

Országos Tudományos Diákköri Konferencia Dolgozat

Boroszilikát-PVA hibrid aerogélek hidratációs mechanizmusának vizsgálata

Ecsédi Bertold

Kémia B.Sc.

II. évfolyam

Témavezetők:

Dr. Kalmár József (egyetemi docens)

Dr. Forgács Attila (tudományos munkatárs)



Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

ELKH-DE Összetett Homogén és Heterogén Fázisú Kémiai Reakciók Mechanizmusa
Kutatócsoport

2022.

1.) BEVEZETÉS, MOTIVÁCIÓ	- 3 -
2.) IRODALMI ÁTTEKINTÉS	- 4 -
2.1.) <i>Aerogélek felfedezése.....</i>	<i>- 4 -</i>
2.2.) <i>Aerogélek szintézise</i>	<i>- 4 -</i>
2.3.) <i>Aerogélek morfológiájának vizsgálata</i>	<i>- 4 -</i>
2.3.1) <i>SZÁRAZ AEROGÉLEK VIZSGÁLATA</i>	<i>- 5 -</i>
2.3.1.1.) <i>N₂ adszorpciós-deszorpciós porozimetria</i>	<i>- 5 -</i>
2.3.1.2.) <i>Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)</i>	<i>- 5 -</i>
2.3.1.3.) <i>Kontrasztvariációs kisszögű neutronszerzés (SANS).....</i>	<i>- 7 -</i>
2.3.2.) <i>NEDVES AEROGÉLEK VIZSGÁLATA</i>	<i>- 8 -</i>
2.3.2.1) <i>A mágneses magrezonancia (NMR) alapjelensége.....</i>	<i>- 8 -</i>
2.3.2.2.) <i>NMR relaxometria</i>	<i>- 8 -</i>
2.3.2.3.) <i>NMR krio-porozimetria</i>	<i>- 10 -</i>
3.) KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK.....	- 12 -
3.1) <i>Hibrid aerogélek szintézise.....</i>	<i>- 12 -</i>
3.2) <i>N₂ adszorpciós-deszorpciós porozimetria</i>	<i>- 13 -</i>
3.3) <i>Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)</i>	<i>- 13 -</i>
3.4) <i>Kontrasztvariációs kisszögű neutronszerzés (SANS).....</i>	<i>- 13 -</i>
3.5) <i>NMR relaxometria</i>	<i>- 13 -</i>
3.6) <i>NMR Krio-porozimetria.....</i>	<i>- 14 -</i>
4.) EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	- 15 -
4.1.) <i>SZÁRAZ AEROGÉL KARAKTERIZÁLÁSA.....</i>	<i>- 15 -</i>
4.1.1.) <i>N₂ adszorpciós-deszorpciós porozimetria.....</i>	<i>- 15 -</i>
4.1.2.) <i>Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)</i>	<i>- 16 -</i>
4.1.3.) <i>Kontrasztvariációs kisszögű neutronszerzés (SANS).....</i>	<i>- 17 -</i>
4.2.) <i>HIDRATÁLT AEROGÉL VIZSGÁLATA</i>	<i>- 18 -</i>
4.2.1.) <i>NMR relaxometria</i>	<i>- 18 -</i>
4.2.2.) <i>NMR krio-porozimetria</i>	<i>- 20 -</i>
5.) ÖSSZEFOGLALÁS.....	- 22 -
6. SUMMARY.....	- 23 -
7.) FELHASZNÁLT IRODALOM.....	- 24 -
8.) KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	- 25 -

1.) Bevezetés, motiváció

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

Tulajdonságaik alapján használják őket szigetelőanyagként, a gyógyszer technológiában gyógyszerhordozó segédanyagként, de felhasználhatók a katalízis (heterogén katalizátor) és a szövetpótlás (pl.: csontpótlás) területén is.

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

Munkám során két, boroszilikát és polivinil-alkohol (PVA) hibridjeként előállított aerogél (BZ10 és BZ18) hidratációs mechanizmusát vizsgáltam. Az aerogéleket kutatócsoportunk más tagjai állították elő. Ezek közül a BZ18 aerogél hidroxilapatittal funkcionizált, aminek köszönhetően ígéretes csontpótló anyagként lehetséges felhasználni a későbbiek során. [1] A hidratációs mechanizmus felderítése saját munkám, amiben különféle folyadékfázisú mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR) alapú módszereket használtam (NMR krio-porozimetria, NMR relaxometria).

Természetesen a hidratáció vizsgálatához elengedhetetlen az anyag felépítésének ismerete. Az aerogélek karakterizálása során a mintákat többféle módszer segítségével vizsgáltuk kutatócsoportunkban. A száraz aerogélek karakterizálása során használtunk pásztázó elektron mikroszkópiát (SEM) az anyagok felszínének vizsgálatához; a pórusméret eloszlást és a fajlagos felületet N_2 adszorpciós-deszorpciós porozimetria eljárással határoztuk meg, illetve a belső szerkezet homogenitását kisszögű neutronszerelés (SANS) mérésekkel tanulmányozták kutatócsoportunk más tagjai.

2.) Irodalmi áttekintés

2.1.) Aerogélek felfedezése

Az első aerogélt 1931-ben Samuel Stephens Kistler állította elő, aki fogadott egy kollégájával, Charles Learneddel abban, hogy képes-e olyan zselét előállítani, amiben folyadék helyett gáz található diszpergált anyagként. [2] Ennek a problémának a nehézsége ugyanis abban rejlik, hogy szárítás során a folyadékok által kifejtett kapilláris erőknek köszönhetően a gél szerkezete összeesik, zsugorodik. A fogadást Kistler megnyerte, mikor elkészítette vízüvegéből a világ első szilika aerogéljét. A siker abban rejlik, hogy a megszokott atmoszférikus körülmények közötti szárítás helyett szuperkritikus szárítást alkalmazott. Ennek lényege, hogy szuperkritikus állapotban megszűnik a folyadék-gáz határfelület, így szárítás során nem lépnek fel a gél szerkezetét roncsoló hatások. [3]

2.2.) Aerogélek szintézise

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

Első lépésként a gélvázat alakítjuk ki szol-gél eljárással, ami után állni hagyjuk egy ideig a 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 a minta, amit a szárítás során könnyen el tudunk távolítani. Ezek általában az etanol, a metanol és az aceton. Végül az ezekben ázó géleket szuperkritikus CO₂-dal öblítjük és szárítjuk ki. [2]

Az első aerogélek szilika alapúak voltak, viszont manapság már szinte bármilyen adott oldószerben gélesedő anyagból lehet aerogélt előállítani, ha az adott anyag alávethető a szol-gél eljárásnak. Ezek alapján az aerogélek készülhetnek szervetlen (pl.: SiO₂, Al₂O₃) vagy szerves (pl.: alginát, kazein, zselatin) anyagokból, illetve ezek együttes gélesítésével hibrid aerogéleket is elő lehet állítani. Ilyen hibridek az általam vizsgált boroszilikát-PVA aerogélek.

2.3) Aerogélek morfológiájának vizsgálata

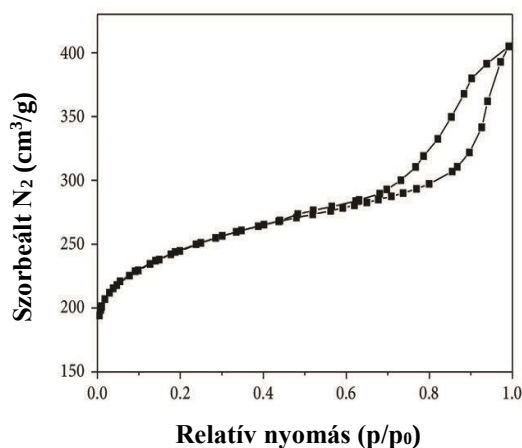
A morfológiai vizsgálatok során pontos képet szeretnénk kapni az aerogélek nanométeres szerkezetéről, illetve az esetleges szerkezetváltozásokról, annak következtében, ha megváltoztatjuk a külső környezet egyes fizikai (pl. hőmérséklet) vagy kémiai (pl. hidratáció, szolvatáció) paramétereit. Ilyen morfológiai sajátságok például a pórusméret-eloszlás, pórusgeometria, a szilárd vázalkotó elemek mérete, alakja és térbeli felépítése. Száraz és részben hidratált aerogélek morfológiáját egyaránt vizsgáljuk. [4]

2.3.1) Száraz aerogélek vizsgálata

A száraz aerogéleknek a szuperkritikus CO₂-ban történő szárítás után kapott és utána lezárt edényben tárolt anyagokat értjük. Ezeknek szerkezetét több módszerrel is vizsgálták kutatócsoportunk munkatársai, amik közül a legjelentősebbek a N₂ adszorpciós-deszorpciós porozimetria, a pásztázó elektronmikroszkópia (SEM), valamint a kisszögű neutronsórás (SANS) mérések.

2.3.1.1.) N₂ adszorpciós-deszorpciós porozimetria

A pórusos anyagok fajlagos felületét és pórusméret-eloszlását különböző szorpciós technikákkal lehet meghatározni. A vizsgálati módszer megválasztása az anyag pórusméret tartományától függ. Mivel az aerogélek főként mezopórusos anyagok, ezért az általunk is használt leginformatívabb módszer a N₂ szorpciós porozimetria. A mérés során N₂-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 adják meg a relatív nyomás függvényében (1. ábra). Mivel a két ellentétes folyamat mechanizmusa eltér, ezért a két görbe (adszorpciós és deszorpciós szakasz) nem esik egybe, az izotermák között hiszterézis alakul ki. Az adszorpciós ágból a BET-módszer (Brunnauer-Emmett-Teller) segítségével a fajlagos felületet, a deszorpciós ágból pedig a BJH-módszerrel (Barrett-Joyner-Halenda) a pórusméret-eloszlást számolhatjuk ki.

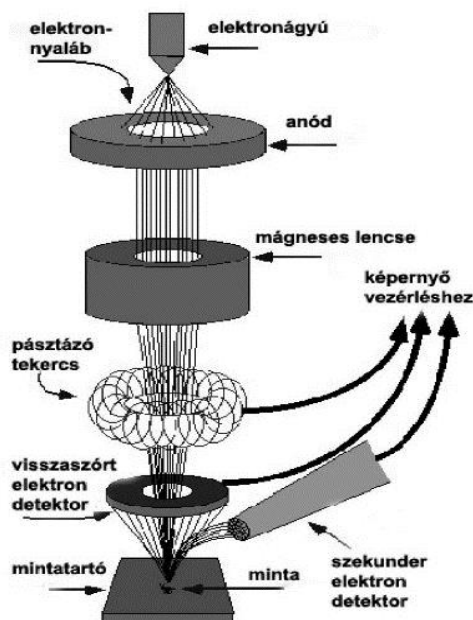


1. ábra: Egy tipikus, N₂ adszorpciós-deszorpciós mérés során kapott IUPAC IV. típusú hiszterézis görbe, ahol az adszorbeált nitrogéngáz térfogatát ábrázoljuk a relatív nyomás függvényében.

2.3.1.2.) Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

Az aerogélek morfológiájának vizsgálatához nem elegendőek a mindennapos használatban lévő fénymikroszkópok, mivel felbontásuk (μm) nem elég nagy ahhoz, hogy láthatóvá

tegye számunkra az aerogélek nanostruktúráját. Ezért az aerogélek felületének vizsgálatánál a pásztázó elektronmikroszkópiát (Scanning Electron Microscopy, SEM) alkalmazzuk. A tipikus készülék felépítésének vázlatos rajza a 2. ábrán látható.



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

A SEM módszer során egy elektronnyaláb pásztázza végig a minta felületét, és 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 energiával gyorsít fel.

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

Kutatócsoportunk vizsgálta mennyire befolyásolja az aerogél felszínén lévő aranyréteg vastagsága a mérés eredményeként kapott képeket. Arra a következtetésre jutottak, hogy a szervetlen oxid és a szerves polimer aerogélek felszínére felvitt aranyrétegnek köszönhetően változik a felszín morfológiája, ami eltér a valóságtól, és a réteg vastagodásával a helyzet egyre rosszabb lesz. Emiatt az aerogélek vizsgálatakor speciális körülményeket (kisebb gyorsító feszültséget és nagyobb minta-detektor távolságot) alkalmazunk a mérés során, amivel csökkenthetjük a minta töltődését, így elkerülhetjük a vezetőréteg felvitelét. [5]

2.3.1.3.) Kontrasztvariációs kisszögű neutronszerzés (SANS)

A kisszögű neutronszerzéssel az aerogélek morfológiáját vizsgáljuk száraz és hidratált esetben egyaránt.

A neutron az atommagokban található, jelentős tömeggel és $\frac{1}{2}$ -es spinnel rendelkező semleges részecske. A SANS mérések során meghatározott energiájú neutronokból álló nyalábbal sugározzuk be a mintákat, majd a minta felületén és térfogatában történő kölcsönhatásokat követően detektáljuk őket. A neutronok is rendelkeznek részecske-hullám természettel, aminek köszönhetően az egyes részecskék hullámhosszát ki tudjuk számolni a de Broglie-egyenlet (1. egyenlet) segítségével, ha ismerjük a neutron impulzusát vagy sebességét. A neutronok energiája annál nagyobb minél kisebb a hullámhosszuk. A kísérletek során az alkalmazott hullámhossz 0,1 – 10 Å között változik.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

A neutronok a mintában lévő atommagokkal lépnek kölcsönhatásba, azokon szóródnak. A Bragg-törvény (2. egyenlet) ismeretében az alkalmazott beesési és detektálási szögek függvényében más és más mérettartományokat vizsgálhatunk. E kettő között fordított arányosság figyelhető meg, tehát nagyobb szög alkalmazásával atomi szinten vizsgálódhatunk (krisztallográfia), a szög csökkenésével ($< 10^\circ$) viszont eljutunk az aerogélek nanométeres pórusos struktúrájának vizsgálatához.

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d} \quad (2)$$

A kontrasztvariációs mérés során változtatjuk a (részben) hidratált aerogél belsejében lévő víz (H_2O) és nehézvíz (D_2O) arányát. Ez azért hasznos, mert a nukleáris kölcsönhatások izotópról izotópra változnak. Ezt a molekuláris szerkezetek megkülönböztetésére, illetve a mintában jelenlévő molekuláris inhomogenitások kimutatására használjuk az 1 – 100 nm-es méretskálán.

A mérés során szórt neutronintenzitást mérünk, melyet a szórásvektor (Q) függvényében ábrázolunk. A szórásvektor a beeső és a detektált neutronok irányát szemléltető vektorok különbsége. Ez több dologtól függ, mint például a műszer egyes paramétereitől (érzékenység, alkalmazott nyaláb fluxusa), a minta minőségétől és természetesen az alkalmazott szögtől is. Ezen paramétereiktől való függését matematikailag a következő egyenlet fejezi ki (3. egyenlet):

$$I(\lambda, \theta) = I_0(\lambda) \Delta\Omega \eta(\lambda) TV \frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) \quad (3)$$

A mérési adatok megfelelő matematikai korrekcióját követően megkapjuk a mintákra jellemző szórási görbéket, amiket matematikai modellel illesztünk meg. [6, 12]

2.3.2.) Nedves aerogélek vizsgálata

Az aerogélek hidratációs mechanizmusának vizsgálata során a mintákat a megfelelő mennyiségű desztillált víz hozzáadásával készítjük elő. A minták pontos előkészítését a 3. fejezetben tárgyaljuk. A hidratációs mechanizmust és a hidratáció során bekövetkező morfológiai változásokat különböző folyadékfázisú NMR-technikákkal vizsgáljuk. [7]

2.3.2.1) A mágneses magrezonancia (NMR) alapjelensége

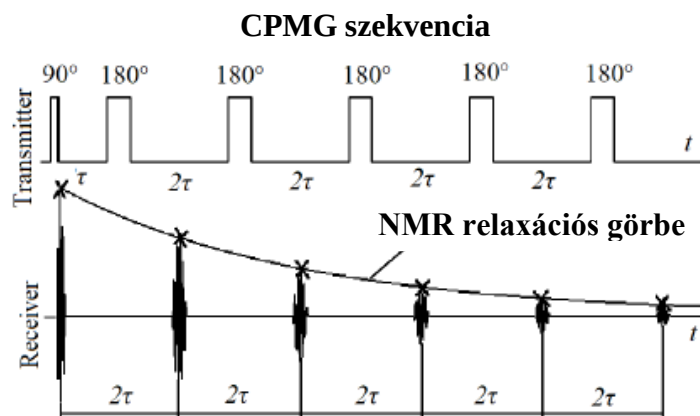
Az elektronokhoz hasonlóan a protonok és a neutronok is egyaránt rendelkeznek spinnel, ami egy, a részecskék elektromágneses sajátságaival összefüggésben álló fizikai paraméter (saját impulzusmomentum). Egy atommagban, itt nem részletezett módon az egyes részecskék spinjei összegződnek, és megadják a mag dipólusmomentumát. Ezek a dipólusmomentumok külső mágneses tér hiányában véletlenszerűen orientálódnak, viszont mágneses térbe helyezve beállnak a mágneses tér irányával parallel vagy antiparallel irányba, Boltzmann-eloszlás szerint. A különböző NMR technikák azon alapszanak, hogy a mágneses térben rendezetten mozgó magspineket egy rádiófrekvenciás impulzussal kibillentjük az egyensúlyból, ezt nevezzük telítésnek, vagy gerjesztésnek, majd megvárjuk az egyensúly visszaállását, amit relaxációnak nevezünk.

Az NMR spektroszkópiában leggyakrabban vizsgált izotópok: ^1H , ^{13}C , ^{19}F . Munkám során végig ^1H -NMR méréseket végeztem, ahol a pórusokban található víz H-atommagjainak relaxációját mértem.

2.3.2.2.) NMR relaxometria

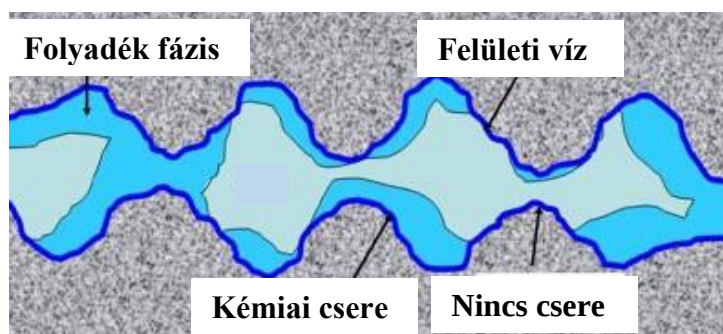
Az NMR relaxometriás vizsgálat során a részben hidratált aerogél pórusaiban található vízmolekulák ^1H spin-spin relaxációs idejét (T_2) mérjük. Ez az időtartam, ami alatt a gerjesztett spinek x - y síkban lévő mágnesezettsége nullára csökken a 90° -os impulzust követően. A T_2 idők meghatározásához a vízmolekulák ^1H -NMR jelintenzitását mérjük CPMG szekvenciával (Carr-Purcell-Meiboom-Gill). A CPMG szekvencia lépései a következők: először a spineket egy 90° -os impulzussal kibillentjük az egyensúlyi helyzetükből, majd 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. (3. ábra). [8–10]

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



3. ábra: A CPMG NMR impulzus szekvencia lépései

Az aerogélek 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 környezetbe tartozó molekulák egy doménhez tartoznak relaxációs szempontból. A pórusok teljes telítéséhez közeledve már megjelenik a kvázi tömbfázisbeli víz, ahol már jóval gyengébb a kötődés a falhoz (4. ábra). [8]



4. 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.

A CPMG mérés eredményeként egy exponenciális intenzitáscsökkenést kapunk (4. egyenlet). Az azonos kémiai környezetben (pl.: pórusfalhoz közvetlenül kapcsolódó vagy tömbfázisszerű víz) található vízmolekulák jelintenzitás csökkenése, azaz T_2 ideje megegyezik. A mérés során viszont csak egyetlen summázott jelet kapunk, ami a különböző kémiai környezetben található vízmolekulák intenzitáscsökkenésének az összege. Ezeket különböző matematikai algoritmusokon működő illesztőprogramok segítségével transzformálva választjuk szét a T_2 időket megadó exponenciális függvényekre.

$$y = I_1 \exp(-x/T_{21}) + I_2 \exp(-x/T_{22}) + y_0 \quad (4)$$

A kiértékelés során két paramétert vizsgálunk. Az egyik az egyes doménekhez rendelhető amplitúdó, a másik a domének transzverzális relaxációs ideje (T_2). Ezen kívül vizsgáljuk a fent említett paraméterek τ idő-függését is, amennyiben szükséges. Végül a kapott paraméter értékeket ábrázoljuk az aerogélhez hozzáadott víz mennyiségének függvényében.

2.3.2.3.) NMR krio-porozimetria

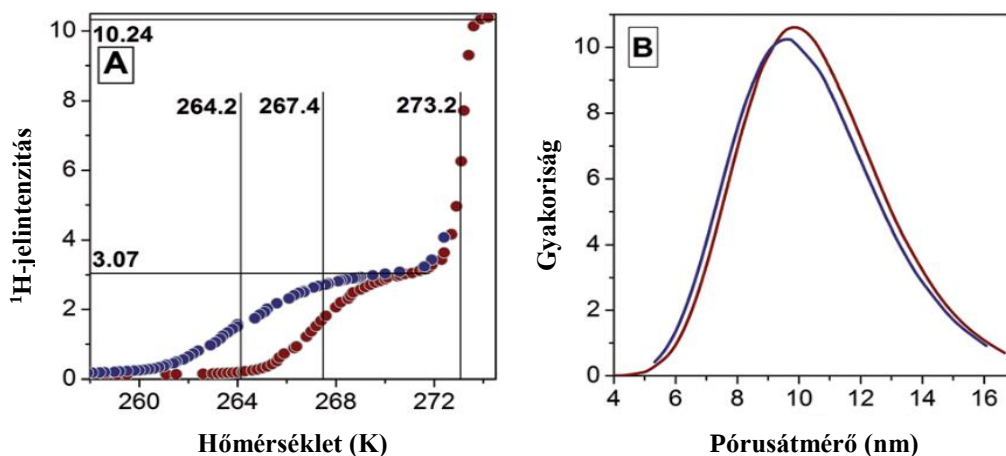
Az NMR krio-porozimetriás módszer alkalmazása során a hidratált aerogél pórusaiban található vizet fagyasztjuk meg majd olvasztjuk ki, miközben CPMG szekvenciával mérjük a még folyadékfázisban lévő víz ^1H -NMR jelintenzitását. A szekvencia tartalmaz egy relaxációs szűrőt (τ idő), aminek köszönhetően a fagyott fázisban található vízmolekulák intenzitását nem mérjük. Végül a mért jelintenzitásokat a hőmérséklet függvényében vizsgáljuk. [11]

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

A pórusméret csökkenésével egyre nagyobb szerepe lesz a pórusok felszínének is. Ugyanis ilyenkor a szilárd és a folyadékfázis között egy nagyon vékony olvadt folyadékréteg marad, ami miatt módosítanunk kell a Gibbs-Thomson egyenletet az alábbira (5. egyenlet):

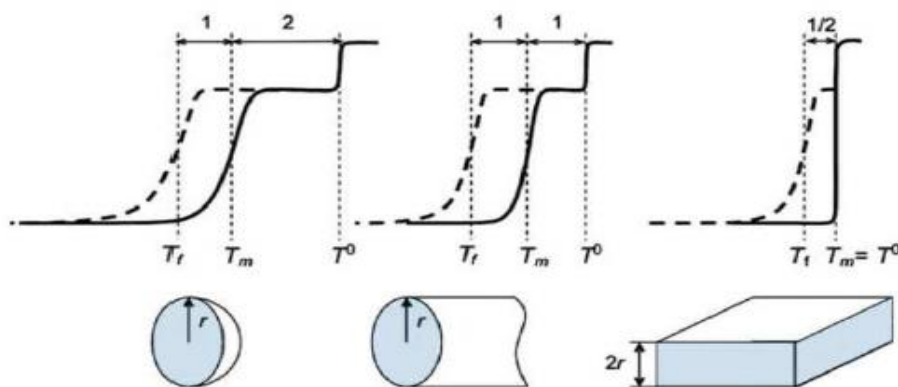
$$T_{eq} - T_0 = -\frac{V_M \gamma_{sl} T_0}{\Delta H} \frac{A_s}{V_s} = -K_c \frac{A_s}{V_s} \quad (5)$$

A hidratált aerogélek pórusméret-eloszlását az olvadás- és fagyásgörbék 5. egyenlet szerinti transzformálásával, majd numerikus deriválásával kaphatjuk meg (5. ábra).



5. ábra: Szilika aerogél esetén az NMR krio-porozimetriás mérés eredményeként kapott hiszterézishurok (balra), és a hidratált aerogélre jellemző pórusméret-eloszlás (jobbra)

A N_2 adszorpció-deszorpció porozimetriához hasonlóan (kondenzáció-párolgás) az NMR krio-porozimetriában is a két ellentétes fázisátalakulás (olvadás-fagyás) mechanizmusa nem egyezik meg, ezért az olvadás és fagyásgörbék között hiszterézis alakul ki. Ebből a megfelelő elméletekkel következtetni tudunk a pórusgeometriára (6. ábra).



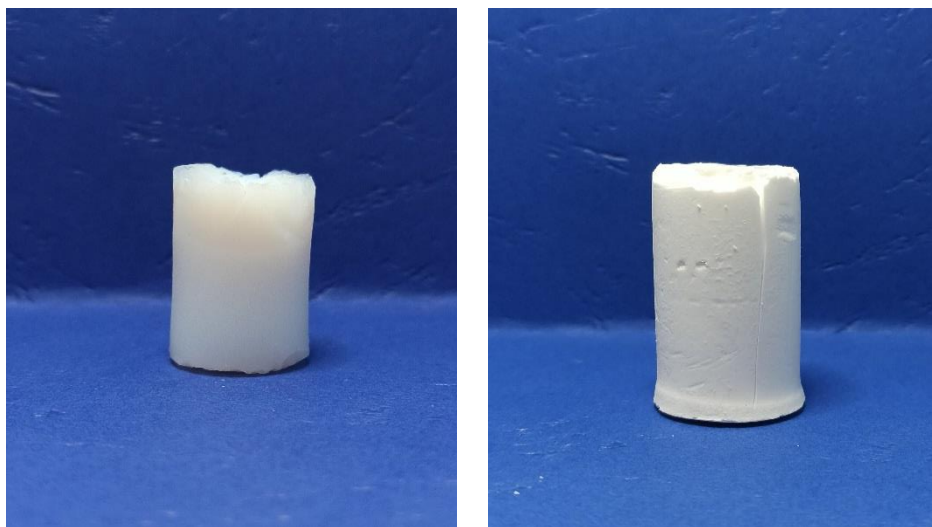
6. ábra: Az NMR krio-porozimetriás hiszterézisben mért inflexió pontok távolságának aránya jellemző egy adott pórusgeometriára. Ez alapján legegyszerűbben elkülönítünk gömbi, hengeres és hasábszerű pórusgeometriát.

3.) Kísérleti körülmények

3.1) Hibrid aerogélek szintézise

A szintézist kutatócsoportunk más tagjai végezték, ezért csak a főbb lépéseket ismertetjük röviden. Mindkét boroszilikát-PVA hibrid aerogél előállításánál az első lépés tetraetil-ortoszilikát (TEOS) víz-etanol elegyben történő oldása volt, savas pH-n, állandó kevertetés mellett. Második lépésként PVA vizes oldatát adták az elegyhez, etanolos bórsavoldat mellett. A TEOS hidrolízise és polikondenzációja a bórsav és a PVA jelenlétében ment végbe.

A két aerogél esetében a második szintézis lépésnél volt eltérés. A BZ10 aerogél készítésénél 13 – 23 kg/mol molekulatömegű polivinil-alkoholt alkalmaztunk, míg a BZ18 esetében 49 kg/mol molekulatömegű PVA-t. Illetve a BZ18 esetében még hidroxilapatitot is adagoltunk a rendszerhez. Ezután következett a hidrolízist szabályozó katalizátor hozzáadása, amely mindkét esetben ammónium-fluorid (NH_4F) volt. A gélesedés bekövetkezése előtt a megfelelő öntőformába öntöttük az összekevert folyékony reakcióelegyeket. A gélesedés mindkét esetben percek alatt bekövetkezett. A keletkezett szolvatált gélek folyadék fázisát többlépéses oldószercsere során tiszta acetonra cseréltük. Erre azért volt szükség, mert az aceton könnyebben távozik az etanolnál a szárítás során. Ezt követően a szolvatált géleket szuperkritikus szén-dioxid segítségével szárítottuk ki. A kapott monolitok a 6. ábrán láthatók.



7. ábra: BZ10 aerogél balra, BZ18 aerogél jobbra

3.2) N₂ adszorpciós-deszorpciós porozimetria

Az előzetesen elporított mintákból analitikai mérlegen 20-30 mg-t bemérve a mintákat először vákuum alatt gázmentesítettük 100 °C-on, 24 órán keresztül. Ezután a mintákat Quantachrome Nova 2000e műszer segítségével vizsgáltuk. A mérést a folyékony nitrogén hőmérsékletén végeztük (kb. 77 K). [9–10]

3.3) Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

Az aerogélek morfológiáját egy kisfeszültségű pásztázó elektronmikroszkóppal (Low Voltage Scanning Electron Microscopy, LV SEM), ThermoFisher Scientific Scios 2 műszerrel vizsgáltuk. Vizsgálatokhoz mindkét anyag egy-egy apró darabját grafit szalagra rögzítettük. 1,6 nm-es hullámhosszúságú elektronsugarat használtunk az optimális minta-detektor távolság (< 5 mm) mellett, illetve 2 kV-os gyorsító feszültséget alkalmaztunk a vizsgálatok során. Az alacsony gyorsító feszültség alkalmazása mellett elhanyagolható volt az aerogélek elektromos akkumulálódása, és az ebből adódó képminőség romlás.

3.4) Kontrasztvariációs kisszögű neutronszerzés (SANS)

A mérések a Budapesti Neutron Centrum Yellow Submarine nevű berendezésén történtek. A méréseket kutatócsoportunk más tagjai végezték. A mintákat szárazon és nedvesen egyaránt vizsgálták. Mindkét esetben 3-3 mérést végeztek, amelyek során két paramétert változtattak, a neutronok hullámhosszát (Å) és a minta-detektor (m) távolságot (rendre 1,16 m és 4,18 Å; 5,26 m és 4,18 Å; 5,26 m és 9,7 Å).

A hidratált aerogélek esetében a kontrasztvariációs mérést H₂O és D₂O különböző arányú elegyével végezték el. Ezt tiszta H₂O-val kezdték, majd 10 (V/V)%-onként növelték a D₂O arányát, mígnem eljutottunk a tisztán D₂O-val feltöltött mintákhoz.

A korrigált szórási görbéket a Beaucage-modell megfelelő változatával illesztették. [12]

3.5) NMR relaxometria

A mérésekhez mindkét aerogélt elporítottam, majd kb. 70 – 80 mg-ot bemértem analitikai mérlegen. Ezekhez hozzáadtam a megfelelő mennyiségű desztillált vizet, majd egy 20 perces szonikálást követően a mintákat 24 órán át tároltam, azért, hogy a víz eloszlása a termodinamikai egyensúlynak megfelelő legyen. A hidratáltság mértékét a hozzáadott víz és az aerogél tömegének arányában ($g_{\text{víz}}/g_{\text{aerogél}}$) adtam meg. A hozzáadott vizet nem tartalmazó, azaz a szuperkritikus szárítás során előállított aerogélt definiáltam „száraz” állapotnak (0,0 g/g). Mindkét aerogél esetén 0,0 – 0,4 g/g-os vízmennyiségig 0,1 egységgel, onnantól a teljes hidratáltságig 0,2 egységgel növeltem a víz arányát az egyes mintákban.

A méréseket Bruker Minispec mq 20 MHz-es relaxométerrel végeztem. Az aerogélekben található víz ^1H magjainak T_2 relaxációját CPMG-szekvenciával (Carr-Purcell-Meiboom-Gill), három különböző ekhó idő ($\tau = 0,08$ ms; $0,12$ ms; $0,16$ ms) mellett mértem.

A kapott primer adatsorokat először a Matlab Mera nevű szoftverével illesztettem meg, ami inverz Laplace transzformációt végez. Ezzel tájékozódtam, hogy az egyes víztartalmaknál legkevesebb hány exponenciális függvény összegével tudom megilleszteni a primer mérési görbéket. Ezután a pontos legkisebb négyzetes illesztést a Scientist program segítségével végeztem, majd az eredményül kapott intenzitásokat és transzverzális relaxációs időket Excel táblázatban gyűjtöttem össze a víztartalom és az ekhó idők függvényében. [8–10]

3.6) NMR Krio-porozimetria

A krio-porozimetriás vizsgálatot mindkét aerogél esetében elvégeztem. Mindkét aerogélt teljesen hidratált állapotban mértem (BZ10 2,2 g/g illetve BZ18 2,0 g/g). A minták előkészítése során kb. 50 mg anyagot bemértem analitikai mérlegen, majd hozzáadtam a megfelelő mennyiségű desztillált vizet. A mintákat az előkészítés után 20 percen át szonikáltam majd 24 órán át tároltam szobahőmérsékleten. A méréseket Bruker Avance 360 MHz-es NMR műszerrel végeztem. A folyadékfázisban található víz ^1H -jelintenzitást mértem relaxációs szűrővel ellátott CPMG-szekvenciával.

A mérés előtt a mintákat lefagyasztottuk, majd kb. 258 K-ről indítva, 5 percenként 0,3 K-nel emelve a hőmérsékletet mértem a jelintenzitást. Első körben a teljes kiolvadás előtt, kb. 270 K-nél elkezdtük a mintát visszafagyasztani, hogy elkerüljük a későbbiek során az ún. túlfagyás jelenségét. Ekkor ugyanis a teljes kiolvadást követően a visszafagyasztás során csak lassan áll be a termodinamikai egyensúly, látszólag nagymértékben tolódik a fagyáspont, és a mért görbe emiatt nem tér vissza az olvadási szakaszban mérthez. Egy második ciklusban a mintát mindig teljesen kiolvasztottuk kb. 276 K hőmérsékletig, végül visszafagyasztottuk.

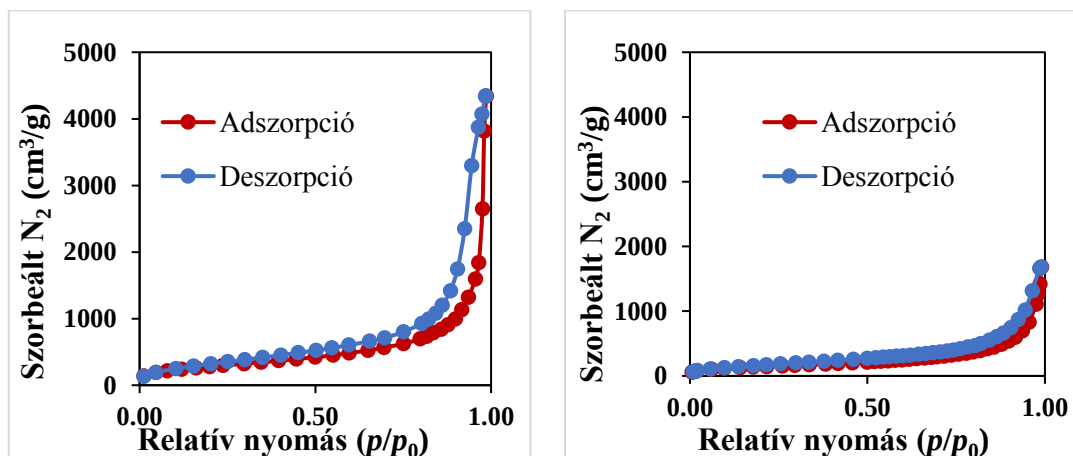
A primer FID (Free Induction Decay) jeleket a MestRenova nevű szoftver segítségével transzformáltunk a Gibbs-Thompson egyenletnek (5. egyenlet) megfelelően, majd a Scientist szoftverben deriváltunk numerikusan.

4.) Eredmények és értékelésük

4.1.) Száraz aerogél karakterizálása

4.1.1.) N₂ adszorpciós-deszorpciós porozimetria

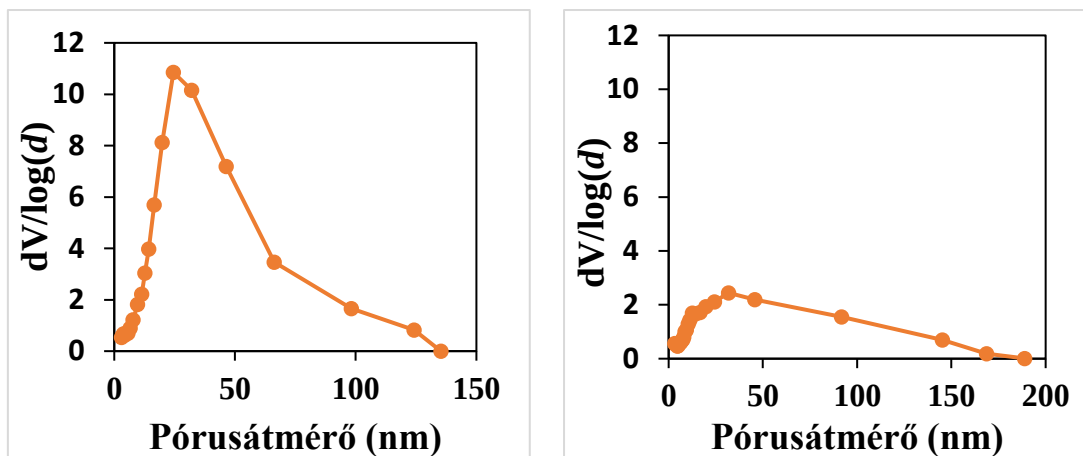
A N₂ szorpciós vizsgálatok során az IUPAC besorolás szerinti IV. típusú görbéket kaptunk (8. ábra). Az ábrán az adszorbeált N₂-gáz fajlagos térfogata (cm³/g) látható a relatív nyomás (p/p_0) függvényében. Az adszorpciós ág BET (Brunnauer-Emmett-Teller) módszerrel való kiértékelése megmutatta, hogy a BZ10 aerogél fajlagos felülete sokkal nagyobb, mint a BZ18 aerogél fajlagos felülete. Ez egyértelműen látszik a $p/p_0 = 1,0$ nyomáson szorbeált N₂ mennyiségéből is.



8. ábra: A N₂ adszorpciós-deszorpciós porozimetria során kapott izotermák. BZ10 balra, BZ18 jobbra.

A deszorpciós ág BJH (Barrett-Joyner-Halenda) módszerrel való kiértékelése során megkaptuk az egyes aerogélekre jellemző pórusméret-eloszlást (9. ábra). Ez alapján láthatjuk, hogy mindkét aerogél főként mezopórusos ($d_{\text{pórus}} = 2 - 50$ nm) anyag, viszont a BZ18 aerogél esetében már jelentős arányban vannak jelen makropórusok ($d_{\text{pórus}} > 50$ nm).

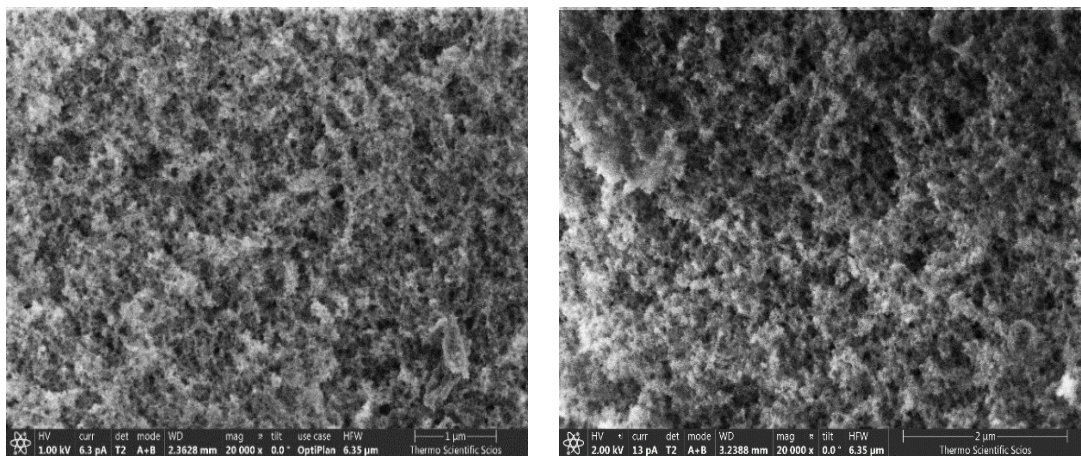
A pórusméret-eloszlások jó egyezést mutatnak a fajlagos felületek nagyságával, mivel a nagyobb pórusok keletkezése esetén hasonló kémiai szerkezetű anyagoknál általában csökken a fajlagos felület. Ez jól megfigyelhető a BZ18 aerogél viszonylatában.



9. ábra: A száraz aerogélre jellemző pórusméret eloszlás. BZ10 balra, BZ18 jobbra.

4.1.2.) Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkóppal való vizsgálatokból láthatjuk (10. ábra), hogy mindkét aerogél jelentős porozitással és nyitott pórusrendszerrel rendelkezik. A két aerogél felületének morfológiája hasonló, a pórusméretek eltérése nem látványos a felvételeken. Mindkét aerogél a tipikusan gömbalakú nanorészecskék összekapcsolódásával létrejövő mezopórusos szilika aerogélek morfológiai jegyeit mutatja.



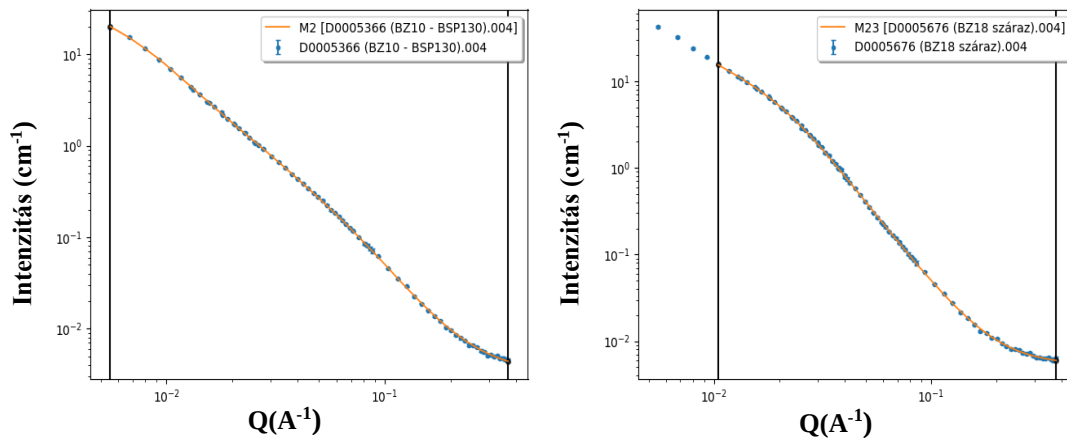
10. ábra: A két aerogél felszínéről készített SEM felvétel. BZ10 balra, BZ18 jobbra

4.1.3.) Kontrasztvariációs kisszögű neutronszerzés (SANS)

A méréseket, valamint a mérések kiértékelését kutatócsoportunk más tagjai végezték. A kisszögű neutronszerzéses mérések eredményét a száraz aerogélek esetében a 11. ábrán láthatjuk. A kapott görbéket a Beaucage-modellel illesztettük meg (6. egyenlet). [12]

$$I(Q) \cong G_1 \exp\left(-\frac{Q^2 R_{g1}^2}{3}\right) + B_1 \left\{ \frac{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{QR_{g1}}{\sqrt{6}}\right) \right]^3}{Q} \right\}^{p_1} + C \quad (6)$$

A BZ10 aerogél esetében a második szintűvel, a BZ18 aerogél esetében az első szintű modellel sikerült megilleszteni a kapott görbéket (11. ábra). Anélkül, hogy a részleteket ismertetnénk, megállapítható volt, hogy a számolt szerkezeti paraméterek jó egyezést mutatnak a N₂-szorpcióból származtatott pórusméretekkel.



11. ábra: Az aerogélek esetén mért szórt neutron intenzitás a szórási vektor függvényében. BZ10 balra, BZ18 jobbra

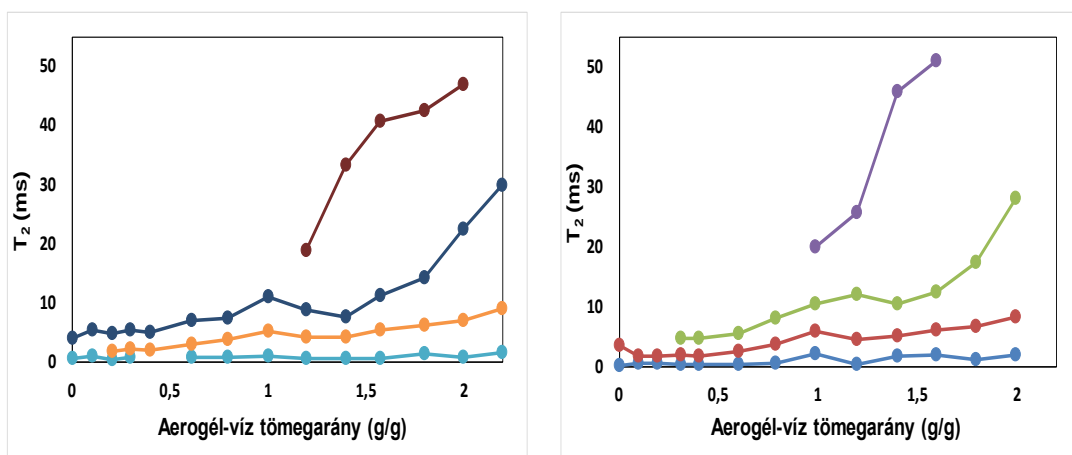
A kontrasztvariációs mérések során a hidratált aerogélek szerkezeti elemeinek viszonyát vizsgáltuk különböző összetételű H₂O-D₂O elegyek segítségével. A mérések során kiderült, hogy a boroszilikát-PVA mátrix szóráshossz-sűrűsége kb. megegyezik az 50 (V/V) %-os D₂O-H₂O elegy szóráshossz-sűrűségével. Ebből arra a következtetésre jutottak kollégáink, hogy mindkét anyag molekuláris hibrid, azaz, a boroszilikát és a polivinil-alkohol részek nem különböztethetők meg egymástól molekuláris szinten. Mindkét aerogél esetében a PVA-részek homogénen helyezkednek el a minta egészében. Ezen felül megállapítható volt, hogy a BZ18 aerogélben a hidroxilapatit szemcsék eloszlása a minta egészében homogén.

4.2.) Hidratált aerogél vizsgálata

4.2.1.) NMR relaxometria

Az NMR relaxometriás mérések alapján azt mondhatjuk, hogy a vizsgált aerogélek egymáshoz hasonlóan viselkedtek fokozatos hidratációjuk során.

Egy adott minta esetén a kapott spin-spin relaxációs idők, illetve a hozzájuk tartozó intenzitás értékek száma megegyezett a három különböző ekhó idő alkalmazásával. Ezeket az értékeket átlagoltuk, majd ábrázoltuk a hozzáadott vízmennyiség függvényében (12. ábra). Az összekötött pontok egy adott relaxációs doménhez rendelhetők hozzá a 12. ábrán.



12. ábra: Az NMR relaxometriás mérések eredményei: az egyes domének spin-spin relaxációs ideje az aerogél-víz tömegarány függvényében. BZ10 balra, BZ18 jobbra

Mindkét aerogél esetén a legelőször beépülő vízmolekulák két különböző, kicsi spin-spin relaxációs idővel rendelkező doménben ($T_{21} = 0,5 - 1,7$ ms; $T_{22} = 1,8 - 9,0$ ms) helyezkednek el. A BZ10 aerogél esetében 0,2 g/g, míg a BZ18 aerogél esetében 0,3 g/g aránynál megjelenik a harmadik relaxációs domén, aminek már nagyobb a spin-spin relaxációs ideje ($T_{23} = 4,7 - 30,0$ ms). A BZ10 aerogél esetében 1,2 g/g, míg a BZ18 aerogél esetében 1,0 g/g aránynál jelenik meg a negyedik relaxációs domén ($18,9$ ms $< T_{24}$). [7]

A relaxációs idők szisztematikusan nőnek a víztartalommal mindkét aerogél esetén. A harmadik, újabb relaxációs domén megjelenésével enyhe növekedést mutatnak az ekkor már jelenlévő domének T_{21} és T_{22} értékei. A legkisebb spin-spin relaxációs idővel rendelkező első domén esetén kisebb a változás, mint a második domén esetében. A hidratáció során megjelenő harmadik, illetve negyedik relaxációs doméneknél nagyobb ütemű a növekedés a víztartalommal. A pórusok teljes telítését elérve a negyedik relaxációs doménhez rendelhető relaxációs idő

értéke hirtelen ugrást mutat, ezzel jelezve a teljes hidratáció elérését. A pórusok teljes telítődése a BZ10 aerogél esetében 2,2 g/g, míg a BZ18 aerogél esetében 2,0 g/g aránynál történik meg.

A BZ10 aerogél esetében úgy tűnik, mintha a harmadik relaxációs domén kissé előbb jelenne meg, mint a második domén, ez azonban a kiértékelés matematikai bizonytalanságán belül van, ezért nem bizonyítható.

A kísérleti relaxációs görbék exponenciális amplitúdói megadják az egyes doménekhez rendelhető $^1\text{H-NMR}$ jelintenzitást. Ezek az egyes transzverzális relaxációs időkhöz rendelhető intenzitások az adott doménben található vízmolekulák számával arányosak. Tehát ahhoz a spin-spin relaxációs idővel rendelkező doménhez tartozik nagyobb intenzitás, amelyikben több vízmolekula található.

Az első relaxációs domén intenzitása mindvégig kicsi marad. A második és harmadik domének intenzitásai nagyobbak, nőnek a hidratáció előrehaladtával, és mindvégig erősen korrelálnak egymással. A negyedik domén intenzitása a harmadik és az első domén között helyezkedik el, enyhén növekszik a víztartalommal, de mindvégig kicsi marad. A relaxációs doménekhez tartozó intenzitásgörbék vizsgálata során arra a következtetésre jutottunk, hogy az első, illetve a negyedik relaxációs domén jól elkülönül a többitől, míg a második és harmadik domének között egy közepesen gyors kémiai csere játszódik le. A lassabban relaxáló domének között jelentős a vízcsere, ami miatt az intenzitások kvantitatív kiértékelése nem lehetséges.

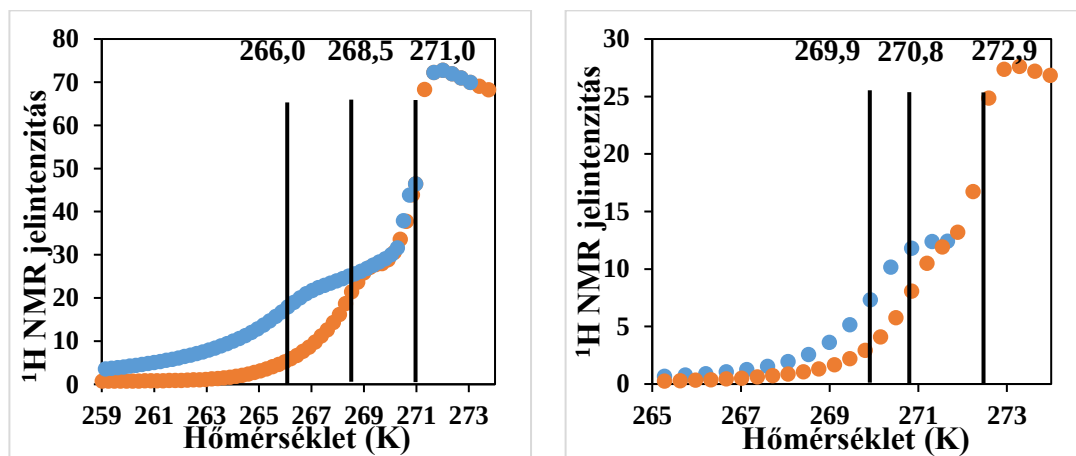
Az egyes relaxációs domének jól meghatározott helyzetben lévő vízmolekulákhoz rendelhetők az aerogélek pórusos szerkezetében. Fontos tudni, hogy egy vízmolekula minél erősebben kötődik a szilárd falhoz, arányosan annál kisebb a hozzá rendelhető relaxációs idő. Tehát a legkisebb T_2 -velrendelkező első domén a pórusfalhoz erősen kötődő vízmolekulákhoz tartozik. A második domén valószínűleg a PVA polimerszálakat hidratáló vízmolekulák jele. A hidratáció előrehaladtával már nincs lehetőség a vízmolekuláknak ahhoz, hogy a pórusfalakhoz kötődjenek, ezek a helyek telítődnek, így kisebb „pocsolyák” kezdenek el kialakulni, ahol már gyengébbek a másodlagos kötőerők. Ez feleltethető meg a harmadik relaxációs doménnek.

A pórusok feltöltődésének előrehaladtával megjelenik a pórusokat végül majd teljes mértékben kitöltő, kvázi tömbfázisbeli víz is. A negyedik relaxációs domén ehhez rendelhető hozzá. Itt a vízmolekulák már messze helyezkednek el a pórusfaltól és a nanoméretű cseppekben csak gyenge kötéseket tudnak kialakítani egymással, ezért vesz fel ilyen nagy értékeket a doménhez tartozó spin-spin relaxációs idő.

4.2.2.) NMR krio-porozimetria

A teljesen hidratált (BZ10 2,2 g/g, BZ18 2,0 g/g víztartalmú) aerogélek az NMR krio-porozimetriás vizsgálatok során szintén hasonlóan viselkedtek.

A mérési eredmény két adatsort tartalmaz, az egyik az olvadás, a másik a fagyás görbéje, ahogyan az a 13. ábrán látható. Mindkét görbénél megfigyelhető, hogy a hőmérséklet csökkenésével monoton csökkennek a ^1H -jelintenzitások, és az ellentétes fázisátalakulási folyamatok egy jól definiált hiszterézist mutatnak. Ezek leírhatók a módosított Gibbs-Thomson egyenletekkel (5. egyenlet) a megfelelő geometriai faktorokat használva. Amikor elérjük a kb. 273 K hőmérsékletet, az intenzitás meredeken nő, majd állandósul, ami azt jelenti, hogy a pórusokban található víz teljes mennyisége folyadékfázisban van.



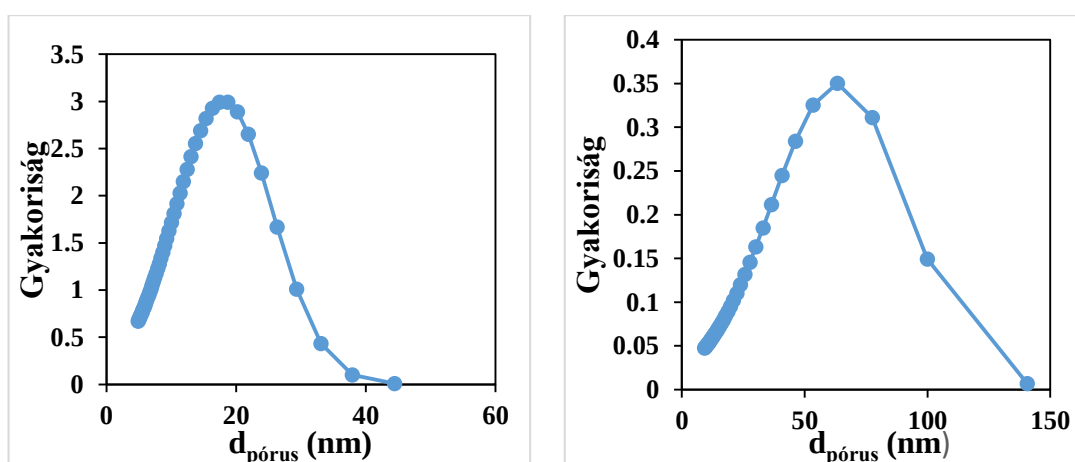
13. ábra: A krio-porozimetriás mérések fagyás- és olvadásgörbéi, ahol az ^1H -NMR jelintenzitásokat ábrázoltuk a hőmérséklet függvényében (víztartalom a BZ10 aerogél esetében 2,2 g/g, BZ18 aerogél esetében 2,0 g/g) Az olvadásgörbék narancssárga, a fagyásgörbék kék színnel vannak jelölve. BZ10 balra, BZ18 jobbra

A görbék két inflexiós ponttal rendelkeznek. Meghatározva ezek helyét, tudunk következtetni a pórusgeometriára, ugyanis az inflexiós pontok távolságának aránya jellemző a pórusok geometriájára. Ez alapján a BZ10 aerogél esetében inkább a hengeres, a BZ18 aerogél esetén inkább a gömbi szimmetria jellemző a pórusokra.

A meghatározott pórusgeometriát beillesztve a módosított Gibbs-Thomson egyenletbe transzformáltuk a hőmérséklet értékeket pórusméretre. A kapott görbéket (mind az olvadás-, mind a fagyásgörbét) Gauss-féle hibafüggvények összegével illesztettük meg. Ezt transzformálva megkaptuk a görbék numerikus deriváltját, azaz a pórusméretek statisztikai sűrűség-

eloszlás függvényét. A hidratált aerogél pórusméret eloszlását a 14. ábrán láthatjuk az olvadásgörbékéből számolva.

Mindkét hidratált aerogél esetében láthatjuk, hogy porozitásukat tekintve főleg mezopórusos anyagok, bár a BZ18-ban sok a makropórus is. A pórusok átlagos átmérője a BZ10 aerogél esetében $d_{\text{pórus}} = 18$ nm, míg a BZ18 esetében $d_{\text{pórus}} = 63$ nm. A kapott adatok jó egyezést mutatnak a N_2 adszorpciós-deszorpciós mérésekkel. Ez azt jelenti, hogy jelentős morfológiai változásokon nem estek át a vizsgált anyagok a hidratáció során. Ez a viselkedésük hasonló a szilika és a hibrid szilika-kazein aerogélekkel. A pórusrendszer hidratáció hatására nem zárul be, hanem nyitott és átjárható marad még vízzel telítve is.



14. ábra: A hidratált aerogélek pórusméret-eloszlása az olvadásgörbékéből számolva. BZ10 balra, BZ18 jobbra

5.) Összefoglalás

A munkám során egy boroszilikát-PVA hibrid aerogélt és ennek hidroxilapatittal adalékolt változatát vizsgáltam. Ahhoz, hogy megértsük vizes közegben mutatott viselkedésüket, szükséges volt felderítenünk hidratációs mechanizmusukat. A száraz anyagok morfológiájának megismerése után több módszerrel vizsgáltuk a részlegesen hidratált anyagokat. A száraz aerogélek felszínéről SEM-mel alkotott képek alapján láthattuk, hogy nyílt pórusszerkezettel rendelkeznek. A N_2 -szorpciós vizsgálatok alapján meghatároztuk a száraz aerogélekre jellemző pórusméret-eloszlást, illetve BET módszerrel kiszámítottuk az egyes aerogélek fajlagos felületét. A SANS mérések rávilágítottak arra, hogy a szilika-PVA aerogélek valójában molekuláris hibridek, tehát a boroszilikát és a PVA részek nem alkotnak külön fázist, sőt még molekuláris szinten sem tudjuk a két anyagot megkülönböztetni.

Folyadékfázisú NMR technikákkal vizsgálva fényt derítettünk az aerogélek hidratációs mechanizmusára, vagyis, hogyan alakul ki a hidrátburok és töltődnek fel a pórusok vízzel. Az NMR krio-porozimetriás mérések alapján megállapítottuk, hogy a nedvesedés hatására nem mennek keresztül jelentős morfológiai változásokon a vizsgált aerogélek. Ez igen fontos, mivel az emberi szervezet egy alapvetően vizes közeg, és nem lenne ideális, ha olyan anyagot használnánk (jelen esetben például csontpótlóként), amelyben nedvesedés hatására bezáródnak a pórusok. Munkám során megállapítottuk, hogy a BZ18 aerogél e tekintetben alkalmas lehet erre a feladatra.

6. Summary

In this study, we have investigated the characteristics of borosilicate-PVA hybrid aerogels. The first sample was the native aerogel, the second sample additionally contained hydroxyapatite. The main goal of this study was to understand the behavior and the structural changes of these materials in wet environment. For this reason, their hydration mechanism was explored. First, the aerogels were characterized in their dry states to get information on their morphology. The SEM study of the aerogels revealed their dominantly mesoporous morphology. This was verified by N₂ sorption measurements. The size distribution of the pores and the specific surface area of the aerogel was calculated from the N₂ sorption measurements using the BJH and the BET methods, respectively. Contrast variation SANS measurements have shown that both of the examined aerogels are hybrid materials. This means that the borosilicate and the PVA parts of the aerogels are not isolated from each other, moreover they cannot be separated in the molecular level.

Liquid phase NMR techniques, such as relaxometry and cryoporometry were also used to understand the hydration of the aerogels. The aerogels were gradually filled with water for these measurements. The NMR cryoporometry measurements showed that the morphology and pores sizes of the aerogels did not change significantly due to their hydration. This is really important, because the application of these aerogels as bone replacement materials is possible only if the pores of the aerogels do not close during hydration.

7.) Felhasznált irodalom

- [1] Zhao, Shanyu, et al. "Biopolymer aerogels and foams: Chemistry, properties, and applications." *Angewandte Chemie International Edition* 57.26 (2018): 7580-7608.
- [2] S. Kistler, A. Caldwell, Thermal conductivity of silica aerogel, *Industrial & Engineering Chemistry*, 26 (1934) 658-662.
- [3] Lázár, István, and István Fábián. "A continuous extraction and pumpless supercritical CO₂ drying system for laboratory-scale aerogel production." *Gels* 2.4 (2016): 26.
- [4] Allen, S. G., P. C. L. Stephenson, and John H. Strange. "Morphology of porous media studied by nuclear magnetic resonance." *The Journal of chemical physics* 106.18 (1997): 7802-7809.
- [5] Juhász, Laura, et al. "False morphology of aerogels caused by gold coating for sem imaging." *Polymers* 13.4 (2021): 588.
- [6] Research Instruments at the Budapest Neutron Centre- Handbook of the Central European Training School on Neutron Techniques, (2017)
- [7] Kéri Mónika: Szilárd anyagok jellemzése folyadék fázisú NMR spektroszkópiával (2012)
- [8] Simina, Marius, Ruben Nechifor, and Ioan Ardelean. "Saturation- dependent nuclear magnetic resonance relaxation of fluids confined inside porous media with micrometer- sized pores." *Magnetic Resonance in Chemistry* 49.6 (2011): 314-319.
- [9] Lázár, István, et al. "Mechanism of hydration of biocompatible silica-casein aerogels probed by NMR and SANS reveal backbone rigidity." *Applied Surface Science* 531 (2020): 147232.
- [10] Forgács, Attila, et al. "Mechanism of hydration and hydration induced structural changes of calcium alginate aerogel." *ACS applied materials & interfaces* 13.2 (2021): 2997-3010.
- [11] Petrov, Oleg V., and István Furó. "NMR cryoporometry: Principles, applications and potential." *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 2.54 (2009): 97-122.
- [12] Beaucage, G. "Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering." *Journal of Applied Crystallography* 28.6 (1995): 717-728.

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, Moldován Krisztiánnak, Dr. Herman Petrának és Dr. Juhász Laurának, akik a száraz aerogélek szintézisét és karakterizálását végezték el, ami alapjául szolgált az egész kutatásomnak.

Hálával tartozok Prof. Dr. Fábián Istvánnak, amiért dolgozhatok a kutatócsoportjában, és köszönöm az ELKH-DE Összetett Homogén és Heterogén Fázisú Kémiai Reakciók Mechanizmus Kutatócsoport tagjainak, amiért a laboratóriumban töltött hetek-hónapok során mindig jó hangulatú légkört teremtettek.