

Országos Tudományos Diákköri Konferencia Dolgozat

Poliimid aerogélek hidratációjának vizsgálata

Ecsédi I. Bertold

Vegyész M.Sc. I. évf.

Témavezetők:

Dr. Kalmár József (egyetemi docens)

Dr. Forgács Attila (egyetemi adjunktus)



Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

HUN-REN-DE Összetett Homogén és Heterogén Fázisú Kémiai Reakciók Mechanizmusa
Kutatócsoport

2024.

Tartalomjegyzék

1.) Bevezetés és motiváció.....	3
2.) Irodalmi áttekintés	4
2.1.) Az aerogélek kifejlesztése.....	4
2.2.) Az aerogélek előállítása	4
2.3.) Az aerogélek morfológiájának vizsgálata	4
2.3.1) Száraz aerogélek vizsgálata	5
2.3.1.1.) N ₂ adszorpciós-deszorpciós porozimetria	5
2.3.1.2.) Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	6
2.3.1.3.) Infravörös spektroszkópia (IR).....	7
2.3.2.) Nedves aerogélek vizsgálata	7
2.3.2.1) A mágneses magrezonancia (NMR) alapjelensége	8
2.3.2.2.) Szilárd fázisú NMR spektroszkópia.....	9
2.3.2.3.) NMR relaxometria.....	10
2.3.2.4.) NMR diffúziómetria.....	12
2.3.2.5.) NMR krio-porozimetria.....	14
3.) Kísérleti körülmények.....	16
3.1.) Az aerogélek szintézise	16
3.1.1.) PI1 előállítása.....	16
3.1.2.) PI2 előállítása.....	16
3.2.) N ₂ adszorpciós-deszorpciós porozimetria.....	17
3.3.) Pásztázó elektronmikroszkópia.....	17
3.4.) Infravörös spektroszkópia (IR)	18
3.5.) Szilárd fázisú NMR spektroszkópia.....	18
3.6.) NMR relaxometria	18
3.7.) NMR diffúziómetria.....	19
3.8.) NMR krio-porozimetria	19
4.) Eredmények és értékelésük	20
4.1.) Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM).....	20
4.2.) N ₂ adszorpciós-deszorpciós porozimetria.....	20
4.3.) Infravörös spektroszkópia (IR)	22

4.4.) Szilárd fázisú NMR spektroszkópia.....	22
4.5.) NMR relaxometria	25
4.6.) NMR diffúziómetria.....	28
4.7.) NMR krio-porozimetria	29
5.) Összefoglalás	33
6.) Summary	35
7.) Irodalomjegyzék	37
8.) Köszönetnyilvánítás	39

1.) Bevezetés és motiváció

Az aerogélek a világ legkisebb sűrűségű ($0,003 - 0,500 \text{ g/cm}^3$) szilárd anyagai. Ezek hatalmas, akár $500 - 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felülettel és rendkívül nagy porozitással ($> 90\%$) rendelkező, mezopórusos szilárd gélek ($d_{\text{pórus}} = 2 - 50 \text{ nm}$). Nagyon jó hő- és elektromos szigetelők.

Tulajdonságaik alapján használják őket szigetelőanyagként, a gyógyszertechnológiában kísérleti gyógyszerhordozó segédanyagként, azonban a jövőben felhasználhatók lehetnek a heterogén katalízis és a szövetpótlás területén is. Ezen kívül a megfelelően funkcionizált aerogélek szorbensként képesek fémionokat szelektíven megkötni vizes közegből.

Az aerogélek széleskörű felhasználhatóságuknak köszönhetően sok esetben kapcsolatba kerülnek vízzel vagy vízpárával. Emiatt fontos ismerni, hogyan viselkednek vizes közegben, milyen mechanizmus szerint hidratálódnak, illetve történnek-e morfológiai változások a hidratáció következtében.

Munkám során két, eltérő mechanikai sajátságokkal rendelkező, térhálósított poliimid aerogél nedvesedését vizsgáltam. Az aerogéleket kutatócsoportunk más tagjai állították elő, a szakirodalomban közölt receptek alapján. Mechanikai tulajdonságaik alapján az egyik inkább merev (PI1), a másik rugalmas (PI2) tulajdonságokat mutat. Kitűnő szigetelő tulajdonságaik alapján úrművek hőszigetelésére, illetve akkumulátorok celláinak szigetelésére lehet felhasználni ezeket az anyagokat. A nedvesedésük tanulmányozása, a hidratációs mechanizmus felderítése saját munkám, melyeket különböző nemkonvencionális fázisú NMR technikákkal (NMR relaxometria, NMR krio-porozimetria és NMR diffúziómetria) végeztem. Mindezen túl, kutatócsoportunk olaszországi kapcsolata révén szilárd fázisú NMR mérések is készültek, melyek segítettek az anyagok hidratációs mechanizmusának mélyebb megértését.

Az aerogélek karakterizálása során a mintákat többféle módszer segítségével vizsgáltuk kutatócsoportunkban. A száraz aerogélek karakterizálása során használtunk pásztázó elektron mikroszkópiát (SEM), a kémiai szerkezet igazolásához infravörös spektroszkópiát, valamint a pórusméret-eloszlást és a fajlagos felületet N_2 adszorpciós-deszorpciós porozimetria segítségével határozták meg kutatócsoportunk más tagjai.

2.) Irodalmi áttekintés

2.1.) Az aerogélek kifejlesztése

Az első aerogélek előállítása Samuel Stephens Kistler amerikai vegyészmérnök nevéhez köthető, aki 1931-ben fogadott egyik kollégájával, Charles Learned-del abban, hogy képes-e egy gélben a szerkezet jelentős változása nélkül lecserélni a diszpergáló anyagot folyadékról gázra. Ennek a problémának a nehézsége abban rejlik, hogy az atmoszférikus körülmények közötti szárítás esetén fellépő kapilláris erők miatt a gélváz összeesik, zsugorodik.

Kistler a fogadást megnyerte, ugyanis a légköri nyomáson történő szárítás helyett szuperkritikus állapotba hozta a géleket nedvesítő folyadékot, majd ezt gázként eltávolította. Így kerülte el a roncsoló hatások fellépését. [1]

2.2.) Az aerogélek előállítása

Az aerogélek szintézisének főbb lépései a gélváz kialakítása, az öregítés, a többlépéses oldószercsere és a szuperkritikus szárítás.

Első lépésként a gélvázat állítjuk elő szol-gél eljárással. Ezután állni hagyjuk egy ideig a szolvatált géleket, hogy maradéktalanul végbe menjenek a kémiai reakciók. Ezt nevezzük öregítésnek. Ezek után többlépéses oldószercserét hajtunk végre, amire azért van szükség, hogy a szuperkritikus CO₂-dal jól elegyedő oldószert tartalmazzon végső soron a minta, amit a szárítás során könnyen el tudunk távolítani. Ezek általában az etanol, a metanol és az aceton. Végül az ezekben szolvatált géleket folyadék, majd szuperkritikus CO₂-dal öblítjük, és a CO₂ gázzá alakításával szárítjuk ki. [2]

Az első aerogélek szilika alapúak voltak, viszont ma már szinte bármilyen adott oldószerben gélesedő anyagból lehet aerogélt előállítani, ha az adott oldószer eltávolítható szuperkritikus körülmények között. Ezek alapján az aerogélek készülhetnek szervetlen (pl.: SiO₂, Al₂O₃) vagy szerves (pl.: alginát, kazein, zselatin) anyagokból egyaránt.

2.3.) Az aerogélek morfológiájának vizsgálata

A morfológiai vizsgálatok alapján képet szeretnénk kapni az aerogélek nanométeres szerkezetéről, illetve annak esetleges megváltozásáról, ha a külső környezet egyes fizikai,

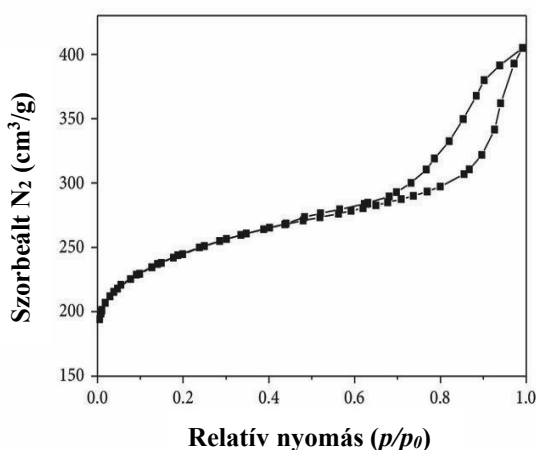
illetve kémiai paraméterei megváltoznak. Ilyen esetekben főleg a szilárd váz alakja, geometriája, a pórusok méreteloszlása, ritkább esetekben a molekuláris szerkezet változása következhet be. Mind száraz, mind részlegesen hidratált aerogélek morfológiáját meg tudjuk határozni megfelelő műszeres technikák segítségével.

2.3.1) Száraz aerogélek vizsgálata

Száraz aerogéleknek a szuperkritikus szárítás során kapott aerogéleket értjük. Ezeknek a szerkezetét több módszerrel is vizsgálják kutatócsoportunk munkatársai, amik közül a legjelentősebbek a N_2 adszorpció-deszorpció porozimetria, a pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és az infravörös spektroszkópia (IR).

2.3.1.1.) N_2 adszorpció-deszorpció porozimetria

A pórusos anyagok fajlagos felületét és pórusméret-eloszlását különböző szorpció technikákkal lehet meghatározni. A vizsgálati módszer megválasztása az anyag pórusméret tartományától függ. Mivel az aerogélek főként mezopórusos anyagok, ezért a leginformatívabb technika ezen paraméterek mérésére a nitrogén, illetve az argon szorpció porozimetria. Kutatócsoportunkban nitrogéngázt használunk a mérésekhez.



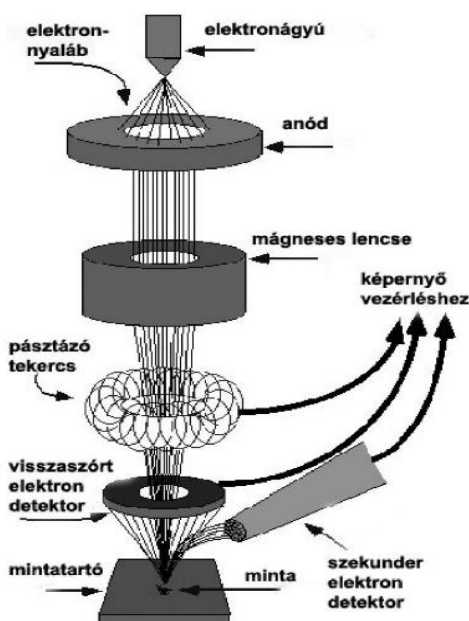
1. ábra: Egy tipikus, N_2 adszorpció-deszorpció mérés során kapott IUPAC IV. típusú hiszterézis görbe, ahol az adszorbeált nitrogéngáz térfogatát ábrázoljuk a relatív nyomás függvényében.

A mérés során N_2 -molekulák adszorpciója majd deszorpciója játszódik le a pórusfalakon a folyékony nitrogén hőmérsékletén, azaz 77 K-en. A mérési pontok két izotermát alkotnak, amely az adszorbeált nitrogén mennyiségét adja meg a relatív nyomás függvényében (1. ábra).

Mivel a két ellentétes folyamat mechanizmusa eltér, ezért az adszorpció és a deszorpció szakasz nem esik egybe, az izotermák között hiszterézis alakul ki. Az adszorpció ágból a BET-módszer (Brunnauer-Emmett-Teller) segítségével a fajlagos felületet, a deszorpció ágból pedig a BJH-módszerrel (Barrett-Joyner-Halenda) a pórusméret-eloszlást számolhatjuk ki.

2.3.1.2.) Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

Az aerogélek morfológiájának vizsgálatához nem elegendők a fénymikroszkópok, mivel felbontásuk (μm) nem elég nagy ahhoz, hogy láthatóvá tegye számunkra az aerogélek nanostruktúráját. Ezért az aerogélek felületének vizsgálatához pásztázó elektronmikroszkópot (Scanning Electron Microscopy, SEM) kell alkalmazni (2. ábra).



2. ábra: A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) készülék sematikus ábrája.

A SEM módszer során egy elektronnyaláb pásztázza végig a minta felületét, és a készülék a visszaszóródó szekunder elektronokat detektálja, amelyből egy szoftver megalkotja a képet. Az elektronokat egy anódból és katódból álló elektronágyú szolgáltatja. A kilépő elektronokat egy elektromos tér 2 – 30 keV energiára gyorsítja fel.

Fontos kritérium, hogy a vizsgált minta valamennyire vezesse az elektromos áramot. Elektromos szigetelők vizsgálatakor a mintát elérő elektronok akkumulálódnak és elektromos teret gerjesztenek, ami nagymértékben rontja a képalkotást. Mivel a szervetlen és szerves aerogélek nagy része elektromos szigetelő, ezért általában ezek felületét a mérés előtt egy elektromos vezetőréteggel vonják be. Ez általában pár nanométer vastagságú grafit vagy arany.

Kutatócsoportunk korábban vizsgálta mennyire befolyásolja egyes aerogélek felszínén lévő aranyréteg a SEM leképezés eredményeként kapott felvételeket. Arra a következtetésre jutottak, hogy a szerves polimer aerogélek felszínére felvitt aranyrétegnek köszönhetően változik a felszín morfológiája, és a réteg vastagodásával a helyzet egyre rosszabb lesz. Emiatt az aerogélek vizsgálatakor speciális körülményeket (kisebb gyorsító feszültséget és nagyobb minta-detektor távolságot) alkalmazunk, amivel csökkenthetjük a minta töltődését, így nem szükséges a vezetőréteg felvitele. [3]

2.3.1.3.) Infravörös spektroszkópia (IR)

A molekulák mozgása három komponensből tevődik össze: translációs, rotációs és vibrációs mozgás. Utóbbi a molekulát alkotó atomok egyensúlyi helyzetükből való kitérése, azaz a molekula alakjának változása. Ha a rezgések miatt a molekulák dipólusmomentuma változik, az fényelnyeléssel, vagy fénykibocsátással jár, melynek hullámhossza általában az infravörös tartományban van. Infravörös fénnel besugározva a molekulákat, megfigyelhetünk ún. vegyértékrezgéseket és deformációs rezgéseket egyaránt. Mindkettőnek van szimmetrikus és aszimmetrikus változata is.

Egyes atomcsoportokhoz és kötésekhez jellemző csoport- és kötésfrekvencia tartományok tartoznak, melyeket karakterisztikus sávoknak nevezünk. Ezek hullámszámát meghatározva kvalitatív információkat kapunk az adott molekula összetételéről és felépítéséről.

Az IR csúcsok intenzitása az adott rezgőmozgást végző molekularész mennyiségével arányos. Ez alapján előzetes kalibrációt elvégezve, az IR spektrum kvantitatív elemzésekre is alkalmas lehet.

A karakterizálás során főként szerkezetigazolás céljából használunk IR spektroszkópiás méréseket, hogy megbizonyosodjunk az előállított aerogél kémiai összetételéről, szerkezetéről.

2.3.2.) Nedves aerogélek vizsgálata

Az aerogélek hidratációs mechanizmusának vizsgálata során, az adott víztartalmú minták előkészítésére kétféle módszert alkalmazunk. Az egyik esetben a száraz aerogélhez adott mennyiségű desztillált vizet adunk, amit egy ultrahangos szonikálás követ, végül 24 órát pihentetjük a mintákat, hogy biztosan beálljon az egyensúlyi állapot. A másik mintaelőkészítés

során a száraz aerogéleket egy exsikkátorba helyezzük, ahol előzőleg adott páratartalmú környezetet állítottunk be, majd 72 órát ekvillibráltatjuk, az egyensúly elérése érdekében. Ebben az esetben az adott páratartalmú környezetet különböző összetételű sóoldatok segítségével érjük el. A vízmolekulák elhelyezkedését a nanostruktúrált rendszerben és a hidratáció során bekövetkező morfológiai változásokat különböző folyadék fázisú NMR módszerekkel vizsgáltuk. [4]

2.3.2.1) A mágneses magrezonancia (NMR) alapjelensége

A kvantummechanika szerint a szubatomi részecskék spinnel rendelkeznek, ami egy, a részecskék elektromágneses sajátságaival összefüggésben álló fizikai paraméter (saját-impulzusmomentum). Az atommagoknak is van spinje, aminek értékét a magot alkotó protonok és neutronok száma határozza meg. Ha az adott atommag spinje nem zérus, akkor a mag NMR aktív, tehát az atommag kölcsönhatásba lép külső mágneses térrel.

A spin matematikai leírása alapján vektormennyiségként kezelendő, melynek iránya véletlenszerűen orientált külső mágneses tér hiányában. Azonban B_0 mágneses térben az atommagok spinjei orientálódnak a mágneses tér irányával párhuzamos vagy antipárhuzamos irányban, adott hőmérsékleten a Boltzmann-eloszlásnak megfelelően. A különböző NMR spektroszkópiai technikák azon alapszanak, hogy a mágneses térben rendezetten mozgó magspineket egy rádiófrekvenciás impulzussal kibillentjük az egyensúlyból. Ekkor az atommagok energiaszintje megváltozik. Ezt nevezzük telítésnek, vagy gerjesztésnek, majd megvárjuk az egyensúly visszaállását, amit relaxációnak nevezünk.

Az atommagok kémiai környezete befolyásolja a B_0 mágneses térben érzékelt hatásokat, azaz minden magra más effektív mágneses tér hat, ami miatt minden mag különböző kémiai eltolódással jelenik meg az NMR spektrumon. A csúcsok eltolódása és multiplicitása a kémiai környezetre jellemző, míg a jelterület nagysága az azonos kémia környezetű magok számával arányos.

Az NMR spektroszkópiában leggyakrabban vizsgált izotópok: ^1H , ^{13}C , ^{19}F , amelyek atommagjai $\frac{1}{2}$ -es spinnel rendelkeznek. Munkám során folyadék fázisú ^1H -NMR méréseket végeztem, ahol a pórusokban található víz H-atommagjainak relaxációját mértem. Szilárd fázisú „magic angle spinning” (MAS) NMR méréseknél ^1H és ^{13}C magokat is vizsgáltunk olasz együttműködő partnereink segítségével.

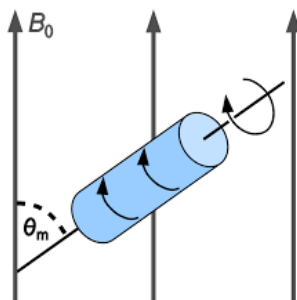
2.3.2.2.) Szilárd fázisú NMR spektroszkópia

Minden kémiai kötés eredendően anizotróp, B_0 mágneses térben pedig az atommagok árnyékolása is anizotróp jellegűvé válik. Az atommagok más csoportok térbeli helyzetétől függően eltérő effektív árnyékolást fognak érzékelni. A folyadék fázisú NMR mérések során fellépő anizotróp hatások kiátlagolódnak a gyors molekuláris mozgásoknak köszönhetően. Szilárd fázisban a molekulák helyhez kötöttek, így ezek a hatások felerősödnek, drasztikus jelszélesedést és a spektrum felbontásának csökkenését okozzák. [5]

A McConnell egyenlet szerint (1. egyenlet) a kémiai kötések mentén egy árnyékolási kúp jelenik meg, melynek belsejében, és azon kívül ellentétes előjelű árnyékolás hat az atommagokra. A kúppalást síkjában elhelyezkedő magokra ható árnyékolás azonban zérus. A kúppaláston elhelyezkedő atommagok esetén $\theta \approx 54,7^\circ$, amit mágikus szögnek („magic angle”) nevezünk.

$$\sigma = \frac{1}{12\pi r^3} (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) (1 - 3\cos^2\theta) \quad (1)$$

Ahol σ a kémiai árnyékolás, r az atommagok közötti távolság (m), $\chi_{\parallel}$ illetve $\chi_{\perp}$ a mágneses szuszceptibilitás B_0 mágneses térerősség vektorral párhuzamos, illetve merőleges komponense, θ a minta és a B_0 mágneses térerősség vektor által közbezárt szög (rad).



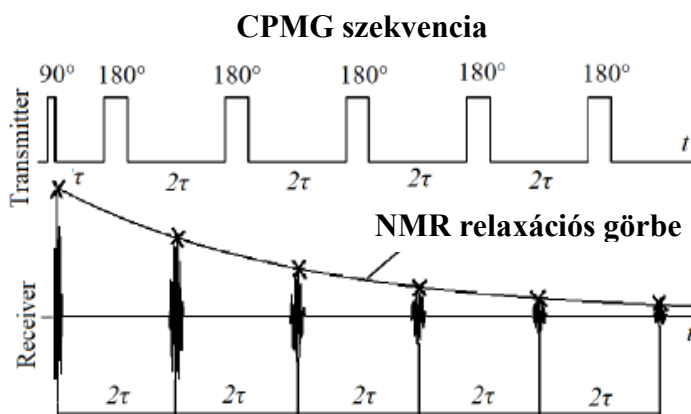
3. ábra: A szilárd fázisú NMR mérés sematikus ábrája.

Méréseink során „magic angle spinning” (MAS) NMR módszert használtunk melynek lényege, hogy egy speciális mérőfej segítségével a minta $\sim 54,7^\circ$ -os szöget zár be a B_0 mágneses tér irányával, valamint a mintát forgatjuk, ezzel csökkentve a fent említett jelszélesítő hatásokat.

2.3.2.3.) NMR relaxometria

A folyadék fázisú NMR relaxometriás vizsgálat során a részben hidratált aerogél pórusaiban található vízmolekulák ^1H spin-spin relaxációs idejét (T_2) mérjük. Ez az időtartam, ami alatt a gerjesztett spinek x - y síkban lévő mágnesezettsége nullára csökken a 90° -os impulzust követően. A T_2 idők meghatározásához a vízmolekulák ^1H -NMR jelintenzitását mérjük a CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) szekvencia segítségével. A CPMG szekvencia lépései a következők: először a spineket egy 90° -os impulzussal kibillentjük az egyensúlyi helyzetükből, majd egy meghatározott ún. ekho idő (τ) elteltével egy 180° -os impulzussal gerjesztjük a protonokat. Újabb τ idő elteltével kerül sor a ^1H -magok intenzitásának kiolvasására. A kiolvasott intenzitás a mágneses relaxáció miatt csökken. Innentől kezdve τ időnként a mintával újabb 180° -os impulzust közlünk, 2τ időnként pedig kiolvassuk a protonok intenzitását, ahogyan azt a 4. ábra mutatja. [6]

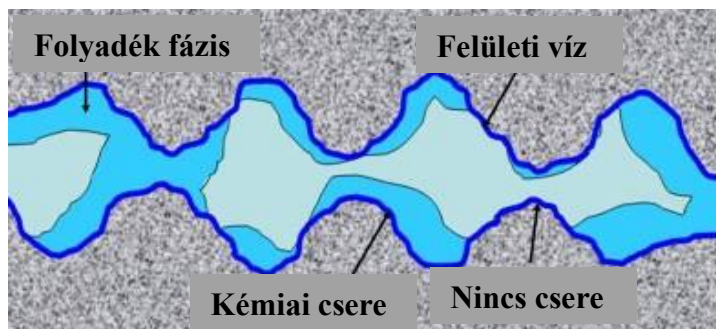
A mágneses tér kismértékű inhomogenitása is nagymértékben befolyásolja az eredményeket, ugyanis megszünteti a spinek között kialakult fáziskohereniciát. Azért alkalmazunk 180° -os impulzusokat, hogy az refókuszálja a spineket a mérés során, és ezzel csökkentse az inhomogenitásokból származó mérési hibát.



4. ábra: A CPMG NMR impulzus szekvencia lépései

A szilárd, szervesetlen pórusos anyagok hidratációs elméletének legegyszerűbb modellje alapján a rendszerbe belépő vízmolekulák először a pórusfalakhoz koordinálódnak másodlagos kötőerők segítségével. Ha már erre nincs lehetőség, akkor a további vízmolekulák már csak más vízmolekulákhoz kapcsolódhatnak. Ez már jóval gyengébb kötődést biztosít, mint az előbbi. Tehát a két esetben más-más a vízmolekulák kémiai környezete. Az azonos kémiai környezetben elhelyezkedő molekulák egy doménhez tartoznak relaxációs szempontból. A

pórusok teljes telítéséhez közeledve már megjelenik a kvázi tömbfázisbeli víz, ahol már nincs állandó kötődés a falhoz (5. ábra). [7]



5. ábra: Egy szilika aerogél hidratációját szemléltető sematikus rajz. Megfigyelhető, hogy két domén találkozásánál van lehetőség kémiai cserére, míg az elszigetelt domének esetében kémiai csere nem történik. Részleges hidratáció során a pórusokban vízpára is található. [8]

A CPMG mérés eredményeként egy intenzitáscsökkenést kapunk (2. egyenlet). Az azonos kémiai környezetben (pl.: pórusfalhoz közvetlenül kapcsolódó vagy tömbfázisszerű víz) található vízmolekulák jelintenzitás csökkenése, illetve az ebből számított T_2 ideje megegyezik. A mérés során viszont csak egyetlen összegzett jelet kapunk, ami a különböző kémiai környezetben található vízmolekulák intenzitáscsökkenésének az összege. Az összegzett jelet megfelelő matematikai algoritmusok (pl. az inverz Laplace transzformáció) segítségével transzformálva választjuk szét a T_2 időket megadó exponenciális függvényekre.

$$I = I_{\infty} + \sum_{i=1}^n I_i \exp(-t/T_{2i}) \quad (2)$$

A 2. egyenletben az I a mért intenzitás, I_{∞} a jel végtelenben vett határértéke, I_i az egyes relaxációs domének amplitúdója, t az eltelt idő és T_{2i} az adott relaxációs domén transzverzális relaxációs ideje.

A kiértékelés során minden doménhez két paramétert számítunk ki. Az egyik az adott doménhez rendelhető amplitúdó, a másik a transzverzális relaxációs idő (T_2). Ezen kívül vizsgáljuk a fent említett paraméterek ekho idő (τ) időfüggését is, amennyiben szükséges. A hidratáció mechanizmusának megértéséhez a kapott paraméter értékeket ábrázoljuk az aerogélhez hozzáadott víz mennyiségének függvényében.

Ioan Ardelean és munkatársai szilika alapú aerogélek hidratációját vizsgálták NMR relaxometriás módszerrel, és megállapították, hogy a pórusok feltöltődése során két relaxációs

domén jelenik meg. A kisebb T_2 értékekkel rendelkező domén a pórusfalra adszorbeálódó vízhez, míg a nagyobb T_2 értékekkel rendelkező a pórusokat kitöltő, tömbfázisszerű vízhez rendelhető.

Fizikai és geometriai megfontolásokat figyelembe véve azt feltételezték, hogy a relaxációs idők reciproka és a pórusok telítettsége között lineáris kapcsolat van (3. egyenlet):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2l}} + \frac{V_s}{V_0} \left(\frac{1}{T_{2s}} - \frac{1}{T_{2l}} \right) \frac{1}{f^k} \quad (3)$$

Itt T_2 a mért transzverzális relaxációs idő, T_{2l} a tömbfázisú folyadék relaxációs ideje, T_{2s} a pórusok felszínén adszorbeálódott folyadék relaxációs ideje, V_0 a pórus térfogata, V_s a felületre adszorbeálódott folyadék térfogata. Az f paraméter az ún. „töltöttségi faktor”, ami az aktuálisan a pórusokban található és a pórustérfogat teljes kitöltéséhez szükséges folyadék-mennyiség hányadosa. A k tényező megadja, hogy a víz mennyiségének növelésével mennyire egyenletesen nő a pórus belsejében a folyadékréteg vastagsága. [8]

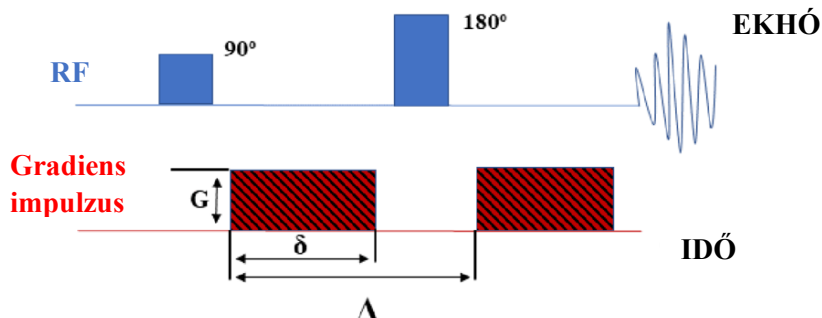
Fontos megjegyezni, hogy a szilárd felülettel közvetlen kölcsönhatásban álló vízmolekulák relaxációja olyan gyors, amit nem lehet folyadék fázisú NMR relaxometriával mérni. Ezt a kb. 1 – 3 molekularéteget a szakirodalom „nem kifagyó” víznek nevezi. Az ezen a rétegen elhelyezkedő vízmolekulák egy viszonylag rendezett második réteget alkotnak, ami az első erősen kötött réteggel lassan cserél, tehát elkülönül relaxációs idő tekintetében, azaz külön domént alkot. [9; 10] A továbbiakban a pórusfalra adszorbeálódó vízmolekulák által alkotott relaxációs domén alatt ezt, a viszonylag rendezett másodlagos vízréteget fogom érteni. [9; 10]

Ez az elmélet jól leírja azoknak a mezopórusos anyagoknak a hidratációját, amelyeknél a pórusgeometria jól definiált és az adott folyadék nem változtatja meg az anyag nano-szerkezetét (pl.: szilika aerogél – víz, szén aerogél – ciklohexán). Azonban olyan anyagok esetén, ahol a nanostruktúra folytonosan változik a hozzáadott folyadék mennyiségével, például azért mert a folyadék egy része beoldódik a szilárd vázba, ez az elmélet nem állja meg a helyét.

2.3.2.4.) NMR diffúziómetria

Az NMR diffúziómetriás mérések során az aerogél pórusaiban található vízmolekulák egyensúlyi hőmozgásának sebességét (öndiffúzióját) mérjük, z irányú gradiens képzésére alkalmas NMR készülék segítségével. A diffúzió méréséhez, majd ebből a diffúziós állandó (D) meghatározásához viszonylag nagy érzékenységre és hosszú relaxációs időre van szükség. A

diffúziómetriás mérések során PGSE (pulsed gradient spin echo) NMR impulzusszekvenciát alkalmazunk (6. ábra).



6. ábra: A PGSE NMR impulzus szekvencia lépései

A mérés során az NMR cső hossztenegelyével párhuzamos (z-irányú), rövid idejű (néhány ms) gradiens impulzust közlünk a mintával, majd a gerjesztés után mérjük a relaxáció sebességét. A gradiens impulzus miatt az azonos folyadék molekulák kémiai eltolódásai eltérőek lesznek, aminek mértéke attól függ, hogy hol helyezkednek el az NMR csőben. A mért relaxáció két komponensből tevődik össze: a valódi NMR relaxációból és a molekulák elmozdulása miatti többletből. Utóbbi pedig megfeleltethető a folyadékrészecskék Brown-mozgásából származó z-tengely menti egyensúlyi helycseréjének, azaz öndiffúziójának. Az így megnövekedett relaxációsebességet a mért jelintenzitás-csökkenésből számoljuk, az alábbi egyenlet segítségével:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\tau_1}{T_2} - \frac{\tau_2}{T_1}\right) \exp\left[-\gamma^2 g^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right] \quad (4)$$

Itt τ_1 az az idő, ami alatt csak transzverzális relaxáció történik (ms), τ_2 idő alatt a longitudinális relaxáció és a cserefolyamat egyaránt lejátszódik (ms), δ a z-irányú gradiens impulzus időtartama (ms). A Δ paraméter, ami $\Delta = 2 \times \tau_1 + \tau_2$; a Brown mozgásból származó cserefolyamatok megvalósulására szánt idő (ms). Az I jelintenzitást befolyásolja továbbá a g gradiens térerősség (gauss/cm), γ a giromágneses együttható és D a diffúziós állandó (cm²/s). [11]

Ha különböző víztartalmú aerogél minták esetén mérünk, majd meghatározzuk a rendszerre jellemző diffúziós együtthatókat, akkor egyrészt következtetni tudunk arra, hogy a különböző kémiai környezetben elhelyezkedő vízmolekulák esetén mennyire gátolt az egyensúlyi diffúzió, másrészt információt nyerhetünk a részben hidratált aerogélek

pórusrendszerének esetleges változásáról, hogyha a diffúziós állandók szisztematikusan változnak a víztartalommal. Abban az esetben, ha jól mérhető diffúziót észlelünk aminek az értéke nagyobb víztartalomnál jelentősen nő, vagy csökken, az utalhat a pórusrendszer deformációjára, ami a hozzáadott víz miatt következik be.

2.3.2.5.) NMR krio-porozimetria

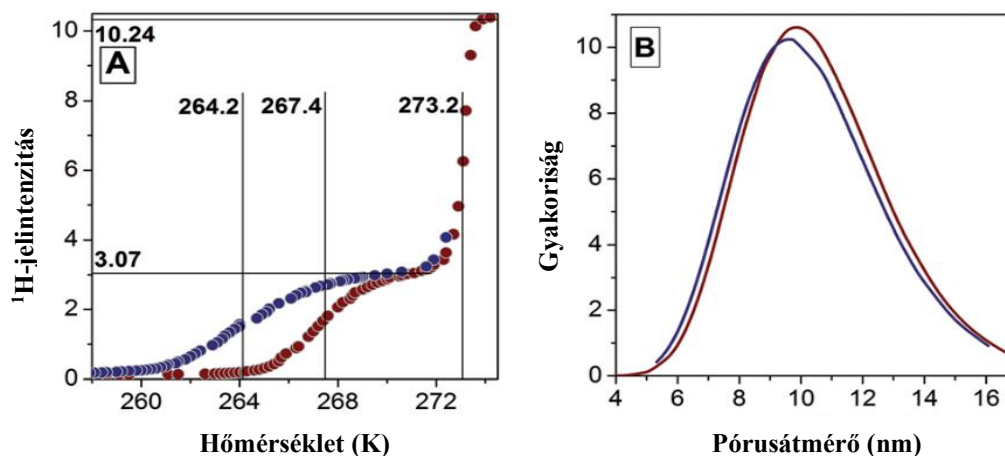
Az NMR krio-porozimetriás módszer alkalmazása során a hidratált aerogél pórusaiban található vizet fagyasztjuk meg majd olvasztjuk ki, miközben CPMG szekvenciával mérjük a még folyadékfázisban lévő víz ^1H -NMR jelintenzitását a hőmérséklet függvényében. A szekvencia tartalmaz egy relaxációs szűrőt (τ idő), aminek köszönhetően a fagyott fázisban található vízmolekulák nem járulnak hozzá az NMR jelhez. [12; 13]

A módszer elve a Gibbs-Thomson egyenleten alapszik, ami azt írja le, hogy nanométeres zárt térben hogyan változik meg a folyadék fázisátmeneti hőmérséklete a rendelkezésre álló tér méretétől és alakjától függően. Az egyenletből kiolvasható, hogy a folyadék olvadáspont-csökkenése és a pórusméret között fordított arányosság van. Tehát a nanométeres pórusokban található víz kisebb hőmérsékleten fagy meg, mint a tömbfázisbeli víz.

A pórusméret csökkenésével egyre nagyobb hozzájárulása lesz a jelenséghez a pórusok felszínének is. Ugyanis a szilárd és a folyadékfázis között mindig marad egy nagyon vékony olvadt folyadék réteg (nem kifagyó víz), aminek a jelentős hozzájárulása miatt módosítanunk kell a Gibbs-Thomson egyenletet az alábbira (5. egyenlet):

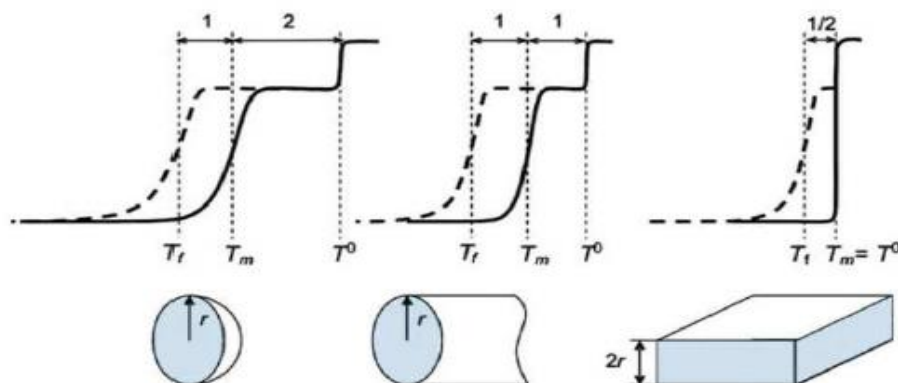
$$T_{eq} - T_0 = - \frac{V_M \gamma_{sl} T_0}{\Delta H} \frac{A_s}{V_s} = -K_c \frac{A_s}{V_s} \quad (5)$$

Itt a T_{eq} a pórusokat kitöltő folyadék olvadáspontja (K), T_0 a tömbfázisú folyadék olvadáspontja (K), V_M a folyadék moláris térfogata (dm^3/mol), γ_{sl} a szilárd-folyadék határfelület felületi feszültsége (J/m^2), ΔH a folyadék moláris olvadási entalpiája (kJ/mol). A pórusok felületének és térfogatának aránya A_s/V_s ($1/\text{m}$). Az egyenletből látszik, hogy a pórusméret növekedésével csökken a felület-térfogat arány, aminek következtében a folyadék olvadáspontja egyre kisebb mértékben tér el a tömbfázis olvadáspontjától. Az NMR krio-porozimetriás jelintenzitásokból úgy kaphatjuk meg a hidratált aerogélekben jellemző cseppméreteket, ha az olvadás- és fagyásgörbék az 5. egyenlet szerint transzformáljuk, majd numerikusan deriváljuk. Erre egy példa az 7. ábrán látható. [12]



7. ábra: Szilika aerogél esetén az NMR krio-porozimetriás mérés eredményeként kapott hiszterézishurok (balra), és a hidratált aerogélre jellemző cseppméret-eloszlás (jobbra). [14]

Az NMR krio-porozimetriában a két ellentétes irányú fázisátalakulás, azaz az olvadási és a fagyási folyamat mechanizmusa eltérő, ezért az olvadás- és fagyásgörbék között hiszterézis alakul ki. Emiatt a hiszterézishurok alakjából a megfelelő elméletek segítségével következtetni tudunk az uralkodó pórusgeometriára (8. ábra).



8. ábra: Az NMR krio-porozimetriás hiszterézisben mért inflexiós pontok távolságának aránya jellemző egy adott pórusgeometriára. Ez alapján legegyszerűbben gömbi, hengeres és hasábszerű pórusgeometriát lehet elkülöníteni. [12]

3.) Kísérleti körülmények

3.1.) Az aerogélek szintézise

A poliimid aerogélek szintézishez használt reagensek a következők: ecetsavanhidrid (Ac_2O), trietilamin (TEA), aceton, N-metil-2-pirrolidon (NMP), 2,2'-dimetilbenzidin (DMBZ), bifetil-3,3',4,4'-tetraecetsav-dianhidrid (BPDA), benzotrikarbonil-triklorid (BTC), 1,3,5-trisz(4-aminofenoxi)-benzol (TAB). [15; 16]

3.1.1.) PI1 előállítása

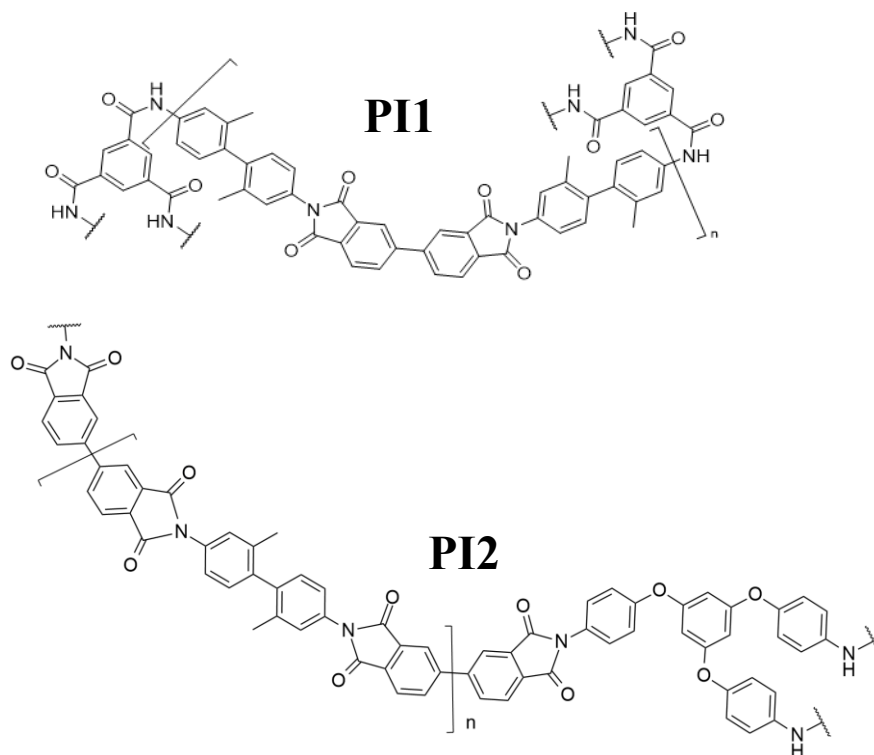
Először mágneses keverőn szobahőmérsékleten feloldottunk 3,18 g DMBZ-t 80 ml NMP-ben, amihez ezután 4,31 g BPDA-t adtunk, és kevertettük, amíg a teljes mennyiség feloldódott. Így oligomerek képződtek, aminocsoportokkal a láncvégeken. Ezután először 11,07 ml ecetsav-anhidridet adtunk hozzá, majd az elegy homogenizálódása után 2,04 ml TEA-t adagoltunk bele. Ezt követően 15 percen át kevertettük az elegyet, majd 10 ml NMP-ben feloldott, 0,070 g BTC-t öntöttünk hozzá. Végül a szol állapotú elegyet teflon öntőformákba osztottuk el, ahol 30-40 percen belül befejeződött a gélesedés. [15]

3.1.2.) PI2 előállítása

Első lépésként fűthető mágneses keverőn 40 °C névleges hőmérsékletet beállítva feloldottunk 0,84 g DMBZ-t 12,5 ml NMP-ben, majd ehhez 1,20 g BPDA-t adtunk. A reakció során rövid oligomer láncok képződtek savanhidrid láncvégekkel. A BPDA teljes mennyiségének feloldódása után 0,065 g TAB 4,0 ml NMP-vel készült oldatát adtuk az elegyhez. A TAB keresztkötő ágens szolgál a három dimenziós szerkezet kialakítására. Az oldat homogenizálása után 3,08 ml ecetsav-anhidridet, ezt követően pedig 2,63 ml TEA-t adtunk az elegyhez, mely katalizálja az imidképződést, illetve savmegkötőként szolgál. Az oldatot rövid ideig kevertettük, míg homogenizálódik, majd teflon öntőformákba borítottuk, ahol a gélesedési folyamat mintegy 20 perc múlva befejeződött. [16]

Mindkét szolvogélt először tiszta NMP-ben áztattuk 24 órán át, majd több lépésben, 24 órás időközönként, egyre növelve az aceton mennyiségét, lecseréltük az oldószert tiszta acetonra. Az acetont folyadék szén-dioxiddal mostuk ki, amit ezután szuperkritikus állapotban

keresztük távolítottunk el, így megkapva a száraz aerogéleket. A poliimid aerogélek (PI1 és PI2) kémiai szerkezete a 9. ábrán látható.



9. ábra: Az előállított poliimid aerogélek molekularészlete.

3.2.) N₂ adszorpciós-deszorpciós porozimetria

Az előzetesen elporított aerogél mintákból analitikai mérlegen 20-30 mg-t mértünk be. A mintákat a mérés előtt vákuumban gázmentesítettük 100 °C-on, 24 órán keresztül. Ezután a mintákat az automatizált Quantachrome Nova 2000e poroziméter segítségével vizsgáltuk az egymást követő N₂ adagolások között 15 perc ekvilibrálási időt hagyva. A mérést a folyékony nitrogén hőmérsékletén végeztük (kb. 77 K). A mért izotermákat az IUPAC ajánlások szerint értékeltük ki a klasszikus BET és BJH elméletek alapján. [17]

3.3.) Pásztázó elektronmikroszkópia

Az aerogélek morfológiáját egy ThermoFisher Scientific Scios 2 pásztázó elektronmikroszkóppal kis gyorsítófeszültség alkalmazásával vizsgáltuk. Vizsgálatokhoz mindkét anyag egy-egy apró darabját vákuum grafit szalagra vittük fel. 2 kV-os gyorsító feszültséget mellett 5 mm minta-detektor távolságot alkalmazva 1,6 nm-es felbontást értünk el.

A kicsi gyorsító-feszültség alkalmazása mellett elhanyagolható volt az aerogélek elektromos töltődése, és az ebből adódó képminőség-romlás.

3.4.) Infravörös spektroszkópia (IR)

Az IR spektrometriás mérések egy Perkin Elmer Spectrum Two spektrométerrel készültek, ahol egy univerzális ATR fejet használtunk. Mérésenként néhány 10 mg szemcsés anyagot használtunk, amit közvetlenül az ATR fejre helyeztünk. Mintánként 8 mérést átlagoltunk az $550\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományban.

3.5.) Szilárd fázisú NMR spektroszkópia

Mindkét aerogél esetén végeztünk ^1H MAS NMR, illetve ^{13}C CP-MAS NMR méréseket száraz állapotban és négy különböző víztartalom esetén (0,2 g/g, 0,4 g/g, 0,6 g/g, 1,0 g/g). A hidratált aerogél minták víztartalmát minden esetben a hozzáadott víz és a száraz aerogél tömegének arányában ($g_{\text{víz}}/g_{\text{aerogél}}$) adjuk meg. Az aprószemcsés aerogélt egy NMR csőben a megfelelő mennyiségű D_2O -val megnedvesítettük, majd egy órán át hagytuk ekvilibrálni. A méréseket egy Bruker Avance III 500 MHz-es NMR készüléken végeztük. A mintákat 10 kHz szögsebességgel forgattuk. Az eltolódás skála nullpontjaként (0 ppm) tetrametilszilánt (TMS) használtunk.

3.6.) NMR relaxometria

A szemcsés aerogélből kb. 70 – 80 mg-ot bemértünk analitikai mérlegen. Ezekhez hozzáadtuk a megfelelő mennyiségű desztillált vizet, majd egy 20 perces merülő fürdős szonikálást követően a mintákat 24 órán át hagytuk ekvilibrálni $4\text{ }^\circ\text{C}$ -on.

A méréseket Minispec mq 20 MHz-es relaxométerrel végeztük. Az aerogélekben található víz ^1H -magjainak relaxációját CPMG-szekvenciával (Carr-Purcell-Meiboom-Gill), három különböző ekhó idő (0,08 ms, 0,12 ms és 0,16 ms) mellett mértük.

A kapott primer adatsorokat először inverz Laplace transzformációnak vetettük alá a MERA (Multi-Exponential Relaxation Analysis) algoritmust alkalmazva. Ezzel tájékozódunk, hogy az egyes víztartalmaknál legkevesebb hány exponenciális lecsengésből adódik össze a primer mérési görbe. Ezután a primer adatok pontos illesztését az adott számú exponenciális függvény összegével végeztük el a nemlineáris Levenberg-Marquardt algoritmust használva. Minden esetben vizsgáltuk az illesztés jóságát, egyel kevesebb és egyel több exponenciális

tagot használva. Az eredményül kapott összetartozó transzverzális relaxációs időket és amplitúdókat a hidratált aerogél minták víztartalmának függvényében, és az alkalmazott ekhó idő függvényében vizsgáltuk.

3.7.) NMR diffúziómetria

A méréseket egy Bruker Avance II 400 MHz NMR készülékkel végeztük, 25 °C hőmérsékleten. A gradiens impulzus hosszát (δ) 2 – 3 ms, míg a diffúziós időt (Δ) 10 – 120 ms között változtattuk, ezzel vizsgálva a mérési paraméterek hatását a látszólagos diffúziós állandóra. A gradiens térerősség (G) 50 gauss/cm volt. A mérési spektrumokat MestReNova 9.0 szoftver segítségével transzformáltuk és értékeltük.

3.8.) NMR krio-porozimetria

A krio-porozimetriás vizsgálatot mindkét aerogél esetében két-két víztartalomnál (PI1: 2,0 g/g és 3,5g/g; PI2: 1,5 g/g és 5,0 g/g) végeztük el. A mintákat az előkészítés után 20 percen át szonikáltuk fürdőben majd 24 órát hagytuk ekvilibrálódni 4 °C-on. A méréseket Bruker Avance 360 MHz-es NMR műszerrel végeztük. A folyadékfázisban található víz ^1H -jelintenzitását a már ismertetett relaxációs szűrővel ellátott CPMG-szekvenciával mértük a hőmérséklet függvényében.

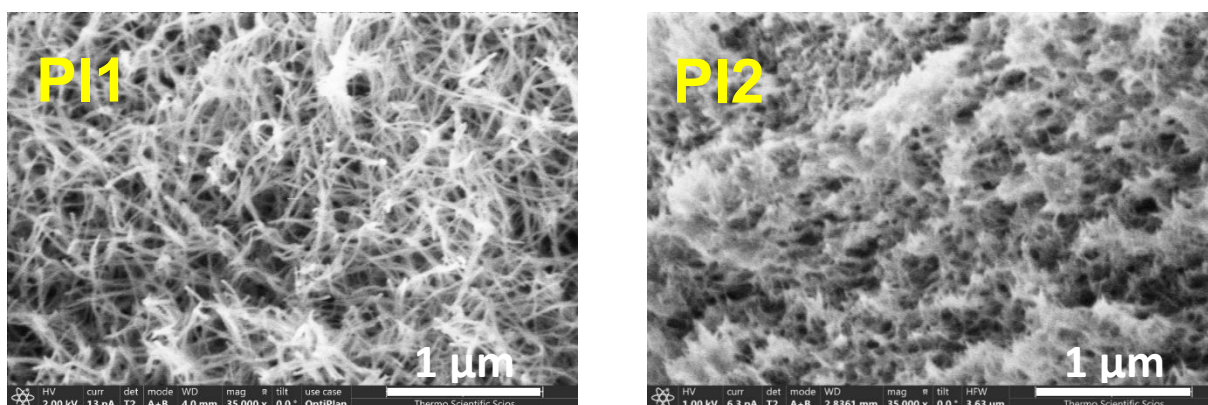
A mérés során a mintákat előzetesen lefagyasztottuk, majd kb. 258 K-ről indulva, 0,1 – 0,3 K-nel emelve a hőmérsékletet mértük a folyadékfázisú víz jelintenzitását. Minden mérés előtt 5 percet hagytuk állni a mintát, hogy beálljon a termikus egyensúly. Első körben a teljes kiolvadás előtt, kb. 270 K-nél elkezdtük a mintát visszafagyasztani, hogy elkerüljük az úgynevezett túlfagyás jelenségét. Korábban megfigyeltük, hogy a minta teljes kiolvasztását követően a fagyás csak rendkívül alacsony hőmérsékleten következik be a mezopórusos anyag belsejében, mivel egy termodinamikailag metastabil, túlhűtött folyadék keletkezik. Ez a jelenség ellentmond a Gibbs-Thomson elméletnek. A további krio-porozimetriás ciklusok során a mintát teljesen kiolvasztottuk kb. 276 K hőmérsékletig, végül ismét visszafagyasztottuk.

A kapott NMR jelintenzitásokat MestRenova 9.0 szoftver segítségével számítottuk. Az intenzitás-hőmérséklet adatpárokat az „Irodalmi áttekintésben” ismertetett módon, a módosított Gibbs-Thomson egyenletek alapján transzformáltuk, majd számítottuk ki a különböző hidratáltságú aerogélekben jelen lévő vízcseppek méreteloszlását.

4.) Eredmények és értékelésük

4.1.) Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

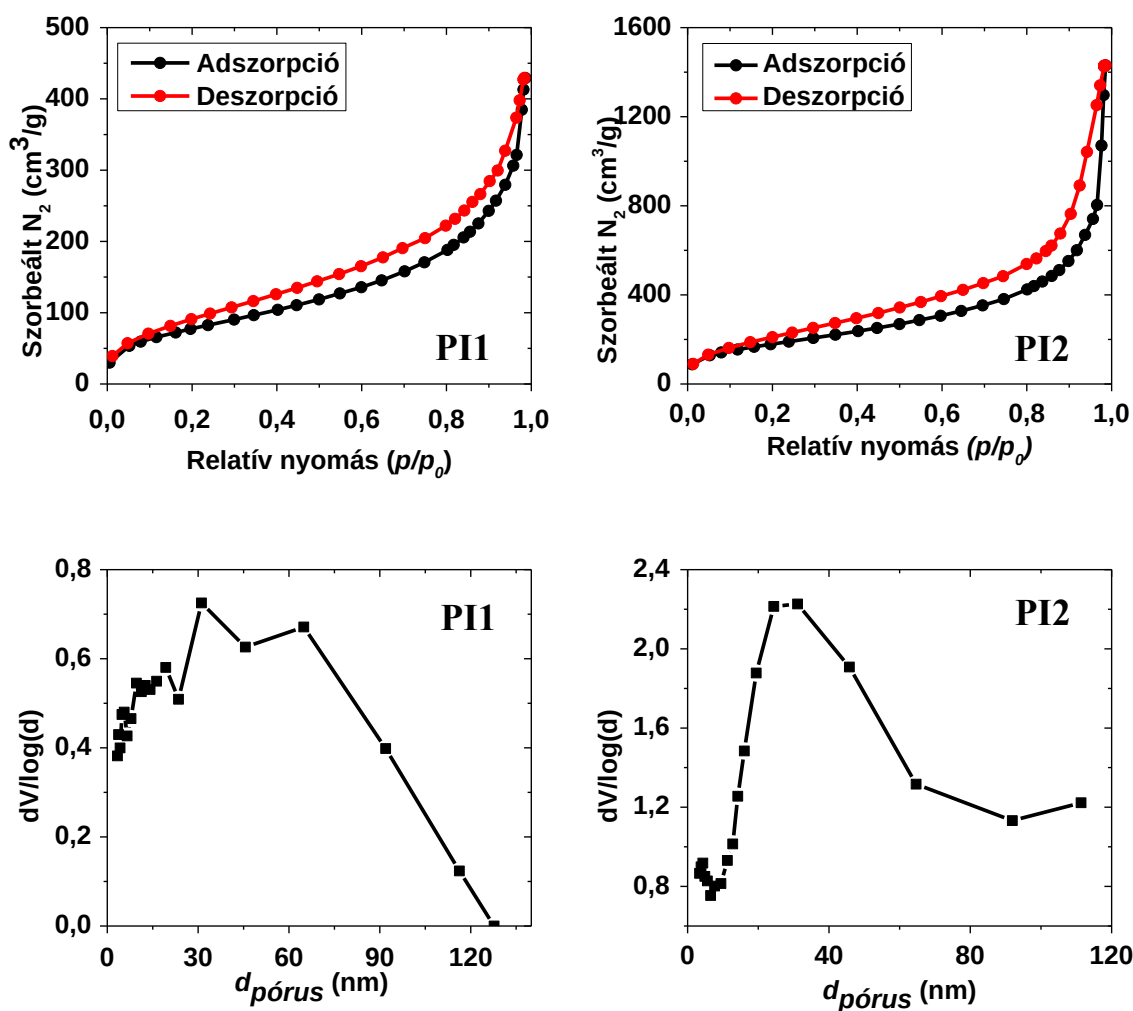
Az aerogélek felszínéről készített pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken látható, hogy mindkét aerogél jelentős porozitással rendelkezik, illetve szálas nanostruktúrált szerkezetűek (10. ábra). A PI1 aerogél esetében a szálak jobban definiáltak, szétválaszthatók, ami következtében a pórusok viszont nem jól definiálhatók, nagymértékben nyílt, összefüggő pórusrendszert alkotnak. Ezzel ellentétben a PI2 aerogél szálas szerkezete tömöttebb, a szálak össze vannak tapadva, aminek következtében viszont a pórusok zártabbak, jobban körülhatároltak.



10. ábra: Az aerogélek felszínéről készített SEM felvételek.

4.2.) N₂ adszorpciós-deszorpciós porozimetria

A mérések eredményeként kapott szorpciós izotermák a zömében mezopórusos anyagokra jellemző, IUPAC besorolás szerinti IV. típusú H3 hiszterézist mutató görbét alkotnak (11. ábra). [16] A két aerogél izotermáit összehasonlítva látszik, hogy a PI1 aerogél látszólagos fajlagos térfogata jóval kisebb a PI2 aerogélnél. A deszorpciós ágból a BJH módszerrel meghatároztuk az aerogélek pórusméret-eloszlását. A PI1 esetében a kapott eloszlásgörbét fenntartásokkal kell kezelni a rosszul definiált, azaz rosszul körülhatárolt pórusok miatt. A SEM felvételek alapján elmondható, hogy ez az anyag nagymértékben makropórusokat is tartalmaz. A PI2 aerogél ezzel szemben döntően mezopórusos. Az izotermákból számított morfológiai paraméterek az 1. táblázatban láthatók. [17]



11. ábra: A vizsgált aerogélek N_2 -szorpciós izotermái (fent) és a deszorpciós ágból számított pórusméret-eloszlásai (lent) száraz állapotban.

1. táblázat: Az aerogélek izotermákból számolt paraméterei

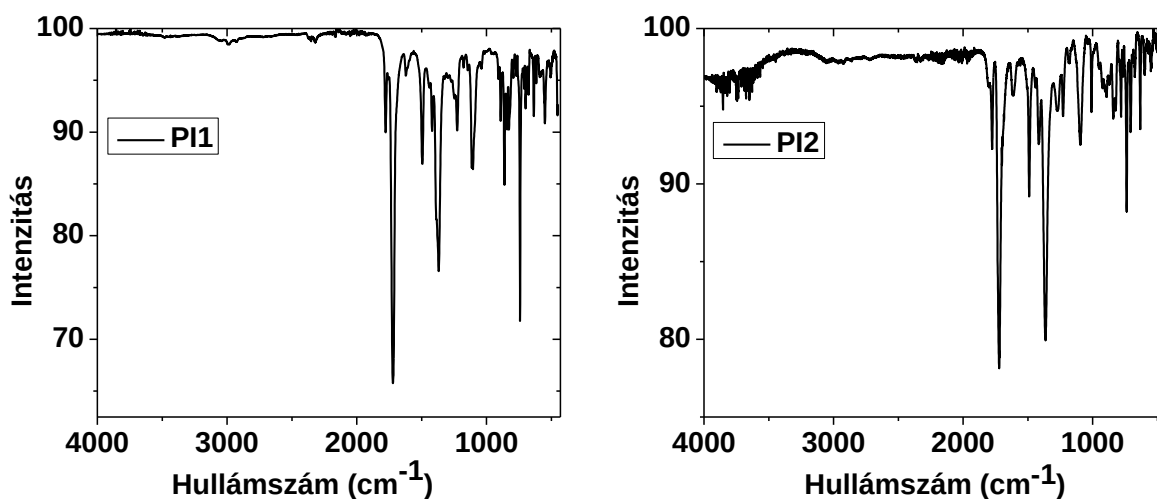
Aerogél kód	Fajlagos felület (m^2/g)	Jellemző pórusátmérő (nm)	Mezopórus térfogat (cm^3/g)
PI1	297	5 – 80	0,8
PI2	660	10 – 50	2,0

4.3.) Infravörös spektroszkópia (IR)

Az IR spektroszkópiás mérések során meggyőződünk arról, hogy a kívánt kémiai szerkezetű anyagot sikerült előállítani (1. 9. ábra). A várt szerkezetek alapján elvégeztük a jelhozzárendelést. Az alapvonalban észlelhető nagy felhang utal aromás részek jelenlétére. Az $500 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ -ben található jelek is többszörösen szubsztituált aromás rendszerre utalnak.

Mindkét aerogél esetén megjelenik egy éles csúcs 1720 cm^{-1} -nél, ami a karbonilcsoportok nyújtórezgéséhez tartozik. Az 1360 cm^{-1} -nél található csúcs az aromás gyűrűhöz közel található tercier amin C–N nyújtórezgése.

A PI1 aerogél IR spektrumában 1100 cm^{-1} -nél lévő csúcs az aromás C–O–C hajlítórezgéshez rendelhető. A PI2 aerogél spektrumában látható $3000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ közötti elnyújtott csúcs az amidcsoportok N–H nyújtórezgése. Ez váratlanul zajosan jelenik meg a spektrumban, ami minden bizonnyal mérési hibából adódik.



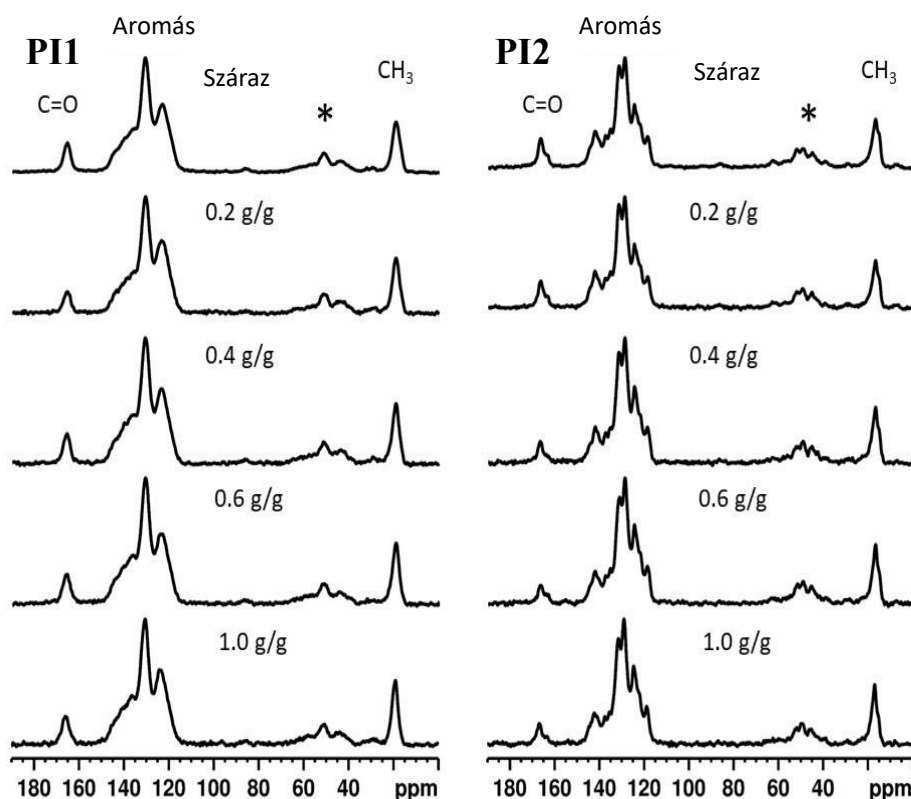
12. ábra: A két aerogél infravörös (IR) spektruma.

4.4.) Szilárd fázisú NMR spektroszkópia

Mindkét aerogél esetén végeztünk ^1H MAS NMR, illetve ^{13}C CP-MAS NMR méréseket száraz, és különböző mértékben hidratált mintákon. A ^{13}C CP-MAS spektrumok jobb felbontással rendelkeznek, így a karbonil-, metil-, és az aromás szén jól elkülönülnek (13.

ábra). Az aromás jellegű szénatomok eltolódásai nem térnek el nagymértékben egymástól, emiatt a csúcsok összeolvadnak, a jelhozrendelésre nincs lehetőség. Víz hozzáadására a spektrumok nem változnak. Ez azt mutatja, hogy az aerogéleket felépítő polimerek térszerkezete és kristályossága egyik esetben sem változik meg számottevő mértékben a vízzel való kölcsönhatás következtében. Korábbi tapasztalatok azt mutatták, hogy, ha hidrophil polimerek konformációja jelentősen megváltozik víz hozzáadására, akkor az a ^{13}C CPMAS spektrumokban számottevő változást okoz, például a jelek szélessége drasztikusan változik. [18]

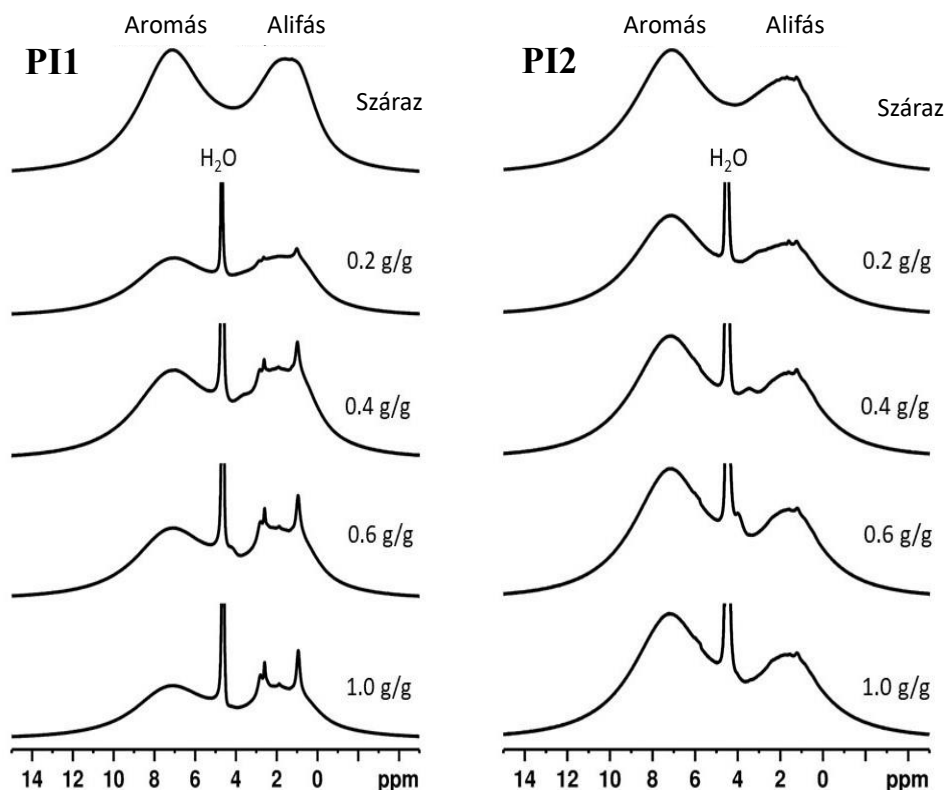
Az ^1H MAS NMR spektrumok felbontása kisebb, itt csak két, kis mértékben összeolvadt csúcsot látunk: 0 – 4 ppm között az alifás régió, míg 4 – 8 ppm között az aromás régió ^1H -magjait figyelhetjük meg (14. ábra). Víz hozzáadására megjelenik mindkét esetben egy éles csúcs 4,5 ppm-nél, ami a nehésvízben szennyezőként jelen lévő H_2O jele. A PI2 aerogél esetén a ^1H MAS spektrumokban sem tapasztalunk szignifikáns változást a víz hozzáadásának hatására. Azonban a PI1 aerogél esetén az alifás régióban új csúcsok jelennek meg. Eszerint a polimerláncok térszerkezete (konformációja) kissé megváltozik a vízzel történő kölcsönhatás miatt. Ez megváltoztatja a polimer protonjainak kémiai környezetét, így a spektrum alifás régiója felhasad, a jelek jobban elkülönülnek.



13. ábra: A különböző hidratáltságú minták ^{13}C CP-MAS NMR spektrumai.

A PI1 aerogél hidratációja kismértékű hasonlóságot mutat a poliamid aerogélekkel, amiknél a vízmolekulák hidrogénkötést létesítenek a polimer amidcsoportjaival. [19] Ennek az a magyarázata, hogy a PI1 aerogél keresztkötő anyaga (BTC) amidkötéseket alakít ki a polimerszálakban. Az amidkötésekhez ebben az esetben is erősen kötődhetnek vízmolekulák, így kialakítva egy jól definiált primer hidratációs szférát, ami a polimer kismértékű konformációváltozását okozhatja így befolyásolva az ^1H MAS spektrumot. Ez a jelenség azonban nem nagymértékű, tekintve, hogy a ^{13}C CP-MAS spektrumokon meg sem jelenik.

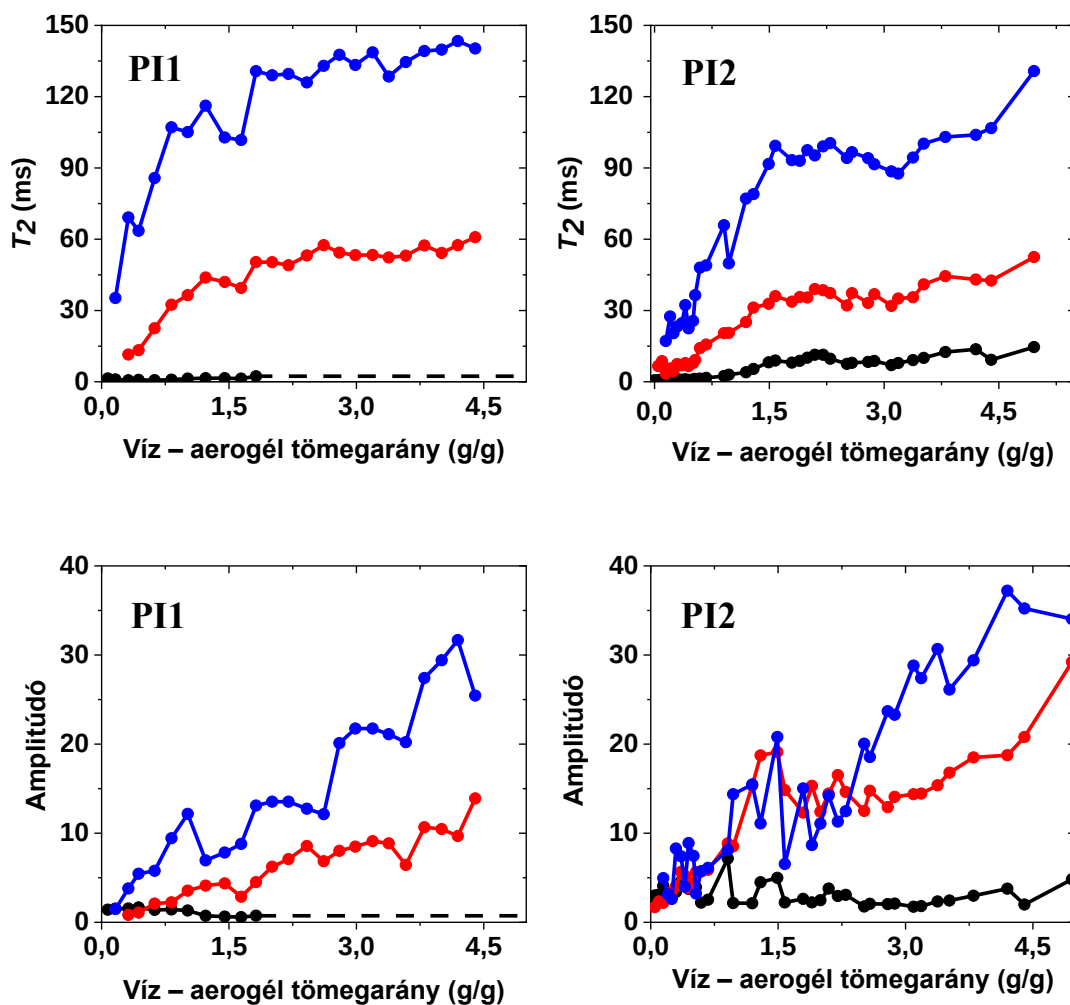
A PI2 aerogél esetén a keresztkötő anyag (TAB) éter típusú funkciós csoportokat képez, melyek kismértékben hidrofobizálják a polimert, ezért ebben az esetben kevesebb víz oldódik a szálakba. A PI2 aerogél esetén a kis mennyiségű, gyengébben kötődő víz nem változtatja meg kimutatható módon a molekulák térbeli szerkezetét, így az NMR spektrumokat sem.



14. ábra: A különböző hidratáltságú aerogélek ^1H MAS NMR spektrumai.

4.5.) NMR relaxometria

Az NMR relaxometriás mérések eredményei a 15. ábrán láthatók. A T_2 relaxációs időket összevetve, a két aerogél nedvesedése hasonló tendenciát mutat, emiatt az mondhatjuk, hogy a hidratációs mechanizmusuk között nincs jelentős különbség. Mindkét anyag esetén három-három relaxációs domén jelenik meg, melyek transzverzális relaxációs idői szisztematikusan változnak a víztartalommal. Az egyes relaxációs domének amplitúdói között jelentős különbség van. Ez az eltérő víztartalmak mellett az egyes domének között zajló eltérő sebességű kémiai csere eredménye is. A grafikonok x-tengelyén látszik, hogy a PI1 aerogél kevesebb vizet képes felvenni a PI2 aerogélnél, ami összhangban van a N_2 szorpciós eredményekkel, ugyanis a PI1 aerogél látszólagos fajlagos felülete és pórustérfogata is kisebb.



15. ábra: Az NMR relaxometriás mérések eredményeként kapott transzverzális relaxációs idők (fent) és a hozzájuk tartozó amplitúdók (lent) a hozzáadott víz mennyiségének függvényében.

(A PI1 aerogél ábráin látható vízszintes vonal a trend folytatása.)

A legkisebb relaxációs időkkel rendelkező domén (fekete) a polimer nanoszálakba beoldódó, azokat részlegesen oldó vízhez rendelhető. Ezek a vízmolekulák erősen kötődnek a polimer molekulákhoz, ezért gyors a relaxációjuk (PI1: $T_2 = 0,2 - 3,0$ ms; PI2: $T_2 = 0,6 - 14,0$ ms). Ez a domén gyorsan telítődik (kb. 1,0 g/g víz-aerogél tömegarányánál), és ettől kezdve a görbék konstans jelleget vesznek fel. Sem a relaxációs idő, sem a hozzájuk tartozó amplitúdók nem nőnek tovább jelentősen.

A PI1 aerogél hidratációját vizsgálva megállapíthatjuk, hogy a szálakba oldódó víz viszonylag állandó mennyisége mellett a többi relaxációs domén víztartalma jelentősen nő, és emiatt az első domén hozzájárulása folyamatosan csökken a mérések során. Ezért nagy víztartalmaknál már csak nagy hibával lehet meghatározni az első relaxációs domén pontos T_2 idejét és amplitúdóját. Ennek ellenére nem mondhatjuk azt, hogy a nanoszálakat részlegesen oldó víz, mint önálló kémiai környezet „eltűnik” a rendszerből, viszont NMR relaxometriás módszerrel 20 MHz térerősségen gyakorlatilag ez már nem észlelhető nagy víztartalom mellett.

A PI2 aerogél esetén a szálakat hidratáló víz mennyisége kicsivel nagyobb, de a víz gyengébb kölcsönhatásban van a makromolekulákkal, mint a PI1 esetén, ahogyan azt később kifejtjük. Emiatt a PI2 esetén könnyebben azonosítható a 3 relaxációs domén, de a T_2 értékek és a vonatkozó amplitúdók nehezebben választhatók szét matematikailag, főként a 2. és 3. domén esetén ezek részlegesen átlagolódnak a gyorsabb vízcsere miatt.

Már kis víztartalom esetén (PI1: 0,16 g/g; PI2: 0,05 g/g) mindkét aerogélben megjelenik egy második relaxációs domén (piros). Ezt a nanoszálak felületét beborító, részlegesen rendezett vízréteghez rendeljük. Ez a viszonylag vastag vízréteg gyengébben kötődik a nanoszálak felszínéhez, emiatt nagyobb relaxációs idő jellemző rá (PI1: $T_2 = 11 - 61$ ms; PI2: $T_2 = 7 - 56$ ms;).

A harmadik relaxációs domén (kék) mindkét aerogél esetén a nanoszálak találkozásánál, a fókuszpontokban összegyűlő vízcseppekhez rendelhető. Ezek már közel tömbfázisbeli tulajdonságokat mutatnak, emiatt ez a domén rendelkezik a legnagyobb relaxációs időkkel (PI1: 35 – 143 ms; PI2: 17 – 130 ms).

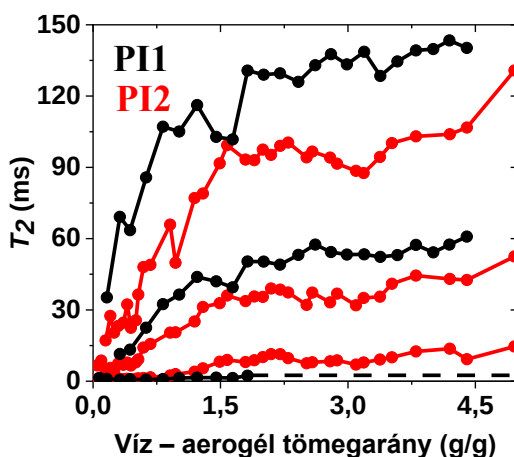
A két aerogél legkisebb relaxációs időkkel rendelkező relaxációs doménjeit összehasonlítva szemmel látható, hogy a nanoszálakba oldódó víz T_2 relaxációs idői a PI1 aerogél esetén kisebbek, tehát a kötődés jóval erősebb. A nanoszálak vízzel történő erősebb

kölcsönhatása eredményezi a molekuláris szerkezet kismértékű megváltozását, amit a ^1H MAS NMR spektrumokon láttunk (4.4. fejezet).

A két aerogél első relaxációs doménjét alkotó vízmolekulák kötődési erősségükben lévő különbséget a polimerek eltérő molekuláris szerkezete magyarázza. Ahogyan azt a szilárd fázisú NMR eredmények értékelésénél már említettük; a két aerogél esetén eltérő kémiai minőségű keresztalkotó ágenst használtunk, így a PI1 aerogélben amidcsoportok, még a PI2 aerogélben étercsoportok találhatók. A polimerszálakat részlegesen oldó vízmolekulák egy része ezekhez a csoportokhoz kötődik. Az amidcsoportok az étercsoportoknál hidrofilebb jellegűek, így az ezekhez kapcsolódó vízmolekulák gyorsabban relaxálnak, relaxációs idejük kisebb lesz.

A második és harmadik relaxációs domének T_2 relaxációs idői nem változnak jelentősen 1,5 g/g víztartalom felett, azaz telítési jelleget mutatnak, ami arra utal, hogy a szálak felszínére kiépülő, illetve a fókuszpontokban összegyűlő vízréteg vastagságakevössé változik, azonban kiterjedésük nő. Ezt bizonyítja, hogy az ehhez a doménhez tartozó amplitúdók monoton nőnek, miközben a relaxációs idők már nem változnak jelentősen.

A második és harmadik relaxációs domének transzverzális relaxációs idői mindvégig nagyobb értékek a PI1 aerogél esetén, ahogyan az a 16. ábrán látható. Ez azt jelenti, hogy a vízmolekulák a PI1 vázának adott szegmenseiben nagyobb térrészben tudnak elmozdulni. A PI1 aerogélben a szálas szerkezet jobban definiált, és a polimerváz hidrofilebb jellegű. Ennek következtében a nanoszálak felületén a vízréteg vastagabb és a fókuszpontokban jelenlévő nanocseppek mérete is nagyobb, mint a PI2 aerogél esetén.



16. ábra: A két aerogél transzverzális relaxációs idői a hozzáadott víz mennyiségének függvényében.

A relaxometriás eredményeket az Irodalmi áttekintésben szereplő *3. egyenlet* alapján transzformálva egyik aerogél esetén sem mutatkozott lineáris összefüggés a relaxációs idők és a töltöttségi faktor között. A *3. egyenlettel* összefoglalt egyszerű modell azokban az esetekben alkalmazható, ahol a pórusrendszer jól definiált, csak felületi vízadszorpció történik, valamint a víz nem változtatja meg a váz molekuláris szerkezetét. Ezzel ellentétben a poliimid aerogélek szálasként szerkezetűek, ami miatt a pórusrendszer rosszul definiált, és molekuláris szerkezet is kismértékű konformációs változásokon megy keresztül. Az ilyen eseteket ez a modell nem képes kezelni. [8]

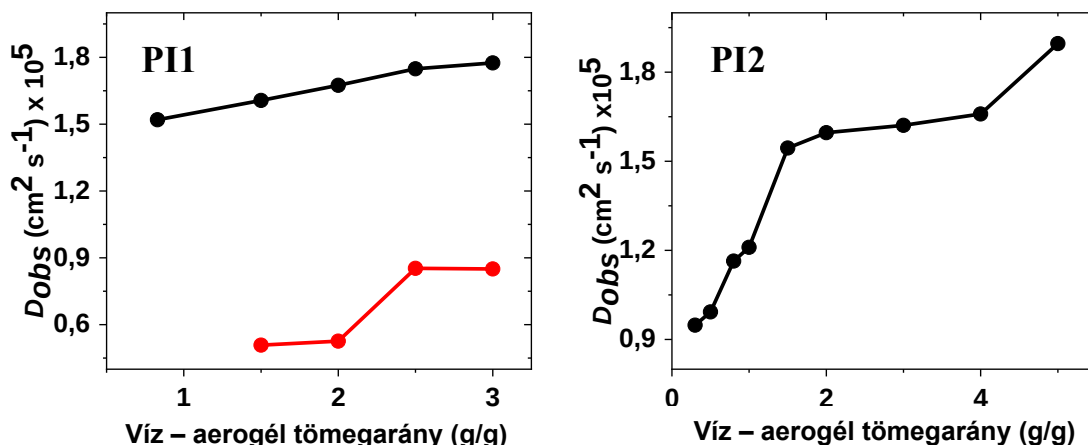
Kutatócsoportunkban korábban vizsgálták szálasként szerkezetű poliamid alapú aerogél hidratációját. A poliamid és poliimid aerogélek nedvesedése között jelentős eltérés van. A poliamid esetén a lineáris polimer molekulákat az amidkötések között kialakult H-kötések stabilizálják. Nem minden amidcsoport között alakul ki H-kötés, a polimermolekulák között hibahelyek vannak jelen. A vízmolekulák először ezekre a hibahelyekre épülnek be. Miután a hibahelyek telítődtek, a további vízmolekulák a meglévő amidcsoportok H-kötéseit felszakítva épülnek be a polimerszálak közé. Ezek a vízmolekulák gyengébben kötöttek, így egy másik relaxációs doménként alkotnak. Az aerogélhez adott víz nagyrésze a szálakban halmozódik fel, ezeket részlegesen oldja. A polimerszálakba beoldódó víz mennyisége dominál a cseppeket alkotó vízhez képest. Ezzel ellentétben a poliimid aerogélek esetén egyetlen erősebben kötött környezet (domén) alakul ki, melyet alkotó vízmolekulák mennyisége nagyobb víztartalom mellett elhanyagolható a szálak felületét nedvesítő vagy cseppeket alkotó lassabban relaxáló vizekhez képest. [19-21]

4.6.) NMR diffúziómetria

Különböző víztartalmak mellett végeztünk NMR diffúziómetriás méréseket (*17. ábra*). Nagy víztartalomnál a mért diffúziós állandó mindkét esetben meghaladja a $1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ értéket, ami megközelíti a szabad víz diffúziós állandóját ($2,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$).

A PI1 aerogél esetén két diffúziós domén figyeltünk meg. Nagyobb diffúziós állandóval a szabadabban mozgó vízmolekulák rendelkeznek, míg a lassabban mozgó, erősebben kötött víz diffúziós állandója kisebb. Előbbi a nanoméretű cseppeket alkotó vízmolekulák mozgásához rendelhető, utóbbi a nanoszálakat beborító vízréteg jele. A nanoszálak felületén adszorbeálódott víz diffúzióját csak 0,5 g/g víz-aerogél tömegaránytól kezdve lehet

megfigyelni. Ennél kisebb víztartalom esetén csak a cseppekhez rendelhető egyensúlyi diffúzió volt mérhető.



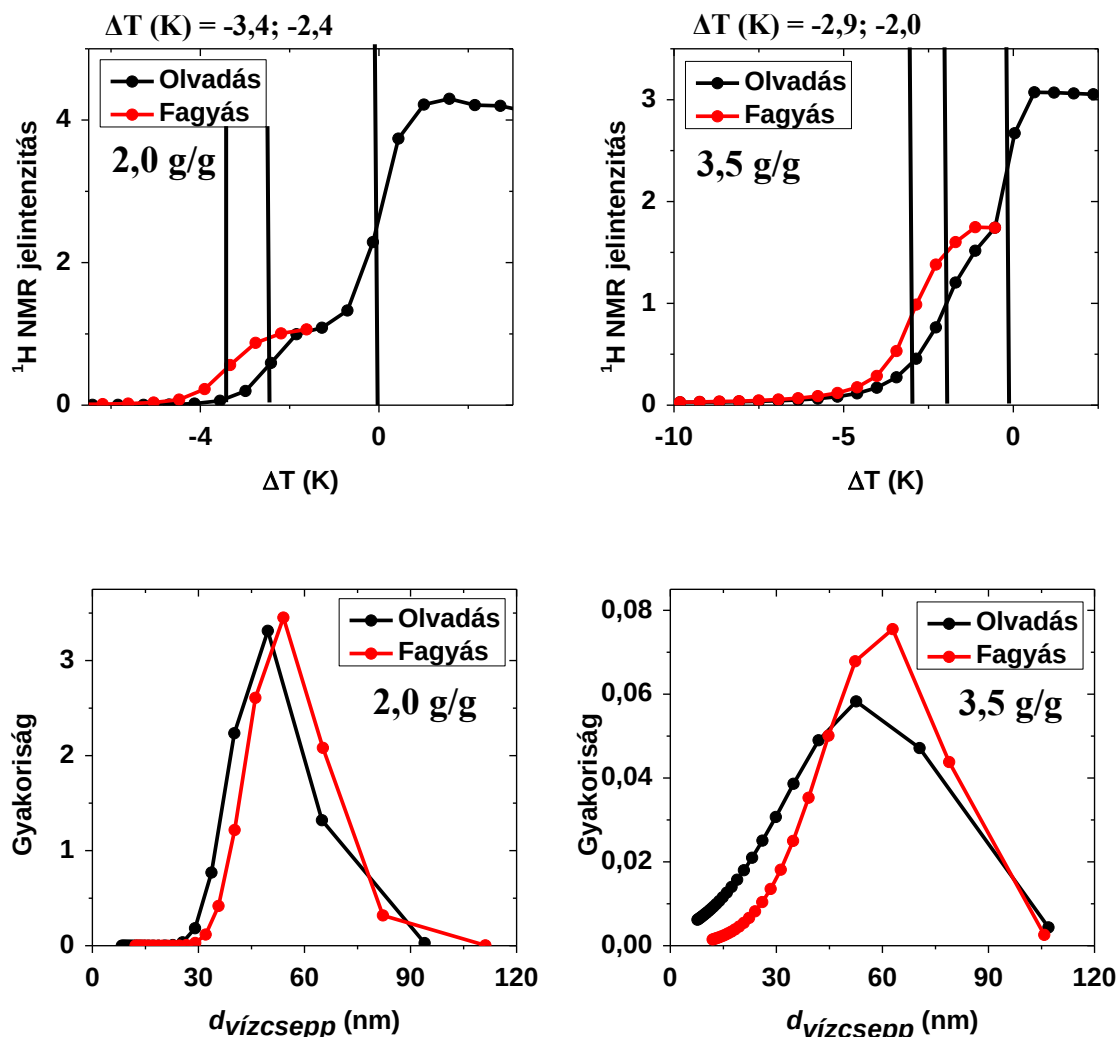
17. ábra: Az NMR diffúziometriás mérések eredményei.

A PI2 aerogél vizsgálata során egyetlen, a víztartalom növekedésével monoton növekvő diffúziós állandóval rendelkező diffúziós domént detektáltunk. Az NMR relaxometriás mérések alapján tudjuk, hogy ez esetben is több kémiai környezetben van jelen a víz a hidratált aerogélben. Azonban a nanoméretű cseppeket alkotó víz (3. relaxációs domén) és a nanoszálakat beborító víz (2. relaxációs domén) egymás közötti gyors cseréje miatt a diffúziós kísérlet ideje alatt az ezekre jellemző diffúziós állandók nem különülnek el, és csak a súlyozott átlagukat tudjuk hibahatáron belül detektálni.

4.7.) NMR krio-porozimetria

Mindkét aerogél esetén két-két víztartalom mellett végeztünk NMR krio-porozimetriás méréseket (PI1: 2,0 g/g és 3,5 g/g; PI2: 1,5 g/g és 5,0 g/g). A mérések során a pórusokban található nanoméretű cseppek alakját és méreteloszlását határoztuk meg.

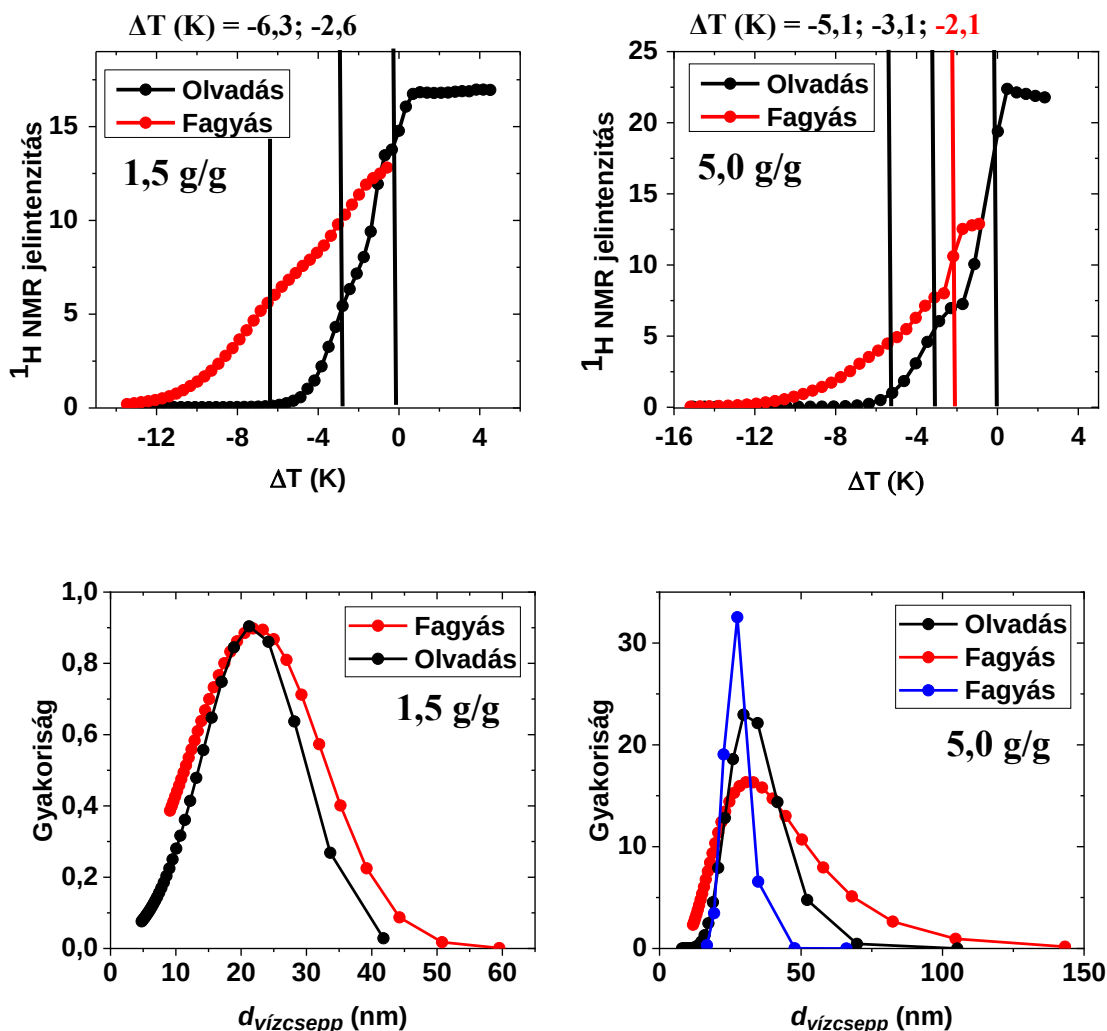
A PI1 aerogél esetén kapott eredmények a 18. ábrán láthatók. Az olvadás-fagyás görbék által alkotott hiszterézishurok alakja szerint a PI1 pórusaiban található vízcseppek döntően gömbszerű geometriát vesznek fel. Az Irodalmi áttekintésben leírt módszert követve kb. 52 nm átlagos cseppméretet határoztunk meg 2,0 g/g víz-aerogél tömegarány mellett. A víztartalom növelésével, 3,5 g/g víz-aerogél tömegarány mellett sem a cseppek alakja, sem az átlagos mérete ($d_{csepp} \approx 60$ nm) nem változik jelentős mértékben. A méreteloszlás azonban szélesedik, ami a cseppeket körülhatároló nanoszerkezet, azaz az aerogél szilárd vázának kismértékű megváltozásával magyarázható.



18. ábra: A PII aerogél krio-porozimetriás görbéi (fent), és a számolt méreteloszlások (lent) különböző víztartalmak esetén. A függőleges vonalak a görbék inflexiós pontjainak helyét jelölik.

Az NMR krio-porozimetriás görbék a PI2 aerogélben kis víztartalom esetén jól definiált hiszterézist mutatnak, azonban a meghatározó csepp geometriát nem lehet egyértelműen eldönteni. Több lépcső sem látható jól kivehető módon a fagyás-olvasás görbéken. A kiértékelést úgy végeztük el, hogy önkényesen rögzítettük a hengeres geometriájú cseppméretet. Így 20 nm körüli jellemző átmérőt kaptunk. Nagyobb (5,0 g/g) víztartalom esetén – amikor már a víz teljes mértékben kitölti a pórusok belsejét – megváltozik a krio-porozimetriás görbék alakja (19. ábra). Az olvasás-fagyás görbéken megjelenik két, egymástól jól elkülöníthető lépcső, ami gömb alakú és hasábszerű víztócsa-geometriára utal. A víz egy része továbbra is gömbszerű geometriájú térrészekben található, egy másik része pedig hasábszerű térrészeket tölt ki, melyek átlagos átmérője kb. 30 nm. Érdekes módon ezen

geometriai alakzatok jellemző mérete nagyjából megegyezik egymással, és a kis víztartalom esetén mért mérettel is. Ez azt jelenti, hogy a PI2 aerogél szabálytalan, átjárható pórusrendszerében kis víztartalom esetén található cseppek egy része nagyobb víztartalom esetén szétfolyik a pórusokban, hasábszerű geometriájú vízréteget alkotva. Tehát a kis víztartalom esetén a pórusrendszer még nem telített, viszont több vizet hozzáadva, nagy víztartalom esetén sem torzul, csak újabb térrészek telítődnek vízzel.



19. ábra: A PI2 aerogél krio-porozimetriás görbéi (fent), és a számolt méreteloszlások (lent) különböző víztartalmak esetén. A függőleges vonalak a görbék inflexiós pontjainak helyét jelölik.

Összehasonlítottuk a krio-porozimetriás mérésekből kapott cseppméret-eloszlásokat a N_2 szorpciós porozimetria pórusméret-eloszlásaival. A krio-porozimetriás eredmények ugyancsak megerősítették azt a tényt, miszerint a PI1 aerogél főként makropórusos, a PI2 aerogél viszont döntően mezopórusos anyag.

A PI2 aerogél kb. 30 nm átmérőjű átlagos pórusmérettel rendelkezik, azaz az aerogél főként mezopórusos jellegű. A krio-porozimetriás mérésekből számított átlagos cseppméret 28 nm, 5,0 g/g víz-aerogél tömegarány esetén, amely értékek közel állnak a N₂ szorpció porozimetriás mérésekből számított átlagos pórusmérethez. Ez is azt a tényt erősíti, mely szerint a PI2 aerogél nem megy keresztül jelentős morfológiai változásokon víz hozzáadására.

5.) Összefoglalás

Kutatómunkám során két hasonló kémiai szerkezetű és hasonló fizikai tulajdonságokkal rendelkező, térhálósított, poliimid alapú aerogél (PI1 és PI2) nedvesedését vizsgáltam különböző, nem konvencionális NMR technikák segítségével. A hidratáció vizsgálata mellett a száraz aerogélek jellemzését is bemutattam, amit kutatócsoportunk más tagjai végeztek el.

Az irodalomban található receptek szerint előállított aerogéleket FT-IR spektroszkópiás módszer segítségével megvizsgálva sikerült megbizonyosodnunk arról, hogy a kívánt kémiai minőségű anyagokat állítottuk elő. Az aerogélek felszínéről készítettünk pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken, amelyek rámutattak arra a tényre, hogy mindkét aerogél szálas szerkezetű, azonban kismértékű különbségek figyelhetők meg a pórusok szerkezetében. N_2 adszorpciós-deszorpciós vizsgálatok segítségével meghatároztuk az egyes pórusos anyagok fajlagos felületét és pórusméret-eloszlását. Ez alapján a PI1 aerogél makropórusos, ezzel ellentétben a PI2 aerogél főként mezopórusos jellegű.

A morfológia felderítését a nedvesedés vizsgálata követte. 1H MAS NMR és ^{13}C CP-MAS NMR mérések segítségével megállapítottuk, hogy víz hatására a PI1 aerogélt alkotó polimerszálak konformációja kismértékben megváltozik. A PI2 aerogél esetén hasonló molekuláris változásokra utaló jelet nem tapasztaltunk. Ezt a különbséget a keresztkötő anyagok kémiai összetételükben megnyilvánuló eltérések okozzák. Az amidkötéseket tartalmazó PI1 aerogél vázával erősebb kölcsönhatást tudnak kialakítani a vízmolekulák.

Az NMR relaxometriás vizsgálatok azt bizonyítják, hogy a két aerogél hidratációja között nincs jelentős különbség. A vízmolekulák egy kis hányada először a nanoszálakba oldódik, szilárd oldatot létrehozva. Ez a régió gyorsan telítődik, ezért már kis víztartalomnál a vízmolekulák elkezdik beborítani a nanoszálak felszínét. Végül a fókuszpontokban jelentősen nagyobb transzverzális relaxációs időekkel (T_2) rendelkező nanocseppek alakulnak ki. Makroszkópikus szinten nem figyelhető meg változás az aerogéleken (pl.: duzzadás, oldódás), azonban molekuláris szinten kismértékben változik a szerkezet a PI1 aerogél esetén.

Az NMR diffúziómetriás mérések során meghatároztuk a pórusok különböző részeiben található vízmolekulák egyensúlyi diffúziójának sebességét, amiből kiszámoltuk az ezekre jellemző diffúziós együtthatókat. A PI1 aerogél esetén külön-külön láthatók a nanoszálak felszínén és a nanocseppeket alkotó vízmolekulák diffúziós állandói. Azonban a PI2 aerogél

esetén e két régió közötti gyors kémiai csere miatt a diffúziós kísérletben csupán egy, monoton növekvő diffúziós állandót sikerült meghatározni, ami a két diffúziós állandó súlyozott átlaga.

Végül NMR krio-porozimetria segítségével meghatároztuk a nedves aerogélekben található vízcseppek alakját és méreteloszlását. A PI1 aerogél pórusaiban fellelhető nanocseppek gömbszerű geometriával rendelkeznek. Ezzel ellentétben a PI2 aerogélben található cseppek alakja kis víztartalom esetén hengeres, míg nagyobb víztartalom esetén a gömbszerű, illetve hasábszerű cseppek is megjelennek. A vízcseppek méreteloszlása is azt mutatja, hogy a PI1 aerogél makro-, a PI2 aerogél mezopórusos anyag.

Víz hatására a PI2 aerogél nem megy keresztül jelentős morfológia változásokon, míg a PI1 aerogél szerkezete kismértékű változásokon megy keresztül, ami a molekuláris szerkezet ugyancsak kismértékű megváltozásával összhangban történik.

6.) Summary

In this study, the hydration mechanisms of two similar cross-linked polyimide aerogels (PI1 and PI2) were investigated by multiple NMR techniques, such as NMR relaxometry, NMR cryoporometry, NMR diffusimetry and solid-state NMR measurements.

The aerogels were synthesized based on published recipes. We used FT-IR spectroscopy and solid-state NMR spectrometry to verify the chemical structures of the polymers. Scanning electron microscopy images were taken from the surfaces of each aerogels showing that both of these materials has fibrous nanostructures. Nitrogen sorption measurements were used to determine the specific surface areas and pore size distributions of the aerogels. PI1 has larger pores and smaller apparent surface area than PI2 aerogel.

^1H MAS NMR and ^{13}C CP-MAS NMR measurements have shown the water can change the molecular structure of PI1 aerogel, but PI2 aerogel does not go through these changes and its nanostructure stays unaltered during hydration. The difference is the result of the different cross-linking agents of the examined aerogels. The PI1 aerogel, which contains amide bonds interacts with water molecules to a higher extent.

NMR relaxometry measurements have shown that there are no significant differences between the hydration of the two investigated aerogels. First, a small amount of water partially dissolve into the nanofibrins. This region saturates already at low water content. After saturation of the nanofibrins, water molecules adsorb on the surface of the fibrins. In the end, water clusters form in the centers of the nanofibrins.

The self-diffusion coefficients of water molecules in the different segments of the pore structure were determined by NMR diffusimetry. In PI1 aerogel, there are two different kinds of water with different diffusion coefficients. One is the water that is adsorbed on the nanofibrins – with smaller diffusion coefficient – the other is water in the puddles. In the case of PI2, there is only one diffusion coefficient, which monotonously increases with the water content. The different kinds of water that were identified by NMR relaxometry exchange rapidly on the timescale of the diffusion experiment, so the weighted average of the diffusion coefficients were observed.

We determined the shape and size distribution of water droplets in the pores by NMR cryoporometry measurements. The droplets are spherical in PI1, which does not change when more water is added. The PI2 aerogel is slightly different. At lower water content, there are only cylindrical water droplets in pores, but at larger water content slit-like puddles also appear. These properties correspond well with the N₂ sorption measurements. The PI1 aerogel has more macropores and the PI2 aerogel is mostly mesoporous.

Overall, the PI2 aerogel does not go through significant structural changes during hydration, but the structure of PI1 aerogel goes through small morphological and molecular level changes.

7.) Irodalomjegyzék

- [1] Kistler, S. S. *Nature* 127.3211 (1931): 741.
- [2] István Lázár and István Fábián. *Gels* 2.4 (2016): 26.
- [3] Juhász, L., Moldován, K., Gurikov, P., Liebner, F., Fábián, I., Kalmár, J., Cserhádi, C. *Polymers* 13(4) (2021): 588.
- [4] Kéri Mónika: Szilárd anyagok jellemzése folyadék fázisú NMR spektroszkópiával (2012)
- [5] Paul, G., Bisio, C., Braschi, I., Cossi, M., Gatti, G., Gianotti, E., Marchese, L. (2018). *Chemical Society Reviews*, 47(15) (2018): 5684-5739.
- [6] Allen, S. G., P. C. L. Stephenson, and John H. Strange. *Journal of Chemical Physics* 106.18 (1997): 7802-7809.
- [7] Forgács, A., Papp, V., Paul, G., Marchese, L., Len, A., Dudás, Z., ... Kalmár, J. (2021). *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(2) (2021): 2997-3010.
- [8] Simina, Marius, Ruben Nechifor, and Ioan Ardelean. *Magnetic Resonance in Chemistry* 49.6 (2011): 314-319.
- [9] Asay, D. B., & Kim, S. H. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(35) (2005): 16760-16763.
- [10] Ewing, G. E. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(41) (2004): 15953-15961.
- [11] Cho, Choong-Hun, et al. *Magnetic Resonance Imaging* 21.9 (2003): 1009-1017.
- [12] Petrov, Oleg V., and István Furó. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 54.2 (2009): 97-122.
- [13] Strange, John H., M. Rahman, and E. G. Smith. *Physical Review Letters* 71.21 (1993): 3589.

- [14] Kalmár, J., Kéri, M., Erdei, Z., Bányai, I., Lázár, I., Lente, G., & Fábíán, I. *RSC advances*, 5(130) (2015): 107237-107246.
- [15] Meador, M. A. B., Alemán, C. R., Hanson, K., Ramirez, N., Vivod, S. L., Wilmoth, N., McCorkle, L. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(2) (2015): 1240-1249.
- [16] Meador, M. A. B., Malow, E. J., Silva, R., Wright, S., Quade, D., Vivod, S. L., Cakmak, M. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(2) (2012): 536-544.
- [17] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10) (2015): 1051-1069.
- [18] Reif, B., Ashbrook, S. E., Emsley, L., & Hong, M. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(1) (2021): 2.
- [19] Moldován, K., Forgács, A., Paul, G., Marchese, L., Len, A., Dudás, Z., Kalmár, J. *Advanced Materials Interfaces*, 10(17) (2023): 2300109.
- [20] Van Alsten, John G., and John C. Coburn. *Macromolecules* 27.14 (1994): 3746-3752.
- [21] Laurati, M., Sotta, P., Long, D. R., Fillot, L. A., Arbe, A., Alegria, A., ... & Colmenero, J. *Macromolecules*, 45(3) (2012): 1676-1687.

8.) Köszönetnyilvánítás

Először is hálás köszönettel tartozok két témavezetőmnek, Dr. Kalmár Józsefnek és Dr. Forgács Attilának, akik segítségével ez a dolgozat nem készült volna el. Véges türelmüknek, odaadásuknak és támogatásuknak köszönhetően sikerült kutatómunkámat jól végeznem, és szakmailag fejlődnöm.

Emellett természetesen köszönettel tartozok Balogh Zoltánnak, Pércsi Dánielnek, Dr. Moldován Krisztiánnak, Dr. Herman Petrának és Dr. Juhász Laurának, akik a száraz aerogélek karakterizálását végezték el, ami alapjául szolgált az egész kutatásomnak.

Hálával tartozok Prof. Dr. Fábián Istvánnak, hogy kutatócsoportjának tagja lehetek, és köszönöm a HUN-REN-DE Összetett Homogén és Heterogén Fázisú Kémiai Reakciók Mechanizmusa Kutatócsoport tagjainak, amiért a laboratóriumban töltött évek során mindig vidám hangulatú légkört teremtettek.