

2.4.(a) Nanopórusos anyagok

Szegedi Ágnes – Valyon József

A klasszikus kolloid- és felületkémiai tudomány szerint porózus anyagnak tekinthetünk minden olyan szilárd anyagot, melynek határfelülete háromdimenziós. A pórusoknak nem feltétlenül kell rendezetten elhelyezkedniük. Termodinamikailag a porózus anyagok metastabil állapotúnak tekinthetők. Csoportosíthatjuk őket anyagi minőségük, valamint a pórusok mérete szerint. Nanopórusosnak nevezik az olyan anyagokat, melyekben a pórusok mérete 1–100 nm közötti (egyes értelmezések szerint 1–1000 nm közötti). A IUPAC ajánlása a *pórusméret szerinti rendszerezésre* a következő:

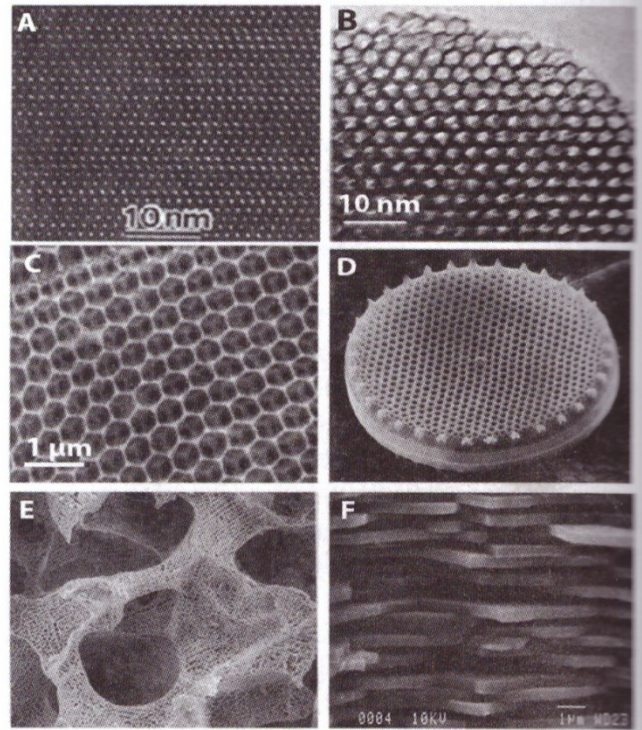
- *mikropórusok* a 0–2 nm átmérőjű pórusok;
- *mezopórusok* a 2–50 nm átmérőjű pórusok;
- *makropórusok* az >50 nm átmérőjű pórusok.

Nanopórusos anyagok találhatóak a természetben is, például könnyű, nagy szerkezeti szilárdságú szerves-szervetlen hibrid anyagok formájában. Ilyen szerkezetű a kovamoszatok vagy planktonok kovapáncélja, vagy a különlegesen nagy szilárdságú gyöngyházkagyló, ilyenek a lepkék szárnyán található *fotonikus kristályok*, de az emlősök csontváza és tüdeje is idesorolható (II.2.4.1(a) ábra).

A kémiai és egyéb iparágak sokféle mesterségesen előállított pórusos anyagot használnak (pl. aktív szén, zeolitokat, alumínium-oxidokat), azonban a nanotechnológia fejlődésével lehetővé vált egységes méretű és alakú pórusokat szabályos elrendeződésben tartalmazó anyagok előállítása is. Ezek anyagi minőségük szerint a következő csoportokba sorolhatók:

- szervetlen oxidalapú, mikro- és mezopórusos anyagok (szilícium-dioxid, titán-dioxid, cirkónium-dioxid), alumino-szilikátok (zeolitok, pillérezett agyagásványok stb.);
- nanopórusos szenek (aktív szén, rendezett mezopórusos szenek);
- egyéb biner vegyületek, pl. szulfidok, nitrdek, $AlPO_4$ -vegyületek;
- polimerek;

- makropórusos opálok és inverz opálok;
- MOF-ok (szerves fémvegyületekből felépülő, rácsszerkezetű anyagok = metal organic frameworks = MOFs).



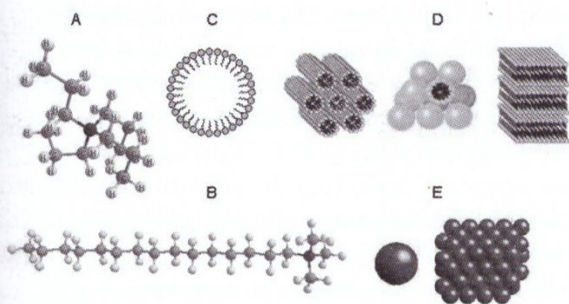
II.2.4.1(a) ábra. Mesterséges és természetes nanopórusos anyagok elektronmikroszkópos (TEM és SEM) képe. (A – mikropórusos Y zeolit; B – mezopórusos MCM-41; C – makropórusos inverz opál; D – kovamoszat páncélja; E – csontszövet; F – kagyló gyöngyházhéja)
Lásd a színes mellékletben is

2.4.1.(a) Szintézisstratégiák nanopórusos anyagok előállítására

A nanopórusos anyagok előállítása leginkább szerkezetirányító (templát) molekulák vagy molekulaszerveződések alkalmazásával valósítható meg (II.2.4.1.1(a) ábra). A szintézis során szerves molekulákat használunk térkitöltőnek, melyet a kristályos vagy amorfszilárd anyag kialakulása után eltávolítva kapjuk a pórusokat. Alkalmasan megválasztott molekulákkal szabályozhatjuk a pórus méretét és alakját is.

Egyedi molekulák, például primer aminok és kvaterner ammóniumvegyületek, hidrofób-hidrofil csoportokat tartalmazó, ún. amfifilmolekulák (II.2.4.1.1(a) A, B ábra) segítségével általában mik-

ropórusokat (<2 nm) tartalmazó, nagy szimmetriájú, kristályos anyagokat kapunk, mint például a zeolitok vagy a nanopórusos polimerek. A keletkező pórusok mérete és alakja hasonló a templátmolekulához, ezért ezt a folyamatot molekula „imprintingnek” is nevezik. Nagyobb pórusok kialakításához templátként molekulaszerveződéseket, pl. önszerveződő amfifilmolekulákat, hidrofil polimereket kell alkalmaznunk.



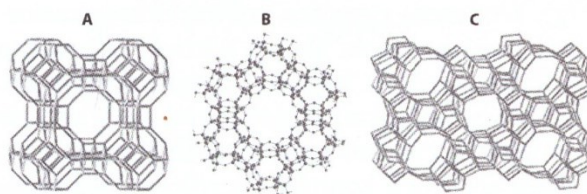
II.2.4.1.1(a) ábra. Nanopórusos anyagok szintéziséhez használt templátmolekulák és molekulaszerveződések. A – egyedi molekulák (tetrapropil-ammónium-ion); B – amfifilmolekula (hexadecil-trimetilammónium-ion); C – gömb micella; D – liotróp fázisok hexagonális, köbös, réteges szimmetriával; E – polimer gömbök, polimer kolloidkristály. *Lásd a színes mellékletben is*

A felületaktív anyagok vizes oldatban, egy adott kritikus koncentrációnál micellákba szerveződnek, illetve különböző szimmetriájú (réteges, hexagonális, köbös, giroid) *liotróp fázisokat* alakítanak ki (II.2.4.1.1(a) C, D ábra). A kialakuló rendezett mezopórusok (2–50 nm) nagy szabályosságot mutathatnak, azonban a keletkező anyagok nem nevezhetők kristályosnak, mivel az üregeket körbevevő pórusfal amorf anyag. Legjellemzőbb példák erre az anyag típusra a mezopórusos szilikátok, mint például az MCM-41, MCM-48 vagy SBA-15. Szabályos makropórusok (>50 nm) előállításához monodiszperz polimer gömböket vagy kolloid kristályokat használhatunk templátként (II.2.4.1.1(a) E ábra). Maguk a gömbök közötti terek is makropórusok, de, ha a gömbök közötti teret szilárd anyaggal töltjük ki, majd a templátot eltávolítjuk, a gömbök alkotta szerkezet inverzét kaphatjuk. Az így előállított opálok, *inverz opálok* jellegzetes háromdimenziós dielektromos állandó változást mutatnak, különleges optikai tulajdonságú, „fény félvezető” *fotonikus anyagok*.

A következőkben csak az oxid típusú mikro- és mezopórusos anyagok fizikai-kémiai tulajdonságaival, képződési mechanizmusával foglalkozunk részletesebben.

2.4.2.(a) Zeolitok és zeolitszerkezetű anyagok

A *zeolitok* kristályos hidratált tekto (alumino)szilikátok, háromdimenziós pórusrendszerrel (Bekum, 1991) (II.2.4.2.1(a) ábra). A kristályok egymáshoz oxigénatomokon keresztül kapcsolódó Si(IV)O₄, Al(III)O₄ tetraéderekből (a tetraéderek centrális atomja az ún. T-atom) épülnek fel, ahol az alumínium tetraéderez koordinációjából eredő negatív rácsöltést a szerkezetben kationok kompenzálják. Általános szabály, hogy a zeolitrácsba beépíthető Al-atomok száma nem haladhatja meg a szilíciumatomokét (Si/Al ≥ 1), tehát a zeolitszerkezetben Al-O-Al kötések nem alakulhatnak ki (Löwenstein-szabály). A pórusrendszer üregei és csatornái alapállapotban rendszerint vízzel telítettek. A kationok más kationokra cserélhetők, például protonokra vagy átmenetifémek ionjaira. Az ionok bevitelével kialakított savas vagy redoxi tulajdonságú anyagokat elterjedten alkalmazzák katalizátorok aktív komponenseként (V.6.5. fejezet).



II.2.4.2.1(a) ábra. Az iparban leggyakrabban alkalmazott zeolitok vázszerkezete. (A – A zeolit [LTA]; B – Y zeolit [FAU]; C – ZSM-5 zeolit [MFI].)

Lásd a színes mellékletben is

A természetben kb. ötvenféle zeolit található. A *zeolit ásványokban* a kationok többnyire alkáli- vagy alkáliföldfém-ionok. Mára a mesterségesen előállított zeolit szerkezetek száma meghaladja a százat, rendkívül változatos pórusalakot és -méretet biztosítva a zeolitok katalitikus, adszorpciós vagy egyéb felhasználásához. A IUPAC nomenklátúra szerint a különböző szerkezetű és elemi cella méretű zeolitokat, a zeolit kémiai összetételétől függetlenül, hárombetűs kóddal jelöljük, pl. LTA, FAU, MFI

(II.2.4.2.1(a) ábra). Lásd továbbá: „Atlas of Zeolite Frameworks” (Baerlocher et al., 2001), illetve az „International Zeolite Association” honlapja: www.iza-online.org. A zeolitrácsban elhelyezkedő szilíciumatomokat az alumíniumon kívül egyéb átmenetifémek (Ga, Fe, Ti) is helyettesíthetik, változatos kémiai tulajdonságú, zeolitokhoz hasonló szerkezetű anyagokat létrehozva. (Zeolitoknak csak azokat az anyagokat nevezhetjük, melyek T-atomként csak Si-ot és Al-ot tartalmaznak.) Léteznek alumínium-foszfát (AlPO_4) típusú, zeolitszerkezetű anyagok (ALPO-k) is, ahol a vázat felépítő T-atomok az Al(III) és a P(V). Az ALPO típusú molekulasziták Al- és/vagy P-atomjait is helyettesíthetjük más elemekkel, a zeolitokéhoz hasonló savas és redox centrumokat létrehozva a szerkezetben. Ilyen anyagok például a MeAPO-k, ahol Me fématomot jelent. Ha Me jelentése Si-atom, a SAPO elnevezésű anyagok keletkeznek. További fémhelyettesítéssel a MeAPSO nevű anyagok keletkeznek. A MeAPO és a MeAPSO szerkezeteket nevükben egy számmal különböztetjük meg egymástól. Az anyagcsalád változatosságának jellemzésére példaként megemlítjük a SAPO-11, CoAPO-11, ZnAPSO-11, a FeAPO-5, a FeAPO-34, a CoAPSO-34, a CoAPSO-44 és a TiAPO-5, TiAPSO-5 anyagokat.

A zeolitok nagy fajlagos felületű (400–1000 m^2/g), rendezett, egységes, mikropórusos csatornarendszerű anyagok, ahol a töltések és ionok a rácsszerkezet részét képezve, meghatározott helyeket (rácspozíciókat) foglalhatnak el. A negatív rácstöltést kiegyenlítő egyértékű alkáliionok (Na, K) vizes közegben könnyen cserélhetők más egy- és kétértékű ionokra, például alkáliföldfém- vagy ammóniumionokra. Az előbbi tulajdonságot kihasználva a zeolitokat széles körben alkalmazzák *ioncserélőként* vízlágyításban (például a mosóporokban a zeolit van, mely zeolit szerkezetazonosítója LTA), vagy radioktív elemek eltávolítására szennyvizekből.

Ha a rácskationokat ammóniumionokkal helyettesítjük, majd a zeolitot dezammonizáljuk (például hőkezeléssel), kompenzáló kationként proton (H^+) marad a rácspan. Az így keletkező $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}(\text{H}^+)-\text{O}-\text{Si}\equiv$ alakulatban az Al és Si T-atomokhoz hídszerűen kapcsolódó hidroxilcsoport Brønsted-sav tulajdonságú, ezért a kationként protont tartalmazó zeolitokat, az ún. *H-zeolitokat* szilárdsavaknak is szokás nevezni. A

zeolitok kiváló ipari *katalizátorok*, mivel egyesítik magukban az erős savasságot az alakszelektivitással, a nagy fajlagos felületet a nagy termikus stabilitással. A zeolitokat leginkább szénhidrogén-átalakítási reakciókban alkalmazzák, mint például a krakkolás, hidrokrakkolás, izomerizálás, alkilezés. Legnagyobb volumenben a faujazit (FAU) típusú, ultrastabilizált Y-zeolitot (USY zeolitot) alkalmazzák a lepárlási maradékok benzinné és gázolajokká való átalakításához a fluid katalitikus krakkolási eljárásban (fluid catalytic cracking = FCC). Oktánszámjavító vagy gázolajdermedéspont-csökkentő hidroizomerizációs reakciókhoz ZSM-5 típusú (MFI) zeolitot használnak nagy mennyiségben világszerte.

Az egységes méretű pórusok miatt a zeolitok *molekulaszitaként* használhatók, mivel csak a csatornaátmérőnél kisebb kinetikai átmérőjű molekulák képesek behatolni a pórusokba. A molekulaszita tulajdonsággal kapcsolatos, hogy bizonyos zeolitok egyes reakciók katalizátoraiként *alakszelektív hatást* fejtenek ki. Az alakszelektivitás négy alaptípusát szokás megkülönböztetni:

(i) Csak azok a molekulák alakulnak át, melyek a pórusnyíláson átférnek és eljutnak egy katalitikusan aktív helyhez. (*Reaktáns-alakszelektivitás*. Példaként említhetjük az egyenes szénláncú paraffinok szelektív krakkolódását normál és izoparaffinok elegyéből.)

(ii) A reakciótermékek közül főleg azok jelennek meg a termékelegyben, melyek diffúziója a zeolit csatornáiban gyorsabb; a többi molekula addig tartózkodik az aktív hely környezetében, míg olyan molekulává nem alakul, mely képes gyorsan elhagyni a zeolit pórusrendszerét. (*Termék-alakszelektivitás*. Például a toluol diszproporcionálódása ZSM-5 [MFI] zeoliton xilolizomerekké és benzollá. A kedvezményezett izomer a *p*-xilol.)

(iii) Azok a reakciók játszódnak le nagyobb sebességgel, mely reakciók közti termékének kialakulása térben nem gátolt. (*Köztitermék-alakszelektivitás*. Például *meta*-xilol izomerizációja *para*-xilollá, a toluol és a trimetilbenzol képződése gátolt.)

(iiii) Különböző méretű pórusok egymáshoz kapcsolt rendszerében a reaktánsok más pórusokon át közelítik meg a pórusok kereszteződését, ahol a reakció lejátsszódik, mint amely pórusokon

át a termékek eltávoznak, ezáltal az ellendiffúzió lelassul, a reakciósebesség nő. (*Anyagtransport-alakszelektivitás*. Például benzol alkilálása etilén-nel ZSM-5 zeoliton.)

Jelentős még a zeolitok ipari felhasználása *adszorbensként*: szárításra, légszennyezők eltávolítására (pl. SO_2) és N_2 és O_2 adszorpció szétválasztására (főleg A- és X-zeolitok). Bár a zeolitok rendkívül változatos kémiai tulajdonságú anyagok, alkalmazhatóságuknak korlátot szab, hogy a legnagyobb pórusátmérőjű zeolit, a VPI-5 zeolit pórusa is csak 1,2 nm átmérőjű. Az 1,2 nm-nél nagyobb molekulák adszorpció megkötésére vagy katalitikus átalakítására alkalmasabbak a mezopórusos oxidok.

2.4.3.(a) Mezopórusos szilikátok

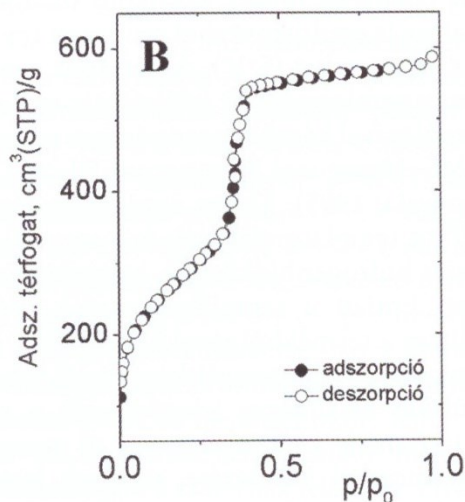
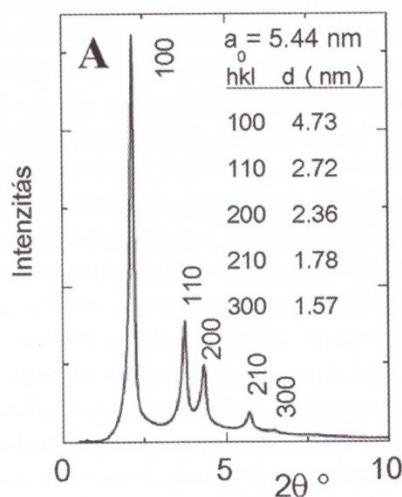
A szűk pórusméret-tartományba eső szabályos, rendezett pórusok rendszerével jellemezhető, mezopórusos anyagok kifejlesztése terén az M41S-család tagjainak megjelenése jelentette az igazi át-törést. Ezeket az anyagokat elsőként a Mobil kutatói állították elő 1992–95 között (Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992). Az anyagcsaládnak három különböző szerkezetű tagja van (II.2.4.3.1(a) ábra).



II.2.4.3.1(a) ábra. Az M41S-család tagjai

A legnagyobb érdeklődést az MCM-41 érdemelte ki. Pórusmérete egységes, fajlagos felülete és pórustérfogata nagy ($900\text{--}1000\text{ m}^2/\text{g}$, $0,7\text{--}1\text{ cm}^3/\text{g}$). A pórusok hexagonális szimmetriájú ($p6mm$), méhsejtszerű elrendeződést mutatnak. Noha az MCM-41-et gyakran zeolitszerű anyagnak vagy *mezopórusos molekulaszitának* is nevezik, tulajdonságai jelentősen eltérnek a zeolitok tulajdonságaitól. Leginkább rendezett, alakra és méretre egyforma pórusok rendszerével jellemezhető amorf szilícium-dioxidnak lehet tekinteni. A falat alkotó SiO_4 -tetraéderek összekapcsolódása rendezetlen, a fal amorf. Sok olyan szilíciumatom található a vázban, amely nem négy, ha-

nem három, illetve két másik szilíciumatomhoz kapcsolódik oxigénhidakon keresztül. Ezáltal a szerkezetben jelentős mennyiségű a szilíciumhoz kötött szerkezetlezáró hidroxilcsoport. Az MCM-41 jellegzetes röntgendiffrakciós képet mutat (II.2.4.3.2(a) A ábra), melyben csak a párhuzamos szilikátcsövecskék periodicitása ad kis Bragg-szögeknél néhány hexagonális szimmetriájú szerkezetként indexelhető reflexiót.



II.2.4.3.2(a) ábra. MCM-41 jellegzetes (A) röntgen-pordiffrakciós felvétele és (B) N_2 adszorpció izotermája

A legkisebb szögértékű [100] indexű reflexió d_{100} értékéből a cellaparaméter a következő összefüggésből számítható: $a_0 = 2d_{100}/3^{1/2}$. A cellaparaméter (a_0) és a pórusméret-eloszlásból számított

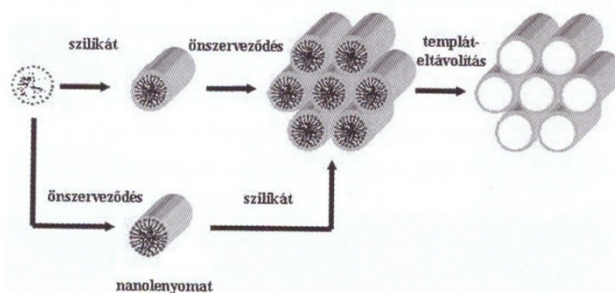
leggyakoribb pórusátmérő (Φ) különbségeként meghatározható a mezopórusos szilikátok falvastagsága is ($W = a_0 - \Phi$), ami átlagosan 1 nm körüli érték. Az MCM-41 anyag N_2 adszorpciós izotermája a IV. típusba sorolható (vö. Gázadszorpciós módszerek című IV.3.2. fejezet). Éles kapillárkondenzációs lépést mutat a $p/p_0 = 0,3-0,5$ relatív nyomás tartományban, hiszterézis viszont általában nem figyelhető meg, mivel pórusmérete épp abba a tartományba esik, ahol deszorpciókor a pórusok kiürülése egyensúlyi elpárolgással, míg az adszorpció spontán kondenzációval megy végbe.

Az M41S anyagok eredeti előállításakor *folyadékkristályos fázisokat* használtak templátként, például kationos felületaktív anyagokat ($C_{14-22}(CH_3)_3-N^+Cl^-$). A felületaktív anyag apoláros szénláncának hosszúságával szabályozható a kialakuló pórusok mérete. Ebben az esetben ún. S^+I^- típusú szintézisutat alkalmazunk, ahol S^+ jelöli a kationos felületaktív anyagot, I^- pedig a lúgos közegben negatív töltésű szilikátanionokat. A mezopórusos szerkezet kialakulása erős ionos kölcsönhatásoknak köszönhető. Anionos fejcsoportú felületaktív molekula és a savas közegben pozitívan töltött vázalkotó oxidok kölcsönhatása is eredményezhet rendezett mezopórusos szerkezeteket (S^+I^-), de léteznek semleges (S^0), vagy nemionos (N^0) felületaktív molekulák felhasználásával készült mezopórusos anyagok is (pl. HMS–Hexagonal Mesoporous Silica) (Tanev és Pinnavaia, 1995). Ebben a szintézis eljárásban (S^0/N^0I^0) a templátmolekulák és a szervesetlen fázis között hidrogénhidkötések biztosítják a kapcsolatot. Emiatt a templátmolekulák utólagos eltávolítása a termékből jóval könnyebb.

Nemionos, amfifil templátként *blokk-kopolimer* molekulákat alkalmazva lehetővé vált a pórusméret-tartomány kiterjesztése, egy új mezopórusos szilikátcsalád felfedezése, melynek legismertebb tagjai az SBA-15 ($p6mm$) és SBA-16 ($Im3m$) (Zhao et al., 1998). A szilikátionok izoelektromos pontján ($pH = 2$), savas körülmények között Pluronic[®] típusú triblokk-kopolimer (poli(etilén-oxid)-poli(propilén-oxid)-poli(etilén-oxid), pl. SBA-15: P123 EO₂₀PO₇₀EO₂₀, SBA-16: F127 EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆) segítségével szintetizált SBA-15 szintén hexagonális szimmetriájú, de pórusmérete elérheti a 10 nm-t is. A nagyobb pórusméret azt

jelenti, hogy a szerkezet stabilitásához vastagabb pórusfalak is szükségesek, az anyag termális, hidrotermális stabilitása jobb, mint az MCM-41 típusú anyagoké. Fajlagos felülete a nagyobb pórusméret ellenére elérheti az 1000 m²/g értéket, ami arra utal, hogy a pórusfalban az egyedi polimermolekulák beépülése miatt mikropórusok is kialakulnak. Ez a bimodális pórusszerkezet jelentősen befolyásolja az SBA-15 kémiai tulajdonságait, elsősorban az utólagos módosítási eljárások során.

A mezopórusos szilikátok képződési folyamatának tanulmányozása új tudományterületet nyitott a kolloidkémiaiában. Mára általában kétféle képződési mechanizmust valószínűsítnek (II.2.4.3.3(a) ábra): (i) szinergikus önszerveződés (synergistic co-assembly), (ii) igazi folyadékkristályos mechanizmus, vagy nanolenyomat (nanocasting) mechanizmus (Polarz és Smarsly, 2002). Az első esetben azt feltételezzük, hogy a mezopórusos szilikát képződésének kezdő lépése a kationos felületaktív molekula fejcsoportjának és a szilikátanionnak a kölcsönhatása, amely egy új típusú hibrid amfifilmolekula kialakulását jelenti.



II.2.4.3.3(a) ábra. Mezopórusos anyagok képződési mechanizmusai. Lásd a színes mellékletben is

Az előrehaladó szilikát polimerizáció (kondenzációval: $2 \equiv SiOH \rightarrow \equiv Si-O-Si \equiv + H_2O$) elsősorban a szilikát/felületaktív anyag határfelületén zajlik le. A kondenzációval a töltéssűrűség csökken, kevesebb felületaktív molekulára van szükség a töltéskompensációra, ami a határfelület geometriájának megváltozásához, például rúdmicellák kialakulásához vezet. Az egyedi hibrid rúdmicellák egymáshoz kapcsolódása alakítja ki aztán az MCM-41 méhsejtes szerkezetét, vagy a konkáv-konvex felületek periodikus térbeli váltakozása magyarázhatja az olyan bonyolult bimodális pórusrendszer kialakulását, mint az MCM-48-é. A nanolenyomat mechanizmusnál feltételezik, hogy a vizes oldatban előbb a

folyadékkristályos fázisok teljesen kialakulnak, majd mintegy öntőformául szolgálnak a szilikátionoknak. Ez utóbbi módszerrel nemcsak porszerű anyagok, hanem monolitok vagy vékonyfilmek is szintetizálhatók. Vizes molekularendszerek szerkezetének tanulmányozására is használható, abban az esetben, ha a vizes aggregátumok közvetlen módon nem vizsgálhatók. Ekkor a rendszerről egy *inverz szilikát-másolatot* kapunk, melyet jóval könnyebb, például elektronmikroszkópos eljárásokkal, vizsgálni.

A gyakorlati felhasználás szempontjából a csak szilícium-dioxidból felépülő mezopórusos szerkezetek alkalmazása, katalitikusan aktív hely hiányában, az adszorpciós eljárásokra korlátozódik. Aktív felületi alakulatok kialakítása céljából már a kutatás korai szakaszában foglalkoztak a heteroelemek beépíthetőségének vizsgálatával. Elsőként természetesen az alumínium izomorf szubsztitúciójára (a szilícium helyettesítése a szilikátvázban) került sor, mivel a mezopórusos anyagot a zeolitokhoz hasonlóan savkatalizálta reakciókban kívánták alkalmazni. A kezdetben ígéretesnek tűnő anyag azonban csalódást okozott, mivel, feltehetően amorf falszerkezete miatt, saverőssége gyengébbnek bizonyult a zeolitokénál. A gyengébben savas centrumokat igénylő reakciókban, a nagyobb, de „érzékenyebb” molekulák szelektív átalakításában azonban az Al-MCM-41 alkalmas katalizátor lehet. Míg az amorf falszerkezet hátrányt jelent a savas tulajdonságok szempontjából, addig előnyössé válhat az átmeneti fémek beépítésekor, mivel a beépíthető heteroatomok minősége és mennyisége is tágabb határok között változtatható, mint a zeolitoknál, ezért a kialakuló fém/fém-oxid alakulatok nagyobb változatosságot mutathatnak. Az MCM-41 vázban a szilícium helyettesítésére eddig számos átmenetifém alkalmasnak bizonyult, mint például Ti, Fe, Co, Cu, Ni, Mo, Cr, V stb., ami széles körű katalitikus alkalmazást tesz lehetővé. Általánosan igaz, hogy egy fém beépíthetőségét a mezopórusos szerkezetbe a fém affinitása határozza meg a szilikátvázhoz, azaz, végső soron, a beépíthetőség a fém kémiai természetétől függ. A kétértékű elemek, mint például a réz és a nikkal, a szintézis során beépülnek a szilikátvázba, de a templát eltávolítása során vagy egy redukáló előkezelés (400–500 °C, H₂) hatására kiléphetnek a szerkezetből és finom eloszlású fémes alakulatokként jelennek meg az MCM-41 csatornáiban vagy külső felületén. Beépüléskor a vas stabilizálódik az MCM-41 szerkezetében és olyan redoxi-

centrumok alakulnak ki, melyekben a háromértékű vas kétértékűvé redukálható, anélkül, hogy kilépne a szilikátvázból (Szegeci et al., 2005). Harmadik példa az olyan fémek csoportja, mint a kobalt vagy a titán, melyek stabil szilikátokat, hidroszilikátokat képeznek, ezért a szilikátvázból például magas hőmérsékletű redukcióval sem távolíthatók el. Az SBA-15 típusú mezopórusos szilikátoknál a vastagabb fal miatt nagyobb az esélye annak, hogy a beépülő fémionok „eltemetődnek” a szilikátfalban. Mivel a reakciók számára nem hozzáférhetők, katalitikusan aktív centrumként nem jöhetnek számításba, tehát az SBA-15 típusú anyagokban célszerűbb szintézis utáni módosítással (impregnálás, ojtás) létrehozni az aktív helyeket.

Katalitikusan aktív centrumok kialakításának egy másik lehetséges módja, ha a csatornába *fémes vagy fém-oxid nanorészecskéket* juttatunk, pl. impregnálással vagy kolloid szolok felvitelével (Kónya et al., 2007). Az eljárás nagy előnye, hogy a nanorészecskék mérete igazodik a pórusátmérőhöz, illetve hogy a nanorészecskék stabilizálódnak a pórusrendszerben és nem agglomerálódnak (V.6.5.2. fejezet). Megoldható például, hogy meghatározott morfológiájú Pt-nanorészecskéket rögzítsünk a pórusokban. Megoldható, hogy félvezető GaN, CdSe, CdS, Si, TiO₂, Ge, GaAs, ZnS, InP nanorészecskéket juttassunk be a csatornába. A pórusok hosszában igen vékony fémhuzalt lehet kialakítani (például Pt, Pd, Ag huzalt). Mivel a mezopórusos szilikátok amorf falán sok reaktív szilanolcsoport ($\equiv\text{SiOH}$) található, ezek felhasználhatók arra, hogy kémiai reakció útján kovalens kötéssel rögzítsünk szerves molekulákat a csatornák falához, vagyis szerves-szervetlen hibrid anyagokat hozzunk létre. Szol-gél prekursoroként R-Si(OR)₃ típusú molekulákat használva állítottak elő ún. Ormosil (organically modified silica) anyagokat (Collinson, 1999), de ugyanígy oktil-, fenil-, amin-, epoxid- stb. csoportok, fémorganikus molekulák is immobilizálhatók a csatornák felületén. Próbálkozni lehet homogén katalizátorok rögzítésével mezopórusos molekulaszita-anyagok belsejében. Ezzel a módszerrel sikerült néhány homogén katalitikus reakciót heterogén katalitikus útra terelni.

Szabályos mezopórusos szerkezetek nemcsak szilikát bázison szintetizálhatók, általában az átmenetifém-oxidok alkoxid prekursoraiból is előállíthatók ilyen anyagok. A tisztán Al-, Ti-, Zr-, V-, Nb-, Ta-Mo-oxidokból előállított mezopórusos szerkezetek

egyelőre még nem olyan stabilak, mint a szilícium-dioxid-alapú anyagok, pedig például a nagyfelületű mezopórusos alumínium-oxidok mint katalizátor-hordozók fontos ipari eljárások hatékonyságát növelhetnék.

2.4.4.(a) Hierarchikus pórusrendszerű anyagok

A mikropórusokban a molekulák a pórus falával állandó kölcsönhatásban, ún. *konfigurációs diffúzióval* haladnak. A diffúziós állandó kisebb, mint a mezo- és makropórusokban lejátszódó *Knudsen-, illetve molekuláris diffúzió* (szűk, 2–50 nm átmérőjű hosszanti pórusokban) állandója. Értéke nagyságrendileg a 10^{-8} – 10^{-20} m^2s^{-1} tartományba esik. A zeolitok fentiekben említett alak szelektív katalitikus tulajdonságai a mikropórusokban lejátszódó gátolt anyagtranszportból erednek, ugyanakkor a mikropórusok sok esetben nem teszik lehetővé, hogy a teljes katalizátorszemcse kifejtsen katalitikus hatását. A katalizátorszemcse hatékonysága (η) a reakciósebesség és a diffúziósebesség viszonyától, valamint a szemcse méretétől és alakjától függ. Utóbbi tényezők összefüggését az ún. Thiele-modulus adja meg,

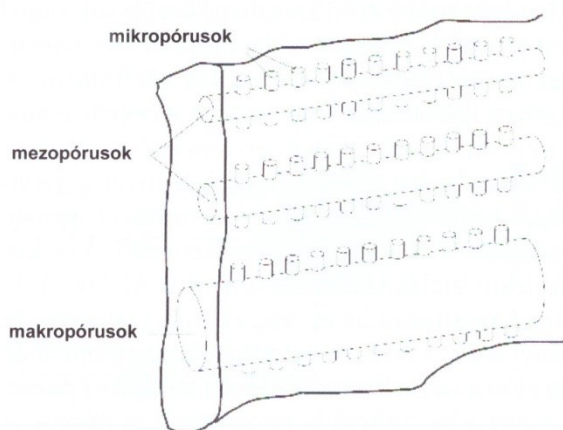
$$\eta = \frac{tgh\varphi}{\varphi} \quad (2.4.4.1)$$

mely összefüggésben n -ed rendű, mólszámváltozás nélküli, illetve mólszámváltozásos, elsőrendű reakciókra

$$\varphi = L \left[\frac{kc^{n-1}}{D_{eff}} \right]^{1/2}, \quad (2.4.4.2)$$

ahol c a reaktáns koncentrációja a gáztérben, L pedig a diffúziós út hossza (gömb alakú a katalizátorszemcsénél a gömb sugara) (Szabó és Kalló, 1966). Ha diffúziós gátlás jelentkezik, a reakció csak a katalizátorszemcse külső rétegében megy végbe. A katalizátor külső kérgében a diffúziós anyagtranszport még fedezi a reakció anyagigényét, de a katalizátor belsejében, a szubsztrátum végtelenül hosszú benntartózkodása következtében, a termodinamikailag lehetséges legnagyobb átalakulásnak megfelelő koncentrációviszonyok alakulnak ki és a reakció már egyáltalán nem megy végbe. Adott reakciókörülmények között a katalizátorhatékonyság javításának kézenfekvő módja a katalizátor-szem-

cseméret csökkentése, illetve az anyagtranszport sebességének növelése. Ismertek szintézismódszerek nanokristályos zeolitok előállítására. Ipari katalizátoroknál azonban kis szemcseméret nem mindig alkalmazható a katalizátor nagy rétegellenállása miatt. A mezo- és makropórusos katalizátorokban a katalizátor nagyobb hányada vesz részt a reakcióban, mivel a reaktáns diffúziós állandója nagyobb, de hátrányos, hogy a katalizátoroknak többnyire kisebb az aktív felülete, és a nagyobb pórusokban nem mindig alakíthatók ki olyan nagy fajlagos aktivitású, aktív helyek, mint a mikropórusokban. A hierarchikus pórusrendszerű anyagokban a reaktáns molekulák nanopórusokon, ún. transzport pórusokon keresztül, kisebb diffúziós ellenállást legyőzve közelíthetnek meg mikropórusokban kialakított, nagy fajlagos aktivitású, katalitikusan aktív helyeket (II.2.4.4.1(a) ábra).



II.2.4.4.1(a) ábra. Krakk-katalizátor ideális pórusrendszere

Transzport pórusok kialakítására mikropórusos zeolitkristályokban különböző módszerek ismertek. A módszerek egy része azt használja ki, hogy a zeolitok részleges dezaluminálása során a zeolitkristályokban mezopórusok keletkeznek. A dezaluminálásra használt módszerek a (i) gőzölés, (ii) részleges kioldás savval vagy lúggal, (iii) dezaluminálás kémiai kezeléssel (pl. SiCl_4 -el, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ -al, EDTA-val).

A hierarchikus pórusrendszer kialakításának másik lehetősége a zeolitszintézis irányítása. A szintézist lehet úgy irányítani, hogy *nanoméretű zeolitkristályok* keletkezzenek és kötődjenek meg mezopórusok felületén. Történtek kísérletek arra, hogy először nanoméretű zeolit prekuzort állítsanak elő, majd micella típusú szerkezetirányító templáttal ezeket

a zeolitcsírákat formálják rendezett mezopórusos anyaggá, mely mezopórusokon keresztül érhetőek el a zeolit mikropórusai. Alternatív megoldásként merült fel amorf mezopórusos anyagok pórusfalának legalább részleges zeolittá kristályosítása.

Hierarchikus pórusrendszerű anyagot állítottak elő zeolit szintézisével nanoméretű széntemplára, koromra vagy szén nanocsőre. A szén komponens szintézist követő kiegészítésével keletkeztek a mezopórusok a mikropórusos anyagban.

Sajátos módszer alkalmazható zeolit nanokrisztallitok előállítására MCM-22 zeolitból. A zeolit réteges szerkezetű prekursorának delaminálásával és a termék kalcinálásával az ITQ-2 nevű, nanokrisztallitok kártyavárszerű halmazából felépülő anyag állítható elő, melyben a lapkák zeolitos mikropórusait a molekulák a lapkák között kialakuló, jól átjárható mezopórusokon át közelíthetik meg. A delaminált lapkák közé mezopórusos anyag (például MCM-41) szintetizálásával még jobb anyagtranszport-tulajdonságok érhetőek el (Kollár et al., 2007).

A mezopórusos, kristályos anyagok nagyobb hidrotértermális stabilitásúak, mint a megfelelő amorf mezopórusos anyagok. A hierarchikus pórusrendszerű anyagok nagyobb aktivitásúak, mint a csak mikrovagy csak mezopórusokat tartalmazó katalizátorok.

Összefoglalás

A pórusos anyagok kémiai összetétele, szerkezete, a pórusok mérete és alakja, elrendeződése, az anyagok felületi tulajdonságai nagy változatosságot mutatnak. Számos, az ipari gyakorlat számára előnyös anyagi tulajdonság, például az adszorpció és katalitikus szelektivitás, az anyag sajátos pórus szerkezetére vezethető vissza. A kutatás-fejlesztés olyan úton halad, melyen várhatóan a természetben található anyagokhoz hasonló bonyolultságú, szerves- szervetlen hibrid anyagok előállításához lehet eljutni. A pórusos anyagok nagy változatossága és a kívánt tulajdonságú anyagok tervezhető előállításának lehetősége azt ígéri, hogy ismereteink bővülésével mindinkább lehetővé válik olyan speciális tulajdonságú anyagok megtervezése és előállítása, melyek alkalmazásával az ipar meg tud felelni annak a kihívásnak, amit a fejlődés fenntartása miatt szükséges hatékonyságnövelés folyamatos kényszere jelent a szigorodó környezetvédelmi előírások betartása mellett.

Irodalom

- Baerlocher, Ch., Meier, W. M., Olson, D. H. 2001. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier.
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L. 1992. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 114(27), 10834–10843.
- Bekkum, H. van, Flannigen, E. M., Jansen, J. C. eds. 1991. Introduction to Zeolite Science and Practice. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 58, Elsevier.
- Collinson, M. M. 1999. Sol-gel strategies for preparation of selective materials for chemical analysis. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 29(4), 289–311.
- Kollár M., Mihályi R. M., Pál-Borbély G. 2007. Micro/mesoporous aluminosilicate composites from zeolite MCM-22 precursor. *Microporous and Mesoporous Materials*, 99(1–2), 37–46.
- Kónya Z., Molnár E., Tasi G. 2007. Pre-prepared Pt nanoparticles supported on SBA-15-preparation, pretreatment conditions and catalytic properties. *Catalysis Letters*, 113(1–2), 19–28.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S. 1992. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397), 710–712.
- Polarz, S., Smarsly, B. 2002. Nanoporous Materials. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2, 581–612.
- Szabó Z., Kalló D. szerk. 1966. Kontakt katalízis. Budapest, Akadémiai Kiadó.
- Szegedi A., Hegedűs M., Margitfalvi J. L., Kiricsi I. 2005. Low temperature CO oxidation over iron-containing MCM-41 catalysts. *Chemical Communications*, 11, 1441–1443.
- Tanev, P. T., Pinnavaia, T. J. 1995. A neutral templating route to mesoporous molecular-sieves. *Science*, 267(5199), 865–867.
- Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., Stucky, G. D. 1998. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.*, 120(24), 6024–6036.

Ozsváth P., Takács J., Molnár P., Németh I. 2006.

Optimization of laser marking process, Proceedings of the – 23rd International Colloquium on „Advanced Manufacturing and Repair Technologies in Vehicle Industry” Kollm, 10-12 May, 95–100.

Pethica, J. B., Hutchings, R., Oliver, W. C. 1983. Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm. Phil. Mag., 48, 593–606.

Tabor D. 1951. The Hardness of Metals. Clarendon Press, Oxford.

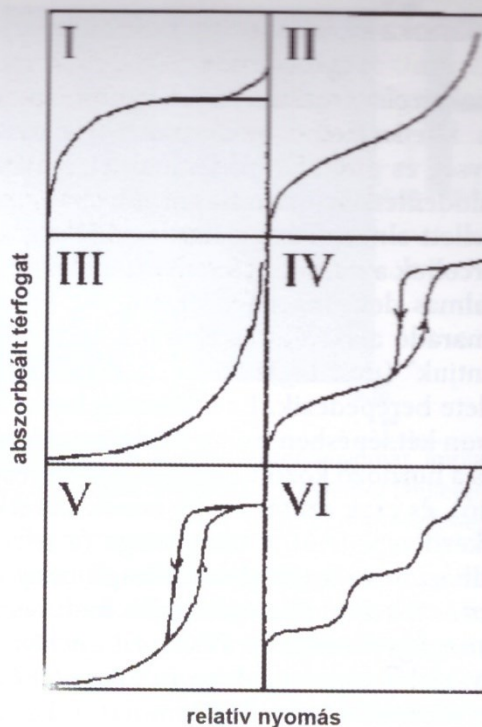
Ujvari T., Toth A., Bertoti I., Nagy P. M., Juhasz A. 2001. Surface treatment of polyethylene by fast atom beams; 2001. Solid State Ionics, 141, 225–229.

3.2. Gázadszorpciós módszerek

Valyon József – Szegedi Ágnes

A pórusos anyagokat, a szokásos anyagi jellemzőkön kívül, a pórusok méretével, térfogatával, méreteloszlásával és elrendeződésével is szokás jellemezni. Legtöbb ismeretet a gázadszorpciós, higany-porozimetriás, röntgendiffrakciós és neutroindiffrakciós, elektronmikroszkópos és pozitronannihilációs technikák alkalmazásával lehet szerezni.

Leggyakrabban adszorpciós módszereket alkalmaznak. A pórusos szilárd anyag fajlagos felületének meghatározásához és pórusszerkezetének jellemzéséhez szokás szerint a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (77 K) meghatározzák az anyag nitrogénadszorpciós izotermáját (Gregg et al., 1982). A nitrogén Van der Waals-kölcsönhatás révén fizikailag adszorbeálódik (fizisorbeálódik). Az adszorbeált gázmennyiség nyomásfüggését az *adszorpciós izoterma* adja meg. Független változóként többnyire az ún. relatív nyomást, p/p_0 -át, használjuk, ahol p az adszorptívum gáz egyensúlyi nyomása, p_0 pedig az adszorptívum telítési gőznyomása az adszorpció hőmérsékletén (adszorbens + adszorptívum = adszorbens/adszorbátum). Az adszorpciós izotermákat pórusszerkezettel összefüggő, jellegzetes vonásaik alapján a IUPAC hat csoportba sorolja (IV.3.2.1. ábra).



IV.3.2.1. ábra. Mikropórusos (I), mezopórusos (IV, V) és makropórusos anyagok (II) jellemző szorpciós izotermái. A III. és V. típusú izoterma olyankor áll elő, ha az adszorbens-adszorptívum kölcsönhatás gyengébb, mint az adszorptívum-adszorptívum kölcsönhatás. A VI. típusú, lépcsős izoterma ritka.

A *mikropórusos anyagok* izotermájára jellemző, hogy az adszorbeált mennyiség nagyon kis relatív nyomásokon meredeken nő, mivel a kisméretű pórusok már igen kis nyomásokon telítődnek. A telítődött mikropórusokban az adszorpció már nem tud folytatódni, ezért – ha más szorpciós helyek, például mezopórusok nincsenek az anyagban – az adszorbeált mennyiség már alig változik a nyomással. A telítési szakasz (plató) kis meredeksége arra utal, hogy a felület, amelyen az adszorbeált réteg még vastagodhat, viszonylag kicsi (I. típusú izoterma) (IV.3.2.1. ábra).

A *mezopórusos anyagok* izotermájára általában a hiszterézis hurok megjelenése a jellemző (IV. és V. típusú izoterma) (Sing, 1998). Adszorpciókor a mezopórusok falán folyadékszerű adszorbeált réteg alakul ki, melynek átlagos vastagsága (t) az egyensúlyi nyomástól függ. A nyomás és a rétegvastagság összefüggését *t-függvénynek* nevezzük ($t = f[p/p_0]$). Az adszorbeált réteg nagyobb egyensúlyi nyomáson is csak a pórus telítődéséig vastagodhat.

A telítődött mezopórusokból a nyomás csökkentésekor a megkötött gáz deszorbeálódik. A deszorpció adott nyomáson, csak adott méretűnél nagyobb pórusokból megy végbe. Ezek a pórusok kapilláris-párolgással nagyrészt kiürülnek. Ha az izoterma lefutása függ attól, hogy az adszorbeált mennyiséget az egyensúlyi nyomás növelésével növeljük, vagy az egyensúlyi nyomás csökkentésével csökkentjük, adszorpciók hiszterézisről beszélünk.

A deszorpciókor még kiürülő legkisebb pórusok sugara és az egyensúlyi nyomás (p) összefüggését a Kelvin-egyenlet adja meg:

$$\ln(p/p_0) = -\frac{2\gamma M}{r_k \rho RT} \cos \varphi, \quad (1)$$

melyben r_k az ún. Kelvin-sugár, γ a folyadékállapotú adszorbátum felületi feszültsége, ρ a sűrűsége, M pedig a molekulatömege, φ a nedvesedési szög. (A nitrogén/adszorbens rendszerekre feltételezzük a teljes nedvesedést, azaz $\cos \varphi = 1$.) A Kelvin-sugár, r_k , kisebb, mint az r pórusugár, mivel az adott egyensúlyi nyomáson a pórus falán átlagosan t vastagságú adszorbátumréteg adszorbeálva marad ($r = r_k + t$). A $\Delta(p/p_0)$ nyomáscsökkentéskor deszorbeálódó gáz folyadéktérfogata sem adja meg közvetlenül a kiürülő pórusok térfogatát: részben a pórusok felületén adszorbeálódva maradó réteg miatt, részben pedig amiatt, hogy a nyomáscsökkentés hatására az adszorbeálódva maradt réteg a már nagyobb egyensúlyi nyomásokon nagyrészt kiürült pórusok falán is addig vékonyodik, míg eléri az új, kisebb relatív nyomásnak megfelelő kisebb t rétegvastagságot.

A jelenségeket leegyszerűsítve, például a valóságos pórusrendszert hengeres, két végén nyitott pórusok egyenértékű rendszerével helyettesítve, a t rétegvastagság és változása figyelembe vehető, és a nitrogénadszorpció izoterma alapján a mezopórusok térfogatának pórusméret szerinti eloszlása jellemezhető. Legtöbbször a Barrett, Joyner és Halenda által bevezetett számítási módszert, az ún. *BJH-módszert* alkalmazzák. A mezopórusos anyagok szintézisének fejlődése ugyanakkor lehetővé tette a klasszikus megközelítések továbbfejlesztését, optimalizálását. Kruk és munkatársai (Kruk et al., 2000) úgy találták, hogy a Kelvin-egyenletet a statisztikus filmvastagságfüggvénnyel ($t_{(p/p_0)}$) kiegészít-

ve (Harkins–Jura-egyenlet), valamint az így kapott pórusátmérőt 0,3 nm-rel megnövelve számítható az MCM-41 mezopórusos szilikátnak a kísérleti eredményekkel leginkább összhangba hozható pórusátmérője (az egyenletben a konstansok értékeit úgy választjuk meg, hogy a pórus-átmérőt nm-ben kapjuk):

$$r_{(p/p_0)}[nm] = \frac{2\gamma M}{RT\rho \ln(p/p_0)} + t_{(p/p_0)} + 0,3 \quad (2)$$

Amíg a klasszikus módszerekben használt makroszkopikus termodinamika nem veszi figyelembe az adszorbátum-fal kölcsönhatást, addig a legújabb molekuláris modellezési eljárások (Monte-Carlo simulation [MCS], molecular dynamics, density functional theory [DFT], nonlocal density functional theory [NLDFT]) lehetővé teszik a kapilláris kondenzációs/deszorpciók fázisátalakulások közvetlen modellezését, és megfelelő kölcsönhatási paraméterek (fluid-fluid, fluid-szilárd) megválasztásával a reális pórusméret és falvastagság meghatározását.

A makropórusos anyagok izotermáiról hiányoznak az I. típusú izotermák jellemző vonásai és hiszterézis jelenség sincsen (II. és III. típus). Az adszorptívum csak telítési nyomásához ($p/p_0 = 1$) igen közeli nyomáson telíti a makropórusokat.

A egyrétegű borítottsághoz szükséges gázmennyiség és az egy gázmolekula által elfoglalt felület szorzataként meghatározható a szilárd anyag felülete, vagyis a fajlagos (egységnyi tömegre vonatkoztatott) adszorpció felület. A *fajlagos felület meghatározása* általánosan elfogadott módon a nitrogénadszorpció izoterma felhasználásával történik. Az egyrétegű borítottsághoz tartozó adszorptívum mennyiségét a kísérletileg meghatározott izotermához legjobban illeszthető Brunauer, Emmett és Teller által levezetett izotermaegyenlet, az ún. *BET-egyenlet* V_m paramétereként kapjuk meg. A BET-egyenlet lineáris illesztésre alkalmas formája:

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m} \cdot \frac{p}{p_0}, \quad (3)$$

ahol V_a az egyensúlyban adszorbeált gáz mennyisége, c pedig egy, az adszorptívum-adszorbens kölcsönhatás erősségére jellemző paraméter. A

BET-egyenlet levezetésekor feltételezték, hogy az első adszorbeált réteg kötődése a felülethez erősebb, mint az adszorptívum-adszorptívum kölcsönhatás a további rétegekben. Ennek a követelménynek a nitrogén/adszorbens rendszerek általában megfelelnek. A BET-izoterma egyenletre olyan függvény adódott, mely nem lehet alkalmas a III. és V. típusú (alakú) izotermák leírására. Tekintettel kell lennünk arra is, hogy a BET-összefüggés fenti formájában többrétegű adszorpciót feltételez, azaz olyan anyagok izotermáinak leírására lehet alkalmas, amelyeknél az adszorbeált rétegek számát a pórusméret nem korlátozza. Valójában a (3) egyenlet szerinti összefüggés jól használható, ha a kialakulni képes rétegek száma már nagyobb, mint négy. A N_2 -molekula átmérője 0,364 nm (kinetikus átmérő = a molekula legkisebb keresztmetszeti átmérője). Tehát a BET-egyenlettel a nempórusos, a makropórusos és a nano(mezo)pórusos anyagok nitrogénadszorpciók izotermái egyaránt leírhatók, a II. és IV. típusú izotermák 0,05 és 0,35 relatív nyomás tartománya általában linearizálható (illeszthető).

Irodalom

- Gregg, S. J., Sing, K. S. W. 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, San Diego.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Sakamoto, Y., Terasaki, O., Ryoo, R., Ko., Ch. H. 2000. Determination of pore size and pore wall structure of MCM-41 by using nitrogen adsorption. transmission electron microscopy and X-ray Diffraction. J. Phys. Chem. B, 104(2), 292–301.
- Sing, K. S. W. 1998. Adsorption methods for the characterisation of porous materials. Advances in Colloid and Interface Science, 77, 3–11.