)

A hidrolizált fémionok kondenzációs folyamatai jellemzően olációt (megosztott OH kötéseket) és kisebb hányadban oxolációt (oxigénhidat) eredményeznek:



Me: d-mező fémionja

## VIII. 1. Kobalt-oxid nanorészecskék szol-gél szintézise

A kobalt-oxidnak két formája van: CoO és Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> egy fontos p-típusú mágneses félvezető, köszönhetően a szorosan illeszkedő, köbös helyzetben felépülő oxidionoknak és ezek normál spinel kristályszerkezetének, melyben a Co(II)-ionok tetraéderes, a Co(III)-ionok pedig az oktaéderes helyzetben vannak, így hozva létre egy AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> típusú struktúrát [224]. Mind a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mind a CoO gyenge ferromágnesességgel rendelkezik nanoméretekben, a CoO nanokristályt szuperparamágnesességgel lehet jellemezni, a makroméretű CoO tömb viszont antiferromágneses is [225-227]. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorészecskéket elektromos eszközök anyagaiként [228], gázszenzorokként [229], mágneses anyagként [230], elektrokémiai rendszerek anyagaként [231], lehet például alkalmazni. A CoO MRI diagnosztikai és gázszenzorok alapanyaga lehet [232], valamint lítiumion akkumulátorok anódjaként szerepelhet [233, 234].

A kobalt-oxid nanorészecskéket leggyakrabban *lecsapásos* úton állítják elő szervetlen kobaltsókból [234-238]. Az együttes lecsapás során két fő folyamat játszódik le; gyors nukleáció, amikor az oldat az egyes komponensekre nézve túltelítetté válik, majd ezt egy lassú gócnövekedés követi. Az így kapott részecskék méretét alapvetően a kiindulási oldat koncentrációja, pH-ja és az alkalmazott felületaktív anyagok határozzák meg. Hatással bír még – különösen a részecskék alakjára – a szervetlen sók anionjai és a lecsapószerek is. A lecsapószerek jellemzően nátrium-hidroxid [239]; ammónia [240]; karbonát [235, 239] vagy oxalát lehet [235, 236]. Az egyik legtöbbször adagolt tenzid a nátrium-dodecil-szulfát (NaDS) [235]. A lecsapásos technológiát mindig hőbomlással kombinálják, a csapadékok 500 – 1000 °C közötti hőkezelése oxidokat eredményez. A lecsapásos reakciók a legegyszerűbb, ugyanakkor hatékony módszerek alapját adják, ezért használják előszeretettel az iparban szervetlen porok gyártására. Az ipar szemszögéből nézve ez az eljárás nemcsak egyszerű, hanem olcsó is. Mindazonáltal a csapadék kiválasztás nehezen kontrollálható folyamat és nem könnyű elérni a nanoméret-tartományt és a monodiszperz részecskeméret-eloszlást evvel a technikával.

Kobalt-oxid nanorészecskéket folyadék-folyadék határfelületen is elő lehet állítani rendszerint csapadékképzéssel egybekötve. A mikroemulzión alapszik az egyik technika. mikroemulzió kolloidális legelterjedtebb ilven А nanodiszperzió. Funkcionalizált fordított (reverz) micellák szolgálnak az ionos csapadékképzés templátjaként. A részecskék méretét és méreteloszlását a fordított micella méretével lehet szabályozni. A mikroemulziós út alkalmazásakor sokszor két vizes fázist alkalmaznak, az egyikben a kobaltsó van, a másikban pedig a lecsapószer (pl. oxalát) [241]. A csapadékképzés felületaktív anyagok jelenlétében zajlik (pl. cetil-trimetilammónium-bromid, CTAB), a vízzel nem elegyedő szerves fázis általában nagyobb szénatomszámú szénhidrogén [241].

A *szol-gél* módszerrel történő kobalt-oxid nanorészecske szintézis nem túl elterjedt, a kobalt-alkoxidok extrém magas ára és gyors, nehezen kézben tartható hidrolízise miatt. Ennek a problémának egyik tipikus szol-gél kémiai megoldásában kobaltkloridból indulnak ki, ezt alakítják át első lépésben alkoxiddá, majd hidrolizáltatják, és ammóniás közegben kobalt-hidroxid szolokat képeznek [242]. A másik szol-gél megoldási lehetőség, hogy kis szénatomszámú alkoxidok helyett hosszú szénláncú anionokat (pl. kobalt(II)-oleátot) alkalmaznak hosszú szénláncú alkoholos közegben (pl. dodekanolban). A dodekanol nemcsak oldószer, hanem redukciós és morfológiai paramétereket befolyásoló reagens is [242].

## VIII. 1. 1. Kobalt-oxidok nanorészecskék lecsapásos előállítása felületaktív anyagok jelenlétében

Kísérleteinkben a lecsapószer, a felületaktív anyagok, koncentrációik és a hőkezelés hőmérsékletének hatását vizsgálatuk a kapott csapadékok részecskeméretére és alakjára. Kiindulási kobalt-vegyületként kobalt-nitrát és -klorid szolgált. A kobalt-nitrát sokkal jobb oldhatósággal rendelkezik mind vízben, mind alkoholos oldószerekben, mint a kobalt-klorid, így lényegesen alkalmasabb kobalt-prekurzor. Emellett a szol-gél kísérletek is kobalt-nitráttal folytak, így az összehasonlítást jobban szolgálták a nitrátos kísérletek. Lecsapószerként ammóniát, oxalátot és karbonátot alkalmaztunk. Az ammónia és nátrium-hidroxid jelenlétében, vizes közegben végrehajtott kobalt-hidroxid leválasztások durva, nagyméretű (>1 µ), nehezen kezelhető csapadékot eredményeztek. A karbonátos és oxalátos lecsapások viszont ígéretesnek bizonyultak, így a kísérletek kobalt-nitrát oldatból történő karbonátos és oxalátos leválasztásokra koncentráltak. A különböző koncentrációjú oldatokkal folytatott kísérletek szerint, a tömény oldatokból lehet a legfinomabb részecskéket kapni. A koncentrált oldatok inkább a nukleációnak kedveznek, mint a gócnövekedésnek. Az ideális töménység kobalt-nitrátnál 5 mol dm<sup>-3</sup> (közel a telített értékhez) és 2 mol dm-3 kobalt-klorid esetén. A kobalt-nitrátból és kloridból származó részecskék mérete között nem lehetett jelentős különbséget detektálni ugyanolyan körülmények között. Az oxaláttal nyert részecskék sokkal nagyobbak és polidiszperzebbek (100 – 2000 nm), mint a karbonátos csapadékok (60 – <1000 nm). Ez a különbség még jobban megmutatkozik felületaktív (pl. TTAB, NaDS) és egyéb adalékanyagok (PDMS) jelenlétében (VIII. 1. táblázat).

		Részecsken méretelos	néret és szlás <sup>1</sup>
Csapadék <sup>2</sup>	Tenzid <sup>3</sup>	Részecskék 90%-nak mérettartománya (nm)	Részecske- méreteloszlás maximuma (nm)
CoCO <sub>3</sub>	Triton X-100	345-1600	580 ±40
CoCO <sub>3</sub>	NaDS	58-664	234 ±20
CoCO <sub>3</sub>	NaDBS	60-700	174 ±15
CoCO <sub>3</sub>	TTAB	62-702	175 ±15
CoCO <sub>3</sub>	PDMS <sup>4</sup>	125-210	148 ±10
Co(COO)2	Triton X-100	300-1200	560 ±40
Co(COO)2	NaDS	266-663	430 ±25
Co(COO) <sub>2</sub>	NaDBS	89-848	212 ±20
Co(COO)2	TTAB	380-2600	175 ±20
Co(COO) <sub>2</sub>	PDMS <sup>3</sup>	270-2000	553 ±40

VIII. 1. Táblázat. Felületaktív és egyéb adalékanyagok hatása a csapadékok részecskeméretére és eloszlására

<sup>1</sup>A részecskeméret és eloszlás meghatározása DLS-mérésekkel történt. <sup>2</sup>A kapott csapadékok 300 °C-on hőkezeltek. <sup>3</sup>A tenzidek koncentrációi 1 m/m %-os voltak. <sup>4</sup>5600 g mol<sup>-1</sup> móltömegű PDMS.

Poli(dimetil-sziloxán) (PDMS) adalékanyagot; polietilén-glikol-tercier-oktilfenil-éter (Triton X-100); *nátrium-dodecil-szulfát* (NaDS); nátrium-dodecil-benzol-szulfonát (NaDBS) és tetradodecil-ammónium-bromid (TTAB) tenzideket alkalmaztunk a kísérleteinkben 0,0; 1,0; 5,0 és 10,0 m/m % koncentrációkban. A nem ionos PDMS bizonyult a leghatékonyabb adalékanyagnak, a kisebb molekulatömegű (<6000 g mol<sup>-1</sup>) PDMS akadályozta legjobban az aggregációt. Alkalmazásával lehetett a legkisebb méretű és a legszűkebb méreteloszlású (125-210 nm) részecskéket kapni (VIII. 1. és 2. táblázat). A kisebb molekulatömegű PDMS (<6000 g mol<sup>-1</sup>) hatása kis koncentrációban (1.0 m/m %) volt a legintenzívebb (VIII. 2. táblázat) [243sk]. Habár az ionos tenzidek mellett kisebb méretű részecskék is keletkeztek, de jóval szélesebb méreteloszlásban (60-700 nm) (VIII. 1. táblázat).

PDMS	PDMG	Részecskeméret é	es méreteloszlás <sup>2</sup>
moláris tömege (g mol <sup>-1</sup> )	PDMS koncentrációja (m/m %)	Részecskék 90%-nak mérettartománya (nm)	Részecske- méreteloszlás maximuma (nm)
-	-	250-800	325 ±40
550	1	130-220	$150 \pm 10$
550	5	60-400	203 ±15
550	10	73-500	$408 \pm 20$
5180	5	230-540	$330 \pm 20$
5600	1	30-340	130±5
5600	5	200-400	$300 \pm 15$
5600	10	500-900	543 ±40
42500	5	260-4700	1530 ±80
83000	5	100-4500	1770 ±120

VIII. 2. Táblázat. PDMS moláris tömegének és koncentrációjának hatása a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> részecskék<sup>1</sup> méretére és eloszlására

<sup>1</sup>CoCO<sub>3</sub> csapadékok 700 °C-on, levegőn hőkezeltek. <sup>2</sup>A részecskeméret és eloszlás meghatározása DLS-mérésekkel történt.

VIII. 3. Táblázat. Hőkezelés hatása a  $Co_3O_4$  részecskék méretére és eloszlásra<sup>1</sup>

PDMS	Részecskeméret-eloszlás maximuma (nm)					
(m/m %)	300°C	700°C	900°C			
0	690 ±40	325 ±40	$350 \pm 20$			
1	$170 \pm 10$	108 ±5	$260 \pm 20$			
5	600 ±20	310 ±15	2500 ±200			
10	$1000 \pm 50$	543 ±40	$9000 \pm 200$			

<sup>1</sup>A Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> részecskék CoCO<sub>3</sub> hőkezeléséből származnak PDMS (5600 g mol<sup>-1</sup>) adalék mellett.

A lecsapószer és a kobaltsó aránya kis befolyással bír a csapadékok méretére és eloszlására az adott kísérleti körülmények között, >1 mol lecsapószer/kobaltsó aránynál. Az atmoszféra jellege, oxidatív (levegő Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-nél) vagy inert (N<sub>2</sub> CoO-nál) atmoszféra sem okoz érdemi különbséget a részecskék méretében vagy méreteloszlásában. A hőkezelés viszont jelentékeny hatással van mindkettőre (VIII. 3. táblázat). A hőkezelések ideális értéke 700 °C. 300 és 700 °C között játszódnak le a bomlással, gáz-fejlődéssel járó folyamatok, 700 °C felett viszont az aggregációs folyamatok válnak intenzívebbé [243sk].

#### VIII. 1. 2. Kobalt-oxid nanorészecskék előállítása szol-gél módszerrel

Az alumínium-oxid-hidroxid, alumínium-szilikát és kalcium-szilikát gélek készítésére kidolgozott szol-gél technikák másolása nem eredményezett nanoporokat. Új adalékanyag alkalmazását kellett bevezetni; mely egyrészt elősegíti a nukleációt, másrészt akadályozza az aggregációt. Ebben a szol-gél eljárásban is elmondható, hogy a kobalt-prekurzor, vagyis a kobalt-nitrát hidrolízise közvetve OH-csoportokat eredményez, melyek elősegítik a kondenzációs reakciókat. A nitrátionok 80 °C körüli spontán bomlása n-propanolos közegben kobaltsók esetében is növelik a pH-t, támogatva evvel a kondenzáció mellett a kristálygóc képződéseket is. Ionos tenzidek nem kívánt csapadék kiváláshoz vezetnek, így nem ionos adalékanyagokat próbáltunk ki a kísérletek során: citromsavat, a lecsapásos technikában jól bevált PDMS-t különböző molekulatömegben és etil-acetátot (VIII. 4. táblázat).

	Adalék-	Részecskék mérete	e és eloszlása <sup>2</sup> (nm)
Adalékanyagok	anyagok koncentrációja (m/m %)	Részecskék 90%-nak mérettartománya (nm)	Részecske- méreteloszlás maximuma (nm)
-	-	324-2500	$1520 \pm 120$
Ciromsav	0,1	400-1550	$750\pm50$
Ciromsav	0,2	300-1500	$400 \pm 30$
Ciromsav	0,5	85-1200	$140 \pm 20$
Ciromsav	1	77-520	120 ±20
PDMS (550)	0,1	275-480	$330 \pm 20$
PDMS (550)	0,2	55-1400	505 ±30
PDMS (550)	0,5	100-210	$150 \pm 10$
PDMS (550)	1	70-340	$180 \pm 10$
PDMS (550)	2	76-636	$200 \pm 10$
PDMS (550)	2,5	95-400	200 ±20
Etil-acetát	20	85-140	100 ±20
Etil-acetát	40	70-100	85 ±10

VIII. 4. Táblázat. Felületaktív anyagok hatása szol-gél előállítású CoO részecskék méretére és eloszlására<sup>1</sup>

<sup>1</sup>A részecskék 1000 °C-on, inert atmoszférában hőkezeltek. <sup>2</sup>A részecskeméret és eloszlás meghatározása dinamikus fényszórással történt.

Az irodalmi eljárásokban gyakran alkalmazott citromsavval ugyan hatékonyan lehetett csökkenteni a részecskék méretét (átlagban 1520 nm-ről 120 nm-re, de széles volt a részecskék méreteloszlása, 77-520 nm. Minél nagyobb volt a citromsav koncentrációja a kiindulási oldatban, annál kisebbek lettek a részecskék. Sajnos 1 m/m %-nál nagyobb citromsav koncentrációk esetén sűrű, összetapadt, csak tömbbé szárítható massza keletkezett. A lecsapásos technikához hasonlóan itt is az 550 g mol<sup>-1</sup> (PDMS-550) molekulatömegű PDMS kísérletek zárultak a legjobb eredménnyel a különböző moláris tömegű PDMS-sel végzett szol-gél szintézisek közül. A részecskeméret a PDMS koncentrációjának függvényében egy minimumot mutat. A legkisebb részecskéket (150 nm) a legszűkebb méreteloszlással (100-210 nm) a PDMS-550 adagolása eredményezte 0,5 m/m % koncentrációban (VIII. 4. táblázat). A lecsapásos technikában a részecskeméret minimumát PDMS-550-nél 1,0 m/m %-nál lehetett detektálni [243k].

	Részecskék mérete	e és eloszlása <sup>2</sup> (nm)
Hőmérséklet (°C)	Részecskék 90%-nak mérettartománya (nm)	Részecske- méreteloszlás maximuma (nm)
200	130-220	160
300	230-400	310
500	70-100	85
700	85-180	120
900	90-240	170
1000	80-210	90

VIII. 5. Hőkezelés hatása a szol-gél technikával szintetizált Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> részecskék<sup>1</sup> méretére és méreteloszlására

<sup>1</sup>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> részecskék előállítása kobalt-nitrátból etil-acetáttal (40 m/m %-ban) szol-gél módszerrel történt 1-propanolban. <sup>2</sup>A részecskeméret és eloszlás meghatározása DLS-mérésekkel történt.

Habár a PDMS-sel végzett kísérletek is elfogadható eredményt hoztak, de az etilacetát még hatékonyabbnak bizonyult, főleg a diszperzitás adatait tekintve (VIII. 4. táblázat). Az etil-acetát 40 m/m %-os alkalmazása termelte a kobalt-oxidos kutatások legkisebb részecskéit (átlagban 85 nm-es átmérővel) megközelítőleg monodiszperz eloszlásban (70-100 nm) (VIII. 4. táblázat) [243sk].

Igazán érdekes megfigyelések születtek a hőkezelési kísérletek kiértékelésekor (VIII. 5. táblázat és VIII. 1. ábra). A részecskeméret két maximumot mutat a hőkezelés hőmérsékletének függvényében: 300 és 900 °C-nál (VIII. 5. táblázat és VIII. 1. ábra). A részecskeméret változását szorosan követi a kobaltcsapadék TG-vel regisztrált tömegcsökkenése (VIII. 1. ábra). A 300 °C körül lejátszódó tömegcsökkenéssel járó folyamat a bázikus kobaltsó átalakulása Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-dá. A 900 °C-os változás pedig CoO keletkezéséhez köthető Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ból. A VIII. 1. ábra szemléletesen bizonyítja, hogy a részecskék aggregálódnak a fázis átalakulásokkor, és a további hőkezelésekkor újra szétesnek. Tehát a kobalttartalmú csapadékot nem lehet hőkezelni 300 és 900 °C körül. Optimális hőmérsékletnek 700 °C bizonyult Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> számára levegő atmoszférában; és

1000 °C CoO esetén inert atmoszférában (VIII. 5. táblázat). A lecsapásos technológiában szintén 700 °C volt az ideális hőmérséklet Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kialakulásakor. Összehasonlítva – a szol-gél módszerrel, etil-acetát jelenlétében készített és 1000 °C-on kezelt – CoO és Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> részecskék paramétereit jó egyezést mutatnak (pl. az átlagos méretük 85, ill. 90 nm) (VIII. 4. és 5. táblázat).



VIII. 1. ábra. Tömegcsökkenés és részecskeméret változás a hőmérséklet függvényében.

VIII. 6. táblázat összefoglalja a különböző technikákkal előállított csapadékok hevítés hatására bekövetkező átalakulásait. A termoanalitikai mérések jól reprezentálják a kobalt-oxid (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 300 °C-os keletkezését a szol-gél technikával nyert szolokból; adalékanyag jelenlétében leválasztott csapadék teljes átalakulása magasabb hőmérsékletet igényel. Az oxalátok 400-420 °C-on, a karbonátok pedig 600-630 °C-on alakulnak át Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-dá. A Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> minden esetben 900 °C körül fordul CoO-dá.

A termogravimetria adataiból az egyes csapadékok kémiai összetétele is meghatározható. Az oxalátos csapadékok összetétele 80 °C-os szárítás után  $3 \operatorname{CoC}_2\operatorname{O}_4 \cdot 5$ H<sub>2</sub>O, a karbonátos csapadéké pedig  $\operatorname{CoCO}_3 \cdot 2 \operatorname{Co}(\operatorname{OH}_2 \cdot \operatorname{H}_2\operatorname{O})$ . Egy  $\operatorname{Co}(\operatorname{NO}_3) \cdot 2 \operatorname{Co}(\operatorname{OH}_2)$ összetételű bázikus sóra lehet következtetni a tömegveszteségi adatokból a szol-gél módszerrel, propanolban, etil-acetáttal kapott és 80 °C-on szárított csapadék esetében. Ha szol-gél technikát etanolos közegben, 0,5 m/m % PDMS jelenlétében alkalmazzuk, hatására  $\operatorname{Co}(\operatorname{NO}_3)_4 \cdot \operatorname{Co}(\operatorname{OH}_2 \cdot \operatorname{H}_2\operatorname{O}$  összetételű só keletkezik. Tehát n-propanolos közegben, etil-acetát mellett jóval kevesebb (~ harmadannyi) nitrátot tartalmazó bázikus só keletkezik, mint etanolos oldószerben, PDMS mellett. Ennek oka egyértelműen a reakcióközeg polaritásában kereshető, a propanolos, etil-acetátos oldat polaritása jóval kisebb, mint az etanolosé. A kisebb polaritású közegben erőteljesebb a nitrátionok bomlása.

A részecskék alakját, méretét pásztázó elektronmikroszkóppal kontrolláltuk (VIII. 2 és 3 ábra). A tenzid nélkül vagy PDMS jelenlétében levált karbonátos csapadékból nyert kobalt-oxid részecskék polidiszperzek és lemezes formákba aggregálódnak (VIII. 2. ábra). Az oxalátos csapadékból származó szemcsék amorf alakúak és erősen polidiszperzek (VIII. 2. ábra).

	TC	, F	DTA	
Csapadék	Hőmérséklet- tartomány (°C)	Tömeg- veszteség (m/m %)	Csúcs- maximum (°C)	Folyamat
0 14	150-240	17,4	214	Dehidratáció és nitrózus gázok felszabadulása
Co-oxalat	240-405	37,4	258	CO és CO <sub>2</sub> felszabadulása
	851-893	3,0	866	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> átalakulása CoO-dá
Co-karbonát	180-240	14,9	191	Dehidratáció és nitrózus gázok felszabadulása
	535-623	10,1	600	Dekarbonizáció
	827-870	2,6	847	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> átalakulása CoO-dá
	140-190	10,8	173	Dehidratáció és nitrózus
Bázikus Co-só, citromsavval	190-257	41,3	202	gázok felszabadulása, szerves komponensek bomlása
	912-936	2,0	922	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> átalakulása CoO-dá
Bázikus Co-só, etil-acetáttal	140-172	9,3	157	Dehidratáció és nitrózus gázok felszabadulása
	172-260	29,7	248	Szerves komponensek bomlása
	790-864	3,4	846	Co3O4 átalakulása CoO-dá

VIII. 6. Táblázat. Termoanalitikai mérések összefoglalása



VIII. 2. ábra. Különböző lecsapásos technikával készült kobalt-oxid szemcsék SEM-felvételei 1000 °C-os hőkezelés után.



VIII. 3. ábra. Propanolban, etil-acetát mellett szol-gél szintetizált, különböző kobalt-oxid szemcsék SEM-felvételei.

A VIII. 3. ábra a legfinomabb és legkevésbé polidiszperz nanorészecskéket reprezentálja, melyek etil-acetát jelenlétében szol-gél kémiával készültek. Ezek a szemcsék javarészt gömb szimmetriájúak. SEM szerint sincs szignifikáns különbség a részecskeméretben és eloszlásban az 1000 °C-on inert atmoszférában hőkezelt CoO és az 1000 °C-on levegőn hevített Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> között, hasonlóan a DLS-eredményekhez. A nagyobb nagyítások jelzik, hogy az elemi részecskék levegőn állva gyenge kötésű klaszterekké aggregálódnak.



VIII. 4. ábra. Propanolban vagy etanolban szol-gél szintetizált és 80 °C-on szárított csapadékok, valamint összehasonlításul Co-nitrát kristályos só XRD-spektrumai.

Az XRD-mérések egyrészt bizonyítják, hogy a 80 °C-on szárított szol-gél csapadékok inkább amorfok, csak kevés kristályos fázist tartalmaznak (VIII. 4. ábra). Másrészt igazolják a különböző kémiai összetételét az etanolból citromsav vagy propanolból etil-acetát jelenlétében szintetizált nanoporoknak. A citromsavas – etanolos szintézis paraméterek kevés Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O kristályos fázis kiválását eredményezték. A termogravimetriás mérések Co(NO<sub>3</sub>) · Co(OH)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O csapadék (kristályos és amorf fázis) összetételt valószínűsítettek. Az etil-acetátos – propanolos közeg csekély bázikus kobalt-nitrátsó mellett Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kristályos fázis kialakulását iniciálták az XRD-mérések szerint (VIII. 4. ábra). Mind az XRD, mind TA mérések sokkal kisebb nitráttartalmat jeleznek a szol-gél módszer szoljaiban, mint a lecsapásos csapadékokban. Ebben az esetben is bebizonyosodott a nitrátionok spontán bomlása n-propanolos közegben. Az XRD-mérések CoO és Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kristályos fázisokat azonosítottak az 1000 °C-on hőkezelt mintákban (VIII. 5. ábra). Az 1000 °C-os, levegőben lefolytatott hőkezelések kizárólag Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> megjelenéséhez vezetnek. A Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 900 °C körüli átalakulása CoO-dá inert atmoszférában reverzibilis folyamat. A CoO "Fm3m" köbös ráccsal jellemezhető; a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pedig "Fd3m" köbös ráccsal [243sk].



VIII. 5. ábra. 1000 °C-on hőkezelt kobalt-oxidok XRD-spektrumai.

## VIII. 2. Kobalt-ferrit nanorészecskék szintézise

A ferritek technológiai jelentőségű vegyes fém-oxidok. Általános képletük: Me(II)Fe(III)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A Co-ferrit spinel-típusú, azonban se nem tisztán normál, se nem tisztán inverz spinel szerkezetű [244]. A kobalt-ferritben a Co<sup>2+</sup>-ionok egy része – mivel kisebb a  $Fe^{3+}$ -ionoknál – helyettesíti a  $Fe^{3+}$ -ionokat a tetraéderes helyeken, miközben a Co<sup>2+</sup>-ionok többsége az oktaéderes helyeket töltik ki. Így a tetraéderes pozíciókban – mind a normál, mind az inverz spinel-szerkezettől eltérően – két- és háromértékű ionok is helyet foglalnak [245]. A kobalt-ferrit kemény mágneses anyag, nagy fizikai, kémiai stabilitás jellemzi, jelentős mechanikai szilárdsággal rendelkezik [246]. Mágneses tulajdonságai függnek a kobalt-ferrit részecskék méretétől, alakjától, fázistisztaságától [246]. Az egy vagy több dimenzióban nanoméretű ferritek előállítása új alkalmazási területeket nyitott meg: a lehetséges felhasználási területek közül a mágneses adattárolás a legjelentősebb, de igen fontos szerepük lehet az orvosi diagnosztikában, a hatóanyag célba juttatásnál [247]. A mágneses fém nanorészecskékkel szemben a nanoméretű ferritek nagyfokú stabilitást mutatnak számos különböző kémiai környezetben, ez biztosít számukra kiemelkedő jelentőséget az orvosi technikákban [247]. További lehetőséget nyújt alkalmazásukra a heterogén katalízis, pl. nagy tisztaságú hidrogén előállításánál, fenolok alkilezésénél, vagy szén nanocsövek fejlesztésekor [248]. A ferritekből, mint elektrokerámiákból előállíthatók mikrohullámú eszközök és multifunkcionális polimer-ferrit nanokompozitok is [249].

A kutatási munka célja mágneses kobalt-ferrit (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanorészecskék szintetizálása volt szol-gél kémián alapuló technikával, összehasonlításul különböző oldatfázisú módszerek is kipróbálásra kerültek, így pl. együttes lecsapás és a mikroemulziós technika. A szintézis módszerek és paramétereik hatásának tanulmányozása állt a kísérletek középpontjában a részecskeméretre, a részecskeméretre eloszlásra, morfológiára, a kémiai és kristályos fázis összetételére. A vizsgálatok kiterjedtek az előállítási technikák variációja mellett a kobalt- és vas-prekurzorok anionjainak, a hidrolízis és a termikus bontás hőmérsékletének, a felületaktív és egyéb adalékanyagok, a koncentráció és az oldószer hatásának feltérképezésére is.

A célkitűzések közé tartozott a megfelelő nanorészecske-méret meghatározási módszer kiválasztása különböző mérési technikák összehasonlításával, pásztázó elektron-mikroszkópiai (SEM), kisszögű röntgenszórási (SAXS) és dinamikus fényszórási (DLS) mérések összevetésére került sor.

Együttes lecsapásos ("co-precipitation") technikát alkalmaznak leggyakrabban kobalt-ferrit nanorészecskék szintézisére, mivel az egyik legegyszerűbb és egyben hatékony módszer [247-251]. Ferritek esetén az együttes lecsapás részlépései az általános eljárást követik; oxid nanorészecskék előállítása során vízoldható, szervetlen sókból együttes oldatot készítenek, melyből lecsapószer (oxalát, karbonát, lúg) hatására oldhatatlan csapadék válik ki. A csapadék képződése Me(II)- és Fe(III)-ionokat tartalmazó perukurzorok vizes oldataiban játszódik le. A csapadék hevítésével lehet oxidokat nyerni. Az irodalmi és az ipari technológiákban lecsapószerként általában nátrium-hidroxidot vagy ammóniát használnak fel [247, 249]. Az együttes lecsapással készült ferrit nanoporok különösen alkalmasak orvos-biológiai alkalmazásokra, mivel a nanorészecskék vizes közegben jönnek létre [250]. Hátránya, hogy figyelni kell a pHérték pontos beállítására (a részecske képződéshez és stabilizáláshoz), illetve nehéz a méret és méreteloszlás szabályozása [251]. Egy tipikus példa az együttes lecsapásra: kobalt-klorid/szulfát és vas(II)-szulfát – vizes oldatát melegítik, majd nátrium-hidroxid és kálium-nitrát (ez utóbbi enyhe oxidáló szerként szerepel) tartalmú oldatot adnak hozzá. A két oldat elegyítésére nano- vagy mikroméretű csapadék keletkezik [249].

**Mikroemulziós eljárások** alkalmazására is számos irodalmi példa van [249, 252-254]. A mikroemulziók egymással nem elegyedő két folyadékfázisa ("olaj" / víz) tenzidek segítségével egymásban cseppek formájában diszpergálódik. A cseppek átmérője a tenzid/víz aránnyal szinte tetszőlegesen szabályozható. Nanorészecskék a folyadék-folyadék határfelületen jönnek létre. A mikroemulziós módszert ferritek előállításánál is rendszerint csapadékképzéssel kombinálják. Nem alkalmas nagyobb mennyiségű termék előállítására, mert sok oldószert és drága vegyszereket igényel [249]. Az egyik leggyakrabban alkalmazott víz/olaj mikroemulziós technikában vas(II)-szulfát és kobalt-nitrát közös vizes oldatában állítanak elő kobalt-ferrit nanorészecskéket. Felületaktív anyagnak általában CTAB-t, lecsapószernek nátriumhidroxidot, "olajos" fázisnak pedig n-hexanolt használnak. Az így kapott csapadékot oxidálni kell (pl. hidrogén-peroxiddal). A hidroxidos keverékből 600 °C-os hőkezeléssel lehet a kobalt-ferritet készíteni [252].

**Szol-gél módszeren** alapuló eljárásoknál van példa vizes [255] és nem-vizes közegű [250, 256-260] reakciókra is. Egy tipikus vizes fázisú szol-gél kísérlet kobaltnitrátból és vas(III)-nitrátból indul ki, citromsav jelenlétében hidrolizáltatják, majd kondenzáltatják a fémionokat. A citromsav a nanorészecskék aggregációját hivatott gátolni. A kapott viszkózus gélt kiégetik, mely 57-105 nm-es részecskéket eredményez [255]. Napjainkban jelentős figyelem irányul a nem-vizes, ezenbelül is a benzilalkoholos szol-gél technikára [256-260]. A szintézisekben a benzil-alkohol egyszerre oldószer, reagens és komplexképző ligandum. A benzil-alkohol kis toxicitású oldószer, így biológiai környezetben is felhasználható [257-259]. A módszer nem költséges, és nem igényel felületaktív anyagot sem.

## VIII. 2. 1. Kobalt-ferrit nanorészecskék együttes lecsapáson alapuló szintézise felületaktív anyagok jelenlétében



VIII. 6. ábra. 1. karbonátos csapadék 5% PDMS (5600 g mol<sup>-1</sup>); 2. karbonátos; 3. oxalátos, 5% PDMS (5600 g mol<sup>-1</sup>); 4. oxalátos csapadék. A minták 600 °C-on hőkezeltek. Nagyítás 100 000x.

	Moláris arány					
Módszerek	Co(II)-só	Fe(III)-só	Oldószer	Lecsapó- szer	Adalék	m/m%
Szol-gél	nitrát <sup>2</sup> 1	nitrát <sup>3</sup> 1	n-propanol 70	_	etil-acetát 80	50-60
Szol-gél	nitrát <sup>2</sup> 1	nitrát <sup>3</sup> 1	etanol 70	-	etil-acetát 10-100	45-55
Szol-gél	nitrát <sup>2</sup> 1	nitrát <sup>3</sup> 1	etanol 70	_	citromsav 0,1-1,0	10-15
Szol-gél	nitrát <sup>2</sup> 1	nitrát <sup>3</sup> 1	etanol 70	_	PDMS 550 0,1-5	10-25
Szol-gél	nitrát <sup>2</sup> 1	nitrát <sup>3</sup> 1	benzil-alkohol 18-280	-	_	1-5
Szol-gél	klorid <sup>4</sup> 1	klorid <sup>5</sup> 1	n-propanol 70	-	etil-acetát 80	5-6
Szol-gél	klorid <sup>4</sup> 1	klorid <sup>5</sup> 1	benzil-alkohol 18-280	_	_	1-5
Együttes lecsapás	klorid <sup>4</sup> 1	klorid <sup>5</sup> 1	víz 40-200	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2,5-3	PDMS <sup>5</sup> 550 0-10	60-70
Együttes lecsapás	klorid <sup>4</sup> 1	klorid <sup>5</sup> 1	víz 80	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2,5-3	PDMS <sup>5</sup> 5600 0-10	50-70
Együttes lecsapás	klorid <sup>4</sup> 1	klorid <sup>5</sup> 1	víz 50	(COO) <sub>2</sub> 2,5-3	PDMS <sup>5</sup> 550 0-10	40-50
Együttes lecsapás	klorid <sup>4</sup> 1	klorid <sup>5</sup> 1	víz 50	(COO) <sub>2</sub> 2,5-3	PDMS <sup>5</sup> 5600 0-10	40-50
Együttes lecsapás	klorid <sup>4</sup> 1	klorid <sup>5</sup> 1	víz 80	NH <sub>3</sub> 5-7	PDMS <sup>5</sup> 5600 0-10	40-60
Mikro- emulzió	klorid <sup>4</sup> 1	klorid <sup>5</sup> 1	víz 40-100 szek-butanol 100	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2,5-3	PDMS <sup>5</sup> 5600 5, 10	25-30
Mikro- emulzió	klorid <sup>4</sup> 1	klorid <sup>5</sup> 1	víz 40-100 szek-butanol 100	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2,5-3	CTAB <sup>5</sup> 5, 10	25-30
Mikro- emulzió	klorid <sup>4</sup> 1	klorid <sup>5</sup> 1	víz 40-100 szek-butanol 100	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2,5-3	NaDS <sup>5</sup> 5, 10	20-30

VIII. 7. Táblázat. Előállítási kísérletek kémiai összetétele és hatékonysága

<sup>1</sup>Kitermelés; <sup>2</sup>Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O; <sup>3</sup>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O; <sup>4</sup>CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O; <sup>5</sup>FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O; <sup>6</sup>m/m%

Az együttes lecsapáson alapuló kísérletek kiindulási anyaga kobalt(II)- és vas(III)klorid vizes oldata volt. A lecsapószerként nátrium-karbonát, oxálsav vagy ammónia vizes oldata szolgált. Polidimetil-sziloxán (PDMS, 550 g·mol<sup>-1</sup>, 5600 g·mol<sup>-1</sup>) adalékanyagot; polietilén-glikol terc-oktil-fenil-éter (Triton X-100); *nátrium-dodecil-szulfát*  (NaDS); nátrium-dodecil-benzol-szulfonát (NaDBS) és tetradodecil-ammónium-bromid (TDAB) tenzideket 0,0–10,0 m/m% koncentrációjú tartományban alkalmaztuk [261sk].

Lecsapószerek adagolására rendszerint azonnal bekövetkezett a csapadék leválás. A részecskék szeparálása nano- és mikrométer méreteloszlásuk miatt centrifugálással történt. A szárított szemcséket a ferrit kialakítása érdekében hőkezelni kellett. A karbonátos csapadékképzés átlagosan 66%-os hatékonyságú volt, az oxalátosé és a hidroxidosé 49% (VIII. 6. ábra, VIII. 7. táblázat).

	Prekur-	Lecsanó-	Adalék-	Adalék -	Átlagos	részecsk	keméret	Méret-
Módszer	zor	szer	anyag	mennyiség (m/m %)	DLS (nm)	SEM (nm)	SAXS (nm)	eloszlás DLS (nm)
Együttes lecsapás	kloridok	oxálsav	-	—	141	58 ±28	65 ±12	86-209
Együttes lecsapás	kloridok	oxálsav	PDMS (M=5600)	1,0	121	-	_	85-186
Együttes lecsapás	kloridok	oxálsav	PDMS (M=5600)	5,0	89	79 ±24	73 ±12	53-135
Együttes lecsapás	kloridok	oxálsav	PDMS (M=5600)	10,0	158	-	—	98-177
Együttes lecsapás	kloridok	karbonát	-	-	155	52 ±12	55 ±10	90-205
Együttes lecsapás	kloridok	karbonát	PDMS (M=5600)	1,0	146	-	_	25-178
Együttes lecsapás	kloridok	karbonát	PDMS (M=5600)	5,0	122	43 ±5	40 ±6	47-177
Együttes lecsapás	kloridok	karbonát	PDMS (M=5600)	10,0	139	-	_	41-178
Együttes lecsapás	kloridok	karbonát	PDMS (M=550)	1,0	162	-	_	85-217
Együttes lecsapás	kloridok	karbonát	PDMS (M=550)	5,0	139	<b>40</b> ±12	42 ±9	50-166
Együttes lecsapás	kloridok	karbonát	PDMS (M=550)	10,0	160	-	—	30-185
Mikroemul.	kloridok	karbonát	NaDS	5,0	347	-	_	263-483
Mikroemul.	kloridok	karbonát	CTAB	5,0	392	27, 1550	_	264-579
Mikroemul.	kloridok	karbonát	PDMS (M=5600)	5,0	447	31, 1400	_	222-476
Mikroemul.	kloridok	karbonát	NaDS	10,0	141	-	-	77-169
Mikroemul.	kloridok	karbonát	CTAB	10,0	171	30, 1600	_	89-256
Mikroemul.	kloridok	karbonát	PDMS (M=5600)	10,0	250	-	—	119-317
Szol-gél	kloridok	Ι	etil-acetát	40,0	100	58 ±12	$55 \pm 10$	80-390
Szol-gél	nitrátok	-	etil-acetát	40,0	72	<b>41</b> ±3	<b>40</b> ±4	26-139
Módosított szol-gél	nitrátok	-	etil-acetát	40,0	86	<b>40</b> ±5	<b>40</b> ±6	53-143
Szol-gél	nitrátok	_	citromsav	1,0	156	_	_	95-210
Szol-gél	nitrátok	_	PDMS (M=5600)	5,0	102	-	-	76-142

VIII. 8. Táblázat. Kobalt-ferritek eltérő módszerekkel meghatározott részecskeméretei

A VIII. 7. ábra jól reprezentálja az adalékanyagok szükségességét. Nélkülük rendkívül polidiszperz halmazok jöttek létre. Az VIII. 8. táblázat összefoglalóan mutatja be a különböző módszerekkel előállított ferrit porok részecskeméreteit, átlagos szemcseméretét, valamint méreteloszlását. Az összefoglaló táblázatban a kloridok vas-klorid-hexahidrátot és kobalt-klorid-hexahidrátot jelentenek, a nitrátok pedig vas-nitrát-nonahidrátot, illetve kobalt-nitrát-nonahidrátot.



VIII. 7. ábra. Karbonátos leválasztással, 5% PDMS (5600 g  $\cdot$  mol<sup>-1</sup>) mellett szintetizált és 600°C-on hőkezelt ferrit nanorészecskék SEM-felvételei és a hozzátartozó EDX-diagramok.



VIII. 8. ábra. Karbonátos leválasztással, 5% PDMS (5600 g · mol<sup>-1</sup>) mellett szintetizált és 600 °C-on hőkezelt ferrit nanorészecskék XRD-diagramja

Azonos lecsapási körélmények között, de M = 550, ill. 5600 g·mol<sup>-1</sup> molekulatömegű PDMS adalékkal készült minták esetében a részecskeméret csökkenése figyelhető meg a PDMS koncentráció növelésével, majd egy minimum érték elérése után a méret ismét nő az adalék koncentrációjával. Az átlagos részecskeméret 5 m/m%nyi PDMS mellett mutat minimumot mind a karbonátos, mind az oxalátos csapadékok keletkezésénél. Ilyen koncentráció mellett átlagosan 122-139 nm (DLS), 40-43 nm (SEM) méretű részecskék keletkeztek [261sk] karbonátos leválasztás esetén, oxalát mellett pedig 89 nm (DLS); 79 nm (SEM) méretű szemcsék. A karbonáttal leválasztott és 600 °C-on hőkezelt kobalt-ferrit nanorészecskék javarészt köbös kristályrácsba rendeződnek (VIII. 7. ábra). A SEM-felvétel jól tükrözi a fázis inhomogenitást is, a kisméretű ferritszemcsék mellett a nagy NaCl kristály aggregátumokat. (Lásd az EDXés XRD-méréseket a VIII. 7 és 8. ábrákon!). Az oxalátos csapadékból 80 °C-os hőkezelés után kapott portermék kristályos fázisként csak kobalt-oxalát-hidrátot (CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, PDF 14-0741) tartalmaz, a vasionok amorf bázikus sót képeznek. A 600 °C-os hevítés után kizárólag az előállítandó kobalt-ferritet (PDF 22-1086) lehet detektálni (VIII. 9. ábra).



VIII. 9. ábra. Oxalátos leválasztással, 5% PDMS (5600 g · mol<sup>-1</sup>) mellett szintetizált és 600 °Con hőkezelt ferrit nanorészecskék XRD-diagramja

#### VIII. 2. 2. Kobalt-ferrit nanorészecskék előállítása mikroemulziós technikával

A mikroemulziós kísérletek három féle adalékanyaggal folytak: NaDS-sel, CTABval és PDMS-sel. Lecsapószerként vízmentes nátrium-karbonát szolgált. A reakcióelegy egy vizes és egy "olajos" fázisból állt. Az olajfázis szekunder butilakohol volt. A vizes fázist két vizes oldat alkotta. Az egyik kobalt(II)-klorid-hexahidrát és vas(III)-kloridhexahidrát desztillált vízzel készített oldata (1 : 1 Co<sup>2+</sup> : Fe<sup>3+</sup> moláris arányú) volt, a másik vizes oldat tartalmazta a nátrium-karbonát lecsapószert. A felületaktív anyag arányosan oszlott meg a vizes és "olajos" fázis között. A mikroemulziós technikával csak nagyon alacsony hatékonyságot (20-30 % kitermelést) lehetett elérni (VIII. 7. táblázat).



VIII. 10. ábra. Mikroemulzióval, CTAB-val készült, 600°C-on hőkezelt részecske variációk SEM-felvételei. Nagyítás: 7500 – 12000x.



VIII. 11. ábra. Mikroemulzióval, 5 m/m % CTAB-val készült, 600 °C-on hőkezelt részecskék XRD-diagramja.

Mikroemulziós módszerrel képződtek a legnagyobb és leginkább polidiszperz részecskék (80 – 600 nm, DLS; 20 – 2200 nm, SEM) (VIII. 10. ábra és VIII. 8. táblázat). A SEM-felvételek jól érzékeltetik a különböző méretű és alakú részecskék egyidejű képződését, az inhomogén fázisösszetételt; a finom, amorf alakú nanoszemcsék kobalt-ferritek, az oktaéderes kristályok (1,55 μm) hematitok, a síkszerű aggregátumok (1.0-2.2 μm) NaCl kristályok és a rúdalakú szemcsék (1.0-2.0 μm) pedig vas-oxidok (XRD, EDX) (VIII. 10., 11. ábra). A "nanokonténerben" PDMS vagy CTAB hozzáadására keletkezett, és 600 °C-on hevített kobalt-ferrit amorf csapadék nagyon kis méretű, 140-170 nm (SAXS), 25-31 nm (SEM). A "nanokonténer", azaz az emulgeált cseppek hatékonyabban kontrollálják az amorf ferrit részecskék növekedését, mint a kristályos szemcsékét. Az adalékok mennyiségének növelése minden esetben jelentősen csökkentette az átlagos méretet. A koncentráció megduplázása átlag 220 nmel redukálta a részecskeméretet, szűkebb lett a méreteloszlás is (VIII. 8. táblázat) [261sk].

VIII. 2. 3. Kobalt-ferrit nanorészecskék előállítása nem-vizes szol-gél módszerrel



VIII. 12. ábra. 1: Kloridokból gélesített, 2, 3: nitrátokból módosított szol-gél technikával készített, 4: nitrátokból gélesített ferrit részecskék. A minták 600 °C-on hőkezeltek. Nagyítás: 100 000x, kivéve 3. felvétel: 10 000x.

Kiindulási anyagként az általunk kifejlesztett szol-gél módszer adaptációja érdekében kiválasztott nitrátsók mellett az irodalmi beszámolókban leggyakoribb fémkloridokat is felhasználtuk. A kobalt(II)-klorid-hexahidrát és vas(III)-klorid-hexahidrát 1-propanolos (1 : 0,015 : 0,015 propanol : Fe<sup>3+</sup> : Co<sup>2+</sup> mólarányú) oldata nagyon kis hatékonysággal (5-6 %-os kitermeléssel), polidiszperz, többféle fázisból álló csapadékot eredményezett (VIII. 12. ábra, 1. felvétel). Etil-acetát mellett is csak a kiindulási oldat agresszív bepárlására kezdett csapadék kiválni. DLS-mérések szerint a részecskeméret 80 és 390 nm között szórt, többféle fázishoz kapcsolódóan. A ferritfázis részecskéi 100 nm (DLS); 58 nm (SEM) körüliek (VIII. 8. táblázat). A nagy méretű (> 300 nm), oktaéderes kristályok hematit szemcsék (VIII. 12. ábra, 1. felvétel). A VIII. 13. ábra hivatott bizonyítani a többféle kristályos fázis jelenlétét a hőkezelt mintákban.



VIII. 13. ábra. Klorid-prekurzorokból, szol-gél módszerrel készített, 80 és 600 °C-on hőkezelt minta XRD-diagramjai.

A nitrátos – propanolos szol-gél módszer adaptációs kísérleteiben kiindulási oldatként kobalt(II)-nitrát-hexahidrát és vas(III)-nitrát-nonahidrát 1-propanolos (1 / 0,015/0,015 = propanol/Fe<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> mólarányú) oldata szolgált. A szol-gél módszernél is szükség van adalékanyagok jelenlétére ahhoz, hogy nanorészecskék alakuljanak ki, nincs viszont szükség lecsapószerre. Etil-acetát hozzáadására (1,3 mol etil-acetát / propanol), 80 °C-os kevertetés mellett indult meg a csapadék kiválás. A nitrátprekurzor intenzívebb kondenzációs reakciói réven a kitermelés 5-6 %-ról 40-60 %-ra emelkedett. Bepárlással növelve a hatékonyságot a szemcsék fázis tisztasága és diszperzitása is romlott. A géles terméket további bepárlás nélkül, centrifugálással lehetett elkülöníteni. Kobalt-ferrit szemcsék 600 °C-os hőkezelés hatására keletkeztek (VIII. 12. ábra, 4. felvétel). A szemcsék méreteloszlása kedvező, átlagosan 72 nm (DLS), 41 nm (SEM) átmérőjűek (VIII. 8. táblázat) [261sk].

Ferritek szintézisekor általánosan felmerülő probléma a hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) önálló kristályos fázisként való megjelenése (VIII. 14. ábra). A 80 °C-os hevítéssel előállított mintákban még nem fedezhetők fel jól fejlett kristályos fázisok, de a kobalt-ferrit fázis már egyértelműen megjelenik. A 600 °C-on hőkezelt termékekben két kristályos fázis

különíthető el, nagyobb hányadban kobalt-ferrit (PDF 22-1086) és kisebben hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PDF 25-1402). Irodalmi példákban általában úgy kerülik el a hematit képződését, hogy Fe<sup>3+</sup>-ionok helyett Fe<sup>2+</sup>-ionokat visznek be a reakciótérbe, majd a Fe<sup>2+</sup> ionokat külön lépésben oxidálják. Kísérleteinkben a hematit keletkezését a kobalt(II)-nitrát és a vas(III)-nitrát reakciótérbeli arányának növelésével sikerült meggátolni. Oly módon, hogy a vas(III)-nitrátot lassan adagoltuk a kobalt(II)-nitráthoz, mindvégig biztosítva a Co<sup>2+</sup>-ionok feleslegét. Etil-acetát hozzáadására – az eredeti szol-gél



VIII. 14. ábra. Nitrát prekurzorokból, szol-gél módszerrel készített, 80 és 600 °C-on hőkezelt minta XRD-diagramjai.



VIII. 15. ábra. SEM-felvétel nitrátokból módosított szol-gél technikával készített nanorészecskékről.



VIII. 16. ábra. Nitrát prekurzorokból, módosított szol-gél módszerrel készített, 400, 600 és 800 °C-on hőkezelt minták XRD-diagramjai.

kísérlethez hasonlóan – géles csapadék jelenik meg az oldatban. A termék további kezelése megegyezik a fentebb leírtakkal. A módosítással csak egyféle fázis alakult ki, a kobalt-ferrité. (VIII. 15. 16. ábra). A szemcseméret kis mértékben nőtt, de még 100 nm alatt maradt (86 nm - DLS, 40 nm -SEM), a diszperzitás lényegében nem változott (VIII. 12. ábra, 2, 3. felvételek, VIII. 8. táblázat). Az együttes lecsapással ellentétben a szol-gél módszer gömbszerű szemcséket hoz létre (VIII. 15. ábra).

A VIII. 16. ábra nemcsak a módosított szol-gél szintézis eredményességét bizonyítja, hanem igazolja a 600°C-os hőkezelés szükségességét is a ferritképzéshez.

Benzil-alkohol használata alifás alkoholok helyett csak kis mennyiségű inhomogén csapadékot eredményezett, annak ellenére, hogy a kiindulási anyagokat (kloridok, nitrátok), az oldószer/prekurzor arányt (18-280 mólarány) és a reakcióidőt (2-48 h) is széles tartományban változtattuk a kísérletekben (VIII. 8. táblázat).

Mind az együttes lecsapásos, mind a szol-gél szintetizált minták könnyen mágnesezhetők, állandó mágneses tér hatására láncszerűen aggregálódnak (VIII. 17. ábra).



VIII. 17. ábra. Az együttes lecsapásos (*A*) és a szol-gél szintetizált (*B*) szemcsék mágneses térben.

#### VIII. 2. 4. Nanorészecske-méret meghatározások

A részecskeméretet különböző technikákkal mértük; dinamikus fényszórással (DLS), kisszögű röntgenszórással (SAXS) és pásztázó elektron mikroszkóppal (SEM) [261sk]. A vizsgálatok a nitrátsókból szol-gél szintetizált nanorészecskékkel folytak. A kapott mérési adatokat a VIII. 9. táblázat foglalja össze, jelentős különbséget tárva fel az adatok között. A SEM és SAXS eredmények jól összevethetők egymással, a DLSmérésekből származó értékek viszont két- háromszor nagyobbak, mint az előzőek. A SEM-felvételek közvetlen képet nyújtanak a nanoszemcsék méretéről, alakjáról, a felvételek vákuumban készülnek száraz porokról. A SAXS-mérések ugyancsak száraz mintákkal folynak, szintén vákuumban. Ezzel szemben a DLS-technika mintáit egy oldószerben diszpergálják, rendszerint poláros oldószerben. A nanorészecskéket az oldószer molekulái hidratálják, ill. szolvatálják. A méretbeli különbséget döntően ezek a hidrát/szolvátburkok okozzák. Ennek bizonyítására a DLS-vizsgálatokat különböző oldatokban, oldószerekben is lefolytattuk (VIII. 9. táblázat). A vizes oldatban mért nanorészecskék mérete szignifikánsan nagyobb, mint az etanolban detektálté [261sk]. Ezt a tapasztalatot megerősítették a kobalt-oxiddal folytatott mérések is (pl. karbonátos csapadéknál az átlagos méret 389 nm vízben és 280 nm etanolban; oxalátnál 2000 helyett 750 nm etanolban). A víz dipólus momentuma nagyobb, mint az etanolé, ezáltal erősebb kapcsolatot biztosít a vízmolekulák és a szilárd szemcsék ionjai között. A különbséget még növelhetik vagy csökkenthetik a részecskék felületének hidrofóbicitása és szabdaltsága. Az érdes, ill porózus felületű részecskék (pl. szol-gél termékek) jobban hidratálódnak/szolvatálódnak, mint a síma, szabályos felületű szemcsék (pl. oxaláttal, PDMS-sel leválasztott szemcsék). D. J. Tobler és munkatársai további magyarázatot szolgáltatnak az általuk is tapasztalt méretkülönbségekre [262]. A hidratált és nyitott pórusú részecskék (pl. szilika) összeomolhatnak vákuumban dehidratációs és relaxációs folyamatok következtében [262]. A DLS-mérések során a vizes diszperzióhoz tenzideket adagoltunk az aggregáció akadályozásáért. A szokásos ionos tenzidek nem bizonyultak hatásosnak a mérések során bekövetkező aggregáció elkerülésében.

Módszer	Átlagos méret <sup>1</sup> (nm)	Mérettartomány (nm)
SEM	40	30 - 60
SAXS	40	42 - 54
DLS etanolban	86	53 - 143
DLS vízben	120	85 - 135
DLS CTAB <sup>2</sup> -ban	153	120 - 180
DLS NaDS <sup>3</sup> -ban	205	140 - 255

VIII. 9. Táblázat. Nanorészecske-méret meghatározása különböző technikákkal

<sup>1</sup>Súlyozott számtani átlag. <sup>2</sup>CTAB 10mM vizes oldata. <sup>3</sup>NaDS 10mM vizes oldata

A méretbeli különbségek magyarázatát ki kell egészíteni avval a szemponttal, hogy a DLS-meghatározásoknál a polidiszperzitás erősebben befolyásolja az átlagos szemcseméretet. Kis számú, nagy méretű részecske is jelentékenyen képes növelni a részecskék átlagos átmérőjét. A SAXS technika kevésbé érzékeny a nagyobb szemcsék jelenlétére, a SEM pedig különbséget tud tenni az eltérő részecske típusok között.

## VIII. 3. Nanorészecskék szol-gél előállításának összefoglalása

Nanorészecskék előállítását célzó szol-gél kutatásaink célja szervetlen prekurzorokból kiinduló szol-gél eljárás kidolgozása volt. A legtöbb szol-gél technika fém-alkoxidokat alkalmaz nanorészecskék szintetizálásánál. Általunk már más rendszerekre (alumínium-oxid-hidroxidra, különböző szilikátokra) kifejlesztett szol-gél módszerből indultunk ki, azt ültettük át d-mező fémionjait tartalmazó oxid-nanoporok szintézisére. Ezen nanorendszerek tipikus ipari gyártási technológiája csapadékképzésen alapul, melyet hőbontással kombinálnak.

A kifejlesztett szol-gél kémia alapvetően nem változott; nitrátsókból indul ki, amelyeket 1-propanolos közegben hidrolizáltatnak és kondenzáltatnak. Most is bebizonyosodott, hogy a nitrátok sokkal alkalmasabbak prekurzornak, mint a kloridok, egyrészt jobb oldhatóságuk miatt, másrészt a nitrátionok spontán bomlása miatt. A nitrátionok salétromsavként történő bomlása növeli a pH-t, mely kedvez a kondenzációnak. Jellemzően a kloridos kiindulási anyagokkal 10 % alatti kitermelést lehetett elérni, míg nitrátsókkal  $\geq$ 50 %-osat.

Nanoszemcsék képzéséhez adalékanyagra van szükség. Különböző moláris tömegű PDMS, Triton X-100, NaDS, NaDBS, TTAB, citromsav és etil-acetát kipróbálására került sor. Az ionos tenzidek nem bizonyultak igazán hatékonynak a fémionokhoz vagy anionjaikhoz való kötődésük miatt. A kipróbált adalékanyagok közül a kisebb moláris tömegű PDMS (<6 000 g·mol<sup>-1</sup>) és az etil-acetát eredményezte a legjobb minőségű nanoporokat. Az etil-acetát még tovább csökkenti a propanolos reakcióközeg polaritását, mely kedvez a szolképzésnek és a nitrátbomlásnak. Az etil-acetát jelenlétében képződött szolszemcsék nitráttartalma a legalacsonyabb az egyéb adalékanyag mellett levált bázikus sókhoz viszonyítva. A nanorészecskék méretének vizsgálata a PDMS-koncentráció függvényében minden esetben egy minimumot mutatott. Kobalt-oxidoknál 1,0; a kobalt-ferritnél 5,0 m/m %-ban adagolt PDMS biztosította a legkisebb részecskeátmérőt lecsapásos technikákban.

A szol-gél kémián alapuló előállítások hatékonyságát, eredményességét más folyadék fázisú technikákkal vetettük össze; pl. lecsapásos és mikroemulziós eljárásokkal.

A **CoO** és **Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorészecskék** lecsapásos kísérleteiben a nátrium-hidroxid és az ammónia durva, nagy szemcséket (> 1  $\mu$ ) választott le; az oxalát hatására erősen polidiszperz (100 – 2000 nm, DLS) szemcsék alakultak ki; a karbonátos csapadékok rendelkeztek a legkisebb átmérővel és kisebb polidiszperzitással (60 – <1000 nm, DLS). A lecsapásos kísérletekben általános tapasztalt volt, hogy a koncentrált oldat támogatja a Co-tartalmú részecskék nukleációját. A legjobb paraméterekkel rendelkező részecskéket (130-230 nm) 550 g mol<sup>-1</sup> molekulatömegű, 1,0 m/m %-ban adagolt PDMS mellett karbonátos lecsapószerrel lehetett elérni. PDMS mindenesetben hatásosan csökkentette a polidiszperzitást.

A CoO és Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorészecskék szol-gél kísérleteiben, a 40 m/m %-ban alkalmazott etil-acetát mellett születtek a legjobb eredmények: 85 nm átlagos átmérőjű szemcsék 70-100 nm tartományban szóródva. A szol-gél szintetizált részecskék szabályosabb alakúak, egységesebb méretűek, mint a lecsapásos technikával készültek. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> keletkezéséhez 700 °C-os hőmérsékletű kezelésre van szükség; CoO-hoz pedig 1000 °C-ra és inert (N<sub>2</sub>) atmoszférára. A hőkezelés hőmérsékletének függvényében végrehajtott mérések szerint a részecskék a fázis átalakulásokkor aggregálódnak, és további hevítésre újra szétesnek. Tehát a kobalttartalmú csapadékot nem lehet hőkezelni

300 (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> keletkezése) és 900 °C (CoO-dá alakulás) körül. A hőkezelés ideális hőmérséklete 700 °C körülire tehető mind a szol-gél, mind a lecsapásos eljárásokban.

**Kobalt-ferrit nanorészecskék** együttes lecsapásos előállításánál adalékanyagok nélkül rendkívül polidiszperz halmazok jöttek létre, inhomogén fázis összetétellel. A nem ionos, kisebb molekulatömegű (<6000 g mol<sup>-1</sup>) PDMS bizonyult a leghatékonyabb adalékanyagnak 5,0 m/m%-os koncentrációban. Karbonátos együttes lecsapással, 5 m/m % PDMS mellett, hőbomlással kombinálva sikerült a legkisebb méretű (köbös, 40-43 nm, SEM) és eloszlási tartományú (25-80 nm, SEM) csapadékból származó nanorészecskéket előállítani. Jelentősebb problémát a kobalt-ferrit mellett minden esetben kifejlődött hematit okozott. Kobaltfelesleg mellett is kifejlődött hematitfázis. Nátrium-karbonát lecsapószernél még NaCl kristályok jelenlétével is számolni kellett.

Kobalt-ferrit nanorészecskék szol-gél szintézisénél az etil-acetát alkalmazása propanolos közegben, nitrátsókból kiindulva eredményezte a legkisebb átmérőjű (40 nm, SEM) és diszperzitású (30-60 nm, SEM), gömbalakú részecskéket. Szol-gél kísérleteinkben a hematit keletkezését a kobalt(II)-nitrát és a vas(III)-nitrát reakciótérbeli arányának növelésével sikerült meggátolni, mindvégig biztosítva a reakció során a Co<sup>2+</sup>-ionok feleslegét. Egyéb kiindulási anyagok (kloridok), oldószerek (etanol, benzil-alkohol) és adalékanyagok (különböző tenzidek, citromsav, PDMS) használata sokkal nagyobb méretű és/vagy méreteloszlású, kisebb kitermelésű, kevésbé homogén ferrit részecskék kialakulásához vezettek

Mikroemulziós módszerrel többféle összetételű, igen polidiszperz részecskék keletkeztek kis hatékonysággal.

Szisztematikus vizsgálatok végeztünk annak felderítésére, hogy a nanorészecskék méretének meghatározására milyen módszereket, milyen pontossággal lehet alkalmazni. SAXS, SEM, DLS módszereket hasonlítottunk össze. A SAXS és SEM metódusok jól összehasonlítható eredményeket adtak, ettől jelentősen eltérő, két-, háromszoros értékek születtek DLS-sel. Ennek legfőbb oka a mérési körülményekben kereshető; SAXS, SEM vizsgálatok vákuumban, száraz mintákkal folytak, a DLS technikában a szemcséket legtöbbször poláros oldószerben diszpergálják. A poláros oldószermolekulák hidratálják/szolvatálják a szemcséket, ami méretnagyobbodáshoz vezet. Figyelembe kell venni még, hogy a DLS-meghatározásoknál a polidiszperzitás erősebben befolyásolja az átlagos szemcseméretet. Még a kis számú, nagy méretű részecske is hathatósan növeli a részecskék átlagos átmérőjét. A SAXS technika kevésbé érzékeny a nagyobb szemcsék jelenlétére, a SEM-felvételeken pedig különbséget lehet tenni a különböző részecske típusok között.



### IX. Hivatkozások

- [1] C. J. Brinker, G. W. Sherer, Sol-gel Science (Acad. Press., Boston, 1990)
- [2] K. Kautz, G. Stromburg, Glastechn Ber. **42**. 309 (1969)
- [3] C. Kröger, G. Ziegler, Glastechn Ber. **26**. 346 (1953)
- [4] G. Tamman, W. Oelsen, Z Anorg Allg Chem. **193**. 245 (1930)
- [5] F. W. Wilburn, C. Thomasson, Phys Chem Glass 2. 126 (1961)
- [6] R. Warburton, F. W. Wilburn, Phys Chem Glass 4. 91 (1963)
- [7] J. D. Frantz, B. O. Mysen, Chem Geolog. 121. 155 (1995)
- [8] F. Branda, F. Arcobello-Varlese, A. Costantini, G. Luciani, J Non-Cryst Solids 246. 27 (1999)
- [9] P. N. De Aza, Z. B. Luklinska, M. R. Anseau, F. Guitian, S. De Aza, J Dentistry 27. 107 (1999)
- [10] K. Sinkó, L. Pöppl, M. Gábor, B. Migály, J Thermal Analysis 3. 1003 (1988)
- [11] K. Sinkó, B. Migály, M. Gábor, Thermochimica Acta 148. 473 (1989)
- [12] M. I. Alemany, P. Velasquez, M. A. de la Casa-Lillo, P. N. De Aza, J Non-Cryst Soliods 351. 1716 (2005)
- [13] T. Kokubo, Bol Soc Esp Ceram Vid, Proc XVI Int Cong Glass, Madrid, 1. 119. (1992)
- [14] T. Hayashi, H. Saito, J Mater Sci. 15. 1971 (1980)
- [15] N. P. Bansal, J Am Ceram Soc. 73. 2647 (1990)
- [16] I. Izquierdo-Barba, A. J. Salinas, M. Vallet-Regí, J Biomed Mater Res. 47. 243 (1999)
- [17] A. Martínez, I. Izquierdo-Barba, M. Vallet-Regí, Chem Mater. 12. 3080 (2000)
- [18] M. Vallet-Regí, C.V. Ragel, A.J. Salinas, Eur J Inorg Chem. 6. 1029 (2003)
- [19] P. Saravanapavan, L. L. Hench, J Non-Cryst Solids 318. 1 (2003)
- [20] M. Vallet-Regí, A. J. Salinas, A. Martínez, I. Izquierdo-Barba, J. Pérez-Pariente, Solid State Ionics 172. 441 (2004)
- [21] Y. Iimori, Y. Kameshima, K. Okada, S. Hayashi, J Mater Sci. 16. 73 (2005)
- [22] R. Chrysafi, Th. Perraki, G. Kakali, J Eur Ceram Soc. 27. 1707 (2007)
- [23] M. Catauro, G. Laudisio, J Mater Sci Lett. 17. 311 (1998)
- [24] A. Perruchot, P. Massard, J. Lombardi, C R Geosience 335. 951 (2003)
- [25] M. Catauro, G. Laudisio, A. Costantini, R. Fresa, F. Branda, J Sol-Gel Sci Techn. 10. 231 (1997)
- [26] G. Laudisio, M. Catauro, A. Costantini, F. Branda, Thermoch Acta 322. 17 (1998)
- [27] M. I. Alemany, P. Velasquez, M. A. de la Casa-Lillo, P. N. De Aza, J Non-Cryst Sol. 351. 1716 (2005)
- [28] P. N. De Aza, F. Guitian, S. De Aza, Scrip Metall Mater. 31. 1001 (1994)
- [29] P. N. De Aza, F. Guitian, S. De Aza, Adv Sci Techn. 12. 19 (1995)
- [30] P. N. De Aza, Z.B. Luklinska, M.R. Anseau, F. Guitian, S. De Aza, J Microsc. 182. 24 (1996)
- [31] P. N. De Aza, Z.B. Luklinska, A. Martinez, M. R. Anseau, F. Guitian, S. De Aza, J Microsc. 197. 60 (2000)
- [32] A. Meiszterics, K. Sinkó, Colloid Surface A 319. 143 (2008)
- [33] K. Sinkó, A. Meiszterics, L. Rosta, Progress in Colloid and Polymer Science 135. 130 (2008)
- [34] A. Meiszterics, L. Rosta, H. Peterlik, J. Rohonczy, S. Kubuki, P. Henits, K. Sinkó, J. Phys. Chem. A 114. 10403 (2010)
- [35] P. Zhang, P. J. Grandinetti, J. F. Stebbins, J Phys Chem. B, 101. 4004 (1997)

- [36] P. Yu, R. J. Kirpatrick, B. Poe, P. F. McMillan, X. Cong, J Am Ceram Soc. 82. 742 (1999)
- [37] F. Brunet, Ph. Bertani, Th. Charpenter, A. Nonat, J. Violet, J Phys Chem. B. 108. 15494 (2004)
- [38] J. Schneider, V. R. Mastelaro, E. D. Zanotto, B. A. Shakhmatkin, N. M. Vedishcheva, A. C. Wright, H. Paneucci, J Non-Cryst Solids 325. 164 (2003)
- [39] X. Xue, M. Kanzaki, Geochimica et Cosmochimica Acta 68. 5027 (2004)
- [40] R. P. S. Chakradhar, B. M. Nagabhushana, G. T. Chandrappa, K. P. Ramesh, J. L. Rao, Materials Chemistry and Physics **95**. 169 (2006)
- [41] D. De S. Meneses, J. Non-Cryst Solids 352. 5301 (2006)
- [42] J. Schneider, V. R. Mastelaro, H. Panepucci, E. D. Zanotto, J Non-Cryst Solids 273. 8 (2000)
- [43] H. L. Ren, Y. Yue, C. H. Ye, L. P. Guo, J. H. Lei, Chem Phys Lett. 292. 317 (1998)
- [44] M. W. G. Lockyer, D. Holland, R. Dupree, J Non-Cryst Solids 188. 207 (1995)
- [45] J. B. Murdoch, J. F. Stebbinss, I. E. Carmichael, Am Miner. 70. 332 (1985)
- [46] I. Elgayar, A. E. Aliev, A. R. Boccaccini, R. G. Hill, J Non-Cryst Solids 351. 173 (2005)
- [47] J. Schneider, V. R. Mastelaro, E. D. Zanotto, B. A. Shakhmatkin, N. M. Vedishcheva, A. C. Wright, H. Panepucci, J Non-Cryst Solids **325.** 164 (2003)
- [48] A. Meiszterics, K. Havancsák, K. Sinkó, Mater Sci Eng. C 33. 1371 (2013)
- [49] L. L. Hench, J. West, Chem Rev. 90. 33 (1990)
- [50] P. N. De Aza, Z. B. Luklinska, M. Anseau, F. Guitian, S. De Aza, J Dentistry 27. 107 (1999)
- [51] J. Pérez-Pariente, F. Balas, M. Vallet-Regí, Chem Mater. 12. 750 (2000)
- [52] M. I. Alemany, P. Velasquez, M. A. Casa-Lillo, P. N. De Aza, J Non-Cryst Solids 351. 1716 (2005)
- [53] W. Y. Zhao, J. Y. Wang, W. Y. Zhai, Z. Wang, J. Chang, Biomater. 26, 6113 (2005)
- [54] T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, J. Biomed. Mater. Res. 24, 721 (1990)
- [55] I. Izquierdo-Barba, A. J. Salinas, M. Vallet-Regí, J. Biomed. Mater. Res. 47. 243 (1999)
- [56] A. Martinez, I. Izquierdo-Barba, M. Vallet-Regí, Chem. Mater. 12. 3080 (2000)
- [57] M. Vallet-Regí, C. V. Ragel, A. J. Salinas, Eur. J. Inorg. Chem. 6.1029 (2003)
- [58] N. Olmo, A. I. Martin, A. J. Salinas, J. Turnay, M. Vallet-Regí, M. A. Lizarbe, Biomater. 24. 3383 (2003)
- [59] M. Vallet-Regí, A. J. Salinas, A Martínez, I. Izquierdo-Barba, J. Pérez-Pariente, Solid State Ionics 172. 441 (2004)
- [60] H. Yan, K. Zhang, C. F. Blanford, L. F. Francis, A. Stein, Chem. Mater. 13. 1374 (2001)
- [61] D. Arcos, J. Rodríguez-Carvajal, M. Vallet-Regí, Solid State Sci. 6. 987 (2004)
- [62] D. Arcos, J. Rodríguez-Carvajal, M. Vallet-Regí, Physica B, 350. 607 (2004)
- [63] C. Q. Ning, J. Mehta, A. El-Ghannam, J. Mater. Sci.: Mater. In Medic. 16. 355 (2005)
- [64] S. R. Kim, J. H. Lee, Y. T. Kim, D. H. Riu, S. J. Jung, Y. J. Lee, S. C. Chung, Y. H. Kim, Biomat. 24, 1389 (2003)
- [65] S. Padilla, J. Román, A. Carenas, M. Vallet-Regí, Biomater. 26. 475 (2005)
- [66] J. M. Oliveira, R. N. Correia, M. H. Fernandes, J. Rocha, J. Non-Cryst. Sol. 265. 221 (2000)

- [67] A. J. Salinas, J. Román, M. Vallet-Regí, J. V. Oliveira, R. N. Correia, M. H. Fernandes, Biomat. 21. 251 (2000)
- [68] J. Gallardo, P. Galliano, J. Sol-Gel Sci. and Techn. 19. 107 (2000)
- [69] C. Y. Kim, H. B. Lim, Key Eng. Mater. 254-256. 305 (2004)
- [70] Y. W. Lee, H. M. Kim, S. Y. Lee, J. Kwak, J. N. Kim, H. G. Shin, H. S. Lee, Key Eng. Mater. 309-311. 297 (2006)
- [71] L. Radev, V. Hristov, I. Michailova, M. H. V. Fernandes, I. M. M. Salvado, Proc. Applic. Ceram. 4. 15 (2010)
- [72] H. Yamashita, H. Yoshino, K. Nagata, H. Inoue, T. Nakajin, T. Maekawa, J. Non-Cryst. Sol. 270. 48 (2000)
- [73] T. Tian, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, Mater. Sci. and Eng. C. 28. 57 (2008)
- [74] L. Peng, C. Ning, D. Ding, L. Xuanyong J. Biomater. Tissue Eng, 5. 162 (2015)
- [75] M. R. Ahsan, M. G. Mortuza, J. Non-Cryst. Sol. 351. 2333 (2005)
- [76] N. J. Clayden, S. Esposito, P. Pernice, A. Aronne, J. Mater. Chem. 11. 936 (2001)
- [77] J. Livage, P. Barboux, M. T. Vandenborre, C. Schmutz, F. Taulelle, J. Non-Cryst. Sol. 147-148. 18 (1992)
- [78] S. R. Federman, V. C. Costa, D. C. L. Vasconcelos, W. L. Vasconcelos, Mater. Res. 10. 177 (2007)
- [79] A. Rainer, S. M. Giannitelli, F. Abbruzzese, E. Traversa, S. Licoccia, M. Trombetta, Acta Biomat. 4. 362 (2008)
- [80] M. Mami, A. Lucas-Girot, H. Oudadesse, R. Dorbez-Sridi, F. Mezahi, E. Dietrich, Appl.Surf. Sci. 254. 7386 (2008)
- [81] C. Yurong, Z. Lian, Mater. Chem. and Phys. 94. 283 (2005)
- [82] J. H. Lee, K. S. Lee, J. S. Chang, W. S. Cho, Y. Kim, S. R. Kim, Y. T. Kim, Key Eng. Mat. 254-256. 135 (2004)
- [83] Z. Huan, J. Chang, J Mater Sci: Mater. Med. 20. 833 (2009)
- [84] S. Zhou, J. Ma, Y. Shen, M. Haapasalo, N. D. Ruse, Q. Yang, T. Troczynski, J Mater Sci: Mater. Med. 24. 355 (2013)
- [85] T. Gong, Z. Wang, Y. Zhang, Y. Zhang, M. Hou, X. Liu, Y. Wang, L. Zhao, N. D. Ruse, T. Troczynski, U. Häfeli, Advanced Healthcare Materials, 5. 457 (2015)
- [86] C. V. Ragel, M. Vallet-Regí, L. M. Rodríguez-Lorenzo, Biomater. 23. 1865 (2002)
- [87] K. Sinkó, A. Meiszterics, J. Rohonczy, B. Kobzi, S. Kubuki J Materials Science & Engineering C 73. 767 (2017)
- [88] J. M. Oliveira, R. N. Correia, M. H. Fernandes, J. Rocha, J Non-Cryst Solids 265. 221 (2000)
- [89] M. Briend, M. J. Peltre, A. Lamy, P. P. Man, D. Barthoment, J Catalysis 138. 90 (1992)
- [90] P. G. Galliano, J. M. Porto-Lopez, E. L. Varetti, Mater Res Bull. 29. 1297 (1994)
- [91] M. E. Fleet, S. Muthupari, M. Kasrai, S. Prabakar, J Non-Cryst Solids 220. 85 (1997)
- [92] M. R. Ahsan, M. G. Mortuza: Infrared spectra of xCaO (1-x-z)SiO<sub>2</sub>zP<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses; J Non-Cryst Solids 351. 2333 (2005)
- [93] M. D. O'Donnell, S. J. Watts, R. V. Law, R. G. Hill, J. Non-Cryst. Sol. 354. 3554 (2008).
- [94] T Akamatsu, T. Kasuga, M. Nogami, J. Non-Cryst. Sol. **351**. 691 (2005)
- [95] D. Carta, D. M. Pickup, J. C. Knowles, I. Ahmed, M. E. Smith, R. J. Newport, J. Non-Cryst. Sol. 353. 1759 (2007)
- [96] N. J. Clayden, S. Esposito, P. Pernice, A. Aronne J. Mater. Chem. 11. 936 (2001)

- [97] F. Pourpoint, A. Kolassiba, C. Gervais, T. Azaïs, L. Bonhomme-Coury, C. Bonhomme, F. Mauri, F. Chem. Mater. **19**. 6367 (2007)
- [98] U. Selvaraj, S. Komarneni, R. Roy, J Am Ceram Soc. 73. 3663 (1990)
- [99] A. Pozarnsky, A. V. Cormick, J Non-Cryst Solids **190**. 212 (1995)
- [100] G. Dessalces, I. Biay, F. Kolenda, J. F. Quinson, J Non-Cryst Solids 147/148. 141 (1992)
- [101] K. Sinkó, R. Mezei, J. Non-Cryst Solids 231/1-2. 1 (1998)
- [102] K. Sinkó, R. Mezei, J. Rohonczy, P. Fratzl, Langmuir 15. 6631 (1999)
- [103] K. Sinkó, R. Mezei, M. Zrínyi, J Sol-Gel Sci Tech. 21. 147 (2001)
- [104] K. Sinkó, L. Pöppl, J Sol State Chem. 165. 1. 111 (2002)
- [105] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73<sup>rd</sup> Ed. (CRC Press, London, 1993)
- [106] R. K. Iler, The Chemistry of Silica (Wiley, New York, 1979)
- [107] W. E. E. Stone, G. M. S. El Shafei, J Sanz, S. A. Selim, J Phys Chem. 97. 10127 (1993)
- [108] Z. Luan, C. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, J Phys Chem. 99. 1018 (1995)
- [109] H. Eckert, Solid State NMR, **33**. 125 (1994)
- [110] GaussView, Version 3.09, R. Dennington II, T. Keith, J. Millam, K. Eppinnett, W. L. Hovell, R. Gilliland, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS. (2003)
- [111] W. Loewenstein, Am Miner. **39**. 92 (1954)
- [112] Y. Liu, H. Nekvasil, J. Tossell, J Phys Chem. A, 109. 3060 (2005)
- [113] S. K. Lee, J Phys Chem. B. 108. 18228 (2004)
- [114] L. J. Criscenti, S. L. Brantley, K. T. Mueller, N. Tsomaia, J. D. Kubucki, Geochimica et Cosmochimica Acta **69**. 2205 (2005)
- [115] K. Sinkó, A. Neményi, Progress Colloid Polym Sci. 125. 103 (2004)
- [116] G.T. Burns, Q. Deng, R.J.R. Field, C.W. Hahn, A. Lentz, Chem. Mater. 11. 1275 (1999)
- [117] M. Moner-Girona, E. Martinez, A. Roig, J. Esteve, E. Molins, J. Non-Cryst. Sol. 285. 244 (2001)
- [118] Y.C. Cha, C.E. Kim, S. Lee, H.J. Hwang, J.W. Moon, I.S. Han, S.K. Woo, Solid State Phenom. **124–126**. 671 (2007)
- [119] S. Lee, Y.C. Cha, H.J. Hwang, J.W. Moon, I. Han, Mater. Letters 61. 3130 (2007)
- [120] C.E. Kim, J.S. Yoon, H.J. Hwang, J. Sol-Gel Sci. Technol. 49. 47 (2009)
- [121] P. Rao, A.V. Rao, J.L. Gurav, J. Porous Mater. 15. 507 (2008)
- [122] F. Shi, L. Wang, J. Liu, Mater. Letters 60. 3718 (2006)
- [123] J. Chandradass, Sung Kang, Dong-sik Bae, J. Non-Cryst. Solids 354. 4115 (2008)
- [124] R. Deshpande, D.M. Smith, C.J. Brinker, J. Non-Cryst. Solids 144. 32 (1992)
- [125] P.J. Davis, C.J. Brinker, D.M. Smith, J. Non-Cryst. Solids 142. 189 (1992)
- [126] P.J. Davis, C.J. Brinker, D.M. Smith, R. Assink, J. Non-Cryst. Solids 142. 197 (1992)
- [127] S. Haereid, M. Dahle, S. Lima, M.A. Einarsrud, J. Non-Cryst. Solids 186. 96 (1995)
- [128] S. Haereid, E. Nilsen, M.A. Einarsrud, J. Non-Cryst. Solids 204. 228 (1996)
- [129] M.A. Einarsrud, E. Nilsen, J. Non-Cryst. Solids 226. 122 (1998)
- [130] R.K. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley, NewYork, USA, 1979.
- [131] M. M. Kulkarnia, R. Bandyopadhyayaa, B. Bhattacharyab, A. Sharmaa, Acta Materialia 54. 5231 (2006)
- [132] C. J. Lee, G.S. Kim, S.H. Hyun, J. Mater. Sci. 37. 2237 (2002)
- [133] F. Schwertfeger, D. Frank, M. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids 225. 24 (1998)
- [134] K. Sinkó, Ceramics Inter. 42. 5100 (2016)
- [135] M. Dressler, M. Nofz, F. Malz, J. Pauli, C. Jaeger, S. Reinsch, G. Scholz, J. Solid State Chem. 180. 2409 (2007)
- [136] S. Kureti, W. Weisweiler, J Non-Cryst Solids **303**. 253 (2002)
- [137] S. Komarneni, R. Roy, U. Sevaraj, P. B. Malla, E. Breral, J Mat Res 8. 3163 (1993)
- [138] P. R. Aravind, P. Mukundan, P. K. Pillai, K. G. K. Warrier, Micropor Mesopor Mat 96. 14 (2006)
- [139] C. Hernandez, A. C. Pierre, Langmuir, 16. 530 (2000)
- [140] D.R. Dunphy, S. Singer, A.W. Cook, B. Smarsly, D.A. Doshi, C.J. Brinker, Langmuir, 19. 10403 (2003)
- [141] K. Sinkó, N. Hüsing, G. Goerigk, H. Peterlik, Langmuir, 24. 949 (2008)
- [142] K. Sinkó, V. Torma, A. Kovács, J. Non-Cryst. Solids 354. 5466 (2008)
- [143] K. Sinkó, review, Materials 3. 704 (2010)
- [144] K. Sinkó, K. Fél, M. Zrínyi, Polymers for Advanced Technologies 14. 776 (2003)
- [145] K. Sinkó, K. Fél, J. Rohonczy, N. Hüsing, Smart Mat Struc. 10. 1078 (2001)
- [146] K. Sinkó, L. Cser, R. Mezei, M. Avdeev, H. Peterlik, G. Trimmel, U. Schubert, P. Fratzl, Physica B 276-278. 392 (2000)
- [147] K. Sinkó, N. Hüsing, M. Zrínyi, SPIE's Smart Structures and Materials, 3992. 630 (2000)
- [148] K. Sinkó, K. Fél, J. Rohonczy, N. Hüsing, SPIE's Smart Structures and Materials, 4333. 27 (2001)
- [149] B. E. Yoldas, J Mat Sci. 10. 1856 (1975)[
- [150] B. E. Yoldas, J Am Chem Soc. 65. 387 (1982)
- [151] D. J. Suh, T. J. Park, J. H. Kim, K. L. Kim, Chem Mater. 9. 1903 (1997)
- [152] A. C. Pierre, E. Elaloui, G. M. Pajonk, Langmuir 14. 66 (1998)
- [153] D. R. Rolison, B. Dunn, J Mater Chem. 11. 963 (2001)
- [154] C. L. Carnes, P. N. Kapoor, K. J. Klabunde, J. Bonevich, Chem Mater. 13. 2922 (2002)
- [155] S. Liu, U. Fooken, C. M. Burba, M. A. Eastman, R. J. Wehmschulte, Chem Mater. 15. 2803 (2003)
- [156] L. Wilcox, G. Burnside, B. Kiranga, R. Shekhawat, M. K. Mazumder, R. M. Hawk, D. A. Lindquist, S. D. Burton, Chem Mater. 15. 51 (2003)
- [157] Y. Kim, C. Kim, P. Kim, J. Yi, J Non-Cryst Solids 351. 550 (2005)
- [158] M. May, J. Navarrete, M. Asomoza, R. Gomez, J Porous Materials 14. 159 (2007)
- [159] J. Bugosh, Phys Chem. 65. 1789 (1961)
- [160] R.E. Mesmer, C.F. Baes, Inorg Chem. 10. 2290 (1971)
- [161] A.C. Vermeleuen, J.W. Geus, R.J. Stol, P.L.De Bruyn, J Coll Interf Sci. 51. 449. (1975)
- [162] P.A. Buining, C. Pathmamamnoharan, J.B.H. Jansen, H.N.W. Lekkerkerker, J Am Ceram Soc. 74. 1013 (1991)
- [163] R. Mezei, K. Sinkó, Colloid and Polymer Science 274. 1054 (1996)
- [164] J.W. Akitt, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1233 (1981)
- [165] J.W. Akitt, J.M. Elders, X.LR. Fontaine, A.K. Kundu, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1897 (1989)
- [166] K. Sinkó, S. Kubuki, H. Peterlik, Inorganic Chemistry 52. 13238–13243 (2013)
- [167] R. Mezei, T. Karancsi, J. Rohonczy, K. Sinkó, J Mat Chem. 8. 2095 (1998)
- [168] A.C. Pierre, Mat Res Soc Symp Proc. 32. 119 (1984)
- [169] A.C. Pierre, D.R. Uhlmann, J Amer Ceram Soc. 70. 28 (1984)

- [170] S. Acosta, R.J.P. Corriu, D. Leclercq, P. Lefevre, P.H. Mutin, A. Vioux, J Non-Cryst Solids 170. 234 (1994)
- [171] A. Goldbourt, M.V. Landau, S. Vega, J Phys Chem. B 107. 724 (2003)
- [172] M. Dressler, M. Nofz, F. Malz, J. Pauli, C. Jäger, S. Reinsch, G. Scholz, J Solid State Chemistry 180. 2409 (2007)
- [173] J.W. Akitt, J.M. Elders, J Chem Soc Dalton Trans. 1347 (1988)
- [174] J.T. Kloprogge, J Non-Cryst Solids 160. 144 (1993)
- [175] A. Masion, J Non-Cryst Solids 171. 191 (1994)
- [176] L.F. Nazar, D.G. Napier, D. Lapham, E. Epperson, Mater Res Soc Symp Proc. 180. 117 (1990)
- [177] K.J.D. MacKenzi, J. Temuujin, M.E. Smith, P. Angerer, Y. Kameshima, Thermochimica Acta **359**. 87 (2000)
- [178] J.J. Fitzgerald, G. Piedra, S.F. Dec. M. Seger, G.E. Maciel, J Am Chem Soc. 119. 7832 (1997)
- [179] B.A. Huggins, P.D. Ellis, J Am Chem Soc. 114. 2098 (1992)
- [180] S. D. Ross, Inorganic Infrared Spectra, McGrow Hill, Boston (1972)
- [181] V.J. Ingram-Jones, R.C.T. Slade, T.W. Davies, J. Southern, S. Salvador, J Mat Chem. 6. 73 (1996)
- [182] M. Zaharescu, M. Crisan, M. Preda, V. Fruth, S. Preda, J Optoelectronics and Advanced Materials 5. 1411 (2003)
- [183] S.K. Lee, J Phys Chem B. **108**. 18228 (2004)
- [184] R. Mezei, K. Sinkó, J. Rohonczy, O. Paris, P. Fratzl, Chem Phys. 246. 295 (1999)
- [185] K. Wefers, Ch. Mistra, Alcoa Technical Paper No. 19. Alcoa Laboratories (1987)
- [186] A. Masion, F. Thomas, J. Y. Bottero, D. Tchoubar, P. Tekely, J Non-Cryst Solids 171. 191 (1994)
- [187] G. W. Scherer, J Am Ceram Soc. 73. 3 (2005)
- [188] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. J. Gauckler, J Am Ceram Soc. 89. 1771 (2006)
- [189] A. S. Dorcheh, M. H. Abbasi, J Mater Proc Technology 199. 10 (2008)
- [190] K. Sinkó, B. Kobzi, J. Sinclaire, A. Baris, O. Temesi, Microporous & Mesoporous Materials 218. 7 (2015)
- [191] J. S. Chickos, W. E. Acree J. Phys. Chem. Ref. Data, 31. 537 (2002)
- [192] T. Fukasawa, Z.Y. Deng, M. Ando, T. Ohji, Y. Goto, J. Mater. Sci. 36. 2523 (2001)
- [193] S. Deville, E. Saiz, R.K. Nalla, A.P. Tomsia, Science. 311. 515 (2006)
- [194] H.J. Yoon, U.C. Kim, J.H. Kim, Y.H. Koh, J. Am. Ceram. Soc. 93. 1580 (2010)
- [195] S. Deville, E. Saiz, A. P. Tomsia, Acta Mater 55. 1965 (2007)
- [196] W.W. Mullins, R.F. Sekerka, J. Appl. Phys. 35(2) 444 (1964)
- [197] S.R. Mukai, H. Nishihara, H. Tamon, Micropor. Mesopor. Mater. 116. 166 (2008)
- [198] H. Wu, Z. Huang, D. Jiang, G. Wang, H. Li, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 11. 1061 (2014)
- [199] C. Huang , Y. Feng, X. Zhang, G. E. Wang, Mod. Phys. Lett. B 28. 1450019 (2014)
- [200] T. Osaki, K. Yamada, K. Watari, K. Tajiri, S. Shima, T. Miki, Y. Tai, J. Sol-Gel Sci. Technol. 61. 268 (2012)
- [201] T.F. Baumann, A.E. Gash, S.C. Chinn, A.M. Sawvel, R.S. Maxwell, J.H. Satcher, J Chem. Mater. 17. 395 (2005)
- [202] J. N. Armor, E. J. Carlson, J. Mater. Sci. 22. 2549 (1987)

- [203] J. F. Poco, J. H. Satcher Jr, L. W. Hrubes, J. Non-Cryst. Solids, 285. 57 (2001)
- [204] N. Al-Yassir, R. Le Van Mao, Appl. Catal. A: General **317**. 275 (2007)
- [205] A. A. Khaleel, K. J. Klabunde, Chem. Eur. J. 8. 3991 (2002)
- [206] S. Hartmann, A. Sachse, A. Galarneau, Materials 5. 336 (2012)
- [207] L. Le Bihan, F. Dumeignil, E. Payen, J. Grimblot, J. Sol-Gel Sci, and Tech. 24. 113 (2002)
- [208] G.M. Pajonk, Revue de Physique Appliquee 24. 13 (1989)
- [209] S. Keysar, G.E. Shter, Y. de Hazan, Y. Cohen, G. S. Grader, Chem Mater. 9. 2464 (1997)
- [210] A. Pierre, R. Begag, G. Pajonk, J Mater Sci. 34. 4937 (1999)
- [211] J. F. Poco, J. H. Satcher, L. W. Hrubesh, J Non-Cryst Solids 285. 57 (2001)
- [212] T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji, S. Kanzaki, J. Am. Ceram. Soc. 84. 230 (2001)
- [213] D. Koch, L. Andresen, T. Schmedders, G. Grathwohl, J. Sol-Gel Sci. Technol. 26. 149 (2003)
- [214] K. Araki, J.W. Halloran, J. Am. Ceram. Soc. 88. 1108 (2005)
- [215] A. Lasalle, C. Guizard, J. Leloup, S. Deville, E. Maire, A. Bogner, C. Gauthier, J. Adrien, L. Courtois, J. Am. Ceram. Soc. 95. 799 (2012)
- [216] L. Qian, H. Zhang, J. Chem. Technol. Biotechnol. 86. 172 (2011)
- [217] Y. Tang, Q. Miao, K. Zhao, K. Wei, J. Hu, J. Chinese Ceram. Soc. 41. 1609 (2013)
- [218] H.J. Yoon, U.C. Kim, J.H. Kim, Y.H. Koh, J. Am. Ceram. Soc. 93. 1580 (2010)
- [219] K. Sinkó, Materials Letters 107. 344 (2013)
- [220] T. Freltoft, J. K. Kjems, S. K. Sinha, Phys Rew B. 33. 269 (1986)
- [221] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. J. Gauckler, J Am Ceram Soc. 89. 1771 (2006)
- [222] L. Le Bihan, F. Dumeignil, E. Payen, J. Grimblot, J Sol-Gel Sci Technol. 24. 113 (2002)
- [223] H. Hirashima, C. Kojima, H. Imai, J Sol-Gel Sci Technol. 8. 843 (1997)
- [224] Q. Yuanchun, Z. Yanbao, W. Zhishen, Mater Chem Phys. 110. 457 (2008)
- [225] R. H. Kodama, J Magn Magn Mater. 200. 359. (1999)
- [226] M. Ghosh, E. V. Sampathkumaran, C. N. R. Rao, Chem Mater. 17. 2348 (2005)
- [227] Y. Zhang, Y. Chen, T. Wang, J. Zhou, Y. Zhao, Microporous and Mesoporous Materials 114. 257 (2008)
- [228] C. S. Cheng, M. Serizawa, H. Sakata, T. Hirayama, Mater Chem Phys. 53. 225 (1998)
- [229] M. Ando, T. Kobayashi, S. Iijima, M. Haruta, J Mater Chem. 7. 1779 (1997)
- [230] M. T. Verelst, O. Ely, C. Amiens, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, M. Respaud, J. M. Brotom, B. Chaudret, Chem Mater. 11. 2702 (1999)
- [231] G. X. Wang, Y. Chen, K. Konstantinov, J. Yao, J. H. Ahn, H. K. Liu, S. X. Dou, J Alloys Compd. 340. L5 (2002)
- [232] E. M. Logothesis, K. Park, A. H. Meitzler, K. R. Laud, Appl Phys Lett. 26. 209 (1975)
- [233] H. C. Choi, S. Y. Lee, S. B. Kim, J Phys Chem. B 106. 9252 (2002)
- [234] J. S. Do, C. H. Weng, J Power Sources 146. 482 (2005)
- [235] R. V. Narayan, V. Kanniah, A. Dhathathreyan, J Chem Sci. 118. 179 (2006)
- [236] I. Luisetto, F. Pepe, E. Bemporad, J Nanopart Res. 10. 59 (2008)
- [237] Y. Ichiyanagi, S. Yamada, Polyhedron 24. 2813 (2005)
- [238] K. An, N. Lee, J. Park, S. C. Kim, Y. Hwang, M. J. Han, J. Yu, T. Hyeon, J Am Chem Soc. 128, 9753 (2006)
- [239] M. Herrero, P. Benito, F. M. Labajos, V. Rives, Catalysis Today 128. 129 (2007)

- [240] L. Zhuo, J. Ge, L. Cao, B. Tang, Cryst Growth Des. 9. 1 (2009)
- [241] J. Ahmed, T. Ahmad, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, A. K. Ganguli, J Colloid Interface Sci. 321. 434 (2008)
- [242] C. Lin, J. A. Ritter, B. N. Popov, J Electrochem Soc. 145. 4097 (1998)
- [243] K Sinkó, G. Szabó, M. Zrínyi, J Nanosci Nanotechn. 11. 1 (2011)
- [244] N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the elements (Oxford, Elsevier LTD, 2004)
- [245] E. Tirosh, G. Shemer, Chem Mater. 18. 465 (2006)
- [246] K. Maaz, A. Mumtaz, J Magnetism Magnetic Materials 308. 289 (2007)
- [247] S. Laurent, D. Forge, Chem Rev. 108. 2064 (2008)
- [248] Z. Gu, X. Xiang, J Phys Chem. **112**. 18459 (2008)
- [249] R. T. Olsson, G. Salazar-Alvarez, Chem Mater. 17. 5109 (2005)
- [250] I. Bilecka, M. Kubli, J Sol-Gel Sci Technol. 57. 313 (2011)
- [251] S. Sun, H. Zeng, J Am Chem Soc. 126. 273 (2004)
- [252] N. R. Panchal, R. B. Jotania, Nanotechnol Nanosci. 1. 17 (2010)
- [253] C. Liu, A. J. Rondinone, Pure Appl Chem. 72. 37 (2000)
- [254] D. C. Culita, G. Marinescu, Revue Roumaine de Chimie **51**. 503 (2006)
- [255] Y. Liu, Y. Zhang, J Exper Nanosci. 4. 159 (2009)
- [256] S. Yanez-Vilar, M. Sanchez-Andujar, J Solid State Chem. 182. 2685 (2009)
- [257] N. Pinna, N. Niederberger, Angew. Chem. Int. Ed. 47. 5292 (2008)
- [258] M. Niederberger, G. Garnweitner, Prog Sol State Chem. 33. 59 (2005)
- [259] M. Niederberger, G. Garnweitner, J Sol-Gel Sci Technol. 40. 259 (2006)
- [260] N. Pinna, J Mater Chem. 17. 2769 (2007)
- [261] K. Sinkó, E. Manek, A. Meiszterics, K. Havancsák, U. Vainio, H. Peterlik, J Nanoparticle Research 14. 1 (2012)
- [262] D. J. Tobler, S. Shaw, L. G. Benning, Geochim. Cosmochim. Acta 73. 5377 (2009)

dc\_1425\_17

# Rövidítések

СТАВ	cetil-trimetil-ammónium-bromid
DTA	differenciális termoanalízis
DLS	dinamikus fényszórás
DTG	derivatív termogravimetria
EDX	energia-diszperzív röntgen mikroanalízis
FTIR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
GC-MS	gázkromatográfiás-tömegspektrometria
HV	Vickers-keménység
ICP	induktív csatolású plazma spektroszkópia
MAS	"magic angle spinning"
NMR	nukleáris magrezonancia spektroszkópia
NaDBS	nátrium-dodecil-benzol-szulfonát
NaDS	nátrium-dodecil-szulfát
PDF	pordiffrakciós "file"
PDMS	poli(dimetil-sziloxán)
SAXS	kisszögű röntgenszórás
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia
ТА	termoanalítika
TG	termogravimetria
Triton X-100	polietilén-glikol-tercier-oktilfenil-éter
TDAB	tetradodecil-ammónium-bromid
TXRF	totál reflexiós röntgen fluoreszcencia
XRD	röntgen pordiffrakció
WAXS	nagyszögű röntgenszórás
[#sk]	saját hivatkozás, pl. [87sk]

## Köszönet nyilvánítás

Igazán köszönöm mindenkinek a munkáját, segítségét, tanácsát, akik részt vettek ezekben a kutatásokban. Akik a legtöbbet tettek:

### Kutatók

Rohonczy János (ELTE) Zrínyi Miklós (SE) Herwig Peterlik (Universität Wien) Nicola Hüsing (Technische Universität Wien) Günter Goerigk (DESY, Germany) Ulla Vainio (DESY, Germany)

#### Hallgatók

Mezei Rita	Földesi László
Fél Kornél	Szabó Géza
Neményi Anna	Sinclaire Jeremy
Tihanyszegi Zsolt	Piukovics Norbert
Horváth Eszter	Manek Enikő
Meiszterics Anikó	Ádám Péter
Kobzi Balázs	Ullmann Kristóf
Kórádi Zoltán	Musza Alexandra

Köszönöm a kutatásokhoz nyújtott pályázati anyagi támogatásokat:

#### EU Mérési pályázatok:

- Hahn-Meitner-Institute (BENSC), Berlin
- Elettra Synchrotron Light Laboratory, Trieste
- Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) Hamburg

#### OTKA Kutatási és Műszer pályázatok

#### Jelentős kutatás-fejlesztési pályázatok:

- EU Kutatási pályázat FP-7: Cryogenic Hypersonic Advanced Tank Technologies
- P13 "Hőszigetelő vékonyréteg pórusos alapanyag kutatás-fejlesztése"
- KFI 16 "Nagy hőállóságú alumínium-oxid szálas anyag kutatás-fejlesztés"

#### TéT Kétoldalú együttműködési pályázatok:

- Osztrák-Magyar pályázatok
- Japán-Magyar pályázat

#### Osztrák-Magyar Akció Alapítvány pályázatai