

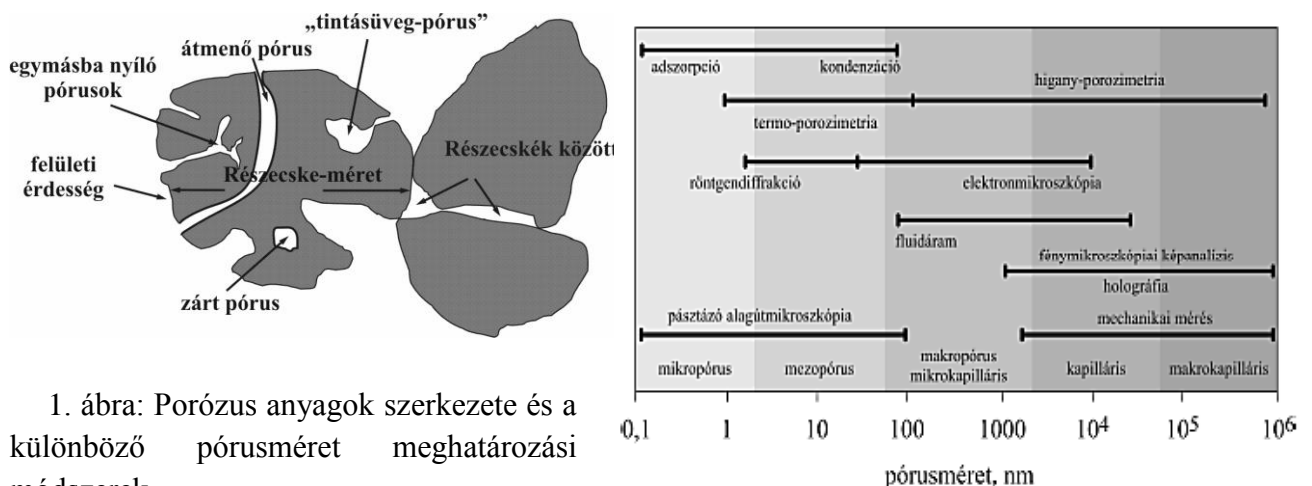
# SZILÁRD ANYAGOK JELLEMZÉSE FOLYADÉK FÁZISÚ NMR SPEKTROSZKÓPIÁVAL

## Bevezetés:

Porózus anyagok alatt azokat a szilárd vagy gél állapotú anyagokat értjük, amelyek szerkezetében pórusok találhatóak. Környezetünkben számos természetes porózus anyag van jelen, mint például a különböző kőzetek, talajok, agyagásványok, biológiai eredetű anyagok. Ezek az anyagok nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, és számos esetben jól meghatározható belső szerkezettel (pórus méret, alak) jellemezhetőek. A jól definiálható pórusméret lehetőséget ad arra, hogy a pórusba különböző anyagokat juttassunk, pl.: katalizátorok, gyógyszermolekulák, így a mesterségesen előállított porózus anyagok (pl.: kerámiák, nanocsövek) jól tervezhető méretszelektív heterogén katalizátorként funkcionálhatnak. Nagy fajlagos felületük miatt a porózus anyagokat adszorbensként is alkalmazzák.

A porózus anyagok jellemzésére használjuk a porozitás fogalmát, mely megadja a pórusok és a teljes térfogatarányát. A porózus anyagokban található pórusokat méretük alapján a makro- (>50 nm), mezo- (2-50 nm) és mikropórusok (<2 nm) kategóriákba sorolhatjuk. A pórusok alakja igen különböző lehet, így a porózus anyag alkalmazása és a pórusméret meghatározása szempontjából fontos a pórusalak jellemzése is. (1. ábra)

A pórusok méretének meghatározására számos módszer ismert (1. ábra). Az adszorpciós és higany-porozimetriás módszer együttesen lefedi a teljes pórusmérettartományt, és a pórusok méretét eloszlási görbével tudjuk jellemezni. A pórusok alakját illetően a mikroszkópos módszerek szolgáltatnak információt.



1. ábra: Porózus anyagok szerkezete és a különböző pórusméret meghatározási módszerek.

## A kriporozimetria módszerének elvi alapja:

Az NMR (mágneses magrezonancia) kriporozimetria a néhány nm-től kb 200 nm-ig terjedő pórusméret tartományban alkalmazható a pórusok méretének és alakjának meghatározására.

A krioporozimetria alapja az a jelenség, hogy a pórusban lévő folyadék olvadás- és fagyáspontja alacsonyabb a tömbfáziséhoz képest. Az olvadás-pont-csökkenés mértéke fordítottan arányos a pórus méretével, vagyis minél kisebb a pórus, annál alacsonyabb a pórusba zárt folyadék olvadás-pontja. Ezt az összefüggést a Gibbs-Thomson egyenlet írja le:

$$\Delta T_m \equiv T_m - T^0 = -\frac{k}{r}$$

$k$ : folyadékra jellemző állandó (nm K)  
 ( $V_m, \gamma_{SL}, \Delta H, T^0$  határozza meg  $k$  értékét)  
 $r$ : pórus sugara (m)  
 $T_m$ : olvadás-pont a pórusban (K)  
 $T^0$ : tömbfázis olvadás-pontja (K)  
 $\Delta T_m$ : olvadás-pont-csökkenés (K)

Az egyensúlyi (reverzibilis) fázisátmenet esetén az olvadt és fagyott fázis között nincs kémiai potenciál különbség ( $\mu_L$  és  $\mu_S$ ), a két fázis szabadenergiája azonos ( $T=\text{áll}, V=\text{áll}$ ):

$$F_m = \frac{\mu_L V_L}{V_{M,L}}$$

$$F_f = \frac{\mu_S V_S}{V_{M,S}}$$

ahol  $F_f$  és  $F_m$  a fagyott ill. az olvadt rendszer szabadenergiája,

$\mu_L$  és  $\mu_S$  a folyékony és szilárd közeg kémiai potenciálja,

$V_L$  és  $V_S$  a folyékony és szilárd közeg térfogata,  $V_M$  a moláris térfogat.

$$\Delta F = F_f - F_m = (\mu_S - \mu_L) \frac{V}{V_M} = 0$$

$$\mu_S = \mu_L$$

Kisméretű pórusba zárt folyadék esetében a felület nem elhanyagolható, így a szabadenergia leírásakor egy felületi taggal bővül a képlet (2. ábra). Amennyiben a pórusba zárt folyadék megfagy, a határfelületen minden esetben marad egy vékony olvadt folyadékréteg, így az erre vonatkozó szabadenergia és felületi taggal is szükséges számolnunk.

#### OLVADT RENDSZER

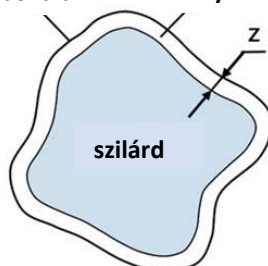
Pórus fala



$$F_m = \frac{\mu_l V}{V_M} + \gamma_{lw} A$$

#### FAGYOTT RENDSZER

Pórus fala folyadék



$$F_f = \frac{\mu_s \cdot V_s}{V_{Ms}} + \frac{\mu_l \cdot (V - V_s)}{V_{Ml}} + \gamma_{sl} \cdot A_s + \gamma_{lw} A$$

$F_m, F_f$ : az olvadt (m) és a fagyott (f) rendszer szabadenergiája

$\gamma$ : felületi feszültség

$V_M$ : moláris térfogat

$A$ : felület

index: s: szilárd fázis

l: folyadék fázis

w: pórus fala

2. ábra: A pórusba zárt folyadék és annak szabadenergiája olvadt illetve fagyott állapotban

A fázisátmenet hőmérsékletén tehát:

$$\Delta F \equiv F_f - F_m = (\mu_s - \mu_L) \frac{V_s}{V_L} + \gamma_{s,L} A_s = 0 \quad V_{M,S} = V_{M,L}$$

$$(\mu_s - \mu_L) \frac{V_s}{V_L} = -\gamma_{s,L} A_s$$

A reverzibilis fázisátmenet során tehát  $\mu_s$  (pórusban) =  $\mu_L$  (pórusban), de a  $T_{eq}$  hőmérséklet értéke megváltozik. Az új egyensúlyi hőmérsékletet a szabadenergia hőmérsékletfüggésének ismeretében lehet kiszámítani. Maga a definíció és annak differenciálása az első lépés a hőmérsékletfüggés kiszámítására. Behelyettesítjük a belső energiát az első főtételből és a térfogat állandóságát kihasználva megkapjuk az  $F$  változását a hőmérséklettel. Mivel a kémiai potenciál ( $\mu$ ) a parciális moláris szabadenergia ( $F_M$ ) állandó térfogaton, így annak  $T$  szerinti deriváltja a moláris entrópia ( $S_M$ ), ami viszont reverzibilis fázisátmenet esetén annak entalpiája ( $\Delta H$ ) osztva a hőmérséklettel:

$$F = U - TS \quad dF = dU - TdS - SdT$$

$$\text{I. főtétel: } dF = dQ - pdV - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT$$

$$V=\text{áll: } dF = -SdT \quad \frac{dF}{dT} = -S$$

$$\text{a moláris szabadenergia a kémiai potenciál: } F_M = \mu \quad \frac{d\mu}{dT} = -S_M$$

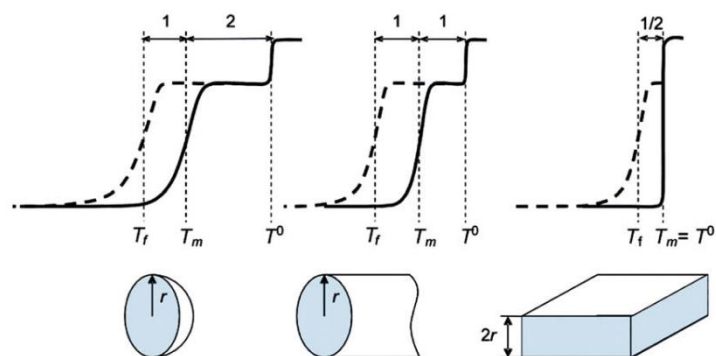
$$\left( \frac{\partial \mu_s}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial \mu_L}{\partial T} \right)_V = -S_{M,S} + S_{M,L} = \Delta S = \frac{\Delta H}{T_0}$$

$$d(\mu_s - \mu_L) = \frac{\Delta H}{T_0} dT \Rightarrow (\mu_s - \mu_L) = \int_{T_0}^{T_{eq}} \frac{\Delta H}{T_0} dT = \frac{\Delta H}{T_0} (T_{eq} - T_0)$$

A  $\Delta F = 0$  reverzibilis fázisátmenet esetében az előbbieket figyelembe véve a következő összefüggéshez jutunk:

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

Az olvadáspont csökkenése tehát a közegre jellemző állandó ( $K_c$ ) és a pórusméretet (pórusalakot) jellemző felület-térfogat aránnyal írható le. Ez természetesen a megfagyott közegre igaz, amely megfeleltethető a pórus méretének, amennyiben a mindig jelenlévő,  $z$  (2. ábra) olvadt réteg igen vékony („large pore limit”). A  $K_c$  értéke elméleti és kísérleti úton meghatározható, víz esetében  $K_c = 30$  nm K. A fagyás és az olvadás kinetikájának különbözősége okozza azt, hogy a fagyáspontcsökkenés és az olvadáspont csökkenés mértéke ( $\Delta T_f$  és  $\Delta T_m$ ) nem mindig azonos (3. ábra). Ez lehetővé teszi a pórusok geometriájának meghatározását, szerencsés esetben. A pórus geometriájának ismeretében kiszámítható a pórusméret (1. táblázat).



3. ábra: Fagyás- és olvadásgörbék különböző pórusalak esetén<sup>2</sup>

1. táblázat: A fagyás- és olvadáspont eltolódás ( $\Delta T_f$  ill.  $\Delta T_m$ ) a 3 pórusalak-modell esetén<sup>2</sup>:

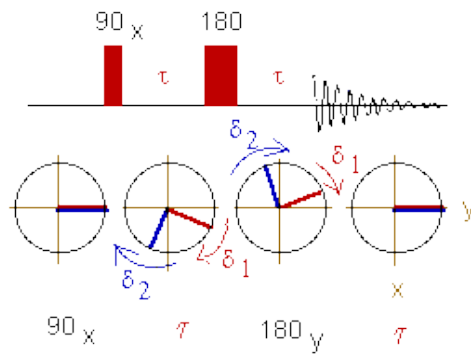
Pórus alak	$ \Delta T_f $	$ \Delta T_m $
Gömb	$3K_c/r$	$2K_c/r$
Henger	$2K_c/r$	$K_c/r$
Réteg	$K_c/2r$	0

A módszer így módon alkalmas különböző jellegű porózus anyagok szerkezetének jellemzésére. Az agyagásványok szerkezete „réteges pórusokkal” jellemezhető, míg pl. a szénnanocsövek, aerogélek hengeres pórusokat tartalmaznak.

Ugyanazon porózus minta esetében többféle közeget használva fény derülhet a minta belső felületeinek tulajdonságaira (nedvesedő, nem nedvesedő). Például hidrofób porózus anyag esetén vizes közeget alkalmazva csak a tömbfázisú víz olvadáspontja határozható meg (273,15 K), míg a pórus falát nedvesítő ciklohexánba helyezve a pórusos anyagot meghatározhatóvá válik a pórusméret. Emellett a különböző folyadékok olvadáspontjának ( $T^0$ ) és  $K_c$  értékének különbözősége más-más mérettartomány meghatározását teheti lehetővé (pl: ciklohexán esetében  $T^0=279,7$  K ,  $K_c=96$  nm K, víz esetén  $T^0=273,15$  K ,  $K_c=30$  nm K).

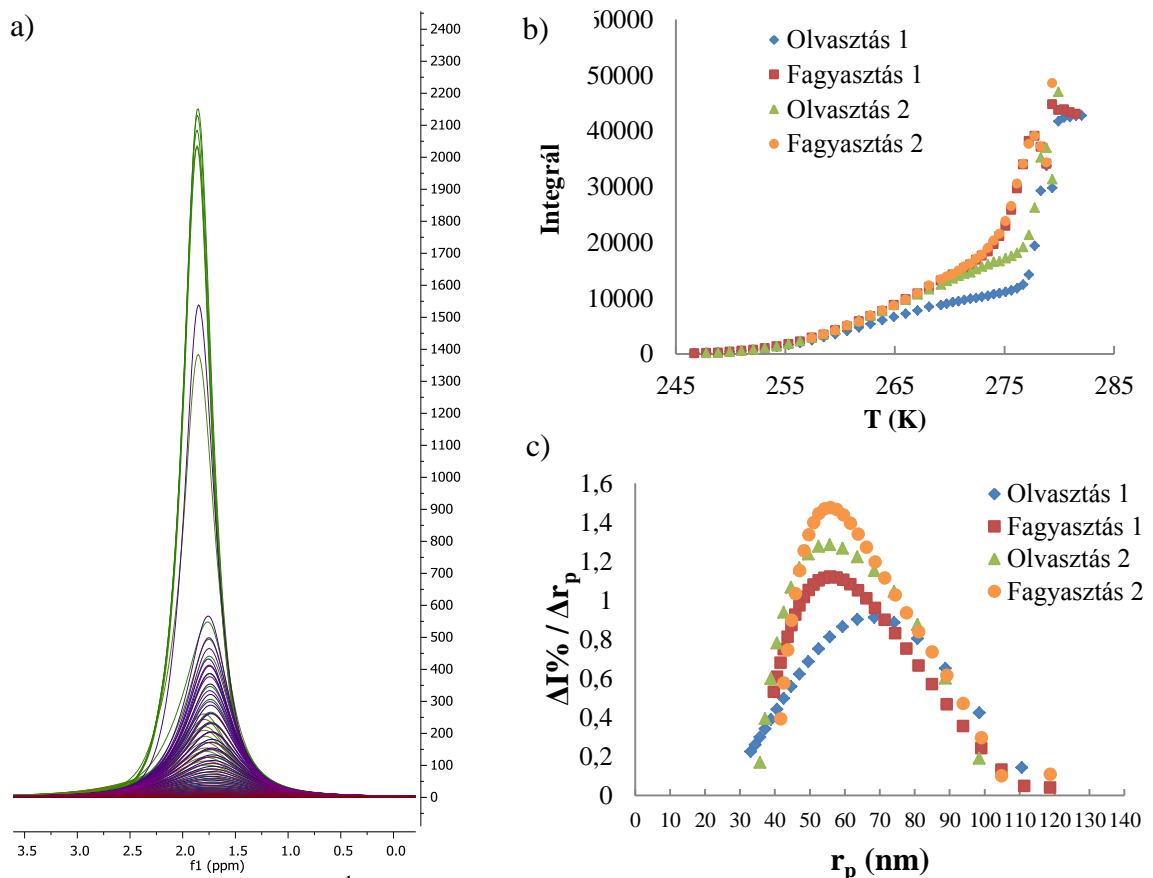
### A módszer gyakorlati alkalmazása: NMR krioporozimetria

Az NMR krioporozimetriás mérés során az úgynevezett spin ekhó impulzus szekvencia alkalmazásával elérjük, hogy csak a *folyadék fázisban* (azaz olvadt állapotban) található gerjesztett magspineket detektálhassuk az NMR spektrumon. Így egy vízben diszpergált szilárd minta  $^1\text{H}$  NMR spektrumán csak a víz protonjainak megfelelő NMR csúcsot látjuk. A spin ekhó impulzus szekvencia egy  $90^\circ$  és egy  $180^\circ$ -os impulzust tartalmaz (4. ábra). Az első  $90^\circ$ -os gerjesztő RF impulzus után egy  $180^\circ$ -os RF impulzussal refókuszáljuk a spineket. A  $180^\circ$ -os RF impulzus hatására a precesszáló protonok újra azonos fázisba rendeződnek, és ismét nő a jel – létrejön az ekhó. A két impulzus közötti várakozási idő az ún. ekhó idő, melynek célja a szilárd fázisból eredő széles jelek kiküszöbölése. Így az ekhó időt hosszabbra választjuk a szilárd fázis relaxációs idejénél, de rövidebbre a folyadékfázis  $T_2$  relaxációs idejénél.



4. ábra: A spin echo impulzus szekvencia

A mérés során a hőmérsékletet csökkentve veszünk fel spektrumokat egymás után (5. ábra). A fagyásponthoz közelítve a folyadék fázisú víz mennyiségének csökkenése miatt csökkenő jelintenzitást tapasztalunk. A vízjel intenzitását vagy integrálját a hőmérséklet függvényében ábrázolva porózus minta esetén kirajzolódnak a tömbfázisától eltérő hőmérsékletű fagyási és olvadási folyamatok (5. ábra). A fagyás és az olvasás eltérő mechanizmusából adódik, hogy a fagyás- és olvadásgörbék között hiszterézist tapasztalunk (3. ábra), a fagyás- és olvasáspontcsökkenés aránya porus geometriáját illetően ad információt. A geometria ismeretében a fagyás- és olvasáspontcsökkenésből a Gibbs-Thomson egyenlet alapján számítható a porus mérete (1. táblázat). Az integrál/intenzitás változását a porusméret függvényében ábrázolva porusméreteloszlási görbét kapunk (5. ábra).



5. ábra: a) Folyékony közeg  $^1\text{H}$  NMR spektrumai a hőmérséklet csökkenésével. b) Fagyás- és olvadásgörbék. c) Pórusméreteloszlás.

### **Feladat:**

A gyakorlat során ismert szerkezetű porózus anyag (Kiesel gél, ami egyfajta szilika gél) NMR kiroporozimetriás vizsgálatát végezzük el. A Kiesel gél egy amorf szilícium-dioxid, mely víztartalmától függően gél állapotú (xerogél). Nagy belső felülete és higroszkópos tulajdonsága miatt adszorbensként, szűrőként, szárítóanyagként is alkalmazzák. A kereskedelemben meghatározott részecskeméretű, pórusméretű szilika gélek kaphatók, így ez az anyag jól alkalmazható az NMR-es pórusméretmeghatározás során referencia anyagként.

### **Mintaelőkészítés:**

Kiesel-gél 60-ból egy polietilén NMR csőbe mérünk adott mennyiséget. 0,5 ml vizet adunk hozzá, és állni hagyjuk, hogy gél képződjön, és a víz bejuthasson a pórusokba.

### **NMR:**

1. A 400MHz-es NMR készülékbe helyezzük a mintát. Létrehozunk egy új  $^1\text{H}$  zg mérési fájlt, és a wobb paranccsal behangoljuk a mérőfejet. Beshimmeljük a készüléket, majd az rga paranccsal meghatározzuk a vevőérzékenység (receiver gain) értékét.
2.  $90^\circ$ -os impulzus meghatározása: Felveszünk egy 1 scan-es spektrumot a mintáról, amit pozitív fázisra fázisolunk. Ezt követően az impulzus hosszát (p1) egyre növelve, a fázis beállításánál az elmentett fázis értéket alkalmazva megkeressük azt az impulzushosszt, ahol éppen nulla az intenzitás, vagyis az impulzushossz  $360^\circ$ -nak felel meg. Ebből megadható a  $90^\circ$ -os (p1) és a  $180^\circ$ -os (p2) impulzusok hossza.
3. Echo idő meghatározása: 1 scan-es spektrumokat veszünk fel az echo idő (d20 paraméter) változtatásával. Meghatározzuk azt az echo időt, amelynél a jelintenzitás már nem csökken lényegesen és nem haladja meg a p2 impulzushossz 50-szeresének értékét.
4. Hőmérsékleti listát készítünk (edlist, vt). A hőmérséklet csökkentéséhez szárított levegőt használunk, melynek áramlási sebességét a legalacsonyabb hőmérséklethez állítjuk be. Self tune indításával optimalizálható a hőmérsékletingadozás.
5. Méréssorozat elindítása: xau és multizgvt parancsokkal, vt lista kiválasztásával, és a mérések közti várakozási idő megadásával.

### **Kiértékelés:**

Az NMR spektrumok transzformálása és kiértékelése a MestreNova és Excel szoftverek segítségével történik.

<sup>1</sup> László Krisztina: A felületek fizikai kémiája, 2011

<sup>2</sup> Oleg V. Petrov, Istvan Furó, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 54 (2009) 97-122

Az oktatási segédanyagot megalapozó kutatás a TÁMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.