

## **Pórusos anyagok**

**(BMEVEFAM210)**

Készítette:

Szarka Bertalan

**Pórusos üvegek**

2019

# Tartalomjegyzék

Bevezetés.....	3
Pórusos üvegek előállítása .....	4
Pórusos VYCOR Üveg (PVG) .....	4
Szabályozott pórusú üvegek (CPG).....	6
Szol gél eljárás.....	8
Egyéb előállítási módszerek .....	8
Pórusos üveg salakból.....	8
Ferromágneses pórusos üvegek .....	9
Pórusos üvegek jellemzése.....	9
Pórustérfogat.....	9
Pórusméret .....	11
Pórus-méreteloszlás .....	11
Fajlagos felület .....	11
Pórusos üvegek alkalmazása .....	12
Összefoglalás.....	12
Felhasznált irodalom: .....	13

# Bevezetés

Az elmúlt 80 évben sokféle pórusos szilikát sikerült a kutatóknak előállítani, a kovasav kémiáját alapul véve. A fejlődésnek köszönhetően pórusos szilikátok előállítására, és jellemzésére sokféle módszert dolgoztak ki. Az első pórusos üvegeket az 1930-as években fedezték fel. Azóta a különböző pórusos szilikátokat a változatosságuk végett nehéz kategorizálni a szerkezeti sajátságok alapján.

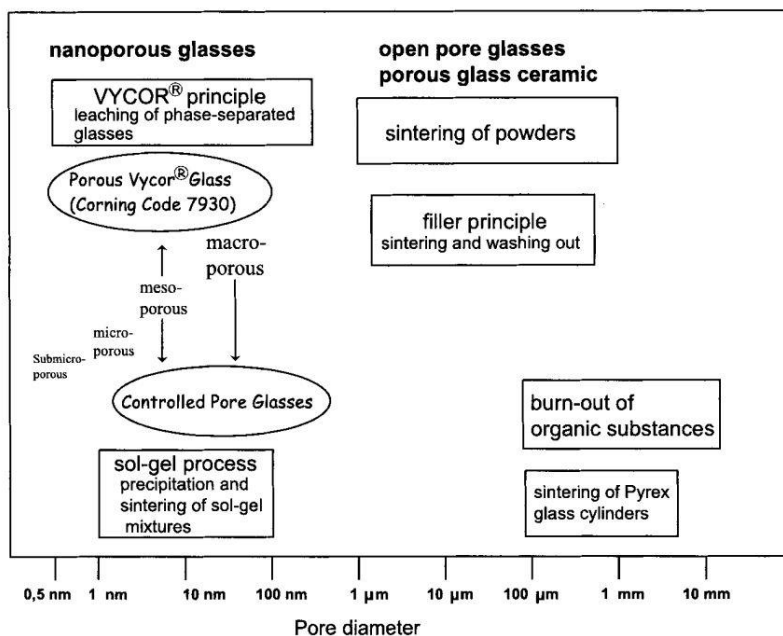
1926 óta tudjuk, hogy a bór tartalmú üvegek nem teljesen ellenállóak a kémiai behatásoknak, és különböző fázisokra válnak szét, amelyek kémiai ellenállása eltérő. Ez a fázis-szeparáció a termikus előéletől függ, és az üvegkémiára nagy hatással volt.

1938-ban Hood és Nordberg kidolgozta a VYCORN eljárás nagy szilika tartalmú üvegek előállítására, amelyek a kvarcüveg tulajdonságaival rendelkeznek. Megfelelő összetételű alkáli-boroszilikát üvegek két fázisra válnak szét megfelelő hőkezelés hatására. Ebből az egyik egy savnak ellenálló (szilikában gazdag) fázis, a másik pedig egy savban oldódó (bórban gazdag) fázis. Az utóbbit savas kezeléssel eltávolítva egy szivacsos szerkezetű szilika mátrixot kapunk, ezt tovább szinterelve pedig nagy szilika tartalmú üveget. A köztes lépés eredménye a Pórusos VYCORN üveg (PVG). Ez az anyag volt az alapja a pórusos üvegeknek.

Sokáig a pórusos üvegeket alkáli borszilikátokból állították elő, és a  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  rendszer fázis-szeparációját sokat tanulmányozták emiatt. Így szabályozott pórusú üvegek (CPG) előállítására dolgozott ki módszereket Haller. A pórusos üvegek szinte teljesen tiszta szilikából vannak, kis mennyiségű bór oxiddal. A különböző pórusú üvegek szabályozott pórusméretekkel és porozitással megfelelő savas és lúgos követő kezelésekkel előállíthatók.

Az elmúlt években több új módszert is kidolgoztak pórusos üvegek előállítására. Egyik ilyen megoldás az üveg szinterelés, vagy üvegkerámiák előállítása, a másik pedig szol-gél módszer.

A különböző pórusméretekkel rendelkező üvegek esetében, nem IUPAC által elfogadott besorolást alkalmaznak a pórusméret jellemzésére. A nanopórusos üveg egyaránt jelent mikro- vagy makropórusos üveget, és sokkal jobban utal az előállítás módjára (1. ábra).



1. ábra: Pórusméret és az előállítási módszerek összefüggése [1]

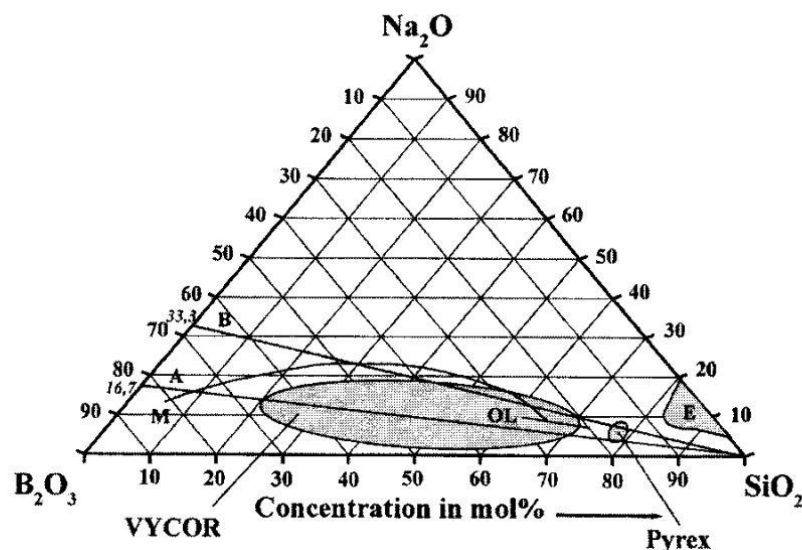
## Pórusos üvegek előállítása

80 éve kutatják a pórusos üvegek előállítását, azóta létezik a fázis-szeparációval előállított alkáli boroszilikát üvegek savas, illetve lúgos kezelése. Ezzel a módszerrel könnyű előállítani kisméretű tárgyakat, pl.: gyöngyök, membránok, szálak stb. viszont sokkal nehezebb nagyobb méretű tárgyakat, illetve üreges szálakat előállítani. A problémák kioldás közben keletkeznek, duzzadás, vagy zsugorodás formájában.

Megfelelő összetételű nátrium-boroszilikát üvegek szétválnak egy nátrium-borátban gazdag, és egy oldhatatlan szinte tiszta  $\text{SiO}_2$  fázisra. Ezt követően kioldják az oldható részét a fázisnak ásványi savakkal, vagy akár vízzel, hátrahagyva a szivacsos szerkezetű mátrixot. A pórusos üvegek tulajdonságait az alapüveg összetétele, a hőkezelés, és a kioldás körülményei határozzák meg. Az összetétel határozza meg a pórus térfogatot, a pórusok száma, alakja mérete pedig a többi paramétertől függ. Hosszú és magas hőmérsékletű hőkezelés, például növeli a  $\text{SiO}_2$  koncentrációját az oldható fázisban, ami kioldáskor koagulálódhat, és elzárhatja a pórusokat. Lúgos utókezeléssel ezek eltávolíthatók, így makropórusos üveget hagyva maga után.

## Pórusos VYCOR Üveg (PVG)

Ez az anyag a VYCOR eljárással előállított üveg intermediere. Amellett, hogy a 96%-ban szilika üveget gyártottak ezzel az eljárással, a PVG-t is tovább fejlesztették és az alkalmazását tovább kutatták. Ezeknek az üvegeknek az alapanyaga az  $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  rendszerbe tartozik, ahol R lehet nátrium, kálium és lítium. A 2. ábrán látható terner fázisdiagramon pedig a megfelelő összetételek láthatók. Ezen a zónán kívül nem lehet ezzel az eljárással előállítani PVG-t, mert az összefüggő második fázis nem alakul ki.



2. ábra: VYCOR üveg előállításra vonatkozó terner fázisdiagram. Az egyes területek különböző kutatók által optimálisnak vélt tartományok [1]

Ennek az az oka, hogy a kioldás során kialakuló feszültségek hatására a pórusrendszer összeomlik. Ez akkor történik meg, ha a kapillaris nyomás túllépi az üveg mechanikai szilárdságát. Tehát csak limitált összetételű üvegekből lehet előállítani a PVG-t anélkül, hogy repedések, vagy törések jelennének meg az anyagban szárítás után. A 2. ábrán az is látható, hogy viszonylag nagy terület adott a pórusos üvegek előállítására. De további tényező az, hogy

egy teljesen összefüggő oldható fázis alakuljon ki. Ez már sokkal kisebb területet eredményez. Monolit PVG előállítását a következő paraméterek korlátozzák:

Maximális bomlás a két fázis kialakulásakor.

Minimális maradék az oldható fázisból.

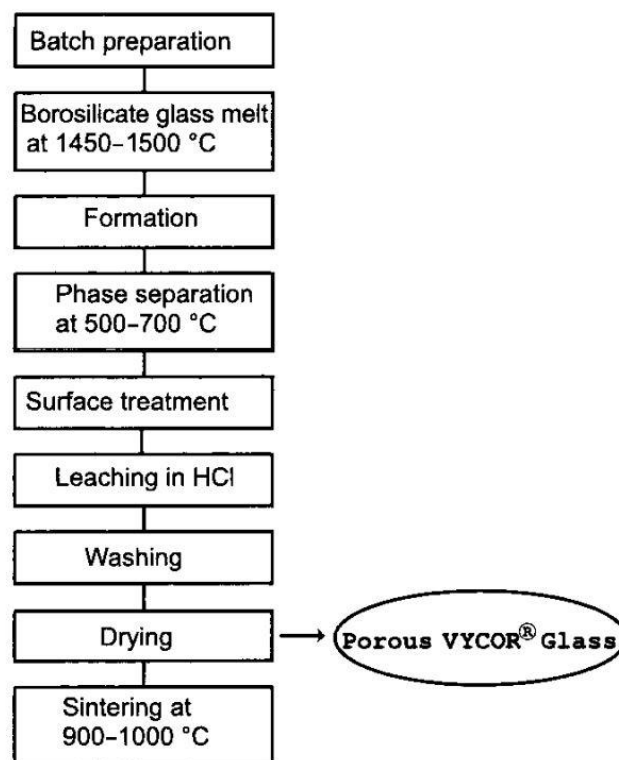
Gazdaságos kioldási idő.

Feszültség mentes tárgyak létrehozása.

Szárítás (és esetleges szinterelés) folyamata

VYCOR eljárás alapüvegei a következő összetétel tartományba esnek: kb. 55-75 t%  $\text{SiO}_2$ , 20-35 t%  $\text{B}_2\text{O}_3$  5-10 t%  $\text{R}_2\text{O}$  ahol R lehet Li, Na, K.

A kereskedelmi célra előállított PVG esetében gyakran adnak az elegyhez 3-4 t%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ot, ezzel helyettesítve egy kis rész  $\text{SiO}_2$ -ot. Ez által a bomlás jobban kontrollálható a hőkezelés során. A VYCOR eljárás folyamatábrája a 3. ábrán látható.



3. ábra: A VYCOR eljárás folyamatábrája [1]

Mint az a 3. ábrán is látható VYCOR eljárás a következő lépésekből áll:

Az alapüveget 1450-1500 °C-on megolvasztják és formázzák.

A tiszta üvegtárgyat hőkezelik 500-700 °C-on, ekkor játszódik le a fázis-szeparáció, és opálosodik az anyag.

A kioldás előtt a felületi  $\text{SiO}_2$  többletet el kell távolítani csiszolással.

Az opálos üvegtárgyat ekkor 3 M körüli ásványi savval kezelik 90 °C-on.

A kioldás során az oldható alkáli-borát szinte teljesen eltűnik. A kioldás sebessége általában 1 mm/h.

A sav kimosása után szárítják az üveget. A kapott pórusos üveg opálos.

Az így előállított pórusos üvegnek a porozitása 25-40% között változik, 2-5 nm-es pórusmérettel és 100-300 m<sup>2</sup>/g fajlagos felülettel rendelkeznek. Az így kapott üveget „szomjas VYCOR üvegnek” is nevezték az adszorpciós képességei miatt.

A PVG a piacon is rendkívül jelentős szerepet tölt be a pórusos szilikátok körében, mert az üreges szerkezete mellé jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, és kémiaiilag inert.

#### 1. táblázat: PVG mechanikai tulajdonságai

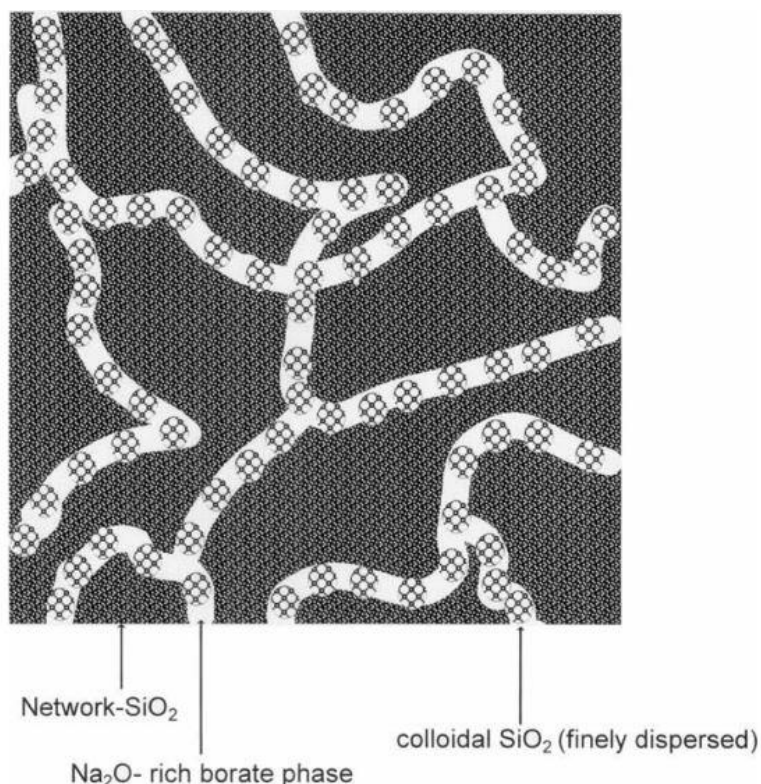
Mennyiség	Érték
Sűrűség	1,5 g/cm <sup>3</sup>
Telítési víz adszorpció	25 %
Szakítószilárdság	42 MPa
Modulus	18 GPa

### Szabályozott pórusú üvegek (CPG)

Amennyiben a PVG pórusait utólagosan lezárják, akkor nem sokat számít a pórusméret. De bizonyos alkalmazásokhoz, pl. kromatográfia, vagy szilárd fázisú biokémia esetén jobb, ha nagyobb pórusmérettel rendelkeznek szűk méreteloszlással, gázszeperáció esetén pedig kisebb pórusméret a preferált. Ezeknek az igényeknek a kielégítésére Haller kidolgozott olyan módszert, amellyel a szűk méreteloszlás és a megfelelő pórusméret is elérhető. A CPG-k is hasonló eljárással készülnek, mint a PVG, de a cél ebben az esetben kisebb méretű tárgyak gyártása, pl.: gyöngy, rúd, szál, stb. és nem nagyobb testeket.

Az eljárásnak négy alap lépése van:

1. megfelelő összetételű nátrium-boroszilikát olvadék előállítás.
2. Az olvadékot ezután olyan hőmérsékletre hűtik, ahol lassú a fázis-szeperáció, ekkor történik az alakadás is. Másik megoldás lehet, hogy olyan gyorsan hűtik az olvadékot, hogy a fázis-szeperáció egyáltalán ne játszódjon le, és így jól meghatározott állapotban kezdődik a fázis-szeperáció.
3. Ezt követően történik a hőkezelés, és a fázis-szeperáció, és a mikro-heterogenitások durvulása.
4. Ekkor történik a nátrium-borátban gazdag fázis savas kioldása 90-100 °C-on, vagy egy extrakciós eljárással savas és lúgos kezelésekkal felváltva, hogy a koloid SiO<sub>2</sub>-t kioldják a pórusrendszerből. Ezek a 4. ábrán láthatóak.



4. ábra: A hőkezelés során kialakuló fázisok [1]

A CPG előállításához kell az eljárás során egy elegyedési különbségnek lennie az összetételtől függően, és egy jól meghatározott hőkezelésnek azon a hőmérsékleten. Ezen körülmények megválasztásával a pórusméret 2 és 200 nm között jól beállítható.

A pórusméretet szabályozására még alkalmas az is, hogy alkalmaznak-e hőkezelést, illetve kiizzítják-e az üveget. Amennyiben az alap üveget egyből vízbe öntik és egyből a kioldási lépést végzik el, szub-mikropórusos üveg kapható. Ha lapos üvegtáblákat öntenek belőle és hagyják lassabban lehűlni, akkor mikropórusos rendszer kapható a kioldás után. Ha nagyobb üvegblokkokat formáznak, úgy mezopórusos üveget lehet nyerni. Ugyanakkor ebben az esetben a pontos méret nehezen szabályozható, ezért szinte mindig alkalmaznak megfelelő hőkezelést a kívánt pórusméret eléréséhez.

Hammel és Alersma kidolgoztak egy bórsavban gazdag receptet, ami általában hátrány az üveggyártás terén, mert a bórvegyületek költségesek. De az ő esetükben a kioldáshoz nem szükséges ásványi savakat használni, hanem elég a forró víz. Ezzel a módszerrel a bórsav visszanyerhető a vizes oldatból egyszerű kristályosítással. Ennek a megoldásnak még a hátránya az, hogy a nagy mennyiségű oldható fázis miatt a visszamaradó szilika mátrix mechanikailag gyenge lesz a vékony pórusfalak miatt.

Az eddig tárgyalt esetekben az alkalmazott alkáli fém nátrium volt, a VYCOR eljárás 80 éves múltjában gyakran kísérleteztek lítium és kálium-oxidokkal, alkáli földfém oxidokkal, cink és ólom oxidokkal. Emellett még a vázanyaggal is végeztek kísérleteket, teljes kiváltást germánium-dioxidra, vagy részlegesen alumínium-oxidra. Emellett még sikerült a bór-oxidot lecserélni foszfor-pentoxidra. ezeknek mindegyike működött valamilyen formában, elérhető volt a fázis-szeparáció utáni kioldás is. A szilícium-dioxidot cserélték többféle fémet tartalmazó (Ce, Nb, La, Ta, Ti) vegyes oxidra, ezzel pórusos üvegkerámiát kaptak.

Amennyiben a pórusos üveget szilárd fázisú biokémiában szeretnék alkalmazni, akkor nagyobb kémiai ellenállás szükséges lúgokkal szemben. Ezt kis összetételbeli változásokkal lehet elérni, cirkónium-dioxid hozzákeverésével. Az így kialakított rendszerben a pórusméret 10-1000 nm között beállítható. Az így kapott üveg 1 mólos nátrium-hidroxidnak is ellenáll.

## Szol-gél eljárás

A szol-gél eljárások alternatívaként szolgálnak a hagyományos üveggyártási módszerek mellett. A szol-gél eljárással készített üvegek 3 fő folyamaton alapszanak: hidrolízis, polimerizáció, és szinterelés. Ebben az esetben alkoxidokat használnak alapanyagként. Egy másik járható út az, hogy kolloid diszperzióból indulnak ki, és ezt gélesítik, majd szinterelik. Az első megoldás esetén az első lépés a fém-alkoxidok hidrolízise. Itt a leggyakrabban használt vegyületek a tetrametoxi-szilán (TMEOS) és a tetraetoxi-szilán (TEOS). A hidrolízissel majdnem egyszerre lejátsszódik a polimerizáció is, melynek során szol keletkezik, amiből később gél képződik, és megfelelő idő elteltével szilárd, három dimenziós pórusos aggregátummá alakul. Ezek a reakciók szobahőmérsékleten lejátsszódnak. Ahhoz, hogy monolit pórusos szilikát állítsanak elő, a nedves gél ki kell szárítani, hogy ne maradjon folyadék a részecskék között. Az így kapott lazán összekapcsolt szilika részecskéket szintereléssel egy üveges testté lehet alakítani.

Pórusos üveg előállítására ennek az eljárásnak vannak előnyei. Többek között az, hogy a reakciók szobahőmérsékleten elvégezhetők, ami azt jelenti, hogy az összetételt és a szerkezetet szerves anyagokkal lehet befolyásolni. Továbbá ezzel az eljárással a pórusméretet nanoméretű skálán lehet kialakítani szűk méreteloszlással. A boroszilikátos kioldással járó módszerrel ellentétben itt a porozitást a gömbszerű részecskék rendeződése adja.

Az így kapott pórusos üvegeknek korpuzszkuláris a szerkezete. Általában a PVG-re és CPG-re jellemző monodiszperzitás és az alakok változatossága nem elérhető ezzel a technikával. Ezzel szemben az így kapott pórusos üveg rendkívül tiszta, 99%-ban szilícium-dioxid. Szol-gél eljárással készített szilika viszont rendkívül rugalmasan kezelhető, pórusméret, pórus alak, pórusméret-eloszlás jól befolyásolható megfelelő adalékokkal, előállítási körülményekkel, mint a víz/alkoxid arány, víz/alkohol arány pH, gélesedési hőmérséklet, és hőkezelési hőmérséklet. [1]

## Egyéb előállítási módszerek

### Pórusos üveg salakból

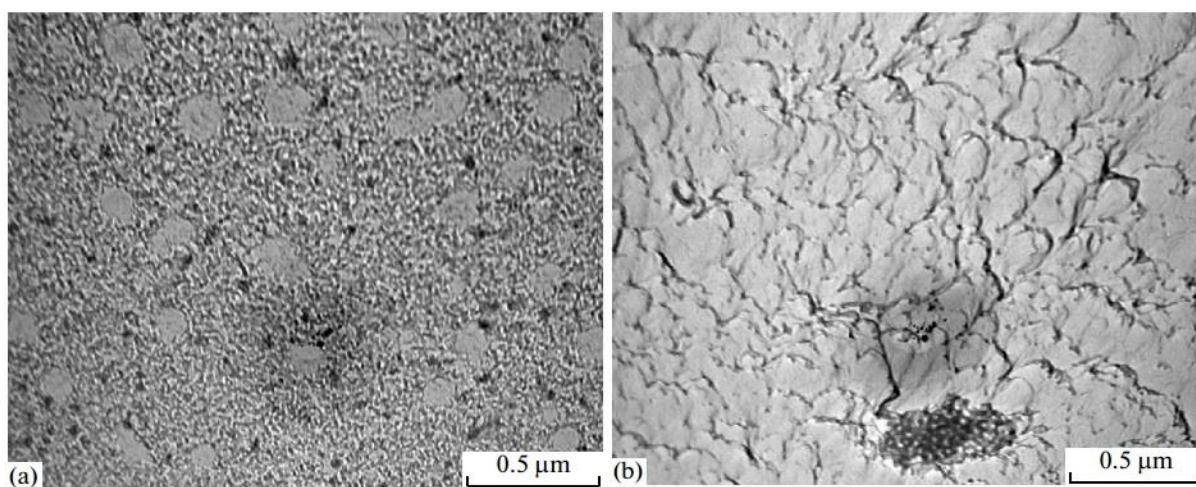
Lebedeva és munkatársai egy foszfor gyártó üzem salakanyagából készítettek pórusos üveget. Pórusos üvegek általában drága nyersanyagokból készülnek, de ennek a salaknak a szerkezete üvegszerű, és az összetétele is hasonló a VYCOR eljárásban használt alapüvegével. Ez a salak rendkívül forrása a foszfor tartalmú üvegeknek, minden tonna elkészült fehér foszfor mellett 4 tonna salak keletkezik. Lebedeva kutatócsoportja nem vizsgálta az oldhatóságot, de azt találták, hogy hasonló foszfortartalmú üvegekben kétfázisú rendszer alakul ki. Így azt akarták elérni, hogy egy lépéses kioldással kapjanak pórusos üveget. kioldáshoz sósavat, foszforsavat és salétromsavat használtak. A kísérleteket kétfaktoros modellel is optimalizálták minél nagyobb fajlagos felület eléréséhez. A két faktor az oldási idő és a savkoncentráció voltak. A salak foszforgyártás során képződik elektrokemencében, ahol a foszfátok redukciója történik, a salakanyag fő komponensei a szilícium-dioxid és a kalcium-oxid, és bizonyos mennyiségben foszfor-oxid is visszamarad. További jelentős alkotó a magnézium-oxid. A savas kioldás az



eredeti összetevők nagy részét eltávolította, a három különböző savval három különböző összetételű pórusos üveget nyertek. Ebből látszik, hogy a foszforgyártás mellékterméke, olcsó alapanyag lehet a pórusos üvegek előállításában.

### Ferromágneses pórusos üvegek

Pshenko és munkatársai egy olyan típusú pórusos üveget fejlesztettek ki amely ferromágneses vasat is tartalmaz. Az ő esetükben is a fáziseparációnak alávetett alkáli-boroszilikát volt a pórusos üveg alapanyag, amelyet ásványi savval kezeltek. Ezt követően pedig lúgos kezelésnek vetették alá, hogy a másodlagos, pórusokban keletkezett, szilícium-dioxidot eltávolítsák a rendszerből. A rendszerbe a vasat megömlesztéskor juttatják be vas-(III)-oxid formájában. Megfelelő ömlesztési, és azt követő hőkezelési eljárásokkal olyan kettős szerkezetet lehetséges kialakítani, hogy kristályos magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) váljon ki, de ugyanakkor alkalmas legyen arra, hogy pórusos üveg készüljön belőle. A kialakított szerkezet TEM felvétele a 5. ábrán látható.



5. ábra: Transzmissziós elektron mikroszkóp felvétel az anyagról készített replikáról. a) Az alapüveg kettős szerkezete a kioldás előtt. b) kioldást követően kapott szerkezet. [3]

Az előállítás mellett a kutatócsoport a dielektromos és mágneses tulajdonságait vizsgálta az anyagnak. Többek között az elektromos permittivitást, vezető képességet, mágneses polarizációt, és mágneses hiszterézist vizsgáltak az üvegen. A késztermék egy olyan kompozit anyag, amely egyszerre rendelkezik ferromágneses és ferroelektromos tulajdonságokkal, és nano-, illetve mikroelektronikában jó alapanyagként szolgálhat. [3]

## Pórusos üvegek jellemzése

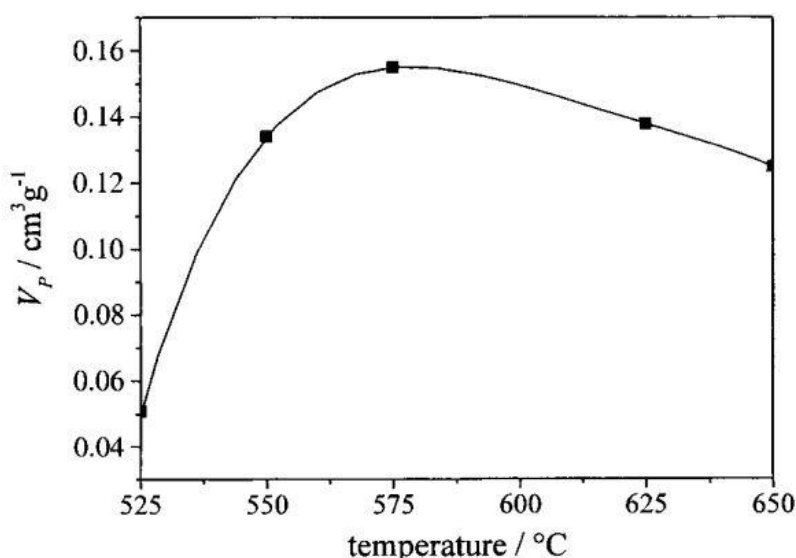
Az elmúlt években sok technikát alkalmaztak a pórusos üvegek jellemzésére. Ezek a technikák egy része szoros kapcsolatba vannak a pórusos üvegek alkalmazási lehetőségeivel is. A teljesség igénye nélkül gyakori vizsgálati módszerek a következők: kis szögű Röntgen-szórás, termo-porozimetria, katalitikus próbareakciók, NMR vizsgálatok, inverz gélpermeációs kromatográfia. A pórusos üvegek legfontosabb paramétereinek jellemzését a következő fejezetekben részletezem.

### Pórustérfogat

Általában a pórusos üvegek pórustérfogatát a kioldható fázis térfogata határozza meg. Alkáli-boroszilikát üvegek esetében a pórustérfogatot a felületi kationok protonra cserélése alakítja ki a kioldás során. Amennyiben az alapüveget gyorsan hűtötték és nem hőkezelték akkor nagyon

kis pórustérfogatok adódnak. Az ilyen kis pórusmérettel ( $d < 0,5$  nm) rendelkező üvegek esetében a pórustérfogat csak molekuláris szonda módszerrel lehetséges vizsgálni, kisméretű molekulák adszorpciójával, mint a víz (0,27 nm) vagy a metanol (0,35). A rutin gázadszorpciós mérések ebben az esetben nem alkalmazhatók. A nagyobb pórustérfogattal rendelkező, levegőn hűtött és hőkezelt üvegek esetében a nitrogén gőzadszorpció teljességgel megfelel erre a célra. Pórustérfogat tekintetében az alapüvegek alosztályokba sorolhatók, lehet szilikában gazdag, illetve bór-oxidban gazdag.

Az összetétel mellett a pórustérfogatra a termikus előélet is nagy befolyással van. Adott összetétel esetén a pórus térfogat közel lineárisan változik a hőkezelés hőmérsékletével 525 °C-ig. A pórustérfogat felső határa a  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  rendszerben kb 0,2 és 0,3  $\text{cm}^3/\text{g}$  között van, 580-600 °C-os hőkezelés esetén a pórustérfogat elkezd csökkenni a szilícium-dioxid oldódása miatt, ezzel elősegítve a kolloidális szilika keletkezését a pórusrendszerben. Ez a tendencia a 6. ábrán látható.



6. ábra: Pórustérfogat függése a hőkezelési hőmérséklettől, azonos fűtési idő mellett [1]

Amennyiben a makropórusok teljes mértékben telítődnek a kolloid  $\text{SiO}_2$  miatt, az így kapott mikro- és mezopórusos üvegek pórustérfogata 0,16  $\text{cm}^3/\text{g}$  körül ingadozik. Amennyiben nagyobb pórustérfogatot szeretné kialakítani, ahhoz arra van szükség, hogy a vázanyagból nagy mennyiséget oldjunk a kioldható fázisban, ezzel kolloid kiválást eredményezve. A savas kioldást követően pedig lúgos kioldással el kell távolítani ezt a kolloid méretű  $\text{SiO}_2$ -ot. Mechanikailag stabil makropórusos üvegek esetében a pórustérfogat egészen 1,4  $\text{cm}^3/\text{g}$ -ig növelhető. A lúgos kezelés viszont a vázanyagot is részben feloldhatja ezért ennél a folyamatnál különös óvatossággal kell eljárni.

Amennyiben bórban gazdag a kiindulási anyagunk, akkor az egyszerű savas kioldással 0,65  $\text{cm}^3/\text{g}$  pórustérfogat is elérhető, de az ilyen összetételű üvegek mechanikai stabilitása sokkal kisebb.

A szerkezet meghatározó paraméterektől függően azonos pórustérfogattal rendelkező üvegek esetében különböző fajlagos felület érhető el. A fajlagos felületet a különböző számú és méretű pórusok adják, ez azt jelenti, hogy a szerkezet szabályozása elengedhetetlen a speciális pórusos üvegek előállításakor. A mikro- és mezopórusok térfogata adódhat a vázanyagban, illetve a kolloid szilikán keresztül is, míg a makropórusok térfogatát a vázanyag adja teljes egészében.

A visszamaradó kolloid szilika befolyásolja az alkalmazását az üvegeknek, például biológiai anyagok elválasztását. Ezért a makropórusos üvegek szerkezetének leírására a higany-porozimetria nem alkalmas.

## Pórusméret

Pórusos üvegek egyik legfontosabb jellemzője a pórusméret. továbbá a kiindulási üveg szerkezetét is ez alapján lehet megállapítani. A szerkezet-meghatározó folyamatok megértésével, és ezek megfelelő alkalmazásával szabályozható a makropórusos üveg pórusmérete. Az alkáli-boroszilikát üvegek bontását hőkezeléssel gyorsítják. Ebben a folyamatban a hőmérsékletnek, és a hőkezelési időnek hasonló hatása van. Gyakran próbáltak kvantitatív leírást keresni ez a két paraméter és a pórusméret között. A tárgyalt üvegek esetében nem kapható egyértelmű összefüggés a hőkezelés ideje és a pórusok méretre (sugara) között. A lineáris összefüggéstől egészen a negyedik hatványos összefüggésig változhat a pórusméret időfüggése hőmérséklettől függően. Továbbá egyéb paraméterek is befolyásolják a pórusméret alakulását, például az üveg kiizzítása, illetve hogy a kolloid szilikát eltávolítják-e lúgos kezeléssel. Az utóbbinak nagy szerepe van a pórusméret alakulásában. Általában ebben az esetben azt feltételezik, hogy csak a kolloid szilika oldódik fel, a vázanyag sértetlen marad, de ez nem mindig érvényesül. Haller adott egy paraméteres összefüggést a pórusméret alakulására, amely összefüggést ad a pórusméret és a hőkezelés ideje és hőmérséklete között.

$$r^n = k \cdot t \cdot e^{-\frac{m}{T}}$$

Ahol  $r$ : pórus sugara (Å);  $T$ : hőkezelés hőmérséklete (K);  $t$  hőkezelés ideje (h);  $k$ ,  $m$ ,  $n$  konstansok. Ez alapján az összefüggés alapján készítik a szabályozott pórusú üvegeket.

A PVG esetében a pórusméret kétféle módon alakulhat. Az egyik az, amikor kizárólag a vázanyag adja a mikro- és mezopórusokat (szivacsos szerkezet). A másik pedig az, amikor az eredetileg makropórusokat nagyrészt betölti a kolloid szilika (szivacsos korpuszkuláris szerkezet), ezzel csak mikro- és mezopórusoknak hagyva helyet. A pórusméretet utólag általában nitrogén adszorpciós módszerekkel jellemzik.

## Pórus-méreteloszlás

Pórusos üvegek előállításakor homogén pórusméretre törekednek, ezért a pórus-méreteloszlás általában a pórusos üveg minőségét jellemzi. Mivel a pórusméret széles skálán befolyásolható, nincs általános megoldás a pórus-méreteloszlás meghatározására. Gyakori megoldások a molekuláris szondák, gázadszorpció, elektron mikroszkópia, higany-porozimetria, termoporozimetria, diffúziós mérések, inverz gélpermeációs kromatográfia, dielektromos spektroszkópia és kis szögű röntgenszórás. A szerkezet meghatározó paraméterek megfelelő szabályozásával a teljes pórusméret skálán bármilyen monodiszperz rendszer előállítható. Az üveg amorf jellege miatt a pórus-méreteloszlás általában szélesebb, mint a kristályos pórusos szilika (zeolit) esetében. Különböző méretű molekulák adszorpciójával a mikro- és szubmikropórusok méreteloszlása is jól becsülhető 1 nm-ig. A mikropórusok méreteloszlása még nem számolható az alacsony hőmérsékletű nitrogén adszorpcióval.

## Fajlagos felület

Összevetve más adszorbensekkel (aktív szén, szilikagél, zeolitok) A pórusos üvegek fajlagos felülete relatív kicsi, legfeljebb 300 m<sup>2</sup>/g. A belső felületet a belső hálózat sima falai adják, illetve az esetlegesen jelenlévő kolloidális szilika. Szélsőséges esetekben előfordulhat, hogy a

fajlagos felület nagy részét ez a kolloidális szilika adja. A gyakorlatban a fajlagos felület meghatározására a BET modellt alkalmazzák. Az izopórusos szerkezet miatt a fajlagos felület a hőkezelés hőmérsékletével, és idejével csökken. A hosszabb, vagy magasabb hőmérséklet kedvez a kevés, és nagy pórusok kialakulásának, ezzel csökkentve a fajlagos felületet. Emellett a kolloidális  $\text{SiO}_2$  lúgos kioldása is csökkenti a fajlagos felületet. [1]

## Pórusos üvegek alkalmazása

Nehéz összefoglalni azt, hogy a pórusos üvegeket milyen területeken használják, ugyanis az alkalmazás területek rendkívül sokrétűek. Nagy előnye más pórusos szilikáttal szemben az, hogy nem csak porként, vagy granulátumként lehet alkalmazni, hanem tetszőleges alakú testekként is, illetve az, hogy a szubmikropórusoktól egészen makropórusokig bármilyen pórusméret kialakítható.

Gyakori alkalmazási terület lehet az adszorpció. Pórusmérettől függően sok gáz, és kisebb molekula megköthető a mikropórusos üvegekben. Emellett makropórusos üvegekben polimereket, és biopolimereket is lehetséges megkötni, ezzel molekulaszita hatást eredményezve.

További alkalmazási lehetőség lehet az ioncserélés. A pórusos üvegek általában savasabb karakterisztikát mutatnak, mint a tiszta  $\text{SiO}_2$  a visszamaradó bórsav miatt. Ezért eltérő ioncserélő tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a tiszta szilícium-dioxid felületek. Általában elmondható, hogy a pórusos üvegek nagyobb affinitást mutatnak a  $\text{Cs}^+$  és  $\text{K}^+$  ionok felé, mint a  $\text{Na}^+$  ionok felé. A cézium ionok megkötése a pórusok átmérőjétől, és a visszamaradt borát mennyiségétől függ.

A pórusos üvegek kromatográfiában való alkalmazását Haller vezette be. Ezt a megfelelő pórusméretű CPG-k használatával lehetett elérni. Manapság a pórusos üvegek használata a kromatográfiában rendkívül elterjedt, jól lehet kémiaiilag módosítani a felületét, ami a specifikus igényeket is kielégítheti. Továbbá a méretkiszorításos kromatográfiában is jól alkalmazható a szűk pórus-méreteloszlás miatt.

Pórusos üvegek a mátrixokkal szemben támasztott követelményeket kielégítik a szilárd fázisú biokémiában. Sok vizsgálatot végeztek annak érdekében, hogy a pórusméretet, a hidrolitikus, és mechanikai ellenállást optimalizálják. Különleges figyelmet fordítottak arra, hogy kovalens kötésekkel módosítsák a felületet, ezzel biológiailag aktív anyagot képezve, főleg enzimek megkötésével. Pórusos üvegeknek két fő felhasználása alakult ki a szilárd fázisú biokémiában. Az egyik az enzim immobilizáció, a másik pedig oligonukleotidok és oligoszaharidok szintézise szilárd fázisban.

## Összefoglalás

Mint az látható, a pórusos üvegek legfőbb előállítási lehetősége a VYCOR eljárás mellékterméke. Ugyanakkor tettek próbálkozásokat más eljárásokra is, de mégis ez volt az a módszer, ami fennmaradt, annak köszönhetően, hogy a szerkezetet befolyásoló paraméterek könnyen, és jól szabályozhatók. Elmondható, hogy a pórusos üvegek tulajdonságai sok szempontból előnyösek a megfelelő alkalmazási területeken. Az itt feltüntetett alkalmazási lehetőségek mellett még számos más felhasználása is lehet a pórusos üvegeknek, pl.: katalízis, membránok előállítása. Elmondható hogy a pórusos üvegek felhasználása nagyon sokrétű lehet,

tulajdonságai jól befolyásolhatók, és nagy mennyiségű irodalom áll rendelkezésre ezekkel kapcsolatban. [1]

## **Felhasznált irodalom:**

[1] F. Janowski, D. Enke, „*Porous Glasses*” Handbook of Porous Solids vol. 3, pp. 1432-1542 **2002**

[2] O. E. Lebedeva, A. E. Dubovichenko O. I. Kotsubinskaya, A. G. Sarmurzina, „*Preparation of prous glasses from phosphorus slag*” Journal of Non-Crystalline Solids vol. 277 pp. 10-14 **2000**

[3] O. A. Pshenko, I. A. Drozdova, I. G. Polykova, K. Rogacki, A. Cizman, R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, T. V. Antropova, „*Ferromagnetic Iron-Containing Porous Glasses*” Glass Physics and Chemistry vol. 40 pp. 167-172 **2014**