Szilícium-oxid alapú szorbensek gázadszorpciós és oldatadszorpciós tulajdonságai

PhD értekezés

dr. Szekeres Márta okl. vegyész
egyetemi adjunktus

Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Kolloidkémiai Tanszék

Szeged, 2003.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés 1

2. Irodalmi áttekintés 4

2.1. Szilárd/gáz határfelület, adszorbensek fajlagos felülete és szerkezete 4

2.1.1. Gázadszorpció mérésen alapuló fajlagos felület, pórusméret-eloszlás és fraktálszerkezet meghatározási módszerek 4

2.1.2. Egyéb módszerek 12

2.2. Szilárd/folyadék határfelület vizes elektrolit közegben 15

2.2.1. Felületi töltés és potenciál 15

2.2.2. Tenzidadszorpció 22

3. A kísérleti munka bemutatása 26

3.1. A szilika adszorbensek 26

3.2. Az adszorbensek fajlagos felületének meghatározására használt módszerek leírása 27

3.3. Az adszorbensek szerkezetének vizsgálati módszerei 28

3.4. A tenzidadszorpciós izotermák meghatározása 29

3.5. Felületi protonálódási/deprotonálódási folyamatok vizsgálata potenciometriás sav-bázis titrálással 30

3.6. Dinamikus lézer fényszórásmérés az elektrokinetikai potenciál meghatározására 31

3.7. Reológiai vizsgálatok 31

4. Eredmények, értékelés 32
4.1. Az adszorbensek fajlagos felülete és szerkezete 32
4.1.1. N_2 (77 K) gáz adszorpciós izotermák BET-analizise 32
4.1.2. Az N_2 (77 K) adszorpciós izotermák Tóth módszer szerinti analízise 35
4.1.3. Egyéb módszerek eredményei 49
4.1.4. Az adszorbensek pórusszerkezete 54
4.2. Az adszorbensek felületének jellemzése vizes közegben 58
4.3. Kationos tenzid adszorpciója a sík felületű és pórusos szilikákon 63
4.4. A proton- és tenzidion-megoszlás modellezése a szilika / elektrolit határfelületen 71

5. Összefoglalás 86
Irodalmi hivatkozások 90
Summary 100
Köszönetnyilvánítás 104

1. Bevezetés

A szilárd/folyadék (S/L) határfelületi adszorpciós megoszlási folyamatok pontos ismerete az alapkutatásban és az ipari alkalmazások területén is nagy jelentőségű. A tenzidek S/L határfelületi adszorpciójuk révén kulcsfontosságú szerepet töltenek be a legtöbb ipari formulázási folyamatban. Az ipar jelenleg előnyben részesíti a nemionos vagy anionos tenzidek alkalmazását, a kationaktív tenzidek szilárd/folyadék határfelületi tulajdonságainak vizsgálata pedig a felületmódosítás (hidrofil/hidrofób jelleg, felületi funkciós csoportok kialakítása) elméleti és gyakorlati jelentőséggel bír. A kationaktív tenzidek S/L határfelületi adszorpciója mint természetes önrendeződési folyamat az önrendeződéssel képződő, új típusú funkcionális kompozit anyagok előállításában hasznos modell rendszer. A 90-es évek közepétől kezdődően megnövekedett az érdeklődés az ionos tenzidek szilárd/folyadék határfelületi adszorpciója és az adszorpciós mechanizmus tisztázása iránt, aminek főként a szupramolekuláris kémia fejlődése (önrendeződési folyamatok vizsgálata) és az atomi erő mikroszkópia (AFM) megjelenése adott alapot. A nanotechnológiában és a biotechnológiában az amfifil vegyületek önrendeződésének elvét alkalmazva állítanak elő új típusú funkcionális anyagokat. A sík felületeken végzett AFM vizsgálatok láthatóvá tették a határfelületi tenzid-réteg szerkezeteket. Hidrofil és hidrofób felületeken vizsgálták ionos és nemionos tenzidek felületi aggregációját, ezzel sík felületeken az adszorpciós mechanizmusok tisztázottá váltak. A tenzidadszorpciós szakirodalom áttekintése arra engedett következtetni, hogy míg a szilárd adszorbens / tenzidoldat rendszereket a folyadékfázis oldala felől kimerítően elemezték, addig a szilárd felület szerkezete és a pórusossága szerepével lényegesen kevesebb közlemény foglalkozik. Disszertációm témájául ezért a dodecilpiridínium klorid / szilícium dioxid modell rendszert választottam annak tanulmányozására, hogyan befolyásolja a szilárd felület szerkezete a felületaktív anyagok adszorpcióját. Az adszorpció analízise a különböző szerkezetű de azonos kémiai összetételű adszorbenseken nagy segítséget nyújt az adszorpció mechanizmusának felderítéséhez, amelyre nézve a szakirodalomban még ma sincs egységes nézőpont. Az ionos tenzidek elektrosztatikai adszorpcióját oxid-alapú adszorbenseken proton-

disszociációs folyamat kíséri, ezért a proton- és tenzidion-egyensúlyok párhuzamos vizsgálata felvilágosítást adhat az adszorpciós mechanizmusra és a felületi tenzidréteg szerkezetére nézve olyan esetekben is, amikor a tenzid nem makroszkópikusan sík felületen, hanem nanorészecskék vagy nanopórusos adszorbensek felületén kötődik meg.

A folyadék fázis komponenseinek felületi sűrűsége, az adszorpciós réteg vastagsága - ami az S/L diszperziók termodinamikai tulajdonságait, kolloidstabilitását, a szuszpenziók szerkezeti tulajdonságait is döntően meghatározza - csak az adott adszorptívum számára aktuálisan hozzáférhető felület és pórusszerkezet pontos ismeretében számítható. Egyes szilárd adszorbensek, különösen a duzzadó réteges agyagásványok és a szol-gél folyamatokban előállított amorf részecskék fajlagos felületének nagysága és pórusméret eloszlása korábbi irodalmi adatok szerint is nagyságrendi eltéréseket mutat a meghatározásra alkalmazott módszer függvényében. A legáltalánosabban elterjedt gyakorlat szerint a fajlagos felületet a standard BET módszerrel határozzák meg (77 K hőmérsékleten mért N_2 adszorpciós izoterma analízise a BET egyenlet segítségével), amely nem minden esetben tükrözi a reális fajlagos felületet és pórusméret eloszlást. A BET módszer mikropórusos adszorbensekre csak korlátozottan használható. Számos publikáció foglalkozik a 77 K hőmérsékleten mért N_2 adszorpciós izotermák nem a BET egyenlet szerinti analízisével a pontosabb fajlagos felület értékek meghatározása érdekében, de példákat találunk más kísérleti módszerek alkalmazására is.

Dolgozatom első részében a választott szilícium-oxid alapú adszorbensek (Aerosil 200, precipitált szilika, Stöber szilika és szilikagél) fajlagos felületét és porozitását jellemeztem a 77 K hőmérsékleten mért N_2 adszorpciós izotermák analízisével a Tóth módszert alkalmazva, majd ezeket az eredményeket összevetettem magas hőmérsékletű N_2 adszorpciós, elegyadszorpciós és kisszögű röntgenszórás kísérletekből kapott fajlagos felület és porozitás értékekkel. Célom volt, hogy jól alkalmazható felületi jellemzést adjak a négy adszorbens esetében a folyadék közegben végzett proton és kationaktív tenzid adszorpciós kísérletek értékeléséhez. Emellett célom volt az is, hogy megállapítsam, hogyan befolyásolja a BET analízis alkalmazhatóságát az adszorbensek szerkezete. A dolgozat második részében a szilárd/folyadék határfelületi egyensúlyokat vizsgáltam különböző pH-jú és ionerősségű tenzidoldatokban. Az adszorpciós, potenciometriás, elektrokinetikai és reológiai vizsgálatok a dodecilpiridínium klorid adszorpciós mechanizmusának

felderítésére adnak lehetőséget. A tenzid jelenlétében végzett potenciometriás sav-bázis titrálás eredményekből számolt tenzidion felületi komplexálás egyensúlyi állandót felhasználtam az adszorpció elektrosztatikai komponensének elkülönítésére a bruttó adszorpciós folyamatban. Összehasonlító elemzéssel tanulmányoztam a tenzidadszorpciót a négy vizsgált szilika adszorbensen, hogy megállapítsam, milyen hatással van az adszorbens szerkezete az adszorpciós mechanizmusra.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Szilárd/gáz határfelület. Adszorbensek fajlagos felülete és szerkezete.

2.1.1. Gázadszorpció mérésen alapuló fajlagos felület, pórusméret eloszlás és fraktálszerkezet meghatározási módszerek

« It turns out that a set of experimental points can often be fitted by more than one theoretical isotherm, at least over part of the range of the data; that is, theoretical isotherms are not highly sensitive to the model on which they are based. »

Paul C. Hiemenz, Raj Rajagopalan : Principles of Colloid and Surface Chemistry, page 412, 3rd edition, Dekker, 1997.

A szilárd/fluid határfelületi folyamatok tanulmányozásának első lépése mindig a szilárd anyag, az adszorbens szerkezeti jellemzése: a szilárd-fluid határfelület nagyságának (fajlagos felület) és az adszorbens háromdimenziós szerkezetének (pórusátmérő, pórusméret eloszlás és pórusszerkezet/fraktálszerkezet) vizsgálata. Ezek a tulajdonságok döntően befolyásolják a felületi egyensúlyi folyamatokat, a fluid fázis komponenseinek megoszlási viszonyait a határfelület és a tömbfázis között, ezen keresztül pedig a diszperziók kolloidstabilitási, reológiai viselkedését.

A fajlagos felület nem abszolút tulajdonság, nagysága függ attól is, hogy milyen módszert választunk a meghatározására. Ezen kívül a fajlagos felület értékének az adott gyakorlati alkalmazásban reálisan hozzáférhető felület nagyságát kell tükröznie, vagyis a meghatározás módszerének igazodnia kell a felhasználáskor megvalósuló körülményekhez, például az adszorptívum felületi koncentrációjának, az adszorpciós réteg vastagságának vagy termodinamikai tulajdonságainak számolásakor. A fajlagos felület meghatározás legáltalánosabban elterjedt módszere a standard BET (Brunnauer-Emmett-Teller) módszer [1]. A BET-módszer standardizálásának az volt alapja, hogy általános tapasztalat szerint reális fajlagos felületi eredményt ad a legtöbb sík felületű, makro- és mezopórusos adszorbensre. Néhány szilárd/folyadék rendszer esetében azonban már korábban is világos volt,

hogy a BET módszerrel meghatározott fajlagos felületi adatok irreálisak, ha folyadék közegű rendszerben akarják felhasználni azokat. Legismertebb példa erre a montmorillonit, amelynek BET-felülete 20-25 m²/g körüli érték, azonban folyadékelegy adszorpció vagy kationcsere reakció alapján 300-350 vagy 800 m²/g [2-4] adódik attól függően, hogy duzzadás következtében milyen mértékben válnak hozzáférhetővé a montmorillonit rétegközti terei a különböző folyadékközegekben. Az adszorbátum számára folyadékközegben reálisan hozzáférhető felület és a BET-felület nagysága közötti eltérések okai lehetnek:

i) duzzadás és dezaggregáció
ii) felületi fraktál szerkezetű pórusos és mikropórusos adszorbensek pórusfelülete az adszorbátum molekulák méretétől függően kisebb vagy nagyobb mértékben hozzáférhető (molekulaszűrő hatás [5])
iii) a pórusátmérővel összemérhető nagyságú adszorbátum molekulák kinetikai energiája nem elegendő a pórusdiffúzióhoz (aktivált diffúzió [5])
iv) a nagy energiájú felületi helyekhez (különösen a pórusszéleken) erősen kötődő molekulák blokkoló hatása elzárja a pórusok belső felületeit a további adszorpció elől (aktivált „belépés” [6, 7])
v) hőmérséklet-függő átlagos pórusméretű adszorbensek 77 K-en meghatározott BET-felülete és szobahőmérsékleten (298 K) hozzáférhető reális felülete eltérő lehet
vi) a klasszikus elméleti adszorpciós izoterma egyenletek alábecsülik a fajlagos felület nagyságát, ami ezen modellek termodinamikai inkozisztenciájának következménye [8-10].

A pórusos adszorbensek reális fajlagos felületének és pórusszerkezetének értékelésére kidolgozott újabb módszerek legnagyobb részben a 77 K-en mért N_2 adszorpciós-deszorpciós izotermák BET-analízisének [1] továbbfejlesztésén alapulnak. A multirétegű adszorpciós izotermákat azért célszerű használni, mert ezeknél biztonságosan feltételezhető, hogy van olyan állapot, amelyben a felület teljes mértékben fedett, és ha az ehhez az állapothoz tartozó adszorbeált gázmennyiséget meg lehet határozni, akkor ebből közvetlenül jutunk a fajlagos felület értékéhez, feltételezésekkel élve az adszorbátum molekulák méretet, orientációját és felületi sűrűségét illetően. A BET-analízis továbbfejlesztését, illetve más megközelítések

kidolgozását tette szükségszerűvé az a tény, hogy a BET-feltételek a legtöbb reális adszorbens-adszorptívum párra nyilvánvalóan nem valósíthatóak meg. Emellett a BET-egyenlet (és a többi, kétdimenziós állapotegyenlet - izoterma - is) a Raoult vagy a Henry törvényhez hasonlóan, nem vezethető le termodinamikai alapokon. A termodinamikai inkonzisztencia alapja :

i) kísérletileg csak a felületi adszorpciós többletek határozhatóak meg (Gibbs többletek), ezzel szemben az állapotegyenletekben az abszolút adszorbeált mennyiségek szerepelnek [8, 11, 12]

ii) az elméleti modell megfontolások alapján számítható elméleti felületi többletek és a kísérleti többletek nem azonosak [9].

A. V. Neimark és P. I. Ravikovitch [9], valamint Tóth J. [8, 11, 12] új módszereket fejlesztettek ki az analitikusan levezetett izoterma egyenletek abszolút adszorbeált mennyiségei és a kísérletileg mérhető felületi többletmennyiségek közötti inkonzisztencia kiküszöbölésére. A Neimark-Ravikovitch módszerben az elméleti izoterma egyenletek abszolút adszorbeált mennyiségeit elméletileg levezetett kalibráció útján helyettesítik a többletmennyiségekkel.

A Tóth-módszer (Egységes Értelmezés “UI-Uniform Interpretation” módszer) egységesíti a klasszikus elméleti adszorpciós izoterma egyenleteket és a Gibbs izoterma-egyenletet. Az UI módszer használatával a klasszikus izoterma egyenletek termodinamikailag korrekt formára hozhatóak, ezért a számolt fajlagos felületek közelebb állnak a reális fajlagos felülethez, mint az eredeti klasszikus egyenletek alapján kapott értékek. Az $n^s = f(p_r)$ függvények transzformációjával kapott új $\Psi(p_r) = f(pr)$ illetve $\Psi(\Theta) = f(\Theta)$ függvények a Gibbs izoterma egyenlet alapján vezethetőek le, így termodinamikailag korrekt függvények.

A Gibbs egyenlet

$$\pi(p_r) = \frac{RT}{\varphi_m} \int_0^{p_r} \frac{\Theta}{p_r} d\, p_r \qquad 2.1.1.4.$$

(π a felületi többlet szabadenergia, ϕ_m az egy mólnyi adszorbátum mennyiséggel befedett felületrész, $\Theta = n^s/n^s_m = f(p_r)/n^s_m$ a felületi borítottság, R a moláris gázállandó, T az abszolút hőmérséklet) integrandumát transzformálva kapjuk:

$$\pi(p_r) = \frac{RT}{\varphi_m}\int_0^{p_r}\frac{\Theta}{p_r}dp_r \times \left(\frac{d\Theta}{d\Theta}\right) = \frac{RT}{\varphi_m}\int_0^{\Theta}\Psi(p_r)\,d\Theta \qquad 2.1.1.5.$$

ahol

$$\Psi(p_r) = \frac{\Theta}{p_r}\frac{dp_r}{d\Theta} = \left(\frac{\Theta}{d\Theta/dp_r}\right)\times\frac{1}{p_r} = \frac{f(p_r)}{f'(p_r)}\times\frac{1}{p_r}. \qquad 2.1.1.6.$$

Ideális gáz állapotban a többlet szabadenergia (ha a felület monomolekulás rétegben fedett):

$$\pi_{id} = \frac{RT}{\varphi_m}. \qquad 2.1.1.7.$$

Reális fizikai rendszerben a relatív felületi szabadenergia-többlet

$$\pi_r(p_r) = \pi/\pi_{id} = \int_0^{p_r}\frac{\Theta}{p_r}dp_r \qquad 2.1.1.8.$$

változására a felületi borítottsággal felírható:

$$d\pi_r(p_r)/d\Theta = \frac{\Theta}{p_r}\frac{dp_r}{d\Theta} = \Psi(p_r). \qquad 2.1.1.9.$$

Az utóbbi egyenlet a $\Psi(p_r)$ függvény fizikai értelmét definiálja, amely szerint $\Psi(p_r)$ nem más, mint a relatív felületi többlet szabadenergia változása az adszorpció folyamán a felületi borítottság függvényében. A Tóth-féle egységes értelmezés módszere (UI módszer) az adszorpciós izotermák deriválására épül, ami lehet a

kísérletileg mért $\Theta - p_r$ (n^s - p_r) adatpár grafikus/numerikus deriválása, vagy bármely klasszikus izoterma egyenlet vagy újonnan levezetett izoterma egyenlet analitikus deriválása. A Ψ-függvények alakja jellegzetesen eltérő minden klasszikus analitikai izoterma egyenlet esetében, ezért a kísérleti eredmények alapján megtalált Ψ-függvények egyértelművé teszik, hogy az adott adszorpciós folyamat leírására melyik analitikai függvény legalkalmasabb. A $\Psi(p_r)$ függvények alapján a nagyon hasonló alakú I. típusú izotermák esetén is könnyedén eldönthető, hogy melyik izoterma egyenlettel illeszthetőek a legpontosabban. A Ψ-függvények segítségével a multiréteges adszorpció egyértelműen megkülönböztethető az egyrétegűtől. Multirétegű adszorpciós izotermák analízisére Tóth [8] módosításokat vezetett be a BET-egyenletben, ami alapján különbség tehető az eltérő adszorpciós mechanizmusok között. Három különböző modellt írnak le a módosított BET egyenletek:

a) a második és magasabb rendű adszorpciós rétegekben a BET-feltétel szerinti kondenzáció helyett $k_t \neq 1$ egyensúlyi állandójú adszorpciós folyamat zajlik

$$\Theta = \frac{c\, p_r}{\left[1+\left(c-k_t\right) p_r\right]\left[1-k_t\ p_r\right]} \qquad 2.1.1.10.$$

b) a monoréteges adszorpciós szakasza különválasztható, a második és magasabb rendű adszorpciós rétegek csak egy $p_{r,e}$ kritikus nyomás felett kezdenek kiépülni

$$\Theta = \frac{c\, p_r}{\left[1+k_t\ p_{r,e}+\left(c-k_t\right) p_r\right]\left[1-k_t\ \Delta\, p_r\right]} \qquad 2.1.1.11.$$

$$\Delta\, p_r = p_r - p_{r,e} \quad (p_r \rangle\ p_{r,e})$$

c) a második és magasabb rendű rétegek a BET-modellel megegyezően felületi kondenzációval ($k_t = 1$), de csak $p_{r,e}$ nyomástól kezdődően épülnek ki

$$\Theta = \frac{c\, p_r}{\left[1 + p_{r,e} + (c-1)\, p_r\right]\left[1 - \Delta\, p_r\right]}. \qquad 2.1.1.12.$$

A multiréteges adszorpció leírására Tóth kidolgozott egy új modellt [8], az un. Cloud-modellt, amelyben a második és a magasabb rendű rétegek adszorptívum molekulái vertikális és horizontális mobilitással is rendelkeznek. E szerint a feltételezés szerint az erős adszorpciós kölcsönhatás miatt a mobilitás az első rétegben korlátozott, de a felülettől távolodva rétegenként egyre nő az adszorptívum molekulák mozgási szabadsága. A második és magasabb rendű rétegek között dinamikus egyensúly áll fenn. Így az adszorbeált mennyiség definíciója:

$$n^s\,(p_r) = \frac{n_1^s(p_r)}{1 - k\, p_r}, \qquad 2.1.1.13.$$

ahol n^s_1 az adszorbeált mennyiség az első rétegben, és $k = (k_1/k_2)\exp(Q_t/RT)$ az adszorpciós egyensúlyi állandó (k_1 az adszorpció, k_2 a deszorpció sebességi állandója), Q_t pedig az átlagos adszorpciós potenciál. Az $n_1^s\,(p_r)$ függvény explicit formája lehet bármely monorétegés adszorpciós izoterma egyenlet, amely a kísérleti izotermák Ψ-függvényének segítségével könnyen kiválasztható.

R. L. Bond és T. H. Spencer nevéhez fűződik az a mikropórusos adszorbensek fajlagos felületének becslésére felhasználható relatív módszer [13], amelyben egy referencia-adszorbensen és a vizsgálandó adszorbensen mért gázadszorpciós izoterma Henry-szakaszának meredekségét viszonyítják egymáshoz. Feltételezik, hogy az adszorpció adott nyomáson a fajlagos felület függvénye a Henry-tartományban (a^s_s a vizsgálandó minta, a^s_r a referencia adszorbens fajlagos felülete). A lineáris Henry izotermák meredeksége (k_s és k_r) a fajlagos felülettel arányos:

$$\frac{a_s^s}{a_r^s} = \frac{k_s}{k_r} \qquad 2.1.1.17.$$

A szerzők megállapítása szerint a Henry tartomány B-S módszerrel számolt fajlagos felületek sok esetben igen nagy eltéréseket mutathatnak a valós értékektől. Gregg és Sing [14] ennek ellenére is reális módszernek tekintette az I típusú adszorpciós izotermák interpretálására.

A mikropórus szerkezet analízisére a BET egyenleten alapuló de Boer féle t-módszer [15] és az α_S-módszer [16] a legelterjedtebb. A mezopórus méreteloszlás klasszikus analízise, a BJH [17] módszer a Kelvin egyenlet alkalmazásán alapszik. A pórusméret-eloszlás meghatározására egyértelműen a deszorpciós ág használatos [18], mert feltételezés szerint az izotermák deszorpciós ága termodinamikai egyensúlyi állapotot tükröz. Pórus-hálózatoknál azonban perkolációs hatások befolyásolhatják a deszorpciós folyamatot, ekkor ez a módszer nem releváns [19]. A mikropórus analízisre elterjedten alkalmazott Dubinin-Polanyi (DP) [20-24], Dubinin-Astakhov (DA) [25], Dubinin-Radushkevic (DR) [26-28] és Dubinin-Radushkevic-Kaganer (DRK) [29, 30] egyenletek a mikropórusos adszorbenseken mért izotermák illesztésére kidolgozott empirikus Dubinin egyenlet [20] korrigált és továbbfejlesztett változatai. Az eredeti, empírikus egyenletet Dubinin később két feltételezés alapján elméletileg is levezette. Az első feltételezés az adszorpciós potenciálra (A) vonatkozó, kísérletileg is megfigyelt termodinamikai kritérium volt:

$$A = R\,T \ln\left(\frac{p_0}{p}\right), \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_0 = 0 \qquad 2.1.1.1.$$

A második feltételezés szerint az adszorpciós energia eloszlása a Weibull eloszlási görbét követi. Ezekből következik a DA egyenlet, amelynek egy speciális esete a DR egyenlet (k=2). A DA egyenlet egyik formája:

$$\ln\left(\frac{n_A}{n_{A_0}}\right) = B\left(\frac{T}{\beta}\right)^k \ln^k\left(\frac{p_0}{p}\right) \qquad 2.1.1.2.$$

Az egyenletben n_{A0} az a moláris adszorbátum mennyiség, amely teljesen betölti az adszorbátum pórusait, n_A az aktuális adszorbeált mennyiség, a B paraméter az adszorbensre jellemző energia-paraméter, a β paraméter az adszorbátumra jellemző, k pedig konstans, amelynek értéke általában 1.5 és 4 között változik. A DRK egyenlet

azt a feltételezést tartalmazza, hogy a mikropórusok teljes feltöltésehez szükséges adszorbátum mennyiség monomolekulás borítottságnak felelne meg egy azonos fajlagos felületű nem pórusos adszorbensen, így a DRK egyenletet a mikropórus térfogat analízis mellett fajlagos felület meghatározásra is használják. A DFT (density functional theory) módszer (Olivier-Conklin [31-34], C. M. Lastoskie [35-37]) az adszorptívum sűrűség-profilját használja fel a fázisegyensúly leírására. Felületi erő mikroszkópiai vizsgálatok kimutatták [38], hogy a mikropórusokban adszorbeált folyadékok erősen strukturált állapotban vannak ("confinement effect"), és a sűrűségprofil oszcillál a pórusfaltól távolodva. A DFT elmélet nem lokalizált sűrűségfüggvény alkalmazásával szintén oszcilláló sűrűség-profilt mutat. A DFT előnye, hogy nem korlátozódik az izotermák valamelyik szakaszára, ezért kielégítő fajlagos felület, pórustérfogat és pórusméret eloszlás adatokat szolgáltat az egész pórusméret tartományban (és a sík felületű adszorbensekre is).

J. B. Condon és E. L. Fuller a Dubinin-egyenleteket és a DFT módszert közös alapokra hozták [39, 40] és az elméleti megközelítést kiegészítették a Chi-elmélettel [41]. A kvantummechanikai alapon (QM) kifejlesztett Chi izoterma egyenlet,

$$\Theta = \Delta\chi\, U\left(\Delta\chi\right), \qquad 2.1.1.3.$$

nem pórusos adszorbensek esetében is alkalmas a felületi energia és a fajlagos felület analízisére. A Dubinin egyenletek a Chi modellből levezethetőek.

A mikropórusos adszorbensek pórustérfogatának elemzésére G. Horváth és K. Kawazo [42, 43] új izoterma egyenletet dolgoztak ki.

Az adszorpciós izotermákat fraktálszerkezet vizsgálatára is alkalmazzák. Az FHH (Frenkel-Halsey-Hill) fraktál izoterma egyenlet [44, 45],

$$\ln\left(\frac{p_0}{p}\right) = k_{FHH}\,\Theta^{r_{FHH}}, \qquad 2.1.1.14.$$

ahol Θ a felületi borítottság, k_{FHH} és r_{FHH} empírikus állandók, széles egyensúlyi nyomás tartományban, p_r 0.4 és 0.9 között, jól leírja a legtöbb kísérleti adszorpciós izotermát. Felületi fraktáldimenzió meghatározására alkalmas [45] a monoréteges adszorpció

$$\ln \Theta = k_{FHH} + \frac{D_s - 3}{D_s} \left[\ln\ln\left(p_0/p\right)\right] \qquad 2.1.1.15.$$

és a multiréteges adszorpció (kapilláris kondenzáció)

$$\ln \Theta = k_{FHH} + (D_s - 3) \left[\ln\ln\left(p_0/p\right)\right] \qquad 2.1.1.16.$$

tartományában. A monomolekulás borítottság tartományában az adszorbens-adszorbátum kölcsönhatásra, a kapilláris kondenzáció tartományában pedig az adszorptívum-adszorptívum kölcsönhatásra ad információt az izoterma.

2.1.2. Egyéb módszerek

Az ún. ekvivalens fajlagos felület számolható elegyadszorpciós izotermák analízisével [46]. A Schay-Nagy féle lineáris extrapolációs módszerrel [47-49] a tiszta 1 és 2 komponensek adszorpciós kapacitása ($n^s_{m,1,0}$ és $n^s_{m,2,0}$) számítható az izoterma alapján, ha van legalább 0.2 – 0.4 relatív móltört tartományon egyenes szakasza, amely szakaszon feltételezés szerint nem változik az adszorpciós réteg vastagsága. A grafikus extrapolációval kapott monomolekulás borítottság értékekből ($n^s_{m,1}$ és $n^s_{m,2}$) az 1 és 2 komponens molekuláinak relatív felületfedéséből ($r = a_{m,1}/a_{m,2}$) az

$$n^s_{m,1,0} = n^s_{m,1} + r\, n^s_{m,2} \qquad 2.1.2.1.$$

valamint az

$$a^s_{ekv} = n^s_{m,1,0}\, a_{m,1} \qquad 2.1.2.2.$$

egyenlet segítségével kapjuk meg az ekvivalens fajlagos felület értékét folyadék közegben.

A. Dabrowski és munkatársai [50] a karakterisztikus pórusátmérőt és pórusméret eloszlást számították mezopórusos szilika és alumina adszorbensek termogravimetriás görbéinek analíziséből, a Kelvin egyenlet,
$\ln (p/p_0 = - (2 \gamma V_M / r_K R T)$, segítségével. A kvázi-izoterm, kvázi-izobár mérési körülmények optimális fűtési folyamatot tettek lehetővé, így a szerzők feltételezték, hogy a termális deszorpció után a pórusfelületen maradó folyadékréteg vastagsága elhanyagolható, és így a folyadékmeniszkusz sugara (r_K) lényegében azonos a pórusátmérővel.

Kisszögű röntgenszórási görbék (small angle X-ray scattering, SAXS) analízise szintén alkalmas a fajlagos felület valamint a felületi- és tömeg-fraktál dimenziók számítására [51-53]. Az egységnyi térfogatra eső felület nagysága és a fajlagos felület a következő egyenletek alapján kapható meg SAXS görbékből:

$$\frac{S}{V} = \pi \frac{\lim_{h \to \infty} I(h)\, h^4}{\int_0^\infty h^2\, I(h)\, dh} \qquad 2.1.2.3.$$

és

$$a^s_{SAXS} = \frac{(S/V) \times 10^3}{d} \qquad 2.1.2.4.$$

A 2.1.2.3. egyenletben h a szórásvektor, I(h) a szórás intenzitás, S/V a részecskék egységnyi térfogatra vonatkoztatott fajlagos felülete (nm^2/nm^3), d pedig a szilárd anyag sűrűsége (g/cm^3). A fajlagos felület meghatározására vonatkozó 2.1.2.3. egyenlet a szórásfüggvényekből az alábbiak szerint következik. A szórt sugárzás intenzitása I(h) alapvetően a szórásvektornak (h) és a diszperz rendszer elektronsűrűség-fluktuációjának ($\eta(r)=\rho_e(r)-\rho_e$) függvénye a V szórástérfogatban:

$$I(h) = \eta^2(0) V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin hr}{hr}\, dr, \qquad 2.1.2.5.$$

ahol

$$\eta^2(0) = \frac{1}{V}\int_0^\infty \left(\rho_e(r) - \rho_e\right)^2 d^3 r \qquad 2.1.2.6.$$

és

$$\gamma_0(r) = \frac{\eta^2(r)}{\eta^2(0)}. \qquad 2.1.2.7.$$

A Porod-tartományra érvényes a következő összefüggés [54-57]:

$$I(h) = \eta^2(0)\, 2\pi \frac{S}{h^4}. \qquad 2.1.2.8.$$

A 2.1.2.5. és 2.1.2.8. egyenletek együttes alkalmazásával számolható az S/V, egységnyi térfogatra vonatkoztatott fajlagos felület. A fajlagos felület 2.1.2.3. illetve 2.1.2.4. egyenlet szerinti számolása a gyakorlatban a K_P Porod konstans (a szórásintenzitás határértéke $h \to \infty$-nél a Porod tartományban) és a Q invariáns meghatározásán keresztül történik.

A Porod konstans

$$K_P = \lim_{h \to \infty} I(h)\, h^4, \qquad 2.1.2.9.$$

a Q invariáns

$$Q = \int_0^\infty h^2\, I(h)\, dh \qquad 2.1.2.10.$$

a pont kollimációs mérési elrendezésben. Rés kollimációs mérési feltételek között a fenti két állandó a következő módon változik:

$$K_P = \lim_{h \to \infty} I(h)\, h^3 \quad \text{és} \quad M_1 = \int_0^\infty h\, I(h)\, dh \qquad 2.1.2.11.$$

Az S/V fajlagos felületből a pórusos rendszerek jellemző paramétere, a korrelációs hossz (l_c) és a két fázis (1 és 2 - diszperz rész és diszperzióközeg) kiterjedését jellemző l_1 és l_2 paraméter (a fázisok karakterisztikus mérete) a Porod által levezetett összefüggésekből a következő módon kapható meg: $l_c = (8\, w_1 w_2) / (S/V)$ [52, 53, 58], valamint $l_1 = 4\, w_1/(S/V)$ és $l_2 = 4\, w_2/(S/V)$ [58].

A fraktáldimenzió a szórásfüggvények logaritmus reprezentációjának (log I(h) - log h) meredekségéből, a görbe középső szakaszára illesztve a következő egyenletekkel számítható: $D_s =$ slope $+ 5$ illetve $D_s =$ slope $+ 1$ [52].

2.2. Szilárd/folyadék határfelület vizes elektrolit közegben

2.2.1. Felületi töltés és potenciál

"The success of SCMs (Surface Complexation Models) results from the conformation of adsorption to mass-action and material balance laws and the flexibility in adjustable parameters"

Tao Zuyi, Chu Taiwei, Li Weijuan, Journal of Colloid and Interface Science, 232, 174, 2000.

Az anyagtudomány és a környezeti kémia különböző területein a szilárd részecskék, ásványi és mesterséges, főként szervetlen fémoxidok, vagy oxidokat is tartalmazó összetett anyagok viselkedése vizes elektrolitközegben a kutatások egyik központi témája. Közelebbről, a részecske-elektrolit határfelület protonálódási tulajdonságai meghatározóak ezekben az anyagrendszerekben. Protonálódási folyamatban alakul ki a részecskék felületi töltése, és a töltéstulajdonságok befolyásolják az ionok (kis és nagy molekulájú elektrolitok) adszorpcióját, valamint a vizes közegű szuszpenziók kolloidstabilitását [59, 60]. A vizes közegű részecskediszperziók ipari felhasználása széleskörű. Az anyagmérnöki tudományok területén belül szervetlen részecske (ásványi részecske) szuszpenziók elterjedtek a

festékgyártásban, papírgyártásban, kozmetikai iparban vagy a kerámiagyártásban. Polimer latexek és funkcionalizált latex részecskék diszperziói a kémiai iparban mint fedőanyagok, szintetikus gumianyagok, ragasztóanyagok, és újabban a biotechnológiában az immuntesztekben és sejtjelzőként használatosak [61]. A környezeti tudományban jelentőségüket az ásványi részecskék permanens jelenléte határozza meg a talajban és a felszíni, valamint felszín alatti vizekben. A talaj szilárd alkotói, a humátokkal kölcsönhatásban, döntő mértékben befolyásolják a szennyezőanyagok vándorlását [59].

A kiterjedt vizsgálatok ellenére még ma is távol áll a tudomány a polimer részecskék vagy ásványi részecskék ionizációs tulajdonságainak korrekt megjóslásától. A szilárd részecskék felületi töltésével és felületi elektromos tulajdonságaival foglalkozó legismertebb monográfiák: T. W. Healy és L. R. White [62], valamint James és Sparks [63]. Az utóbbi időkben egyre több figyelem fordul a felületi ionizációs és elektromos kettősréteg modellek hiányosságai és a modellezett rendszerek összetettségéből adódó komplikációk felé [64-69]. A valós rendszerekben működő kölcsönhatásokat (pl. oldódás, precipitáció, szennyeződések hatása), és a valós rendszerek egyedi paramétereit (szolvatáció, polarizálhatóság, kötési energia) figyelembe vevő közelítések kémiai modellezéshez közelítik az eredetileg főként matematikainak tekinthető kettősréteg modelleket. Az oldódási és precipitációs egyensúlyok figyelembe vételével [64] az alumínium oxid titrálási görbéi az egész pH-tartományban pontosan leírhatók. A szilika (a többi fémoxidokhoz viszonyított) anomális felületi savasságát az SBE (Solvation, Bond strength and Electrostatics) modell [66] kielégítően magyarázza.

Az oxid-vizes elektrolit határfelületek ionizációját leggyakrabban a Yates és munkatársai nevéhez fűződő felületi komplexációs modell (Surface Complexation Model, SCM [70]) segítségével jellemzik. A felületi ionizációs helyeken, az aktív helyeken lezajló folyamatot a 2 pK [71-73] vagy az 1 pK [73-75] modell alapján értelmezik. A 2 pK modellben egy fématomot tekintenek az ionizációs felületi hely központjának, amelyhez kapcsolódó oxigén atomon 2 proton megkötésére van lehetőség, két egymást követő egyensúlyi folyamatban. A két egyensúlyi állandó egymástól nagymértékben különböző, ha a proton ugyanahhoz az egy atomhoz kötődik, Δ pK > 10 [76]. A titrálásokból kísérletileg meghatározható Δ pK értéke a legtöbb szilárd felületre 2 és 4 között változik. A 2 pK modell korrekt értelmezése

szerint egy ionizációs reakció két szomszédos ionizálható felületi csoport, például két azonos fématomhoz kapcsolódó oxigén között oszlik meg [72, 77-79]. A felületi protonálódási reakciók a következő módon írhatóak fel a két értelmezés szerint 2 pK modellben:

$$-MeOH_2^+ \leftrightarrow -MeOH + H^+$$
$$-MeOH \leftrightarrow -MeO^- + H^+$$

és

$$[-Me(OH)OH_2]^+ \leftrightarrow -Me(OH)_2 + H^+$$
$$-Me(OH)_2 \leftrightarrow [-Me(OH)O]^- + H^+$$

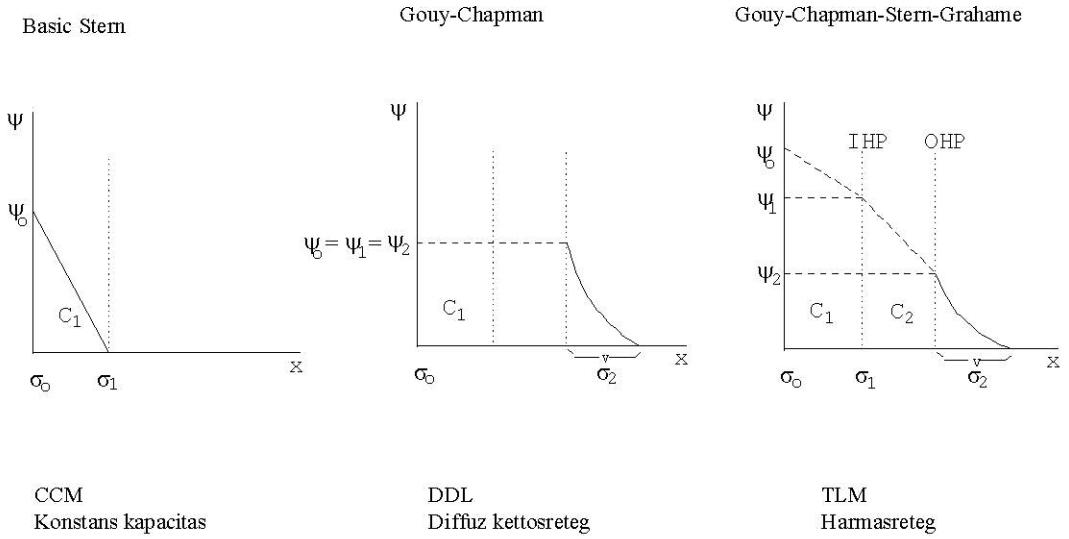
Az 1 pK modell szerint tört töltések alakulnak ki az egyes felületi ionizációs csoportokon, a protonizációs/deprotonizációs reakció ebben a modellben egy lépéses:

$$\left[-MeOH_2\right]^{+1/2} \leftrightarrow \left[-MeOH_2\right]^{-1/2} + H^+$$

Az 1 pK és 2 pK modellek "mean-field" közelítések. M. Borkovec [76] diszkrét töltés (Ising) modell segítségével, Monte Carlo szimulációs technikával modellezte a szilárd/elektrolit határfelületeket. A módszer eredménye szerint az oxid részecskék töltésviszonyait mind a három, fent említett mean-field közelítéses modell kielégítően írja le, és ezek eredménye megegyezik az Ising modell eredményével. A modellek egyező eredménye [80] annak tulajdonítható, hogy a diszkrét töltések rácsmodell leírása (Ising modell) nagy hatótávolságú kölcsönhatást (long-range interaction) mutat a rácspontokban elhelyezkedő töltéspontok között, így az egész rácson a mean-field közelítés működik. Az egyes kutatócsoportok véleménye megoszlik abban a tekintetben, hogy melyik modell tekinthető korrektnek az oxid felületek töltésviszonyainak leírásához. Mivel bármelyik modell egyenlő sikerrel jósolja meg a határfelületi tulajdonságokat, ennek a kérdésnek az eldöntéséhez a

felületi töltéssűrűségen, ionasszociációs egyensúlyokon és az elektrokinetikai potenciálon kívül további, más módszerekkel kapott kísérleti adatokra lenne szükség [81]. Az 1 pK modell mellett szól, hogy kevesebb paraméter megadása szükséges, mint a 2 pK modellhez. A modell paraméterek (a kettősréteg kapacitása, a teljes ionizálható helysűrűség, az egyes felületi speciesek disszociáció-állandója) olyan fizikai jellemzők, amelyek kísérletileg úton nem mérhetőek, értéküket becsléssel és paraméter-illesztéssel határozzák meg.

Bármelyik felületi ionizációs modellt tekintjük, a mérendő és változó tényező a hidrogénion koncentrációja a vizes közegben. A hidrogénion-koncentráció, és a háttérelektrolit ionok koncentrációja, a távolsággal egy feltételezett függvény szerint változik, amely távolságon belüli megoszlás törvénye szerint különböző elektromos kettősréteg modellek ismertek. A Gouy-Chapman (GC) [82, 83], a Stern (Basic Stern [84] és Stern-Grahame modellek [85]) és a Gouy-Chapman-Stern-Grahame (GCSG) a három alap-modell, amelyet leggyakrabban használnak a kettősréteg szerkezetek leírására. Más nevezékrendszer szerint a GC modell a diffúz kettősréteg modellel (DDL), a Basic Stern modell a konstans kapacitás modellel (CCM), a GCSG modell pedig a hármasréteg modellel (TLM) azonos (2.2.1.1. ábra).



2.2.1.1. ábra: A Konstans kapacitás, Diffúz kettősréteg és Hármasréteg modellek sematikus ábrázolása. Ψ a potenciál jele (Ψ_0 a felületi potenciál, a potenciál-meghatározó ionok adszorpciójának síkjában, Ψ_1 az IHP (Inner Helmholtz Plane) potenciál a hidrátburok nélkül adszorbeált ellenionok síkjában, Ψ_2 pedig az OHP (Outer Helmholtz Plane) potenciál abban a képzetes síkban, ahol az ionok adszorbeált diffúz rétege kezdődik), a fizikai szilárd/folyadék határfelülettől mért távolság x, C_1 és C_2 a rétegek közötti kapacitás (a DDL modell esetében C_1=0), σ_0, σ_1 és σ_2 az egyes ionrétegekhez rendelhető töltéssűrűségek.

Az elektroneutralitás törvénye értelmében a töltéssűrűségek összege nulla mindegyik modellben. A másik két törvényszerűség, amely a kettősréteg modellek mindegyikében azonos, a töltés és potenciál közötti összefüggés leírása a Poisson egyenlettel, valamint a töltések potenciáltérbeli eloszlásának (diffúz réteg) leírása a Boltzmann-eloszlás szerint. A kettősrétegmodellek matematikai leírása e három fizikai alaptörvény felírásával adható meg. A teljes leírásnak analitikai úton nincs megoldása, numerikus megoldások ismertek. A gyakorlatban közelítésekkel élve a linearizált Poisson-Boltzmann (PB) egyenlet megoldható. A PB közelítés nem veszi figyelembe az ionkorrelációt (many body interaction) és az ionok méretét, amely

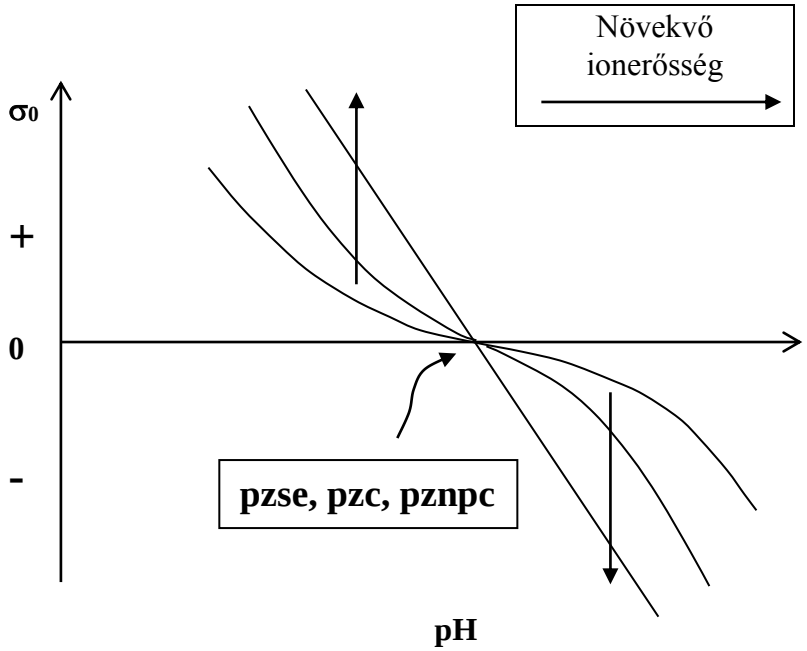
elhanyagolások vezethetnek kvantitatív hibákhoz. Az utóbbi években statisztikus mechanikai technikákat is alkalmaznak a kettősréteg szerkezetek elméleti vizsgálatára [86-91].

A felületi elektromos tulajdonságokat a töltés és potenciál közötti összefüggés megállapításával lehet jellemezni. Az elméleti modellek ezt lehetővé teszik, de a potenciál-meghatározó ionok és egyéb ionok megoszlása a vizes közeg és a szilárd/folyadék határfelület között kísérleti úton is meghatározható. Mivel az oxid felületek egyértelműen specifikusan kötnek meg protont a vizes közegből, ezért a proton, mint potenciál-meghatározó ion megoszlása a tömbfázisbeli aktivitásának függvényében (az un. töltés-potenciál görbe) jellemzi a részecskék felületi elektromos tulajdonságait, a disszociábilis felületi csoportok koncentrációját, az ionizációs egyensúlyi állandót és a kialakult töltések árnyékolásának mértékét. A rendelkezésre álló kísérleti módszerek a potenciometriás sav-bázis titrálás, áramlásos módszerek (kromatográfia), kontaktszög vagy kapilláris méréstechnikák (felületi feszültség mérés), vezetőképesség-mérés, elektrokinetikai mérések, valamint a spektroszkópiás vizsgálómódszerek közül az NMR, UV/VIS és IR módszerek. A módszerekről M. Borkovec [92] monográfiájában található áttekintés hivatkozásokkal.
A potenciometriás sav-bázis titrálási görbékből számított proton adszorpciós/deszorpciós izotermák tárgyalása rendkívül széleskörű publikációs tevékenységet foglal magában. A kolloid rendszerek határfelületi elektromos tulajdonságainak vizsgálatában legismertebb publikációk a legnagyobb kolloidkémiai iskolákból kerültek ki. Ilyenek például a wageningeni iskola [93-102], az ausztrál iskola [103-106], a lengyel iskola [107-111], a horvát iskola [112, 113], valamint a vizes közegű környezeti rendszerek vizsgálatával foglalkozó kutatócsoportok [114, 115].

Az általánosan töltés-potenciál függvény néven ismert protonmegoszlási görbék az egyes anyagcsoportok esetében jellegzetesen különbözőek. Az oxidokat, polielektrolitokat, proteineket és huminsavakat összefogó, változó felületi töltésű anyagcsoport σ_0-pH görbéire a következő (2.2.1.2. ábra) közös tulajdonságok jellemzőek:

- a felületi töltéssűrűség ionerősség-függése ($\sigma_0 = f\ (I_{pH=konst})$) mutatja a töltésárnyékolás hatását, vagyis mind a pozitív, mind a negatív felületi töltéstöbblet mértéke nő az ionerősség növekedésével

- ennek eredményeként különböző ionerősségeknél mért izotermák közös pontban metszik egymást.



2.2.1.2. ábra: A σ_0 – pH függvények változó töltésű felületeken változó ionerősség mellett. Pzse: a nulla sóhatás pontja, pzc: a nulla felületi töltés pontja, pznpc: a nulla felületi protontöltés pontja.

Ha a pozitív és negatív előjellel töltött felületi csoportok mennyisége azonos, akkor a felület általános töltetlensége miatt (pzc, nulla felületi töltés pontja) a felületi potenciál is nulla, ennek megfelelően elektrosztatikai tér hiányában az ionok megoszlása a határfelületi rétegben bármilyen ionerősségnél azonos lesz (nulla sóhatás pontja: pzse, point of zero salt effect), és a görbék közös metszéspontja, a pzse egybeesik a pzc-vel (pzse=pzc). Ha a felületi töltés-kialakuláshoz kapcsolódó protolitikus reakciókon kívül más egyensúlyi reakcióval nem kell számolni, akkor felületi töltés a nettó felületi protontöltéssel is azonos. Ilyenkor a pzc egyúttal pznpc (point of zero net proton charge) is, pzc = pznpc. A pzse=pzc=pznpc állapot csak ideális körülmények között valósul meg. Ha a felületi töltés kialakulásán kívül más folyamatban is részt vesznek protonok az adott szilárd felület/elektrolit rendszerben, akkor ez a töltés-kialakulási folyamaton felüli proton-forgalom egy pH-tól és ionerősségtől független additív tagként jelenik meg a töltés-potenciál görbéken,

vagyis az ionerősségtől független megoszlási állapotban (pzc, pzse) a fogyasztott protontöbblet nem nulla (pzc=pzse≠pzc). Specifikusan adszorbeálódó (a felület síkjában, a protonegyensúllyal kompetícióban adszorbeálódó) ionok jelenlétében a felületi töltés nem csak a proton asszociáció/disszociáció eredménye, tehát a felületi töltés nem azonos a nettó felületi protontöltéssel és így a pzc pontban sem nulla a nettó protonfogyasztás: pzc ≠ pznpc (pznpc = point of zero net proton charge). Arra utaló kísérleti adatok is vannak, hogy specifikus ionadszorpció esetében nem az izotermáknak nincs közös metszéspontjuk. A különböző feltételek között létező különböző típusú közös metszéspontok és nullapontok gyűjteményét a legkülönbözőbb felület-típusokra Sposito [115] monográfiájában találjuk meg.

A protonmegoszlási egyensúly bonyolult, párhuzamosan végbemenő felületi komplexálási reakciók eredménye, amelyek mindegyike befolyásolja egymagában is a felületi potenciált és a potenciáltér változását a határfelülettől a vizes tömbfázis belsejéig, ezen keresztül hatással van a többi felületi reakcióra. A szimultán reakciók egyenletei, amelyek a nem mérhető potenciál-tagokat is tartalmazzák, paraméterillesztéses iterációs módszerrel oldhatóak meg. Az irodalomban számtalan, erre a feladatra kifejlesztett számítógépes program áll rendelkezésre (MICROQL, MINEQL, MINTEQA2, FITEQL, ECOSAT stb. [116-118]).

2.2.2. Tenzidadszorpció

A kationaktív tenzidek adszorpciója szilika felületeken sok gyakorlati és elméleti kutatás témája volt, mielőtt a környezetvédelmi szempontok az ipart környezetbarát felület-aktív anyagok alkalmazására sarkálltak [119]. A 90-és évek közepétől a tradicionális felületaktív anyagok ismét az érdeklődés középpontjába kerültek annak köszönhetően, hogy az amfifil molekulák önrendeződése, mint jelenség, a nanotechnológiában és a biotechnológiában az új típusú funkcionális anyagok ("smart structures") előállításának alapja [120-123]. A kationaktív tenzidek adszorpciója és a határréteg szerkezetének vizsgálata szilika felületeken különösen fontos, mivel a szilika és szilikátok (pl. kereskedelmi forgalomban lévő bioaktív üvegek, implantátumok, PerioGlas®, BioGran, Bioactive Glass S53P4 és más összetételek) a biokompatibilis szilárd anyagok körébe tartoznak [124-126].

Az ionos tenzidek adszorpcióját ellentétes töltésű, sík felületű, nem pórusos adszorbenseken részletesen tanulmányozták az utóbbi két évtizedben, az alapelvek világosak [127-132]. Az adszorpció a kritikus micellaképződési koncentráció (cmc) alatti tartományban az egyedi tenzidionok felvételét jelenti a felület és az oldott anyag (tenzidion) közötti kölcsönhatáson keresztül, valamint ezzel párhuzamosan felületi aggregátumok, periodikus adszorptívum szerkezetek (hemimicella) kialakulását a határfelületen [133]. A felületi hemimicella koncentráció (hmc) az a koncentráció határérték, ahol a felületi aggregátumok megjelenése kimutatható. Ez a koncentrációküszöb lényegesen kevésbé éles, mint a tömbfázisú aggregáció koncentrációküszöbe, a kritikus micellaképződési koncentráció (cmc) [134]. A hmc feletti koncentrációknál az adszorpció fő hajtóereje a tenzid szénláncok közötti hidrofób kölcsönhatás az adszorpciós rétegben, ebben a tartományban felületi "bilayer", vagy admicella képződés figyelhető meg. Ennek megfelelően az adszorpció két lépcsőben megy végbe. A kétlépcsős mechanizmust mind kísérleti, mind elméleti úton bizonyították [135-143]. Az ellenion adszorpció [141] és a proton deszorpció [138, 140] mérésén keresztül megállapítható az is az adszorpciós izotermákkal párhuzamosan, hogy milyen koncentrációig zajlik ioncsere-folyamatban az adszorpció. Ezt a tartományt azonosítják az egyedi ion adszorpció és a hemimicella-képződés tartományával. Az ioncsere mechanizmust nagyobb koncentrációknál (felületi admicella képződési tartomány) váltja fel a tenzid szénláncok közötti hidrofób kölcsönhatás. Ezt az átmenetet jelzi, hogy nő az ellenionkötés és megszűnik a protondeszorpció. L. K. Koopal és munkatársai szerint [140] a két lépcső közötti átmenetet a különböző háttérelektrolit-koncentrációknál mért adszorpciós izotermák közös metszéspontja (CIP, common intersection point) jelzi. H. Rupprecht és J. Sigg azt állapították meg [141], hogy a hidrofób kölcsönhatás szerepet játszik az ioncsere-adszorpciós szakaszban is, erre az alapján következtettek, hogy különböző szénlánchosszúságú tenzidek adszorpciója eltérő volt egymástól a kis koncentrációtartományban is. Az adszorpció kalorimetriás vizsgálata azt mutatja [135-137, 144-146], hogy az ioncsere-adszorpciós folyamat entalpiája megkülönböztethető a felületi aggregátumképződés entalpiájától. Az ionos tenzidek adszorpciója minden esetben exoterm. A felületi aggregátum képződés entalpiája a tömbfázisú micellaképződés entalpiájával azonos nagyságrendű, és hajtóereje megegyezik a micellaképződés hajtóerejével. J. L. Trompette és munkatársai [147] kísérletileg meghatározott kicserélődési entalpiafüggvények, adszorpciós izotermák és

elektroforézis mérések együttes analízisével becsülni tudták a határfelületi vízmolekulák szerkezetének felbomlásával járó endoterm hőeffektus hozzájárulását a bruttó cserélődési entalpiához. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiás vizsgálattal [135] micella-típusú tenzidaggregátumok képződését bizonyították már 12 % felületi borítottság értéknél is. Az adszorpciós sűrűség növekedése az aggregátum-klaszterek számának és/vagy méretének növekedésével jár. Nagy felületi borítottságnál az adszorpciós réteg beszárítása nem változtatta meg a réteg szerkezetét, ami telített monoréteg vagy kettős réteg létezését valószínűsíti.

A kétlépcsős mechanizmus az adszorpció elméleti modellezése területén is sikeres feltételezésnek bizonyult. Az ezen az alapon kifejlesztett Gu izoterma egyenlet [139], amely figyelembe veszi a kémiai, az elektrosztatikai és a hidrofób kölcsönhatásokat, Langmuir-, S- és LS- típusú izotermák leírására egyaránt alkalmas mind vizes, mind nem-vizes közegben. W. Rudzinski és munkatársai olyan elméleti modellt fejlesztettek ki [142, 143], amelyben az adszorbeált monomerek, monorétegű és kétrétegű aggregátumok szimultán létezését tételezték fel, és a "kizárt terület" hatást is figyelembe vették. A modell alapján arra a következtetésre jutottak, hogy az adszorbens felületi energetikai heterogenitása jelentősen befolyásolja az adszorpciót. M. R. Böhmer és L. K. Koopal [148] a polimerek "self-consistent lattice model" elméletére alapozva modellezték az ionos tenzidek adszorpcióját változó felületi töltésű adszorbenseken. Ez a modell is a hemimicella szerkezetet valószínűsíti.
A következő jelenségek figyelhetőek meg kísérletileg az ionos tenzidek kétlépcsős mechanizmusú (hemimicella és admicella szakaszok) adszorpciója folyamatában ionizálható felületű adszorbenseken:

a) töltés előjelváltás (charge reversal), ami a második, fordított adszorpciós rétegben következik be, a felületi töltést túlkompenzáló mértékű tenzidadszorpció eredménye

b) a különböző ionerősségeknél mért adszorpciós izotermák közös pontban metszik egymást (cip, common intersection point), ezt a pontot a szakirodalomban többnyire azonosítják az izoelektromos ponttal (iep) és a töltés előjelváltás pontjával (pcr, point of charge reversal) [149-151]

c) a felületi töltés szabályozás (charge adjustment) jelensége [150, 151].
Felületi töltés szabályozás (charge adjustment) jelenségét a felületi töltés-potenciál görbék (a proton adszorpciós/deszorpciós izotermák transzformált alakja) mutatják. A tenzidionok specifikus adszorpciójának töltésárnyékoló hatása nagyobb mértékű, mint

az indifferens háttérelektrolit adszorpciójának töltésárnyékolása, ezért azonos ionerősség mellett tenzid jelenlétében a felületi töltés nagyobb, mint tenzid hiányában. A töltésszabályozás jelensége mindenféle adszorbeálódó ion jelenlétében megfigyelhető, az ionos tenzidek is ebbe a körbe tartoznak. A specifikus adszorpció azt jelenti, hogy az ion koordinálódik a felületi helyhez, vagyis az egyszerű Coulombi vonzás és a kovalens felületi vegyület képződés két szélső esete közötti átmenetet valósít meg, határozott sztöchiometriájú és geometriájú felületi "komplex" képződik a szokásos kötéshosszak és kötésszögek tartományán belül [152]. A tenzidionok esetében ennek az analógiának az alapján magyarázható az eltérés, ami az egyszerű ionok tisztán elektrosztatikai és a hosszú szénláncú tenzidionok (pl. szulfonát, piridínium, trimetilammónium) specifikus adszorpciója között mutatkozik. A változó töltésű (állandó potenciálú) felületek töltéssűrűsége állandó potenciál megtartásakor minden esetben a felületi töltést kompenzáló ion adszorpciójának specifikusságától, vagyis a töltéskompenzálás hatásfokától függ.

Az újabban kifejlesztett felületi analitikai módszereket egyre szélesebb körben alkalmazzák a tenzidadszorpció területén is. Az új módszerek felbecsülhetetlen segítséget nyújtanak az önrendeződéssel kialakult felületi tenzidrétegek szerkezetének felderítésében. E módszerek alkalmazásának összefoglaló áttekintését találjuk meg F. Tiberg, J. Brinck és L. Grant monográfiájában [153]. Felületi erőmérésekkel [154-156] egyértelműen kimutatták a felületi töltéskompenzációt és a monoréteges, hidrofób felületi borítottság állapotát. Ebben az állapotban az egymáshoz közelítő sík felületek közötti kölcsönhatás minden távolságon egyértelműen vonzó. A felületi aggregátumok mérete és alakja vizuálisan is megfigyelhető AFM (atomi erő mikroszkóp) segítségével [157-159]. A töltéssel rendelkező felületeken gömb alakú micelláris aggregátumokat figyeltek meg. Churaev és munkatársai [158] azt feltételezik, hogy a tenzidionok a töltött és töltetlen felületi helyeken egyaránt adszorbeálódnak, mivel kísérleteikben a vizsgált felületen nem voltak láthatóak szelektív adszorpcióra utaló molekula-domainek. Neutron reflektometria vizsgálatok [159, 160] lehetővé teszik az adszorbeált tenzid kettős réteg szerkezetek laterális tagoltságának vizsgálatát. A tenzidaggregátumok polaritását és lokális viszkozitását elektron paramágneses rezonancia (EPR) vizsgálatokkal tesztelték [161, 162]. A fluoreszcenciás méréstechnika [163, 164] is sikeresen használható a tenzidaggregátumok szerkezetének vizsgálatára, az aggregációs szám meghatározására és apoláris molekulák adszolubilizációjának vizsgálatára.

Az egyensúlyi adszorpciós méréstechnikák mellett az adszorpció kinetikájának vizsgálata az utóbbi években növekvő jelentőségűvé vált [165-169]. Az adszorpciós egyensúly általában perceken belül beáll, de háttérelektrolit hiányában és semleges pH-n, a kritikus felületi aggregációs koncentráció (CSAC) tartományában nagyon hosszú idő, órák szükségesek, mivel a képződő felületi szerkezet ennél a koncentrációnál már aggregátum, de a képződéshez az oldatban csak egyedi molekulák állnak rendelkezésre. Nagyobb (cmc feletti) koncentrációknál egész micellák adszorpcióját figyelték meg.

3. A kísérleti munka bemutatása

3.1. A szilika adszorbensek

Vizsgálataimban négy különböző, kémiai szerkezetüket tekintve SiO_2 egységekből álló amorf kolloidális szilika [170, 171] adszorbenst használtam, az Aerosil 200, precipitált szilika, szilikagél és Stöber szilika névvel jelölt anyagokat.

Az Aerosil 200 kereskedelmi szilika, a Degussa AG terméke. Előállítása szilícium tetraklorid lánghidrolízisével 1000 ^{o}C hőmérsékleten történik. Átlagos részecskemérete 12 nm, fajlagos felülete 200 m^2/g. Nem pórusos, sík felületű részecskéket tartalmaz laza szerkezetű aggregátumok formájában.

A precipitált szilika a laboratóriumban szintetizált termék. Bechtold és Sydner módszerével [172] állítottam elő, Na-szilikát (kereskedelmi vízüveg) hidrolízisével és kondenzációjával. 5.5 % Na-szilikát tartalmú kereskedelmi vízüveget Varion KSM ioncserélő gyantán (ioncserekapacitása 63.2 mekv/100 g) alakítottam szilikasavvá. 30 percig tartó keverés után leszűrtem a keletkezett 3.5 %-os kovasav oldatot, majd 1 % Na_2O oldattal ekvivalens lúgtartalmú ammónia oldatot adtam hozzá. Az így keletkezett szilika szol kb. egyötöd részét 100 ^{o}C-ra hevítettem, ezután fokozatosan hozzáadtam a maradék szolt. Az adagoláskor a szolt forrásban tartottam az eredeti

szoltérfogat állandóan tartásával. Kihűlés után centrifugáltam a keletkezett szuszpenziót, majd az üledéket liofilizáltam.

A szilikagél (Reanal) mikropórusos adszorbens, az 1μm-nél kisebb szemcséket szitálással szeparáltam, majd desztillált vízzel szemben dializálva tisztítottam. Mind a szilikagél, mind az Aerosil 200 tisztaságát pH-metriás titrálással ellenőriztem. A sav- illetve lúgfogyasztó szennyeződések eliminálása után pH=3 körül a nettó protonfogyasztás értéke nulla. Szennyeződések jelenlétében a nem a szilikára jellemző fogyasztás additív tagként jelenik meg a protonfogyasztás-pH görbéken, így a pH~3 körüli tartományban a nullától eltérő többletfogyasztásból szennyeződés jelenlétére következtethetünk a szilika adszorbenseknél.

A Stöber szilikát a Matijevic és munkatársai által módosított Stöber szintézissel [173, 174] készítettem. 0.79 M ammónia (Reanal, 25 % ammónia oldat, a.r.), 14.4 M MilliQ ultra tiszta víz (Millipore, MilliQ RG víztisztító készülékben előállított 18.2 Mohm · cm vezetőképességű víz,) és 11.6 M etanol (Fluka, a.r.) 40 ^{o}C-ra felmelegített elegyéhez 0.2 M tetraetil ortoszilikátot (TEOS, BDH, 98 %) adagoltam keverés közben. A TEOS adagolás közben az elegy hőmérsékletét 40 ^{o}C-on tartottam. 30 perc keverés után a keletkezett szilika szuszpenziót 77-80 ^{o}C-on desztillációval koncentráltam. A betöményedett szuszpenziót többször átmostam MilliQ vízzel, végül 0.2 μm pórusméretű Millipore filteren szűrtem. Vákuum szárítószekrényben 120 ^{o}C-on szárítottam az adszorbenst. Transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM, Opton 920, Carl Zeiss, Jena) felvételek alapján a részecskék szabályos gömb alakúak, 250 ± 40 nm átlagos átmérővel. Dinamikus fényszórásmérés alapján az átlagos részecskeátmérő 270 nm. A Stöber szilika részecskék TEM felvételét a 3.1.1. ábrán mutatom be.

3.2. Az adszorbensek fajlagos felületének meghatározására használt módszerek leírása

A BET fajlagos felület meghatározásához 77 K hőmérsékleten Gemini 2375 Surface Area Analyzer (Micromeritics Instruments Corp.) segítségével mértem a N_2 adszorpciós és deszorpciós izotermáit. Az adszorbenseket a mérések előtt 120 ^{o}C-on,

10^{-3} mbar nyomáson evakuáltam egy éjszakán keresztül. A mérésre a sztatikus izoterma módszert alkalmaztam. Egy adszorpciós-deszorpciós ciklus átlagosan 2 órát vett igénybe. Ugyancsak Gemini 2375 készülékben 253 K hőmérsékleten is megmértem a N_2 adszorpciós izotermákat, amelyeknek kezdeti, lineáris szakaszát használtam fel analízisre. A mintatartó és a referencia csöveket termosztáltam (Julabo UC hűthető-fűthető termosztát).

A folyadék közegben mérhető ekvivalens fajlagos felületet etanol/ciklohexán elegyadszorpciós izotermák Schay-Nagy féle extrapolációs analízisével határoztam meg [46-49] 25 ^{o}C hőmérsékleten. A vizsgálatok előtt 24 órán keresztül szárítottam az adszorbenst 140 ^{o}C-on, vákuum szárítószekrényben. A 24 óra adszorpciós idő letelte után a felülúszó elegy móltörtjét differenciális interferométerrel határoztam meg. A mérőcellát a mérések alatt 25 ± 0.1 ^{o}C-on termosztáltam. Az elegyösszetételben bekövetkezett változásból (Δx_1) az 1 komponens (etanol) adszorpciós többletét a következő összefüggés alapján számítottam: $n_1^{\sigma} = n^0 (\Delta x_1 / m)$, ahol nő az elegy teljes anyagmennyisége, m pedig az adszorbens tömege.

3.3. Az adszorbensek szerkezetének vizsgálati módszerei

A szerkezetvizsgálatra kisszögű röntgenszórás (SAXS) méréseket végeztem az Aerosil 200 és Stöber szilika adszorbenseken. A SAXS mérések Kratky kamera segítségével (KCEC/3 Anton-Paar) helyzetérzékelő detektorral történtek. A röntgensugárzás egy Philips PW 1830 generátorból 20 μm vastag Ni lapon átszűrve került a mintára, 14 mm széles sugárban, a minta helyén megközelítőleg 80μm vastagságban. A $Cu_{K\alpha}$ sugárzás hullámhossza λ=0.1542 nm. A por mintákat réz mintatartóban illesztettem a készülékbe. A mintatérben He atmoszférát alkalmaztam. Az adatgyűjtést és a motorléptetést PW 1710 mikroprocesszor és SCD (Scattering Data Controlling) szoftver vezérelte. A nyers szórásgörbéket normáltam és a normalizált háttér intenzitás kivonásával korrigáltam.

A szilikagél és a Stöber szilika átlagos pórusméretét és pórusméret eloszlását differenciális termogravimetriás analízissel határoztam meg, Q-1500 D derivatográffal (MOM). Az adszorbenseket 140 ^{o}C-on szárítottam, majd

molekulaszűrőn szárított (Merck, 0.4 nm, nedvesség indikátorral) ciklohexánnal illetve MilliQ vízzel átitattam, a mérések előtt az átnedvesített adszorbenseket lezárt edényben, a megfelelő infiltráló folyadék egyensúlyi gőzterében tartottam 24 óráig. A folyadékok deszorpcióját kísérő tömegváltozást a készülék kvázi-izoterm, kvázi-izobár mérési módszerével vizsgáltam. Ez a szakirodalomban CRTG (controlled transformation rate gravimetry) néven [175] is ismert módszer kvázi egyensúlyi állapotot tart fenn a mintatérben egy platina labirintus cella alkalmazásával, biztosítva a minta feletti tér viszonylagos zártságát. Ilyen körülmények között az adott hőmérsékletre jellemző egyensúlyi gőznyomás határozza meg a deszorbeálódó komponensek megoszlását a felület és az egyensúlyi gőztér között. Az adott pórusméretre jellemző póruskitöltő folyadék-meniszkusz görbületi sugara befolyásolja a párolgási hőmérsékletet, így az adott hőmérséklet állandó értéken tartásával megkapható a megfelelő méretű pórusokban megkötött folyadék teljes mennyisége, valamint meghatározható a pontos pórusátmérő is. A fűtés szabályozását úgy végeztem, hogy 5 ^{o}C/perc fűtési sebességet alkalmaztam mindaddig, míg a súlycsökkenés mértéke nem haladta meg a 0.2g-ot percenként, ekkor a fűtés leállt, és csak akkor indult újra, amikor a súlycsökkenés ezen a hőmérsékleten befejeződött.

3.4. A tenzidadszorpciós izotermák meghatározása

A dodecilpiridínium klorid (DPCl) adszorpciós izotermáit Aerosil 200, precipitált szilika és Stöber szilika adszorbenseken szobahőmérsékleten (23 ± 2 ^{o}C) határoztam meg. A 22 % koncentrációjú szilika/tenzidoldat szuszpenziókat (0.2 g/ 0.9 cm^3) állandó szilárd/folyadék fázisaránynál, állandó pH-n (pH = 8-9), állandó ionerősségnél (c_{KCl} = 0.001, 0.01 illetve 0.1 M), a tenzidkoncentrációt 10^{-7} és 10^{-1} M között változtatva állítottam össze. A pH-beállítást több lépésben végeztem, 20 perc várakozással az egyes lúgadagolások között. A pontos pH-jú rendszereket 24 óráig kevertettem, majd centrifugálással elválasztottam a felülúszót. A DPCl egyensúlyi koncentrációját spektrofotometriásan határoztam meg (Uvikon 930 UV-VIS spektrofotométer) λ=259 nm hullámhosszon. Az adszorpciós többletet a következő egyenlettel számoltam: $n^{\sigma(v)} = V (c_0 - c_e) / m$, ahol V a pH beállítás utáni pontos

folyadéktérfogat, c_0 a DPCl kiindulási koncentrációja, c_e az adszorpció utáni egyensúlyi koncentráció és m az adszorbens tömege.

3.5. Felületi protonálódási/deprotonálódási folyamatok vizsgálata potenciometriás sav-bázis titrálással

A potenciometriás sav-bázis titrálásokat tenzid hiányában és jelenlétében Dosimat 665 típusú Methrom automata bürettával végeztem, automatizált titráló berendezésben. A titrálási folyamatot vezérlő számítógép egy A/D konverteren és mérőberendezésen keresztül csatlakozik a titrátorhoz. A pH mérésére a ± 0.1 mV pontosságú, pH előerősítővel ellátott potenciométerhez csatlakoztatott Radelkis OP-0808 P kombinált üvegelektródot használtam. A titrálásokat vízen átvezetett N_2 gáz folyamatos áramoltatásával CO_2-mentesített közegben végeztem. A felületi OH-csoportok disszociációját, a proton adszorpciót/deszorpciót a háttérfogyasztás (háttérelektrolit titrálása) kivonásával számítottam. A kiértékelés alapja a nyers titrálási görbék linearizálása az ekvivalencia pont és az aktuális pH-protonkoncentráció viszony megállapítására [176-178]. A nettó felületi protontöbbletet a következő egyenlettel számoltam:
$n^{\sigma(v)}_{H+/OH-} = V\,(c_{H+/OH-,0} - c_{H+/OH-,e})\ /\ m$, ahol V az aktuális térfogat a titrálás egyes pontjaiban, $c_{H+/OH-,0}$ a kiindulási proton illetve OH ion koncentráció, $c_{H+/OH-,e}$ a proton illetve OH ion egyensúlyi koncentrációja az adszorpciós egyensúly beállta után az egyes titrálási pontokban (az oldat pH-jától függően c_{H+} : pH = 7 alatt, c_{OH-} : pH = 7 fölött), m pedig az adszorbens tömege. A tenzid jelenlétében végzett titrálások háttereként az adott mennyiségű tenzidet tartalmazó elektrolitoldatot használtam. A DPCl a vizsgált pH tartományban nem mutatott detektálható saját reakciót a protonnal.

3.6. Dinamikus lézer fényszórásmérés az elektrokinetikai potenciál meghatározására

A szilika részecskék elektrokinetikai potenciáljának változását a szuszpenzióközeg összetételének függvényében Malvern Zetasizer lézer fényszórásmérő berendezéssel mértem, $1.3 \cdot 10^{-3}$ (m/v) % koncentrációjú szuszpenziókban. Az alkalmazott fényforrás 5 mW teljesítményű He-Ne lézer (λ=633 nm). Az egyensúlyi tenzidkoncentrációt az adszorpciós izotermák alapján számítottam, az új szilárd/folyadék fázisarány felhasználásával. Az alacsony szilárd/folyadék fázisarány miatt a számított egyensúlyi tenzidkoncentráció és a tenzid kiindulási koncentrációja között nem volt számottevő eltérés. A szuszpenziók összeállítása (a pH-stabilizálódása) és a mérések között egységesen 20 perc várakozási idő telt el. A híg diszperziókban az adszorbens pufferhatása kicsi, így a pH gyorsan változik, a 24 órás egyensúlyi idő nem volt alkalmazható a tenzidet tartalmazó rendszerekben.

3.7. Reológiai vizsgálatok

Az Aerosil 200 vizes szuszpenzióinak reológiai tulajdonságait Rheotest 2 rotációs viszkoziméterrel vizsgáltam. 7 tömeg százalékos szuszpenziókat készítettem, amelyek a szélsőséges pH értékek tartományától eltekintve, általában tixotróp rendszerek voltak. A tixotróp szuszpenziók egyensúlyi folyáshatár értékeit egyensúlyi folyásgörbék felvételével és értékelésével állapítottam meg. Ehhez a mérőcellába betöltött szuszpenziókat állni hagytam, amíg a jellemző szerkezet kialakult, ezután az egyes nyírási sebességgradiens értékeken tartottam a rendszert, amíg az ezekre jellemző nyírófeszültség stabilizálódott. Az ilyen módon mért τ - D görbék visszaágainak (csökkenő nyírássebesség gradiens) analízisével határoztam meg a Bingham-féle folyáshatárt. Ezeket az értékeket tekintettem jellemzőnek az egyes szuszpenziók szerkezetképzésére, a részecskeaggregációra [179].

4. Eredmények, értékelés

4.1. Az adszorbensek fajlagos felülete [180]

4.1.1. N_2 (77 K) gáz adszorpciós izotermák BET-analízise

A négy vizsgált szilika minta, Aerosil 200, precipitált szilika, Stöber szilika és szilikagél N_2 adszorpciós izotermái 77 K hőmérsékleten három típusba sorolhatóak (4.1.1.1. ábra). Az Aerosil 200 és Stöber szilika II. típusú izotermája hiszterézis nélküli, sík felületű nem pórusos adszorbensre jellemző. A precipitált szilika IV. típusú izotermáján hiszterézishurok figyelhető meg a nagy relatív nyomástartományban, ami a mezopórusos adszorbensekre jellemző. A szilikagél izotermája mikropórus adszorpcióra jellemző I típusú izoterma. A BET-analízisek összegzése a 4.1.1.1. táblázatban látható:

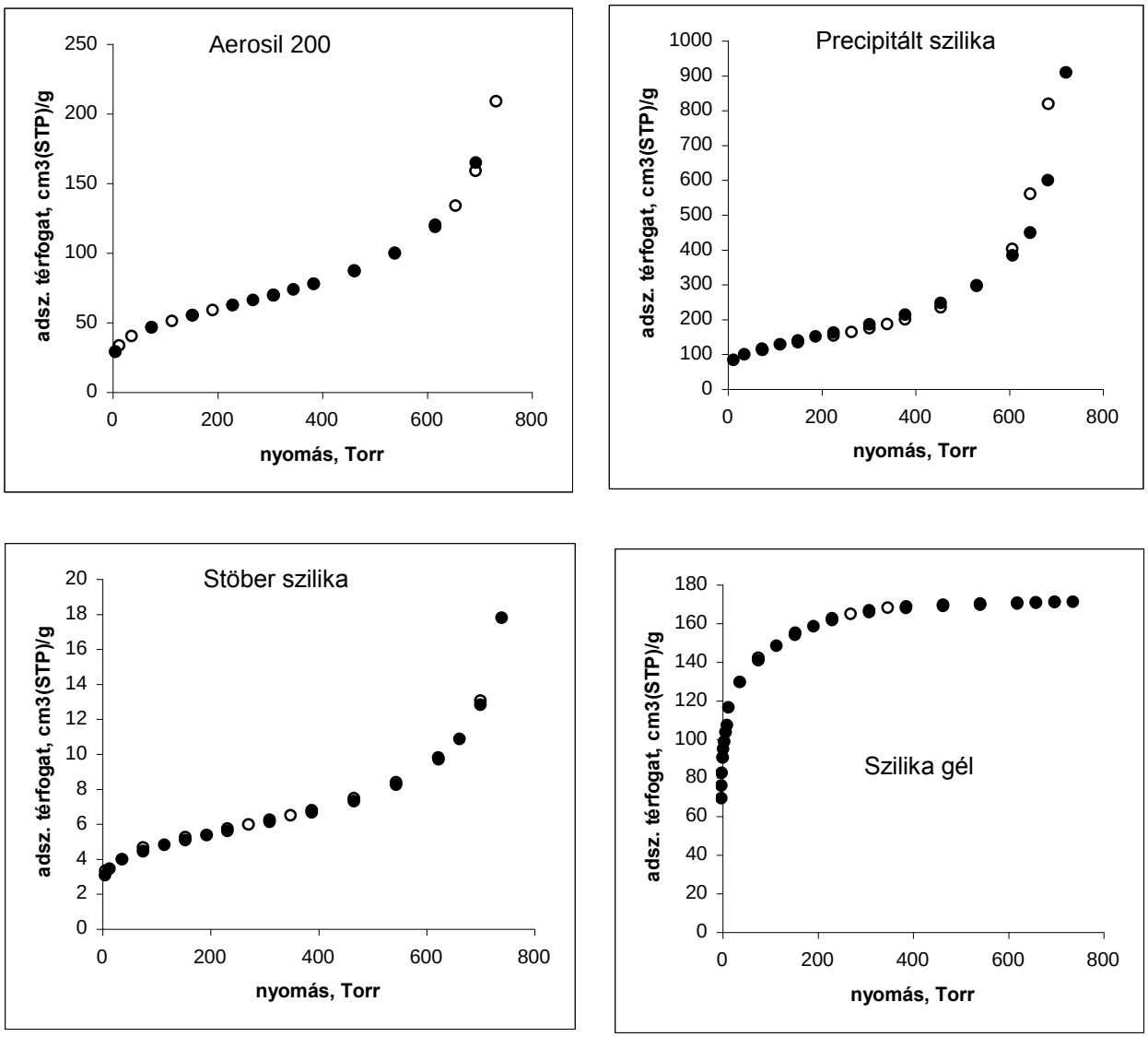
4.1.1.1. Táblázat

Az Aerosil 200, precipitált szilika, Stöber szilika és szilikagél N_2 (77 K) adszorpciós izotermáinak BET analízise

	BET lineáris tartomány (p_r)	R^2, lin. reg. Koefficiens	C, BET-konstans	a^s_{BET} m^2/g
Aerosil 200	0.05-0.3	0.99957	117	194
precipitált szilika	0.05-0.3	0.99995	70	500
Stöber szilika	0-0.3	0.99931	400	17.4
szilikagél	0.05-0.25	0.99774	-174	517

4.1.1.1. Ábra

N_2 adszorpciós izotermák 77 K hőmérsékleten az Aerosil 200, precipitált szilika, Stöber szilika és szilikagél adszorbenseken



A BET egyenlet érvényességi tartományában (p_r = 0.05 – 0.35) mind a négy izoterma viszonylag jó korrelációval linearizálható, tehát a BET analízis formálisan alkalmazható. A szilikagél negatív C konstansa mutatja, hogy a BET elmélet irreális a szilikagél-nitrogén adszorpciós izotermára. A mikropórusos adszorbensek esetében megoszlanak a vélemények a BET analízis alkalmazhatóságáról. IUPAC források szerint [181, 182] a BET analízis nem korrekt, ha a pórusokban átlapolódnak az adszorpciós potenciálok. Előfordulnak olyan példák is, amikor a BET sikeresen

alkalmazható mikropórusos adszorbensekre, és a fajlagos felület eredmény más módszerekkel is alátámasztható [183]. Emellett a C konstans negatív voltát nem feltétlenül tekintik kizáró tényezőnek, a BET felület gyakran ilyen esetben is megfelelő.

Az izotermák de Boer-féle t-módszer szerinti analízise szintén azt mutatja, hogy az Aerosil 200 és a Stöber szilika gyakorlatilag nem pórusos adszorbensek. Mezopórusokat egyik esetben sem mutat ki az analízis, a Stöber szilikán minimális, 0.001731 ncm^3/g pórustérfogat található. A precipitált szilika nem tartalmaz mikropórusokat, azonban a 10 A^o feletti rétegvastagság tartományban a t-reprezentáció elhajlik pozitív irányba, ami nagyobb méretű pórusok jelenlétére utal. A szilikagél mikropórus térfogata 0.248 ncm^3/g. A külső felület nagysága az Aerosil 200 és a precipitált szilika esetében jó közelítéssel megegyezik a BET-felülettel, a Stöber szilika és a szilikagél esetében kisebb, mint a BET felület. A t-módszer eredményeit a 4.1.1.2. táblázat mutatja.

4.1.1.2. Táblázat

A de Boer féle t-módszer analízis eredményei az Aerosil 200, precipitált szilika, Stöber szilika és szilikagél adszorbensekre

Szilika minta	$t=f(p_r)$ egyenlet	külső felület m^2/g	mikropórus térfogat ncm^3/g
Aerosil 200	Harkins-Jura	194	0
precipitált szilika	Harkins-Jura	533	0
Stöber szilika	Harkins-Jura	12.7	0.00199
szilikagél	Halsey	13.24	0.248

Összegezve, a t-módszer alátámasztja a BET analízis eredményeit, és a következő általános képet adja az adszorbensekről: az Aerosil 200 sík felületű, nem pórusos adszorbens, a precipitált szilika nagyobb méretű mezopórusokat tartalmaz, a Stöber szilika mikropórus térfogata minimális (mégis, van belső felület, amely az adszorpciós-deszorpciós izotermák alapján nem egyértelmű, mivel a hiszterézisre utaló eltérés a két ág között minimális), a szilikagél tekintélyes térfogatú mikropórust

tartalmaz, a külső felülete elenyésző az egész felület nagyságához viszonyítva. A BJH analízist elvégezve a precipitált szilika átlagos pórusmérete 15 nm.

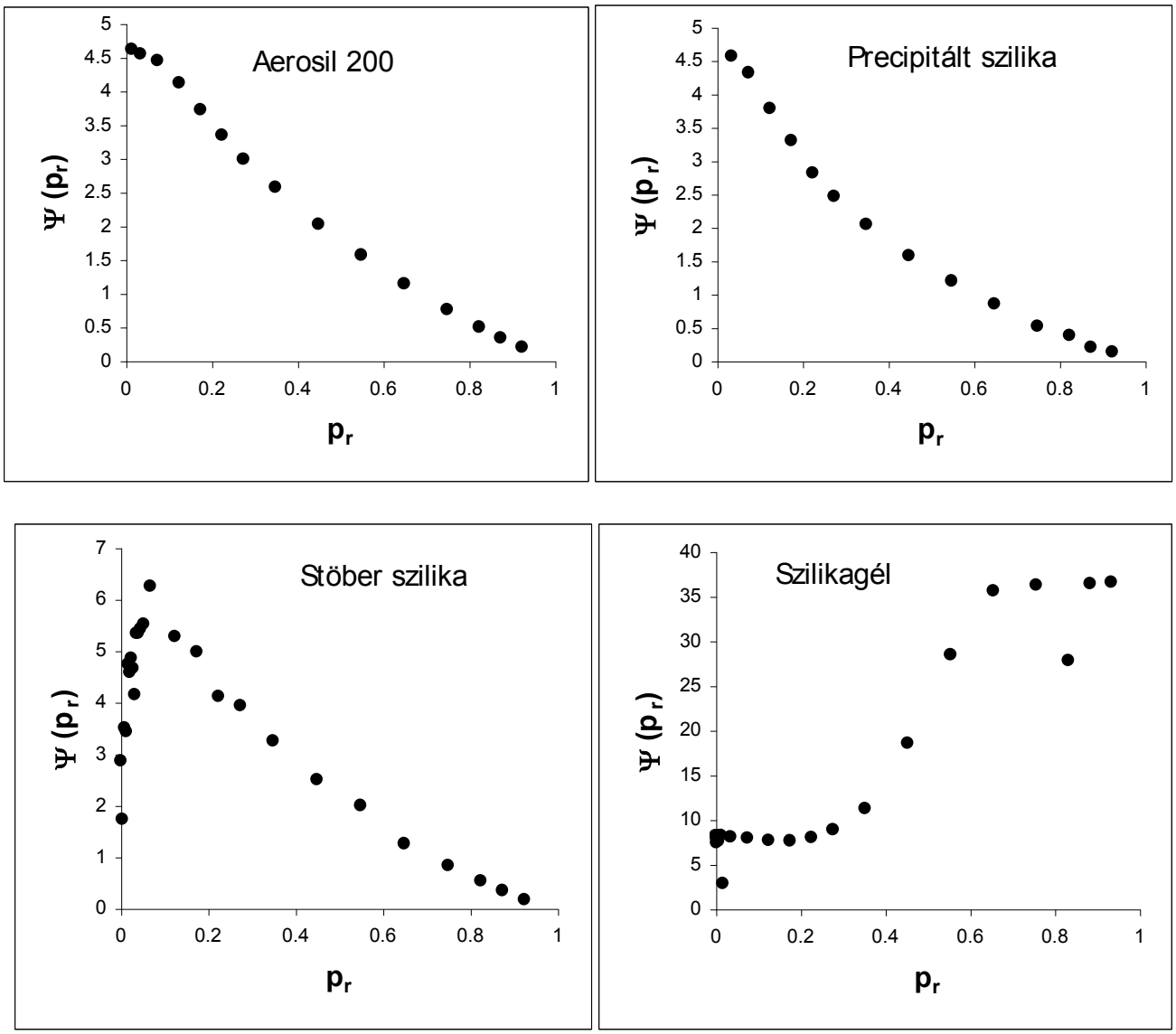
4.1.2. Az N_2 (77 K) adszorpciós izotermák Tóth módszer szerinti analízise

A gázadszorpciós izotermák Tóth módszer szerinti analízise termodinamikai megközelítésen alapszik. A Gibbs egyenlet segítségével vizsgálja, hogyan változik a relatív határfelületi szabadenergia ($\pi_r = \pi / \pi_{id}$) az adszorpció előrehaladtával. A kísérleti $n^s = f(p_r)$ függvények deriválásával kapott $\Psi(p_r)$ függvények alapján könnyen kiválasztható az aktuális izotermát legjobban leíró analitikai izoterma egyenlet. A monoréteges adszorpciós izoterma-egyenletek $\Psi(p_r)$ függvényei jellegzetesen különböznek egymástól [8,11,12]. A $\Psi(p_r)$ függvények ezen kívül élesen elkülönítik az adszorpció monoréteges és multiréteges szakaszait. A monoréteges adszorpció közvetlen kölcsönhatást jelent az adszorbátum és a felület között, és az adszorpció egyre növekvő mértékben csökkenti a relatív felületi szabadenergiát, ez a $\Psi(p_r)$ függvény növekvő menetében mutatkozik meg. A további rétegekben adszorbeálódó molekulák hatása egyre kisebb a felületre, a relatív szabadenergiaváltozás mértéke egyre csökken az adszorpció előrehaladtával. Tehát a monoréteges és multiréteges adszorpció szakaszok közötti választóvonal a $\Psi(p_r)$ függvény maximumpontja. A BET-egyenlet $\Psi(p_r)$ függvényének maximumhelye megegyezik az izoterma B-pontjával.

A kísérleti adszorpciós izotermák $\Psi(p_r)$ függvényeit a 4.1.2.1. ábrán mutatom be. Az Aerosil 200 és precipitált szilika $\Psi(p_r)$ függvényeinek nincs emelkedő szakasza a vizsgált tartományban. Az Aerosil 200 adszorbensen a $p_r < 0.15$ tartományban viszonylag konstans a függvény ($\Psi(p_r) \sim 4.5$), majd ezután következik a multirétegű adszorpcióra jellemző csökkenő szakasz. A Stöber szilika $\Psi(p_r)$ függvénye tipikus multirétegű adszorpcióra jellemző. A szilikagélen kapott $\Psi(p_r)$ függvény nem rendelhető egyik ismert izoterma típushoz sem. Ezért ez az izoterma egészében nem analizálható, csak egyes részletei modellezhetőek és használhatóak az adszorpciós kapacitás számítására.

4.1.2.1. Ábra

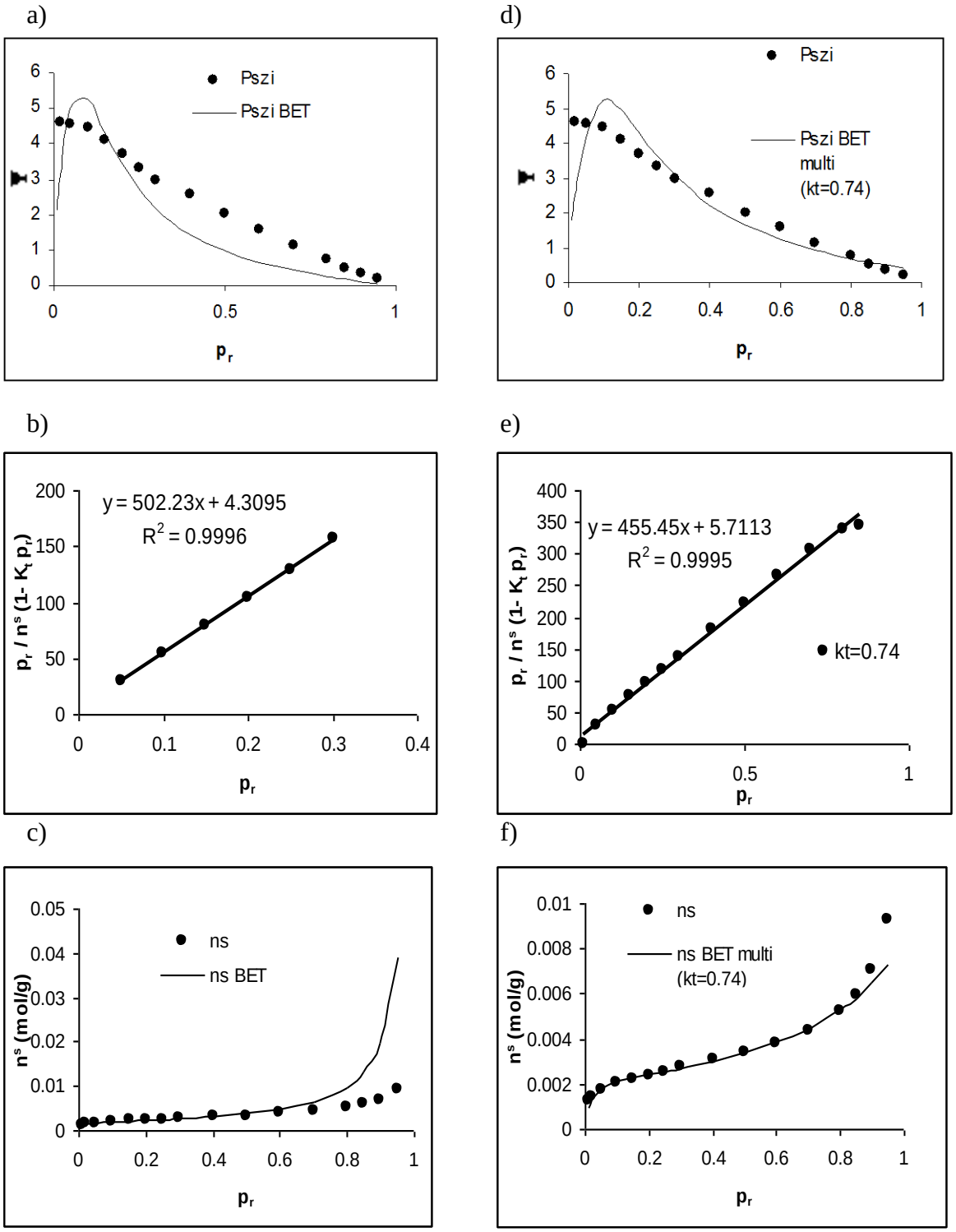
Az Aerosil 200, precipitált szilika, Stöber szilika és szilikagél $\Psi(p_r)$ függvényei



A 4.1.2.2. ábrán az Aerosil 200 adszorbensen mért N_2 (77K) izoterma analízisének eredményei láthatóak, az (a), (b) és (c) panelben a klasszikus BET, a (d), (e) és (f) panelben a legjobb illeszkedést adó módosított BET modell alapján [8]. Ez utóbbi analízis azon a feltételen alapszik, hogy a multiréteg nem kondenzációs folyamatban épül ki, vagyis $k_t \neq 1$ (2.1.1.10. egyenlet). A (b), (c) és (e), (f) panelek mutatják, hogy a módosított BET-egyenlet k_t=0.74 egyensúlyi állandóval a p_r = 0.8 egyensúlyi nyomás alatti tartományban jobb közelítéssel írja le a kísérleti izotermát, mint a BET modell.

4.1.2.2. Ábra

Aerosil 200 / N_2 (77 K) adszorpciós izoterma Tóth-analízise. BET modell (a,b,c panel) és multiréteges BET módosított modell (e,f,g panel)

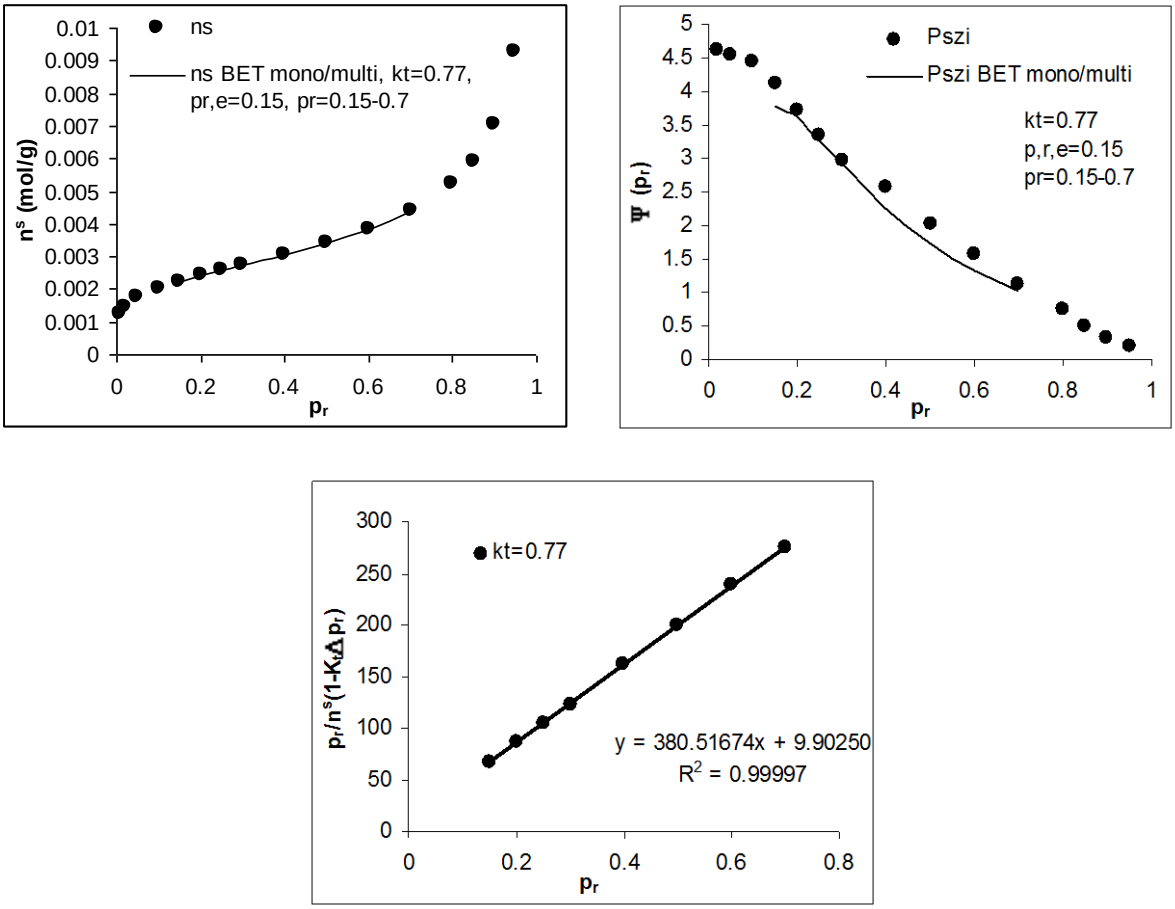


Mivel a kísérleti izoterma nem illeszthető az egész nyomástartományban egyik módosított BET-modell segítségével sem, célszerű olyan nyomástartományt keresni, amelyre tökéletesen illeszthető valamelyik modell. Az így számolt n^s_m paraméter adja

a legjobb közelítést a fajlagos felületre. A 2.1.1.11. egyenlet szerinti módosított BET modell írta le legjobb egyezéssel a kísérleti adszorpciós izotermát, a 0.15-0.7 p_r tartományban (4.1.2.3. ábra). A $p_r < 0.15$ nyomástartományban a Ψ (p_r) függvény konstans, ~ 4.5 körüli érték, ebben a szakaszban az adszorpció jobban közelíthető a Freundlich izotermával [8], n= 1 / 4.5 kitevővel. Jelentős felületi heterogenitás esetén kapunk ilyen izotermát. A $p_r > 0.7$ tartományban kondenzáció következik be, ezért ezen a szakaszon már nem érvényesül a $k_t \neq 1$ feltétel.

4.1.2.3. Ábra

Aerosil 200 / N_2 (77 K) adszorpciós izoterma analízise a módosított (mono- és multiréteges) BET modell alapján a p_r 0.15-07 tartományban



A kísérleti és a modell adszorpciós izotermák legjobb egyezését a két $n^s = f(p_r)$ függvény adatpár pontjainak relatív deviációjának (δ) minimum értéke mutatja:

$$\delta = \frac{1}{N}\left[\sum_{1}^{N}\left(\frac{n_c^s - n^s}{n^s}\right)^2\right]^{1/2} \qquad 4.1.2.1.$$

ahol N a mért pontok száma, n_c^s a modell alapján számított, n^s pedig a kísérletileg meghatározott adszorpciós többlet.

Az analízis eredményeket a 4.1.2.1. táblázat tartalmazza. Az Aerosil 200 N_2 (77 K) adszorpciós izotermáját a BET-egyenlet egyetlen nyomástartományban sem modellezi kielégítően. A BET Ψ-függvény a p_r = 0.05-0.35 szakaszon keresztezi a kísérleti izoterma Ψ-függvényét (4.1.2.1. ábra (a) panel), és csak ezen a rövid szakaszon, a BET egyenlet érvényességi szakaszán értékelhető ki a modell. A δ relatív deviáció 0.00517 (4.1.2.1. táblázat). A módosított BET egyenlet ($k_t \neq 1$) Ψ-függvénye (4.1.2.1. ábra (d) panel) jobban megközelíti a kísérleti Ψ-függvényt. A $p_r < 0.15$ (monoréteges adszorpció a Freundlich izoterma szerint) és $p_r > 0.7$ (kondenzáció) szakaszok kizárásával illesztett módosított BET egyenletek ($k_t \neq 1$ és $k_t \neq 1$, $p_{r,e,} \neq 0$) kiváló illeszkedést eredményeznek, δ = 0.00074 és δ = 0.00057 relatív deviációval. Az elmélet közelítésével a kísérleti eredményekhez a fajlagos felület értéke nő, a legjobb illeszkedéssel (módosított BET, k_t = 0.689, $p_{r,e,}$ = 0.15, 4.1.2.3. ábra) meghatározott felület a BET-felületnél mintegy 30 százalékkal nagyobb.

4.1.2.1. Táblázat

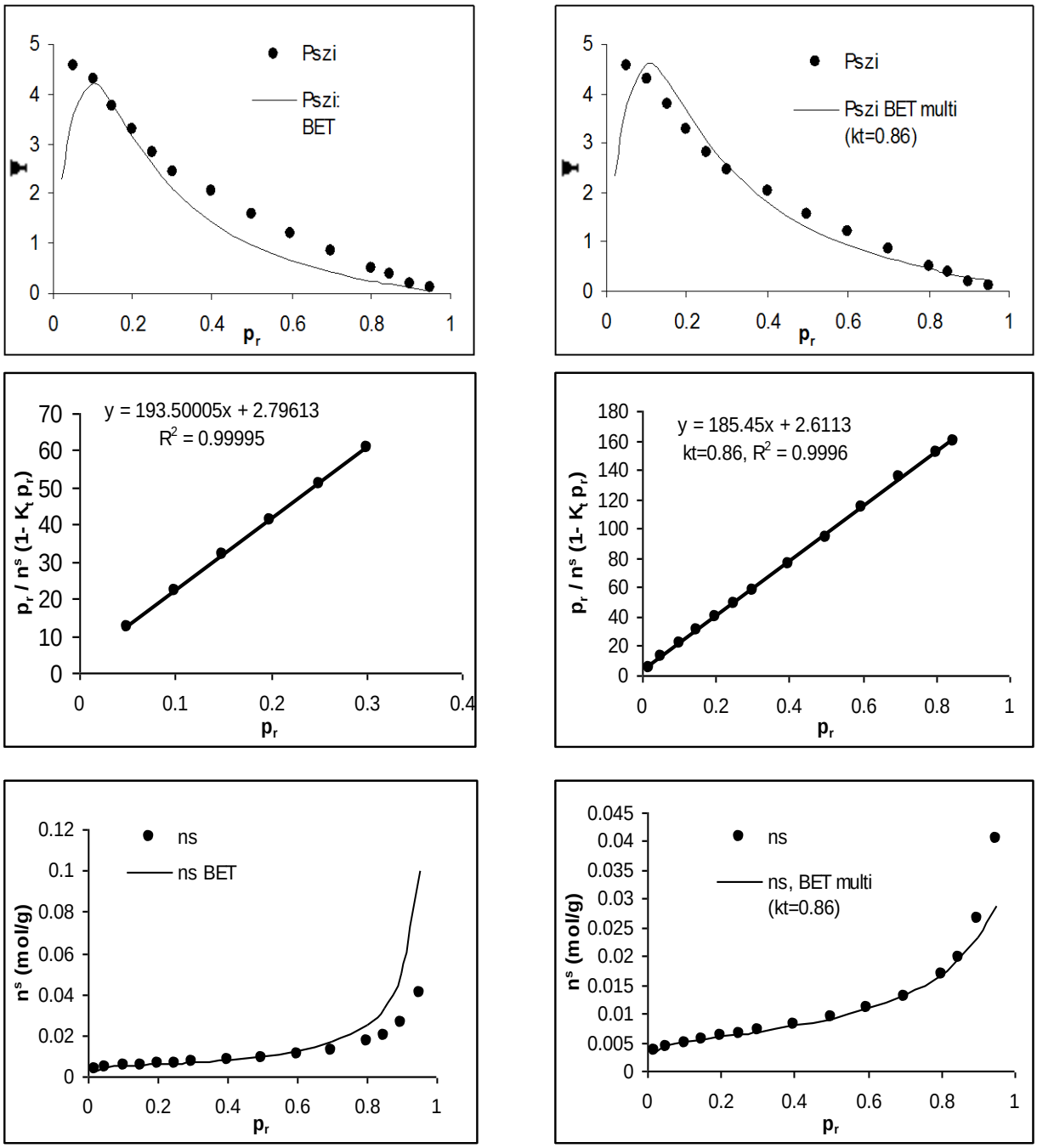
Aerosil 200 N_2 (77 K) adszorpciós izoterma Tóth-analízisének eredményei

Modell	p_r tartomány	k_t	$p_{r,e}$	C	δ	a^s m^2/g
BET	0.05 - 0.35	1	0	117	0.00517	194
BET módosított $k_t \neq 1$	0.15 - 0.7	0.689	0	38	0.00074	227
BET módosított $k_t \neq 1$, $p_{r,e} \neq 0$	0.15 - 0.7	0.77	0.15	44	0.00057	253

Mind a BET, mind a módosított BET egyenletek sikeresen alkalmazhatók a precipitált szilika N_2 (77 K) adszorpciós izotermájának analízisére, amint az jól látható a 4.1.2.4. ábrán.

4.1.2.4. Ábra

Precipitált szilika N_2 (77 K) adszorpciós izoterma Tóth-analízise



A kísérleti és a modell Ψ-függvények megközelítően jól egyeznek. A BET egyenlet a lineáris tartományban (p_r = 0.05 - 0.3) kevésbé tér el a kísérleti izotermától,

mint a módosított BET-egyenletek (p_r = 0.02 - 0.85). A relatív deviáció δ = 0.00226 - ról (BET) 0.047-re (módosított BET $k_t \neq 1$) illetve 0.029-re (módosított BET $k_t \neq 1$ és $p_{r,e} \neq 0$) változik. A k_t értékek közelítenek az 1-hez, a $p_{r,e}$ érték a nullához, ami szintén arra utal, hogy a precipitált szilika esetében közel érvényes a multirétegű adszorpciós és kondenzációs folyamat BET elmélet szerinti feltételezése. Az analízisek eredményeit a 4.1.2.2. táblázatban foglalom össze. A BET módosított modellek nem változtatják meg jelentős mértékben a C állandót, és a fajlagos felület is csak 17 százalékkal nő meg a BET analízis eredményéhez viszonyítva.

4.1.2.2. Táblázat

Precipitált szilika N_2 (77 K) adszorpciós izoterma analízisének eredményei

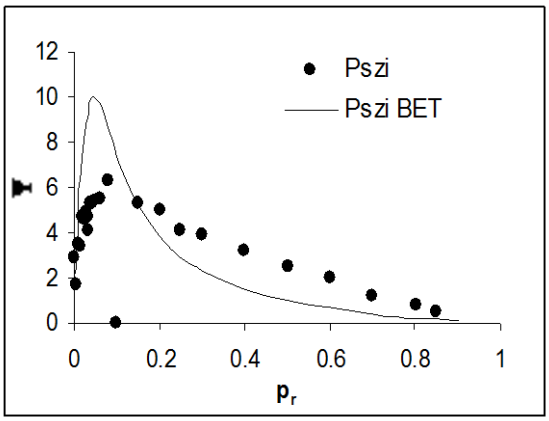
Modell	p_r tartomány	k_t	$p_{r,e}$	C	δ	a^s m^2/g
BET	0.05 - 0.35	1	0	70	0.00226	500
BET módosított $k_t \neq 1$	0.02 - 0.85	0.86	0	72	0.047	523
BET módosított $k_t \neq 1$, $p_{r,e} \neq 0$	0.05-0.94	0.9	0.089	57	0.0286	584

A 4.1.2.5. ábrán a Stöber szilika N_2 (77 K) adszorpciós izotermáinak BET és módosított BET analízise látható. A $\Psi(p_r)$ függvény alapján a kezdeti szakaszban az adszorpció a monomolekulás rétegre korlátozódik, a BET analízis pedig mutatja, hogy a nagyobb nyomásoknál az adszorpció nem kondenzációs folyamat, tehát az ezekkel a feltételekkel módosított BET analízist alkalmaztam. Amint a 4.1.2.3. táblázat adataiból látszik, a nyilvánvaló termodinamikai összeegyeztethetetlenség (a mért izoterma Ψ függvénye és a BET Ψ függvény menetének alapvető különbözősége, lásd a 4.1.2.5. ábra (a) paneljében) ellenére is jobb paraméterekkel illeszthető a BET modell, mint a módosított BET modell. Ez a példa jól illusztrálja a BET módszer sikerességének hátterét, vagyis hogy rutinszerű alkalmazása sokszor problémamentes akkor is, ha a valódi fizikai adszorpciós rendszer nyilvánvalóan nem felel meg a BET feltételeknek.

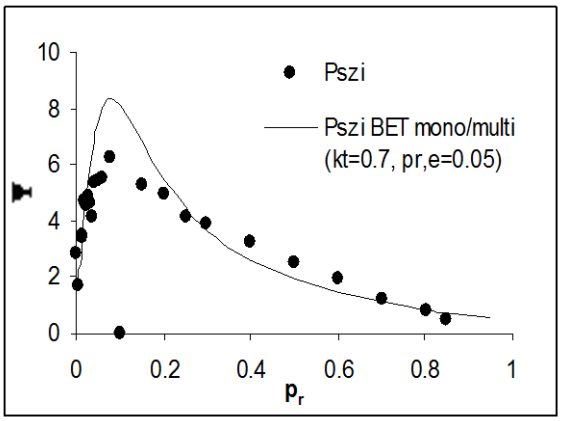
4.1.2.5. Ábra

Stöber szilika/N_2 (77K) adszorpciós izoterma Tóth-analízise. BET (a, b, c panel) és mono/multiréteges módosított BET modellel (d, e, f panel)

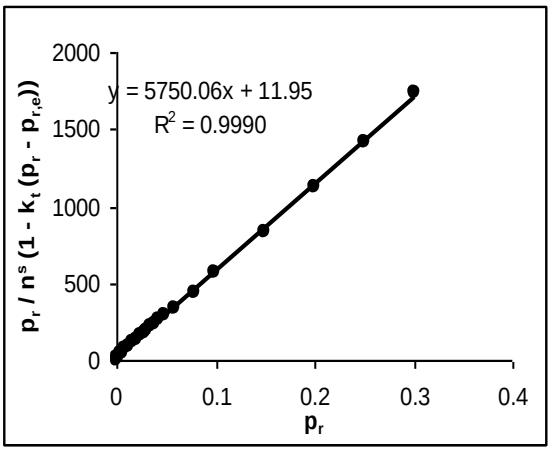
a)



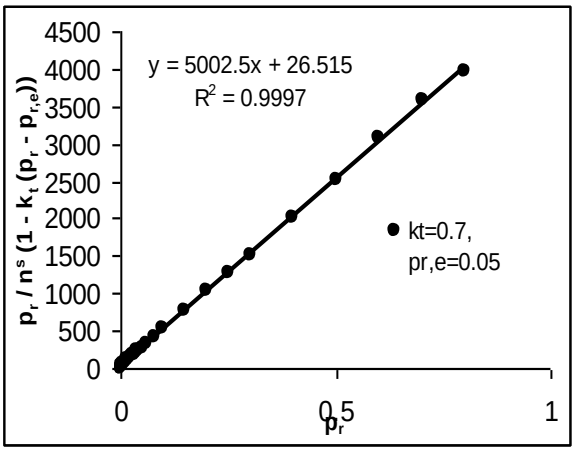
d)



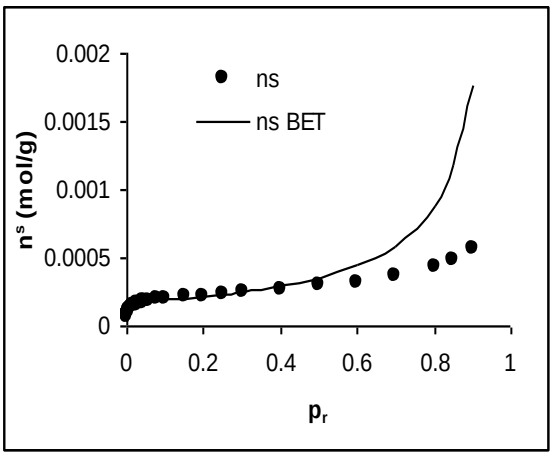
b)



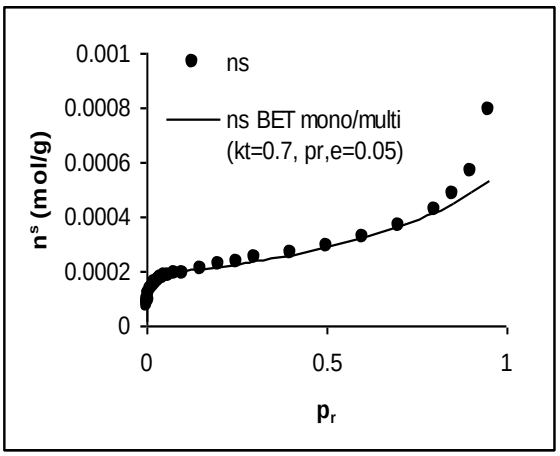
e)



c)



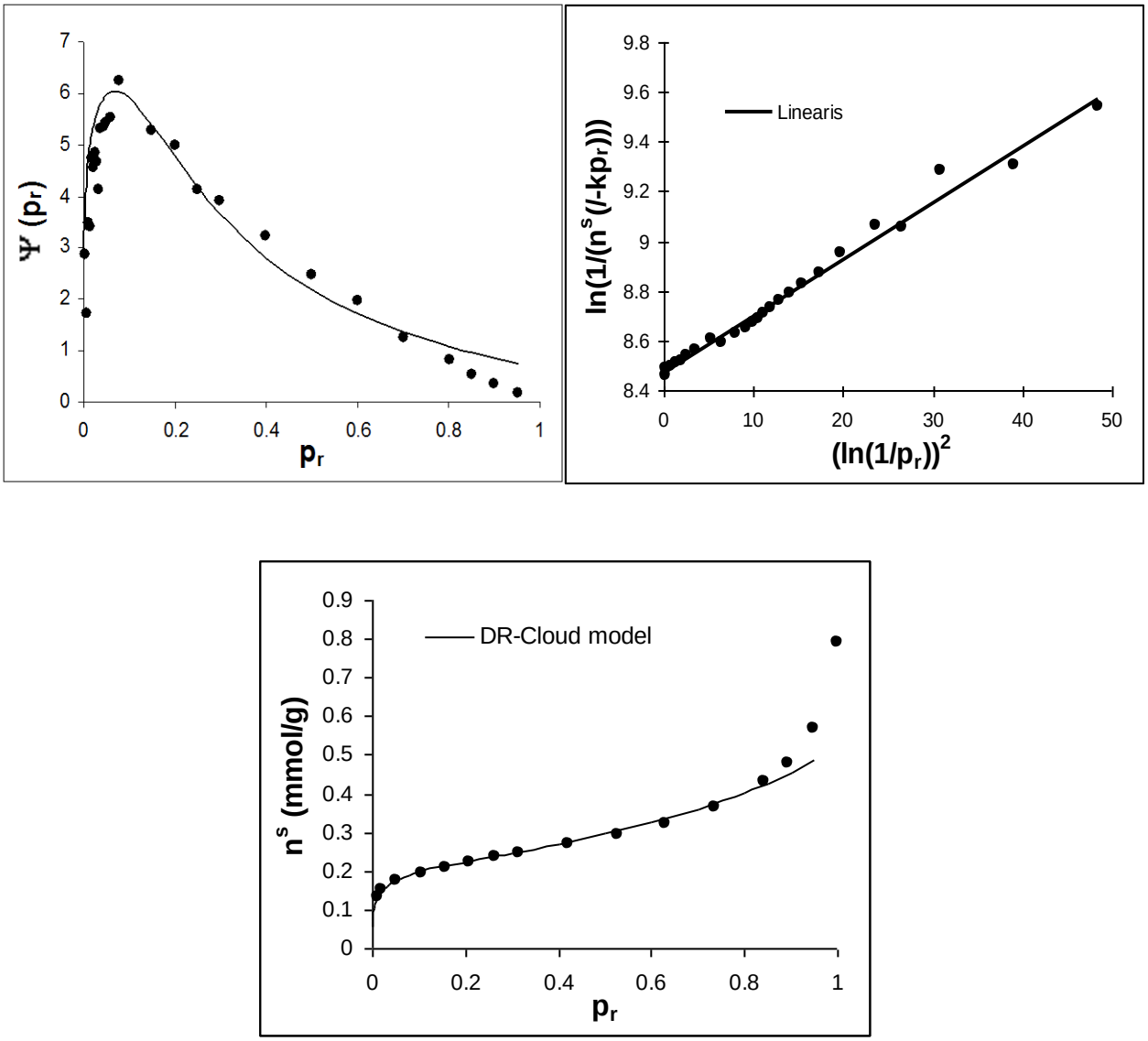
f)



Mivel a módosított BET modell izoterma eltérése a mért izotermától nagy (δ=0.0378), a Cloud-modellel és a T(UI) egyenlettel is analizáltam az adszorpciós izotermát (4.1.2.6. és 4.1.2.7. ábra).

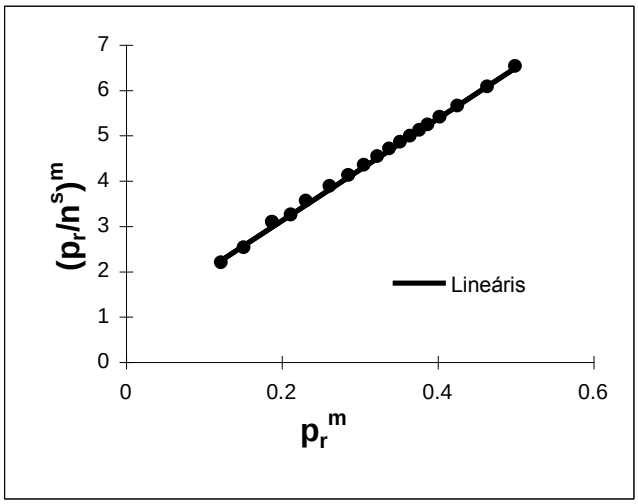
4.1.2.6. Ábra

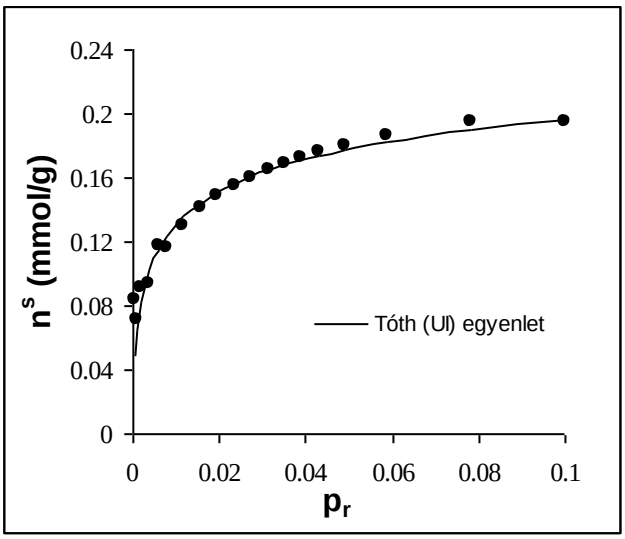
Stöber szilika/N_2 (77K) adszorpciós izoterma Tóth-analízise. DR-Cloud modell, p_r 0.0005-0.7 tartományban



4.1.2.7. Ábra

Stöber szilika/N_2 (77K) adszorpciós izoterma Tóth-analízise. T (UI) modell, a p_r = 0.0005-0.1 tartományban





A Cloud-modellt az egész izotermára alkalmaztam, a T(UI) egyenlettel pedig a $p_r < 0.1$ kezdeti izoterma szakaszt analizáltam. Mind a két modell a monoréteg kiépülését próbálja meg pontosabban leírni. A Cloud-modell (2.1.1.13. egyenlet) $n_1^s=f(p_r)$ függvényébe a Dubinin-Radushkevic egyenletet illesztettem be, amely a mikropórusos adszorbensek póruskitöltését írja le. A Cloud modell szerint ez az adszorpciós réteg (monoréteg) a felülethez való erős kötődése miatt nincs dinamikus egyensúlyban a magasabb adszorpciós rétegekkel. Mindkét modell alkalmazható volt

az izotermára, azonban ezek sem adtak jobb egyezést a kísérlettel, mint a BET modell. A Stöber szilika N_2 adszorpciós izoterma analízisének eredményeit a 4.1.2.3. táblázatban közlöm.

4.1.2.3. Táblázat

Stöber szilika N_2 (77 K) adszorpciós izoterma analízisének eredményei

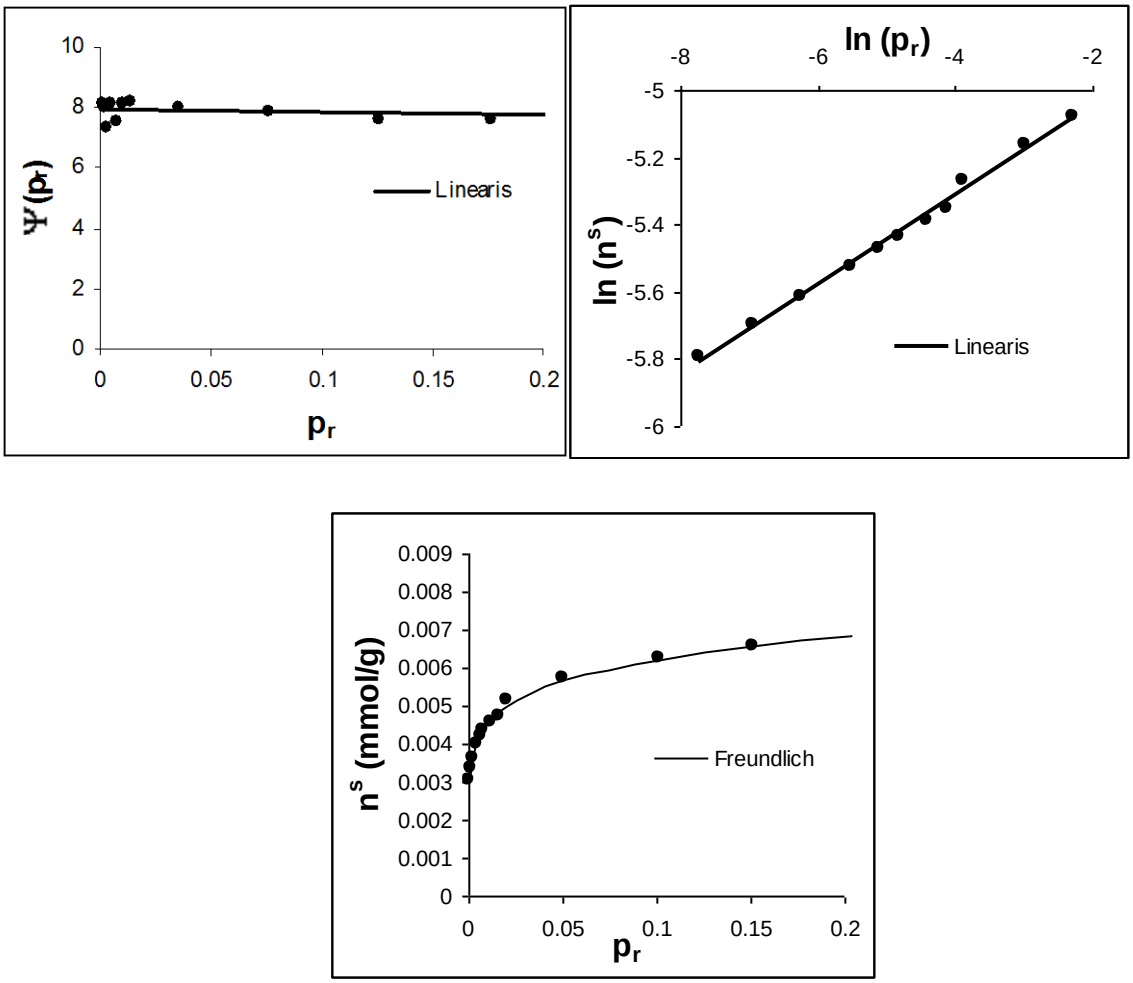
Modell	p_r tartomány	k_t	$p_{r,e}$	C	δ	a^s m^2/g
BET	0.05 - 0.35	1	0	400	0.0081	17
BET módosított $k_t \neq 1$, $p_{r,e} \neq 0$	0.0001-0.95	0.7	0.05	196	0.038	19.5
DR-Cloud k = 0.6	0.0001-0.95	-	-	-	0.019	21
T (UI) m = 0.3	0.0001-0.1	-	-	-	0.011	24

A T(UI) egyenlet eredménye áll legközelebb a kísérleti izotermához, ha figyelembe vesszük, hogy amint a Ψ-függvények alapján látszik, az adszorpció nem a BET mechanizmus szerint megy végbe, így ebben az esetben a látszólagos jó BET fit paraméter megtévesztő. A fajlagos felület a T(UI) modell alapján 40 százalékkal nagyobb a BET fajlagos felületnél.

A szilikagél adszorpciós izotermája nagy affinitású, I. típusú izoterma. Ennek analízisére a módosított klasszikus I. típusú izoterma egyenleteket próbáltam meg használni (UI-egyenletek). A Ψ-függvény (1.4.2.1. ábra (4) panel) azt mutatja, hogy csak a kezdeti, $p_r < 0.2$, szakasz modellezhető. A klasszikus izoterma egyenletek Ψ-függvényei alapján [8,11,12] a Freundlich módosított egyenlet alkalmas (F(UI)) az adszorpció leírására a $p_r < 0.2$ tartományban (4.1.2.8. ábra). A $p_r > 0.2$, a kis adszorpciós energiák tartományában lehetőség van a Tóth módosított T(UI) egyenlet alkalmazására (4.1.2.9. ábra). Mivel azonban a kezdeti szakasz Ψ-függvénye enyhe csökkenést mutat, a módosított BET egyenletek alkalmasságát is megvizsgáltam (4.1.2.10. ábra). A 4.1.2.4. táblázat tartalmazza az eredményeket.

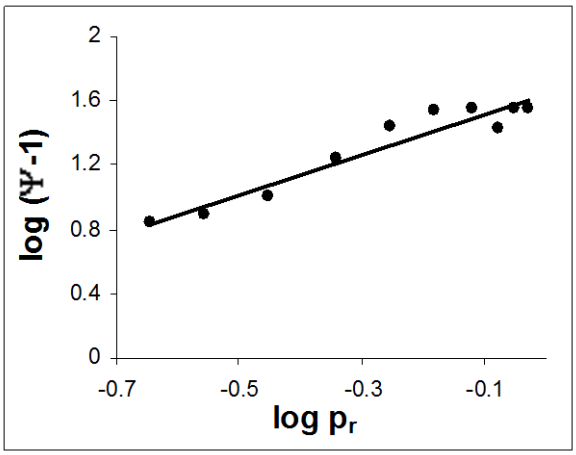
4.1.2.8. Ábra

Szilikagél/N_2 (77 K) adszorpciós izoterma Tóth-analízise. Freundlich (UI) modell



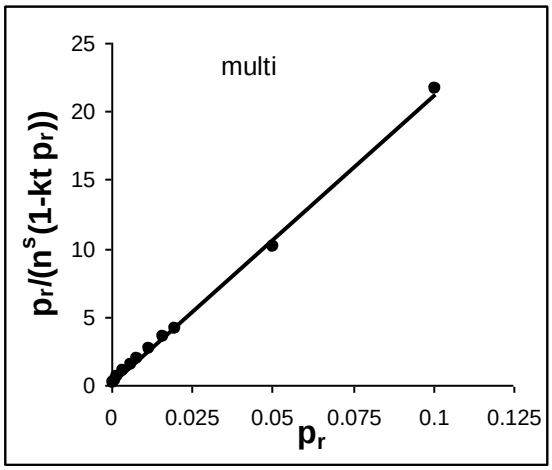
4.1.2.9. Ábra

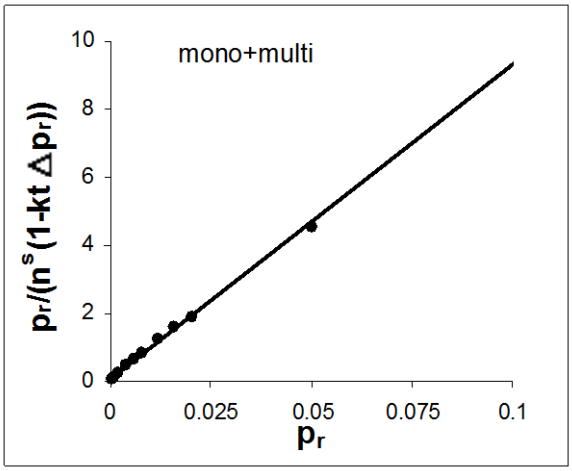
Szilikagél/N_2 (77 K) adszorpciós izoterma Tóth-analízise. T(UI)-egyenlet Ψ-függvényéből

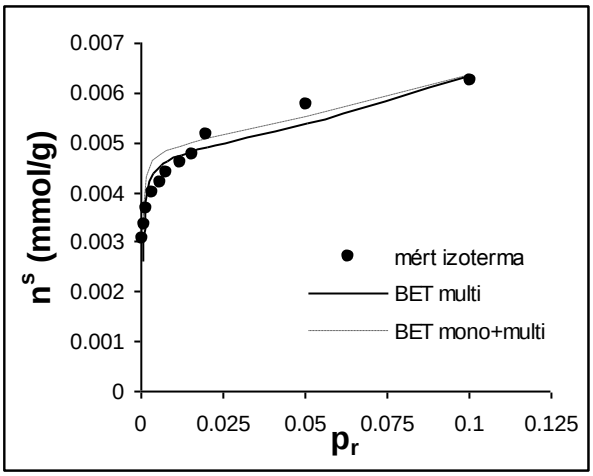


4.1.2.10. Ábra

Szilikagél/N_2 (77 K) adszorpciós izoterma Tóth-analízise. Módosított BET modell.







4.1.2.4. Táblázat

Szilikagél N_2 (77 K) adszorpciós izoterma analízisének eredményei

Modell	p_r tartomány	k_t	$p_{r,e}$	C	δ	a^s m^2/g
BET	0.05 - 0.35	1	0	88	0.071	479
BET módosított $k_t \neq 1$	0.0005- 0.1	2.5	0	2741	0.023	467
BET módosított $k_t \neq 1$, $p_{r,e} \neq 0$	0.0005- 0.1	5	0.24	3650	0.027	1057
Freundlich (UI) $n = 7.5$, $p_r < 0.1$	0.0005- 0.1	-	-	-	0.0044	828
Tóth (UI) $M=1.82$, $K_T=112$	0.2 - 0.95	-	-	-	0.007	744

A Freundlich egyenletet (akár egy- akár többrétegű az adszorpció) csak viszonylag szűk egyensúlyi nyomástartományban lehet alkalmazni, ahol $\Psi(p_r)$=konstans. A $\Psi(p_r)=7.5$ feltétel csak $p_r = 0.2$-ig teljesül, utána $\Psi(p_r)$ növekszik. Ennek az az oka, hogy a $\Psi(p_r)$=konstans egy exponenciálisan csökkenő energia eloszlást jelent, amely csak a végtelen nagy felületi energiánál éri el a zérus értéket. Ezért az F-egyenlet alkalmazhatósága mindig felülről korlátozott. Ez azonban nem zárja ki azt a lehetőséget, hogy az F-egyenlet alkalmazhatósági tartományában reális fajlagos felület adódjon. Az analízis azt mutatja, hogy $p_r < 0.2$ tartományban irreális, ~ 2000 m^2/g fajlagos felület adódik, az $p_r < 0.1$ tartományban illesztve viszont az F-egyenlet reális (828 m^2/g) felületet eredményez. A T-egyenlethez a kis adszorpciós energiák felé, "balra elnyúló" energia-eloszlás függvény tartozik [184]. A szilikagél/N_2 izoterma $p_r > 0.2$ szakaszán már csak a kis energiájú felületrészeken történik adszorpció, vagyis ebben a "balra elnyúló" tartományban játszódik le a maradék adszorpció ("patchwise" modell). Ezt a szakaszt az F-egyenlet nem tudja leírni, a nagy energiájú (kis nyomású) szakaszra pedig a T-egyenlet kevésbé jól alkalmazható, mint az F egyenlet. Az egész folyamatot az F és T egyenletek együttesen jellemzik. Az F egyenlet azért írja le az adszorpció 90%-át, mert a nagy energiájú részeken kötődik meg az N_2 90%-a. Az a tény, hogy a két egyenlettel

számított fajlagos felület közel azonos, azt igazolja, hogy az F és T egyenletek energia-eloszlás függvényei jól (csaknem folytonosan) illeszkednek egymáshoz a p_r = 0.1-0.2 tartományban [185].

A módosított BET egyenletek konstansa nagyobb, mint 1 (2.5 illetve 5), ami a kondenzációnál nagyobb affinitású adszorpciót jelent. Ez a nagy egyensúlyi állandó az adszorpciós potenciálok átlapolódásával magyarázható a mikropórusokban. A BET ($k_t \neq 1$) módosított modell multirétegű adszorpciót tételez fel a nulla relatív nyomástól kezdődően. A BET ($k_t \neq 1$, $p_{r,e} \neq 0$) modell szerint az adszorpció monomolekulás a $p_r < 0.24$ tartományban ($p_{r,e} = 0.24$).

A δ paraméterek azt mutatják, hogy az F(UI) és T(UI) egyenletek jobban illeszkednek a kísérlethez, mint a BET és a BET módosított egyenletek, tehát a szilikagél fajlagos felületére a 800 m^2/g értéket lehet valószínűsíteni.

4.1.3. Egyéb módszerek eredményei

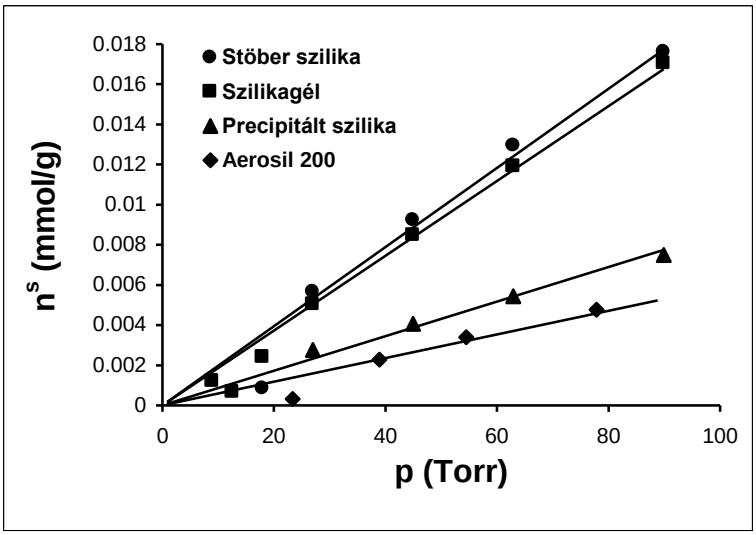
A Bond és Spencer nevéhez fűződő relatív fajlagos felület meghatározási módszer az extrém alacsony relatív nyomástartományban analizálja az adszorpciós izotermákat. Az a felismerés volt a kiindulási alapja ennek a megközelítésnek, hogy a mikropórusos adszorbensek esetében az adszorpciós egyensúly beállására külön figyelmet kell fordítani, mivel a mikropórusok csak nagyon alacsony nyomásoknál ($p_r < 10^{-5}$) képesek telítődni [181], nagyobb nyomásokon a mikropórus felületek jelentős hányada kizárul az adszorpcióból, ha előzőleg a kisebb nyomásokon nem zajlott le a mikropórustelítődés [186]. Az adszorbátum kritikus hőmérséklete feletti tartományokban a relatív nyomás ~ 10^{-3} torr aktuális nyomásnál extrém alacsony ($p_r < 10^{-9}$ nitrogén gázra 253 K hőmérsékleten), ezért a magas hőmérsékletű adszorpció alkalmas a mikropórusok telítésére. Bond és Spencer módszere (B-S módszer), amely a kritikus hőmérséklet feletti izotermák Henry-tartományának analízise, más előnyt is jelent az adszorpció szempontjából. Növekvő hőmérséklettel növekszik azon molekulák száma, amelyek képesek átlépni a mikropórus szerkezetek szűk résein, ez az "aktivált belépés" néven ismert effektus. Számítások szerint [186] 88 K hőmérsékleten 500-ször több molekula képes a mikropórus szerkezetek szűk helyein

átlépni, mint 77 K hőmérsékleten. Tehát az alacsonyabb relatív nyomás és a magasabb hőmérséklet kedvez a mikropórusos adszorbensek pórustelítésének.

A 253 K hőmérsékleten meghatározott N_2 adszorpciós izotermáknak mind a négy adszorbensen van Henry-szakasza (4.1.3.1. ábra).

4.1.3.1. Ábra

253 K hőmérsékleten mért N_2 adszorpciós izotermák Henry-szakaszának analízise (Bond és Spencer módszer)



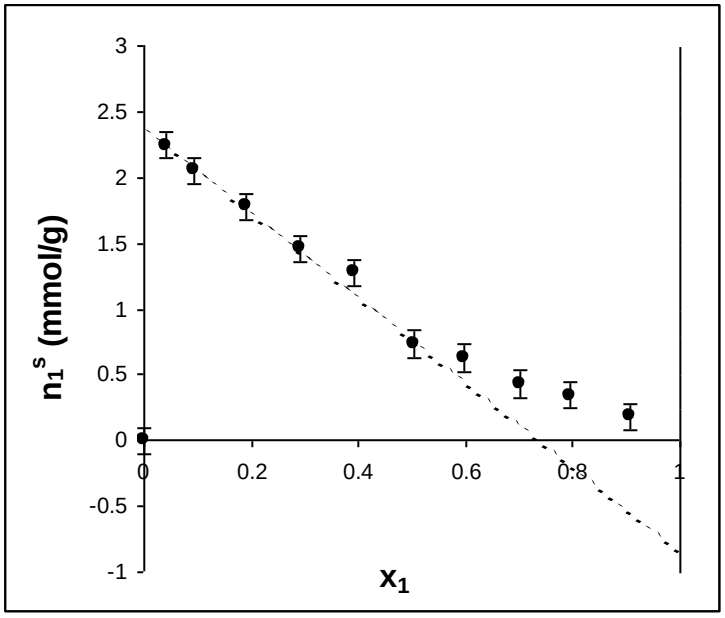
Az izotermákat minden esetben 800 torr egyensúlyi nyomásig határoztam meg, azonban 100 illetve 200 torr nyomásnál az adszorbeált mennyiség már nem változott lineárisan a nyomással, vagyis a Henry tartomány 100 torr alatt található. A 2.1.1.17. egyenlet alapján, valamint az Aerosil 200 referencia adszorbens fajlagos felülete (200 m^2/g) alapján a precipitált szilikára 297 m^2/g, a Stöber szilikára 643 m^2/g, a szilikagélre pedig 680 m^2/g adódik. A precipitált szilika és a szilikagél B-S felülete nem tér el jelentős mértékben a BET-felülettől (500 illetve 517 m^2/g) annak fényében, hogy a B-S felület négyes faktorral térhet el a valódi fajlagos felülettől [186] és a BET módszer pontossága is ~ 20 %. A Stöber szilika esetében nagyságrendi különbség van a két módszer eredménye között. A BET felület (a^S_{BET} = 17.4 m^2/g) a B-S felületnek csak mintegy 2.7 %-a. A N_2 (77 K) adszorpciós izoterma T(UI) analízisével kapott legnagyobb fajlagos felület érték is csak 24 m^2/g, szintén nagyságrendileg kisebb, mint a B-S felület. A két módszer eredményeinek összevetése azt mutatja, hogy a Stöber szilika a N_2 adszorpció tekintetében eltérően viselkedik a másik két pórusos

adszorbenstől, a mezopórusos precipitált szilikától és a mikropórusos szilikagéltől. A két utóbbi adszorbens esetében a gáz számára hozzáférhető felület nagysága gyakorlatilag nem függ a relatív nyomástól és a hőmérséklettől a vizsgált (p_r, T) - tartományban, míg a Stöber szilika hozzáférhető felülete a relatív nyomás csökkenés és a hőmérséklet növelés hatására több mint egy nagyságrenddel nőtt meg. Feltételezhető tehát, hogy a Stöber szilika szerkezete tartalmaz olyan nagyon szűk réseket, amelyeken keresztül a N_2 csak jelentős aktiválási többletenergia segítségével jut át, amely a 77 K hőmérsékleten nem áll rendelkezésre.

A Stöber szilika fajlagos felületét folyadék közegben az etanol/ciklohexán elegyadszorpciós többletizoterma Schay-Nagy-féle grafikus extrapolációjával határoztam meg [46-49]. Az adszorpciós többletizoterma az analízishez használt lineáris szakaszt reprezentáló illesztett egyenessel a 4.1.3.2. ábrán látható.

4.1.3.2. Ábra

Etanol/ciklohexán elegyadszorpciós többletizoterma Stöber szilikán



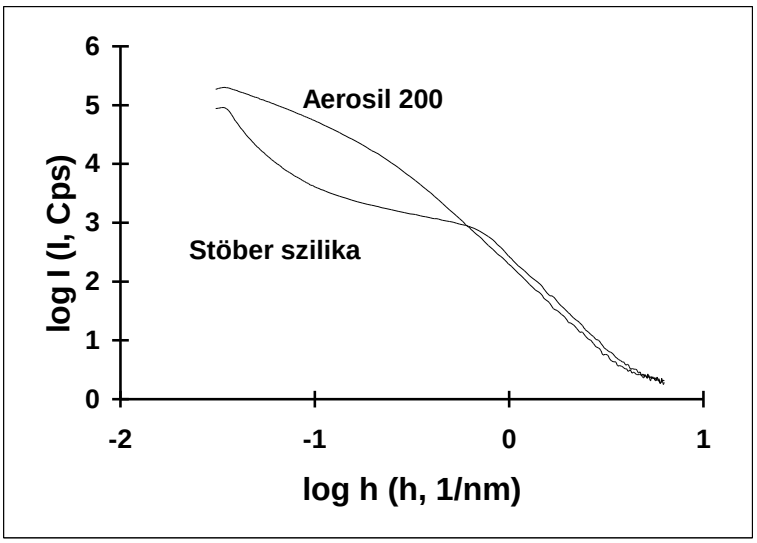
A 2.1.2.1. és 2.1.2.2. egyenletek segítségével számított ekvivalens fajlagos felület 570 m^2/g, nagyságrendileg jól egyezik a B-S felülettel. Korábbi vizsgálatok eredményei [187] azt mutatják, hogy a sík felületű Aerosil 200 és a mikropórusos szilikagél elegyadszorpciós ekvivalens fajlagos felület értékei jól megegyeznek a BET módszerrel kapott fajlagos felületekkel.

A röntgen sugárzás szóródása diszperz rendszerekről a kisszögű tartományban az elektronsűrűség fluktuáció következménye, a szóródás diszperzióközeg és a diszperz rész határfelületén történik. Így ennek a határfelületnek (pórusos anyagok esetén a fajlagos felület) a nagysága határozza meg a szórásgörbét, ha az egyéb körülmények változatlanok. Megfelelő körülmények között, vagyis ha a szórásvektor (q) az elektronsűrűség-fluktuáció karakterisztikus hosszával (ℓ) a $0.1 \leq q\ell$ szerinti korrelációban van [188], a kapott szórásgörbék analízisével meghatározható a belső felület teljes nagysága. A kisszögű tartományban az 1 és 100 nm közötti szerkezeti elemekről nyerhető információ. Az Aerosil 200 átlagos részecskemérete 12 nm, a 200 nm átlagos átmérőjű Stöber szilika részecskék pórusmérete szintén a nanométeres nagyságrend tartományban van, vagyis mindkét adszorbens szerkezetéről nyerhető információ a SAXS szórásgörbék analízisével. A kisszögű röntgen szórásgörbéket és a Porod reprezentációkat a Stöber szilika és Aerosil 200 mintákra a 4.1.3.3. ábrán mutatom be. A szórásgörbék alapján számított fajlagos felület (2.1.2.3. és 2.1.2.4. egyenletek, [51, 53]) a Stöber szilika esetében közel megegyezik a B-S módszerrel kapott felülettel (439 m^2/g), az Aerosil 200 esetében pedig jó közelítéssel megegyezik a BET-felülettel (175 m^2/g). A SAXS eredmények tehát szintén azt támasztjak alá, hogy 77 K hőmérsékleten nem hozzáférhető a Stöber szilika összes belső felülete a N_2 adszorpció számára.

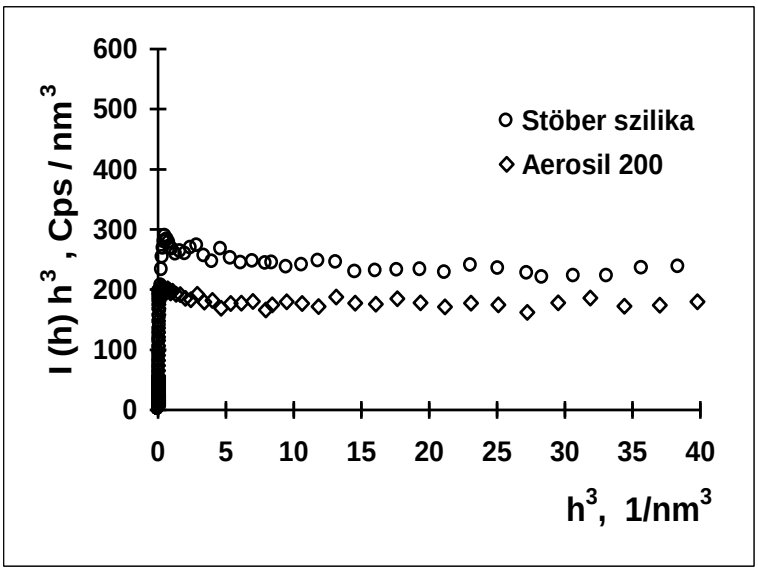
4.1.3.3. Ábra

Aerosil 200 és Stöber szilika adszorbensek kisszögű röntgenszórásgörbéi (a) és Porod-féle reprezentációi (b)

a)



b)



4.1.4. Az adszorbensek pórusszerkezete

Diszperz rendszerek fraktálszerkezete a kisszögű röntgenszórásgörbék log I vs. log h reprezentációjának meredekségéből számítható. Az 1-10 nm tartományban az Aerosil 200 sík felületű, a felületi fraktáldimenzió D_s = 2.03. Az 5-25 nm tartományban a Stöber szilika tömegfraktál szerkezetű, a tömegfraktál dimenzió D_m = 1.73l, a 0.5-4 nm tartományban pedig sík felületű, a felületi fraktáldimenzió D_s = 2.008. Ez az eredmény összhangban van a két adszorbensről kialakított képpel. A 12 nm átmérőjű Aerosil 200 részecskék tömörek. A Stöber szilika pórusméret tartománya reálisan egybeeshet az 5-25 nm mérettartománnyal, amelyen belül a tömegfraktál tulajdonság kimutatható. A szórásgörbékből számolt korrelációs hosszak (l_1, l_2 és l_c) alátámasztják azt a képet, hogy a Stöber szilika szerkezete pórusos. A szilárd fázis korrelációs hossza 4.3 nm, a pórusok korrelációs hossza pedig 54.9 nm. A szilika váz nagyon kis karakterisztikus mérete jól egyezik azzal a mechanizmussal, amely szerint a TEOS hidrolízisével és kondenzációs polimerizációjával képződő SiO_2 makromolekulák aggregációjával kialakuló szilárd fázis szerkezete a véletlenszerű polimer gombolyagok, vagy elágazó polimerláncok szerkezetéhez hasonló [189]. Az ilyen szerkezetek a klasszikus pórusos anyagok fordítottjai, vagyis a gázfázisban oszlanak el a szilárd anyag "csatornái", olyan képet adnak, mintha a szilárd fázis lenne a pórus a gáz halmazállapotú tömbfázisban [190]. Az Aerosil 200 ℓ_1 paramétere (10.9 nm) jól egyezik a 12 nm átlagos részecskeméretttel.

Az adszorbensek fraktálszerkezetének vizsgálatára elterjedten alkalmazott módszer a 77 K hőmérsékleten mért N_2 adszorpciós izotermák fraktál analízise. A vizsgált, rendkívül eltérő szerkezetű négy szilika N_2 (77K) adszorpciós izotermáinak FHH-analízise (2.1.1.15 és 2.1.1.16 egyenletek) alig eltérő felületi fraktáldimenzió értékekre vezetett. A sík felületű Aerosil 200 FHH-D_s értéke 2.60, a mezopórusos precipitált szilikáé 2.46, a Stöber szilikáé 2.65 és a mikropórusos szilikagélé 2.83. A SAXS mérésekkel is alátámasztott sík felület az Aerosil 200 adszorbensre 2.0 körüli fraktáldimenziót adna, az eltérés mértéke azt mutatja, hogy az FHH analízis nem megbízható. Ennek feltehetően az az oka, hogy a nagy görbületi sugarú, kisméretű részecskék közötti térben kapilláris kondenzáció játszódik le, ami jelentős eltérést okoz az adszorpciós izoterma menetében az elméletileg sík felületen lezajló kondenzációhoz viszonyítva. Kisebb relatív nyomásoknál is végbemegy lokális

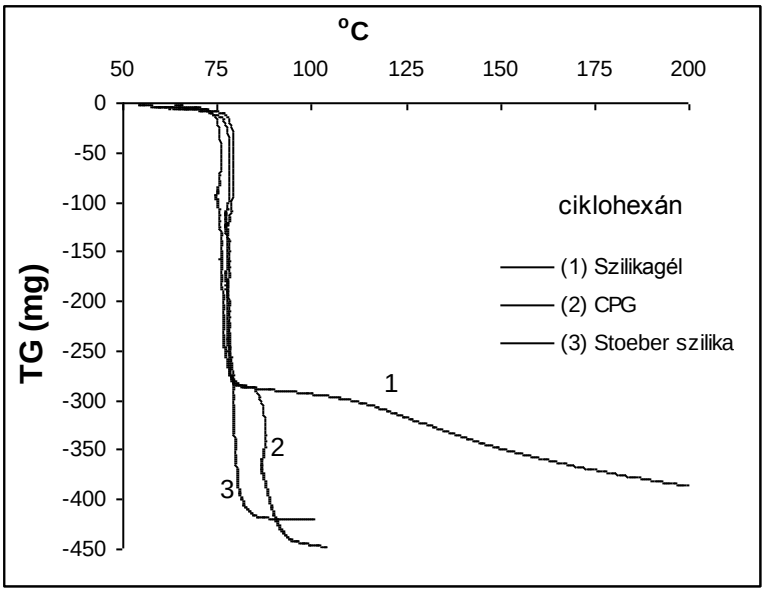
kondenzáció, és az izoterma az analízis szempontjából a pórusos adszorbensekre jellemző, kapilláris kondenzációs jelleget vesz fel. A részecskék közötti szűk rések, ahol a kondenzáció lezajlik, nyílt rések, tehát a kapilláris kondenzáció és párolgás azonos görbületi sugarú felületeken megy végbe, nem tapasztalunk hiszterézist. Az irodalomban található FHH-fraktáldimenziók szintén az általam is kapott 2.4-2.8 tartományban mozognak a sík felületű és pórusos adszorbensekre egyaránt [191-194]. Ezért az FHH fraktáldimenziót nem tekintem reális eredménynek a sík felületű adszorbens, az Aerosil 200 esetében. A precipitált szilika (D_s= 2.46), Stöber szilika (D_s = 2.64) és a szilikagél (D_s = 2.83) sorban a fraktáldimenzió jelentősen nő, ami azt jelenti, hogy az átlagos pórusméret fokozatosan csökken. A N_2 (77K) adszorpciós izotermák analíziséből csak a precipitált szilika pórusméret eloszlására kaptam eredményt, amely szerint ez mezopórusos adszorbens (4.1.1. fejezet). A szilikagél a de Boer féle t-módszer eredménye szerint mikropórusos adszorbens, ami az izoterma alakjából is következik.

A Stöber szilika és szilikagél pórusméret eloszlását a folyadék deszorpció hőmérsékletfüggéséből, a Kelvin egyenlet segítségével számoltam, differenciál termogravimetriás mérések alapján. A termogravimetriás görbék a 4.1.4.1. a) és b) ábrán, a pórusméret eloszlási görbék a 4.1.4.1. c) és d) ábrán láthatóak. Két különböző méretű molekulát (víz és ciklohexán) választottam az analízishez. Referencia mintának egy ismert, monodiszperz pórusméretű anyagot, a CPG-75-öt használtam. A modell CPG-n mind a víz, mind a szilikagél deszorpciójával ~ 15 nm pórusátmérő adódik, a két adat jól egyezik egymással. Ez az egyezés módszer megbízhatóságát jelzi.

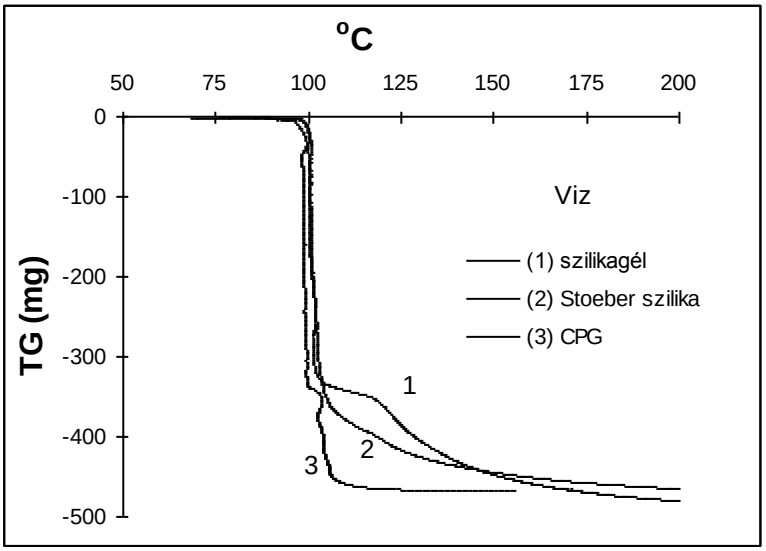
4.1.4.1. Ábra

Stöber szilika és szilikagél adszorbensek pórusméret eloszlásának termogravimetriás analízise víz és ciklohexán deszorpcióval. Termogravimetriás görbék (a, b) és pórusméret eloszlás (c, d).

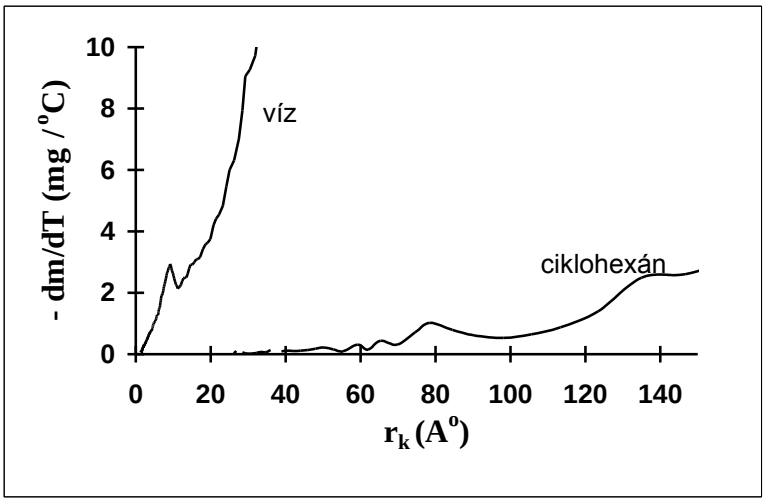
a)



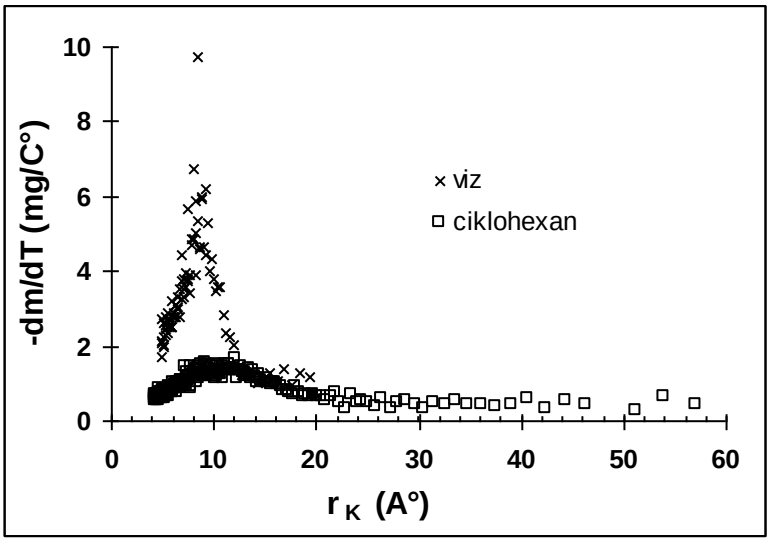
b)



c) Stöber szilika



d) Szilikagél



A Stöber szilika belső szerkezetére jellemző, hogy a kisebb méretű pórusokba a víz behatol, és deszorpciójával 2 nm átlagos méretű pórusok (a mikropórus és mezopórus tartomány határán) határozhatók meg. A deszorpciós görbék eredménye szerint a ciklohexán nagyobb mérete és apoláros jellege miatt nem tud behatolni a 16 nm-nél kisebb pórusokba. Mind a víz, mind a ciklohexán deszorpciója folyamatosan megy végbe az egyre csökkenő görbületi sugarú (növekvő átmérőjű) pórusokból, ami

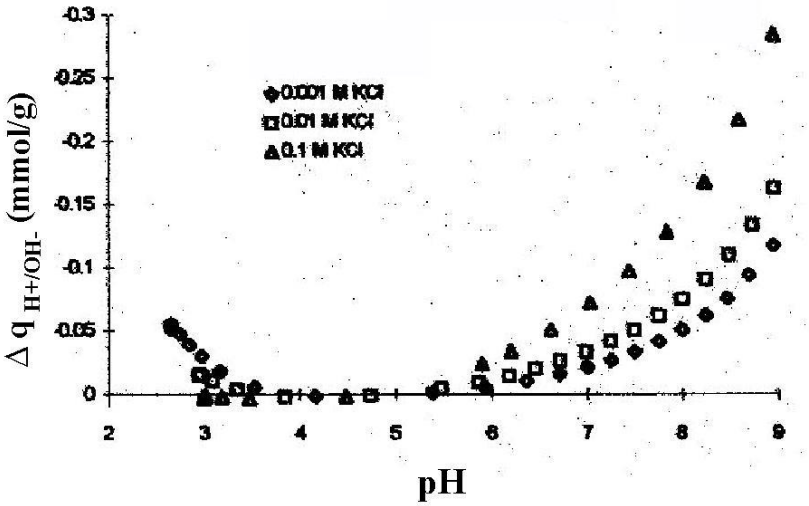
azt mutatja, hogy a diszkrét pórusméreteken (2 illetve 16 nm) kívül a nagyobb pórusméret tartományban is vannak görbült belső felületek. A pórusméret eloszlás nem Gauss görbe, hanem azt mutatja, hogy a nagy méretű pórustartomány felé fokozatosan nő a százalékos részesedés. Összegezve, a Stöber szilika szerkezete a mikropórusoktól a sík felületig gyakorlatilag tartalmazza az egész pórusméret skálát. A szilikagél pórusszerkezete mind a víz, mind a ciklohexán számára hozzáférhető: a deszorpció Kelvin-analízise 1.7, illetve 2.0 nm átlagos pórusméretet eredményez. Ez egyértelműen a mikropórus tartományban van, és nem látunk nagyobb méretű pórusokra utaló jelet az eloszlási görbén. A termogravimetriás pórusméret analízis eredményei teljes összhangban vannak az FHH-fraktáldimenziókkal, és a precipitált szilika BJH pórusméret analízisével kombinálva alátámasztják a növekvő felületi fraktáldimenzió értékeket a precipitált szilika, szilikagél, Stöber szilika sorban.

4.2. Az adszorbensek felületének jellemzése vizes közegben

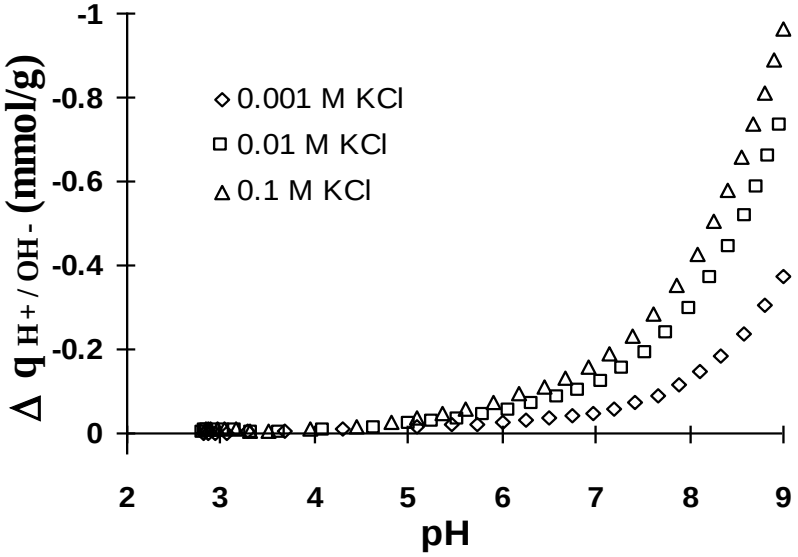
Vizes elektrolitközegben a potenciometriás sav-bázis titrálások alkalmasak a felület jellemzésére. Ezzel a módszerrel a felületek töltésviszonyai vizsgálhatóak, de tekintettel kell lenni arra, hogy a szilárd anyagok esetleges szennyezései befolyásolják a pH-metriás eredményeket. A szilika szintézis prekurzoraitól függően a végtermék sok esetben különböző szennyezéseket tartalmazhat. A protolitikus reakciókban résztvevő reaktív szennyezések és az additív tagként jelenlevő szabad savak vagy bázisok a szilika vizes szuszpenzióinak pH-ját megváltoztatják, és a sav-bázis titrálási folyamatban látszólagos többlet protonfogyasztást eredményeznek [64]. A szennyezések hatásait a tisztítási folyamat egyes lépéseiben titrálással ellenőrizzük. A négy vizsgált adszorbens potenciometriás sav-bázis titrálások alapján számított nettó felületi protontöbblet-pH görbéje a 4.2.1. a)-d) ábrákon látható.

4.2.1. Ábra

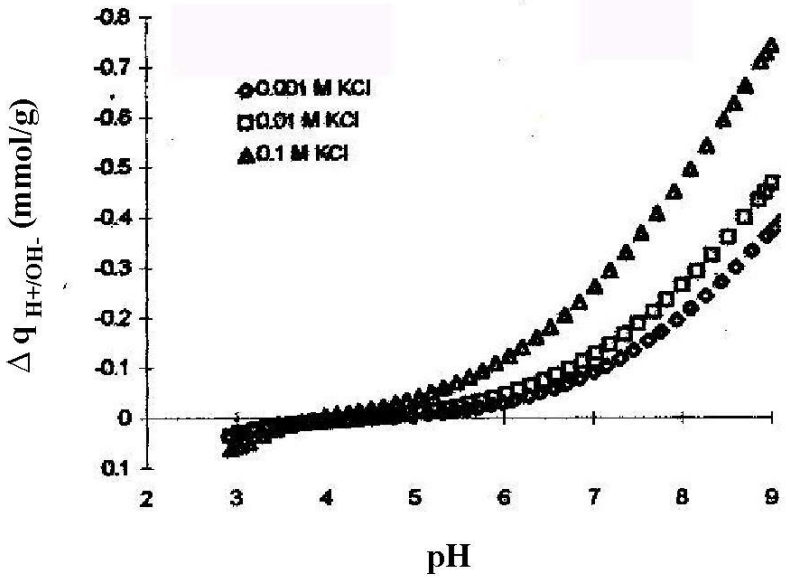
a) Aerosil 200 felületi protontöbblet-pH függvényei különböző háttérelektrolit koncentrációknál



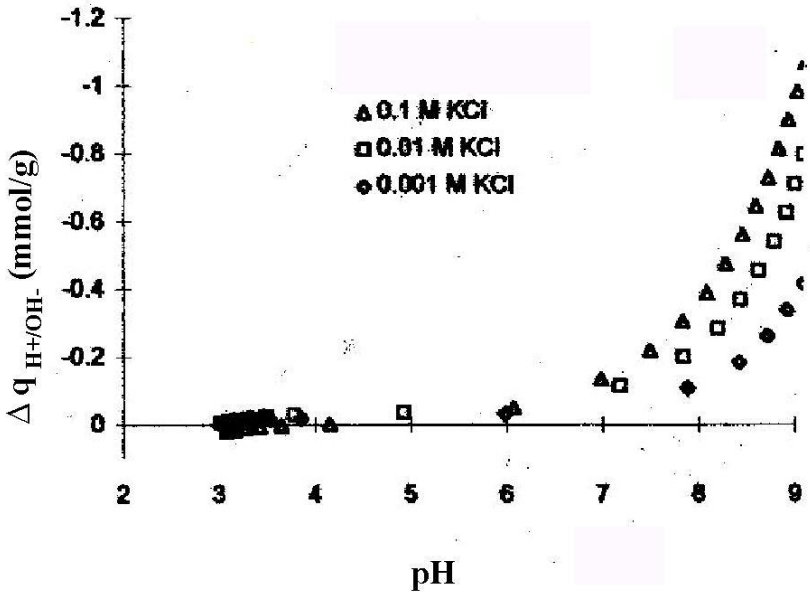
b) Precipitált szilika felületi protontöbblet-pH függvényei különböző háttérelektrolit koncentrációknál



c) Stöber szilika felületi protontöbblet-pH függvényei különböző háttérelektrolit koncentrációknál



d) Szilikagél felületi protontöbblet-pH függvényei különböző háttérelektrolit koncentrációknál



Az Aerosil 200, a precipitált szilika és a Stöber szilika töltés-potenciál görbéi a szilika felületek jellemző töltéstulajdonságait mutatják [63]. A három különböző KCl koncentrációnál mért görbék mindhárom esetben közös pontban találkoznak, ebben a pontban (pH ~ 4 értéknél) a nettó felületi töltés értéke nulla. A szilikagél adszorbens őrlés és dialízis után mutatja ugyanazt a jelleget, mint a három másik szilika adszorbens. A szennyeződések eltávolítása után a pH=4 körüli pzc jellemző mindegyik szilika adszorbensre. A semleges körüli pH-értékeken a töltésnövekedés gyengébb, pH=7 fölött erősebb, mint a más típusú oxidok (alumínium-, titán- vagy vas-oxidok) töltésnövekedése. A töltés-potenciál görbék a jellegzetes ionerősség-függést mutatják mind a négy adszorbensnél. Szembetűnő, hogy az adszorbens tömegegységére fajlagosított felületi nettó protonfogyasztás a három hidrolízises folyamatban előállított szilika, a Stöber szilika, precipitált szilika és szilikagél esetében közel azonos: -0.75, -1.0 és -1.1 mmol/g, míg a pirolízises Aerosil 200 esetében -0.28 mmol/g (pH=9 és I=0.1 M). A felületi töltéssűrűséget az Aerosil 200 és a precipitált szilika (sík felületű és mezopórusos adszorbensek) esetében a BET felület segítségével számolhatjuk, mivel ezekre az adszorbensekre a BET felület azonos a proton számára az elektrolit-közegben hozzáférhető felülettel is [180]. Az így kapott töltéssűrűségek 14 mmol/cm^2 és 20 mmol/cm^2, azaz 0.84 töltés/nm^2 és 1.2 töltés/nm^2. A töltéssűrűség értékek reálisaknak tekinthetők annak fényében, hogy a különböző források szerint a szilika adszorbensek felületi OH-sűrűsége átlagosan 5 OH/nm^2, és ennek csak egy része deprotonálható a sav-bázis titrálási kísérletekben, mivel a fokozatosan kialakuló nagy negatív felületi töltéssűrűség megakadályozza a további protondisszociációt. A BET-módszerrel meghatározott fajlagos felület értékek a Stöber szilika és a szilikagél esetében irreálisan nagy töltéssűrűség értékekhez vezetnek. A Stöber szilika esetében 27 töltés/nm^2, a maximális felületi hidratációs OH-csoport sűrűség több mint ötszöröse, a szilikagél esetében pedig 1.3 töltés/nm^2. A szilikagél 1.3/nm^2 töltéssűrűsége a precipitált szilika 1.2/nm^2 töltéssűrűségéhez viszonyítva azért irreális, mert a szilikagél mikropórusaiban a töltések lényegesen közelebb kerülnének egymáshoz a szemközti pórusfalakon, mint a precipitált szilika mezopórusaiban, tehát az elektrosztatikai taszítás eredményeként a töltéssűrűségnek jelentősen kisebbnek kell lennie, mint a mezopórusos precipitált szilikán. A Stöber szilika BET-felületre vonatkoztatott töltéssűrűségének irreális volta nyilvánvaló. Eszerint a disszociábilis felületi OH-csoportok sűrűségének ötszöröse lenne a felületi töltéssűrűség. Reális adatok akkor kaphatók az utóbbi két szilika esetében, ha a nettó

felületi protontöbbletet a nem-BET módszerekkel meghatározott, átlagos fajlagos felületre vonatkoztatjuk (a Stöber szilikára 540 m^2/g a négy módszer átlaga, valamint a szilikagélre 680 m^2/g, a BS módszer alapján). Ekkor 0.836 töltés/nm^2 adódik a Stöber szilikára és 0.97 töltés/nm^2 a szilikagélre. Az eredmények fényében az látható, hogy a felületi töltődési folyamatban aktuálisan résztvevő felület nagyságának pontos ismerete szükséges ahhoz, hogy az adszorbensek töltési viszonyait kielégítően jellemezzük és az így kapott adatokat más adszorpciós folyamatok értékelésében is alkalmazhassuk. A vizsgálataim alapján megállapítható, hogy a négy szilika adszorbens felületi töltési tulajdonságai nagyon jó közelítéssel megegyezőek, amelyet a 4.2.1. táblázatban összefoglalt adatok mutatnak. A nem-BET analízisek eredményeként a különböző szerkezetű pórusrendszerrel rendelkező szilikák töltéssűrűsége a sík felületű Aerosil 200 töltéssűrűségéhez közelít.

4.2.1. Táblázat

Szilika adszorbensek felületi töltéssűrűsége a BET fajlagos felületre és a más módszerekkel meghatározott fajlagos felületekre vonatkoztatva (pH=9, I=0.1 M)

	töltés/nm^2, BET	töltés/nm^2, egyéb módszerek
Aerosil 200	0.84	-
Precipitált szilika	1.2	1.03
Stöber szilika	27	0.836
Szilikagél	1.3	0.97

4.3. Kationos tenzid adszorpciója sík felületű és pórusos szilikákon

A dodecilpiridínium klorid kationaktív tenzidadszorpciós izotermáit három különböző szerkezetű szilika, Aerosil 200, precipitált szilika és Stöber szilika adszorbensen, 4-5 nagyságrend tenzidkoncentráció-tartományban határoztam meg, 0.1-0.001 M KCl háttérelektrolit jelenlétében [195, 196]. Az adszorpció folyamatában a pH-t állandó értéken (pH=8.5 ± 0.5) tartottam. Ezen a pH értéken a szilika felületek negatívan töltöttek, a felületi töltéssűrűség az adott elektrolit közegben a felületi disszociációval kialakítható maximális nagyságot éri el, ami a kationaktív tenzidadszorpciós mechanizmus-vizsgálatának optimális feltétele, mert ilyen körülmények között maximális a felület és a tenzidionok közötti elektrosztatikai vonzás. A pH=9 fölötti tartományban a szilika oldódni kezd.

Az ionos tenzidek adszorpciós kölcsönhatási mechanizmusai (elektrosztatikai, hidrofób kölcsönhatás a tenzidláncok valamint a tenzid és az adszorbens hidrofób felületrészei között, hidrogén-híd képződés, hidratáció-dehidratáció [197]) közül az elektrosztatikai és a hidrofób kölcsönhatások szerepe domináns a vizsgált rendszerben. A tenzidadszorpciós izotermák analízisével és az ezzel párhuzamosan zajló proton adszorpciós-deszorpciós folyamatok vizsgálatával elsősorban az volt a célom, hogy megpróbáljam ezt a két fő komponenst kísérletileg elkülöníteni (lásd 4.4 fejezet). A kiválasztott kationaktív tenzid szénlánchossza (C12) a mechanizmus-vizsgálat céljaira optimális, mert a lánc-lánc hidrofób kölcsönhatás mértéke egyensúlyban van az elektrosztatikai kölcsönhatás mértékével. A rövidebb szénláncú tenzidek adszorpciós izotermái az egyszerű elektrolit adszorpciós izotermákhoz, a hosszabb szénláncúaké pedig a nagy affinitású polielektrolit adszorpciós izotermákhoz közelítenek fokozatosan.

Azonos kémiai összetételű (hasonló felületi energetikai tulajdonságú) adszorbenseket választottam a felületi asszociáció mechanizmusának tanulmányozására és a szerkezeti heterogenitás (pórusosság, pórusszerkezet), valamint az ebből adódó felületi energetikai heterogenitás szerepét vizsgáltam.

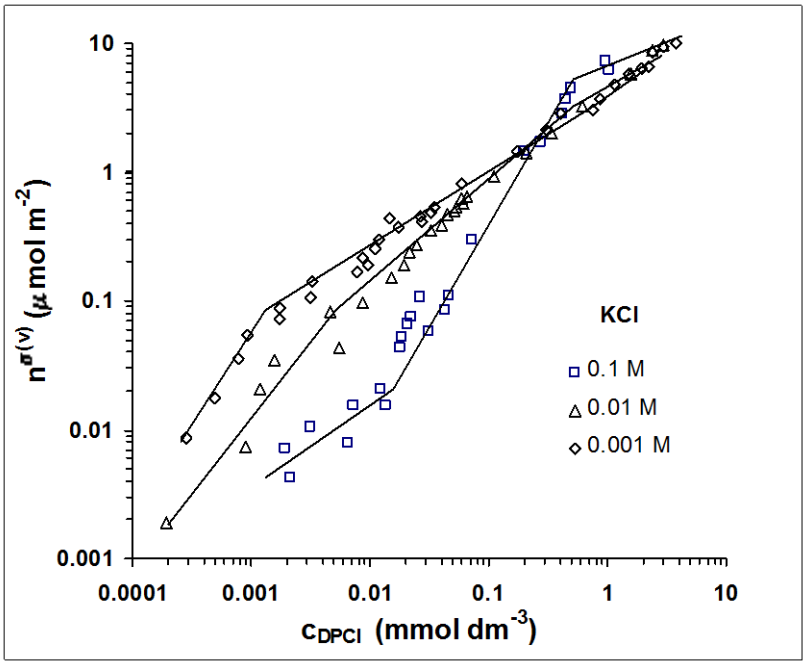
A sík felületű, nem pórusos, 12 nm átlagos részecskeméretű Aerosil 200 adszorbensen a 4.3.1., a mezopórusos szerkezetű precipitált szilikán a 4.3.2., a komplex pórusszerkezetű (mikro- mezo- és makropórusos), 270 nm átlagos részecskeméretű Stöber szilikán a 4.3.3. ábra mutatja be az adszorpciós izotermákat

kettős logaritmusos ábrázolásban. A tenzid felületi sűrűségét a fajlagos adszorpciós többletekből számítottam a következő fajlagos felület adatok alapján:

- Aerosil 200: BET felület,
- precipitált szilika: B-S felület
- Stöber szilika: nem-BET módszerek átlagértéke.

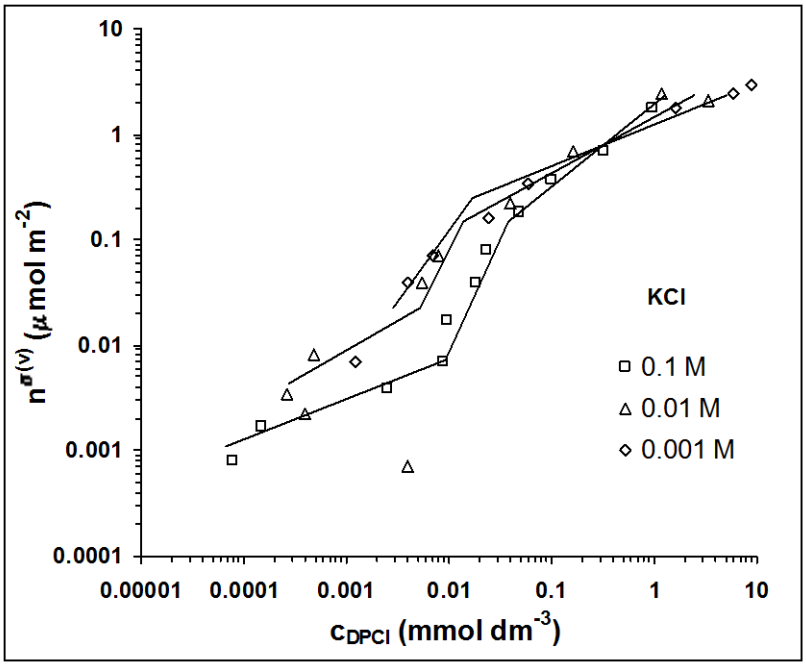
4.3.1. Ábra

Dodecilpiridínium klorid adszorpciós izotermái Aerosil 200 felületén különböző ionerősségeknél, pH=9



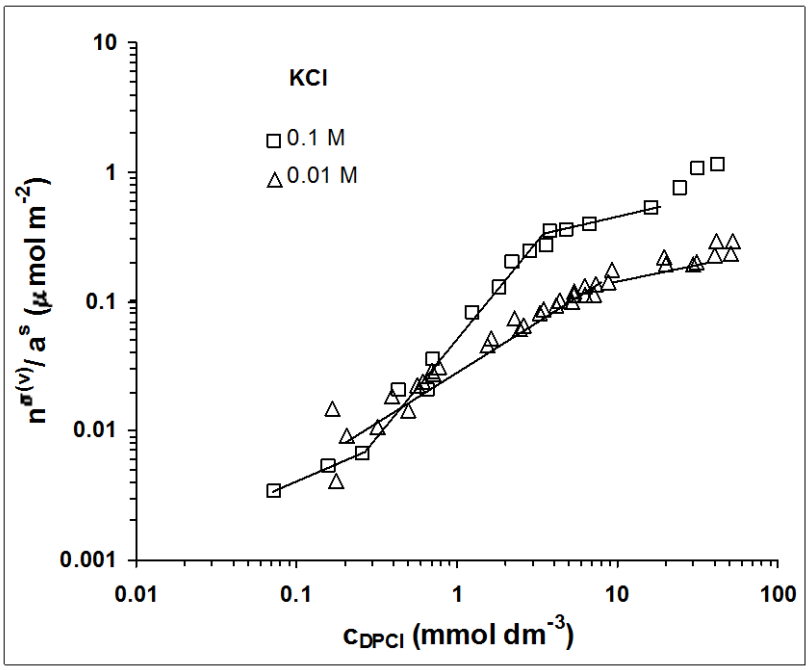
4.3.2. Ábra

Dodecilpiridínium klorid adszorpciós izotermái precipitált szilika felületén különböző ionerősségeknél, pH=9



4.3.3. Ábra

Dodecilpiridínium klorid adszorpciós izotermái Stöber szilika felületén különböző ionerősségeknél, pH=9



Mindegyik izoterma több lineáris szakaszra osztható a log-log ábrázolásban, amit a szem vezetése céljából az izotermapontokra illesztett egyenesek illusztrálnak. A három adszorbensen a különböző ionerősségek mellett mért izotermák közös tulajdonsága, hogy határozott közös pontban metszik egymást (cip [148, 149-151]). Az elektrolithatás a cip alatti és fölötti tenzidkoncentrációknál egymással ellentétes irányú. A kis tenzidkoncentrációk tartományában a felület és a tenzidionok közötti elektrosztatikai vonzás dominál, ezért az adszorpciót a háttérelektrolit kation kompetitív adszorpciója gátolja. Ebben a tartományban az ionerősség növelésével csökken a tenzidadszorpció mértéke. Az adszorpció második szakaszában a tenzidadszorpció fordított orientációjú, ekkor az ionerősség növelése elősegíti az adszorpciót, mivel csökkenti az ionos fejcsoportok közötti taszítást az adszorpciós rétegben. A cip pontban az adszorpciós egyensúlyi megoszlás egy adott adszorbens-adszorptívum párra független az ionerősségtől, ami azt jelenti, hogy az adszorbens - tenzid – elektrolit rendszer a kémiai minőség által meghatározott egyensúlyi állapotban van. Mivel az elektrosztatikus vonzás mértéke ebben a pontban nem befolyásolja az adszorpciós többletet, az általános felfogás szerint a cip pont a felületi töltés kompenzációs pontja. Az elektrosztatikai tag eliminálása azt jelenti, hogy ebben a pontban telítődik az első adszorpciós réteg, nincs további lehetőség közvetlen ionpárképzésre a felületi OH-csoportokkal. A cip pont ilyen értelemben a felületi töltés DP^+-kompenzációs pontja. Az elektrosztatikai adszorpciós plató értéke 1.5 $\mu mol/m^2$ a sík felületű Aerosil 200-on (4.3.1. táblázat), tehát egy tenzidionra 111 A^{o2} jut a felületen monomolekulás elrendeződésnél. Ez összemérhető a fekvő helyzetű piridínium kation méretével.

A határfelület és a folyadék tömbfázis közti tenzidadszorpciós egyensúlyi megoszlás nagy eltéréseket mutat a különböző szerkezetű adszorbenseken. Szembetűnő az izotermák alapján, hogy a sík felületű Aerosil 200-on (4.3.1. ábra) már 10^{-6} mol dm^{-3} nagyságrendű egyensúlyi koncentrációnál jól mérhető ($\sim 10^{-2}$ $\mu mol\ m^{-2}$) többlet felületi tenzidkoncentráció alakul ki, míg a mezopórusos precipitált szilikán (4.3.2. ábra) ugyanilyen felületi sűrűség kialakulásához 10^{-5} mol dm^{-3}, a komplex pórusszerkezetű, tömegfraktál Stöber szilikán (4.3.3. ábra) 10^{-4} mol dm^{-3} nagyságrendű egyensúlyi koncentráció szükséges. Az adszorbensek szerkezetének ismeretében azonban valószínű, hogy nem eltérő adszorpciós egyensúlyi folyamatok vezetnek ehhez az eltéréshez. A tenzidadszorpció számára rendelkezésre álló felület

nagysága a precipitált szilikán és a Stöber szilikán lényegesen kisebb, mint a teljes felület, ezért alacsonyabbak a teljes felületre vonatkoztatott többletek, mint az Aerosil 200-on, amelynek teljes felületén zajlik az adszorpció. A két pórusos adszorbensen sztérikus gátlás miatt csak a külső, nem összefüggő felületrészeken alakulnak ki feltehetően nem nagy kiterjedésű tenzid-domainek [196], így az ionerősség hatása a tenzidadszorpcióra a monoréteg szakaszban (cip alatti koncentrációknál) gyengébb, mint az Aerosil 200-on.

A cip helyzetét a három adszorpciós rendszerben a 4.3.1. táblázatban szemléltetem.

4.3.1. Táblázat

A cip helyzete az adszorpciós izotermákon

	DPCl egyensúlyi koncentráció mmol dm^{-3}	DPCl felületi többlet μmol m^{-2}
Aerosil 200	0.3	1.5
Precipitált szilika	0.35	0.8
Stöber szilika	0.4	0.015

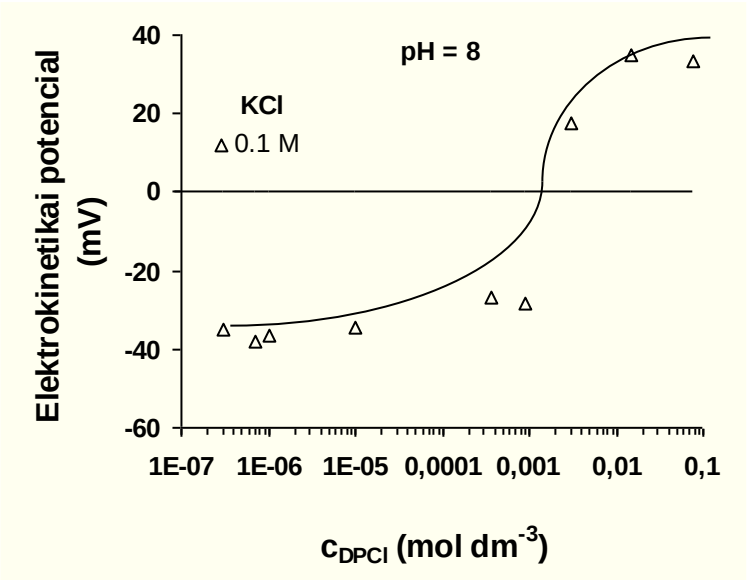
A táblázat adataiból látszik, hogy a töltéskompenzáció mindegyik adszorbens esetében közel azonos egyensúlyi tenzidkoncentrációnál következik be (0.3-0.4 mmol dm^{-3}), az ehhez a koncentrációhoz tartozó felületi sűrűségek azonban a pórusosság mértékének növekedésével fokozatosan csökkennek. A tenzidadszorpciós izotermák azt mutatják, hogy a három adszorbens felületi töltés tulajdonságai közel azonosak, tekintve, hogy a cip töltéskompenzáció azonos egyensúlyi tenzidkoncentrációknál alakul ki. Ez az eredmény egybehangzó a σ_0 -pH függvények analízisének eredményeivel. A szilikák σ_0 – pH függvényeinek analízise is azt mutatta, hogy a töltés-tulajdonságok közel azonosak, mivel a pH=9 és I=0.1 M körülmények között a felületi töltéssűrűségek közel azonosak voltak: 0.84, 1.03 és 0.836 töltés/nm^2 az Aerosil 200, precipitált szilika és Stöber szilika esetében, lásd a 4.2.1. táblázat adatait. A felületi tenzidsűrűségek közötti eltérés a cip pontokban a három adszorbensen látszólagos. A pórusszerkezet belsejében nem

adszorbeálódhatnak korlátlanul a tenzidionok, azonban a hozzáférhető felületrészeken az adszorpció mennyiségi viszonyai feltehetően azonosak mindhárom adszorbensen. A cip ponthoz tartozó tenzidsűrűség adatokból ennek alapján kiszámítható, hogy a precipitált szilika összes felületének mintegy 53 százaléka hozzáférhető a tenzidadszorpció számára, a Stöber szilika felületének azonban csak 1 százaléka.

A 4.3.4. és 4.3.5. ábrán az Aerosil 200 és a Stöber szilika pH- és ionerősség függő elektrokinetikai mobilitás illetve zéta-potenciál görbéi láthatók az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében.

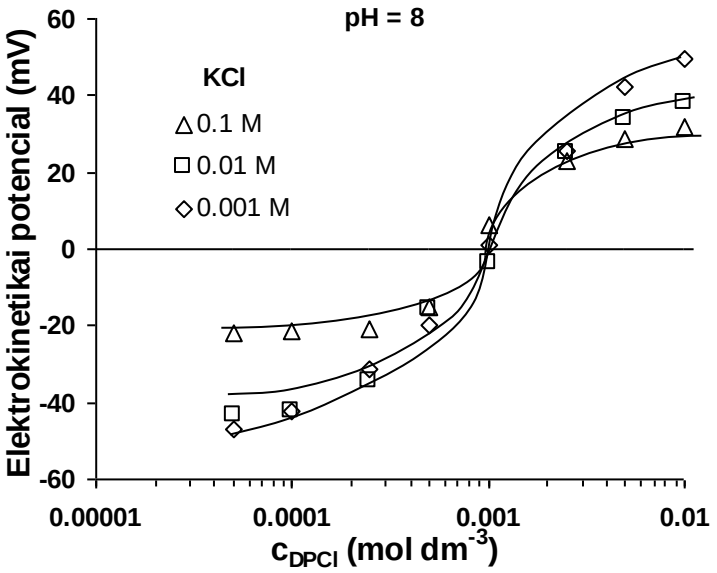
4.3.4. Ábra

Aerosil 200 részecskék elektrokinetikai potenciálja a DPCl koncentráció függvényében, pH=8.



4.3.5. Ábra

Stöber szilika részecskék elektrokinetikai potenciálja a DPCl koncentráció függvényében, pH=8.



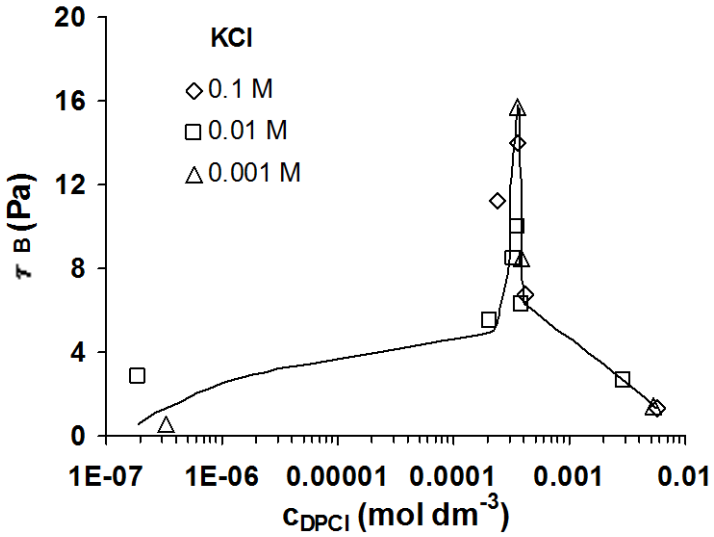
A negatív elektrokinetikai potenciál abszolút értéke a tenzidadszorpció hatására fokozatosan csökken, majd nulla potenciál elérése után megfordul az előjel, ami az elektromos kettősréteg hidrodinamikai nyírási síkon belüli összegtöltésének ($\sigma = \sigma_0 + \sigma_{St} + \sigma_d$, a felületi töltés, a Stern-réteg töltése és a diffúz töltés összege) előjelváltozását jelzi. Az elektrokinetikai töltés előjel megfordulása mindkét adszorbens esetében 1 mmol dm^{-3} egyensúlyi tenzidkoncentrációnál következik be. Ez a cip koncentráció háromszorosa. A két adatból következik, hogy a felületi töltés tenzidadszorpcióval való kompenzálási pontjában (cip) az elektrokinetikai töltés nem nulla, vagyis a cip pontban a kettősréteg hasadási síkján belül nettó negatív töltés található. Annak ellenére, hogy a cip pontban a tenzidadszorpció független az ionerősségtől, az elektrokinetikai mérések alapján ez nem teljes töltéskompenzációs pont. A cip koncentrációt meghaladva a második, fordított orientációjú adszorpciós réteg kezdi kompenzálni a hasadási síkon belüli nettó negatív töltést. A cip és az iep közötti eltérés magyarázatához arra van szükség, hogy pontosan ismerjük a felületi töltés változását a tenzidadszorpció folyamatában. Ilyen adatokat szolgáltatnak a tenzid jelenétében végrehajtott potenciometriás sav-bázis titrálások (4.4. fejezet), az adszorpciós mechanizmus részletes tárgyalására ezért a 4.4. fejezetben térek vissza. E. M. Lee és L. K. Koopal [151] dodecil- és tetradecilpiridínium klorid adszorpcióját

vizsgálva rutil felületen szintén eltérő cip és iep pontokat talált, míg ugyanezen az adszorbensen anionaktív Na-nonilbenzol szulfonát adszorpciós izotermák cip pontja megegyezett az iep-vel. A szerzők ezt a jelenséget azzal magyarázzák, hogy a kationaktív tenzidek esetében a cip pontban a koionok is hozzájárulnak a határfelületi réteg töltéséhez.

Az Aerosil 200 szuszpenziók reológiai viselkedése alátámasztja a fentiekben vázolt képet a kétrégetű adszorpcióról. A tenzidadszorpció, mint ismert, módosítja az adszorbens felületét. A hidrofil fejcsoportokkal történő adszorpció fokozatosan hidrofóbizálja az eredetileg hidrofil szilika felületet és vizes közegben a részecskék növekvő hidrofóbitásának függvényében egyre kifejezettebb aggregáció következik be. A részecskék felületének maximális hidrofóbizáltsága maximális aggregációhoz vezet, a részecske-részecske vonzó kölcsönhatás ekkor éri el a maximális erősséget. A szuszpenziók folyásgörbéin a maximális hidrofóbizáltság, a maximális aggregáció a pszeudoplasztikus jellegű folyásgörbék Bingham-féle folyáshatár értékének vizsgálatával detektálható. Az Aerosil 200/DPCl vizes szuszpenziók Bingham-féle folyáshatár értékeinek (τ_B) változását az egyensúlyi tenzidkoncentráció növekedésével a 4.3.6. ábrán mutatom be. A maximális szerkezetképzés pontja, a maximális hidrofóbizáltság pontja egybeesik a tenzidadszorpciós izotermák cip pontjával ($c_{DPCl,\ egyensúlyi}$= 0.3 mmol dm^{-3}), a tenzidadszorpció maximumával az első adszorpciós rétegben. Az adszorpció az előzőekben megállapítottak szerint fordított orientációban folytatódik, csökkentve a felület hidrofób jellegét és az aggregációra való hajlamot. Patzkó és Szántó [198] kvarc részecskék adhézióját vizsgálta hexadecilpiridínium klorid jelenlétében. A maximális hidrofóbizáltság pontja a kvarc/HDPCl rendszerben is azonosítható volt az adszorpciós réteg monomolekulás telítődésével.

4.3.6. Ábra

Aerosil 200/DPCl vizes szuszpenziók Bingham-féle folyáshatárának változása a DPCl koncentrációval



4.4. A proton- és tenzidion-megoszlás modellezése a szilika / elektrolit határfelületen

Az elektrolitot tartalmazó tenzidoldatban diszpergált szilika részecskék S/L határfelületi rétege az ionok megoszlása révén kialakuló elektromos kettősréteg, amelynek szerkezetét az oldatban lévő ionok szimultán határfelületi egyensúlya határozza meg. A szimultán egyensúlyok lehetővé teszik, hogy egyetlen komponens egyensúlyi állandójának kísérleti úton történő meghatározásával, az ezzel az egyensúllyal korrelációban lévő minden más folyamat is leírható legyen kémiai és elektrosztatikai modellezéssel [199-201]. A szilika-elektrolit-tenzid-víz rendszerben a határfelületi proton megoszlás kísérleti (potenciometriás sav-bázis titrálással) meghatározása alapján elméleti modellezéssel meghatároztam az elektrolit és a tenzidadszorpciós egyensúlyi állandóit [202]. A kémiai modell a helykötési vagy más

néven felületi komplexációs modell [203], az elektrosztatikai modell a hármasréteg modell volt.

A feltételezett felületi reakciók a helykötési modell alapján:

1. $SOH \leftrightarrow SO^- + H^+{}_S \quad (K_1^{\text{int}})$
2. $SOH + K^+{}_S \leftrightarrow SO^-K^+ + H^+{}_S \quad (K_2^{\text{int}})$
3. $SOH + DP^+{}_S \leftrightarrow SO^-DP^+ + H^+{}_S \quad (K_3^{\text{int}})$

A fenti felületi komplexképződési reakciókban SOH a felületi hidratált disszociábilis csoportok jele, H^+S, K^+S és DP^+S a felületi proton- kálium- és dodecilpiridínium ion-koncentrációk, a K_x^{int} egyensúlyi állandók az x=1,2,3 reakciók felületi töltéssűrűség hatásától mentes, valódi egyensúlyi állandói. A reakciókat a 2pK modell alapján írtam fel: az 1. reakció a szilika felületi aktív csoportjának (....Si-O^-) első protonálódási reakciója. A protonálódási/deprotonálódási folyamat valódi egyensúlyi állandóját a Stumm-féle extrapolációs módszerrel [204] határoztam meg. A K^+ és DP^+ ionok valódi komplexálási egyensúlyi állandóit a felület aktív (....Si-O^-) helyein illesztési paraméterként határoztam meg a MINTEQA2 geokémiai egyensúlyi speciációs modell [205] segítségével a potenciometriás sav-bázis titrálások kísérleti eredményeire alkalmazva. A K^+ komplexálási állandót a szilika/elektrolit rendszer, a DP^+ komplexálási állandót a szilika/elektrolit/tenzid rendszer potenciometriás titrálási eredményeinek illesztésével kaptam meg. A korábbi lépésekben kiszámított protonálódási állandót és a K^+ komplexálási állandóját a későbbi illesztési lépésekben felhasználtam, és feltételeztem, hogy ezek értéke nem változik. A speciációs (ionmegoszlási) modellben a hármasréteg elektrosztatikai modell segítségével számoltam az oldatban található ionféleségek aktivitását a felülethez közeli rétegekben, az aktivitási együtthatókat a Davies-egyenlettel számoltam. Eszerint az egyes kettősréteg-síkokban a Boltzmann eloszlás determinálja az ionaktivitásokat a folyadék tömbfázisbeli aktivitásuk alapján :

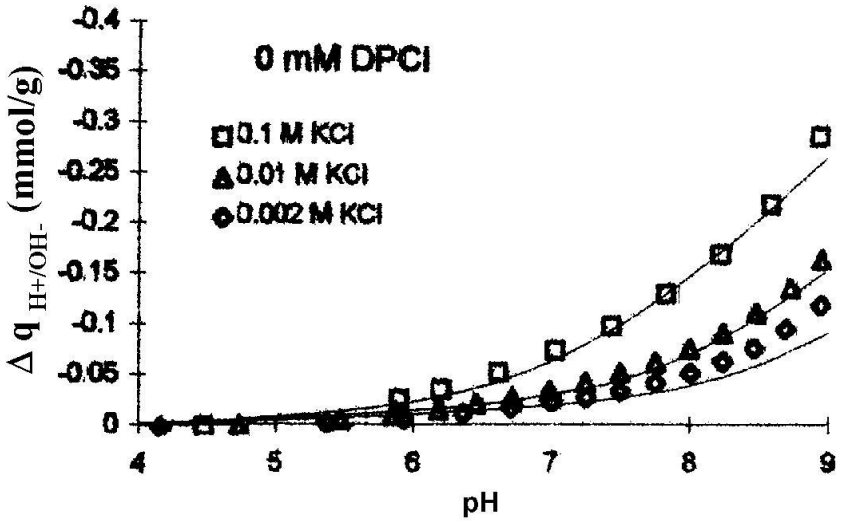
1. $\{H^+{}_S\} = \{H^+{}_b\} \exp\left(-F\,\Psi_0\right) / RT$ az o - síkban
2. $\{K^+{}_S\} = \{K^+{}_b\} \exp\left(-F\,\Psi_\beta\right) / RT$ a β - síkban
3. $\{DP^+{}_S\} = \{DP^+{}_b\} \exp\left(-F\,\Psi_\beta\right) / RT$ a β - síkban

Az egyenletekben { X^+_b } az ionok folyadék tömbfázisbeli aktivitása, F a Faraday állandó, Ψ_0 és Ψ_β a felületi potenciál a felület síkjában (0) és a belső Helmholtz síkban (β). A kettősréteg síkok felosztása a MINTEQA2 hármasréteg modellben a 2.2.1.1. ábrán szemléltetett elrendezésnek felel meg. Az egyensúlyi állandók mellett a belső és a külső Helmholtz rétegek kapacitását (c_1 és c_2) valamint az egyes ionok teljes (maximális) felületi sűrűségét is illesztési paraméterként definiáljuk a MINTEQA2 kezdő adatai között.

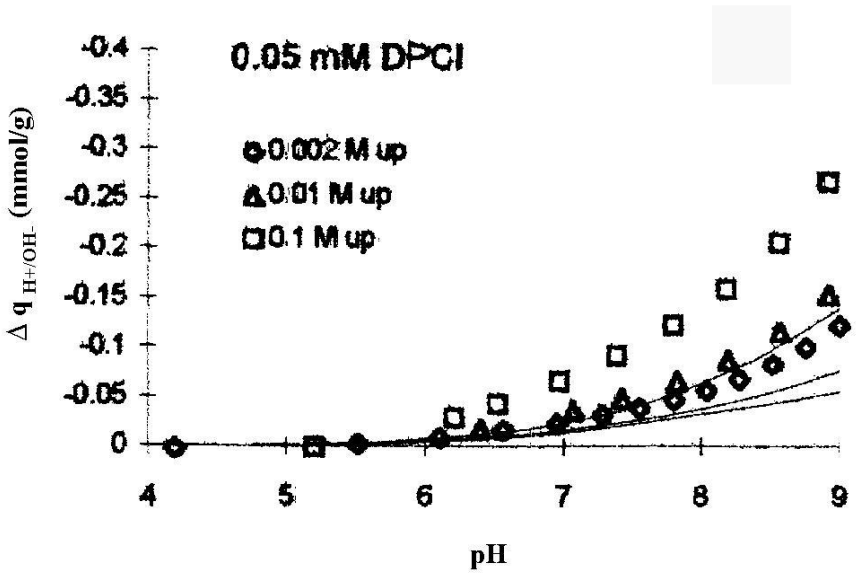
A kísérleti potenciometriás sav-bázis titrálási adatok alapján számított felületi protontöbblet ($\Delta q_{H+/OH-}$) – pH (ami speciális körülmények között azonos a felületi töltéssűrűség pH-függő változásával: σ_0 – pH) függvények és a MINTEQA2 illesztett görbék a 4.4.1. a)-f) ábrákon láthatók. A kísérleti eredményeket pontokkal, a modell alapján számított eredményeket folytonos vonallal jelöltem.

4.4.1. Ábra

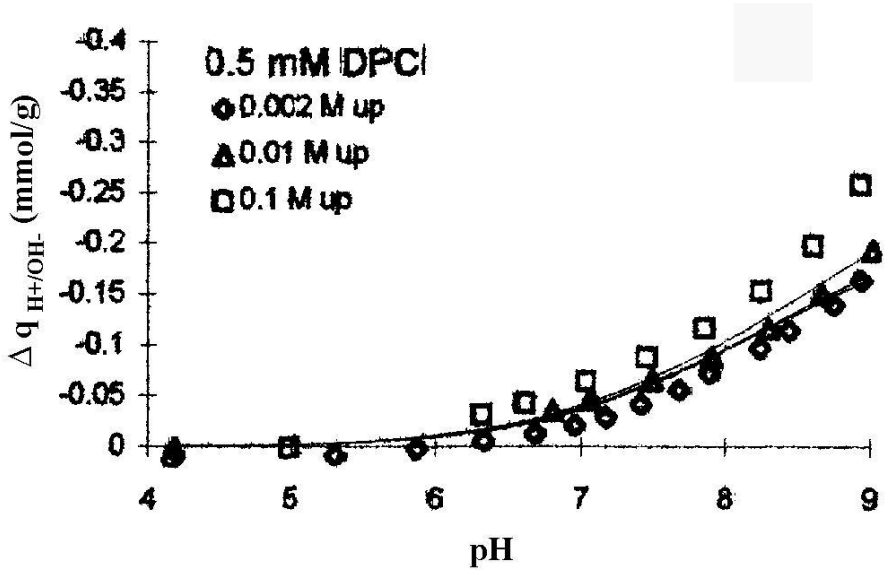
a) Aerosil 200 felületi protontöbblet-pH görbéi indifferens elektrolitközegben



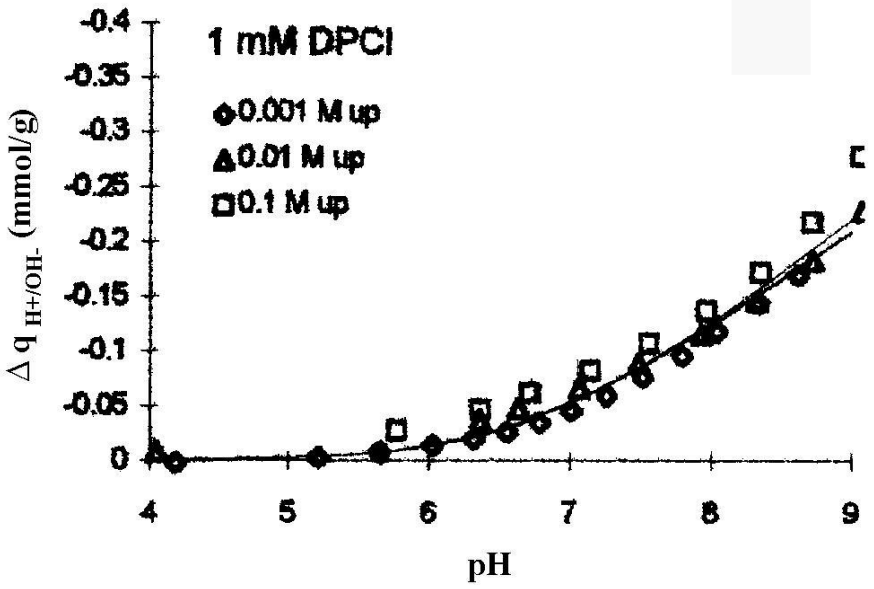
b) Aerosil 200 felületi protontöbblet-pH görbéi indifferens elektrolitközegben, 0.05 mM DPCl jelenlétében



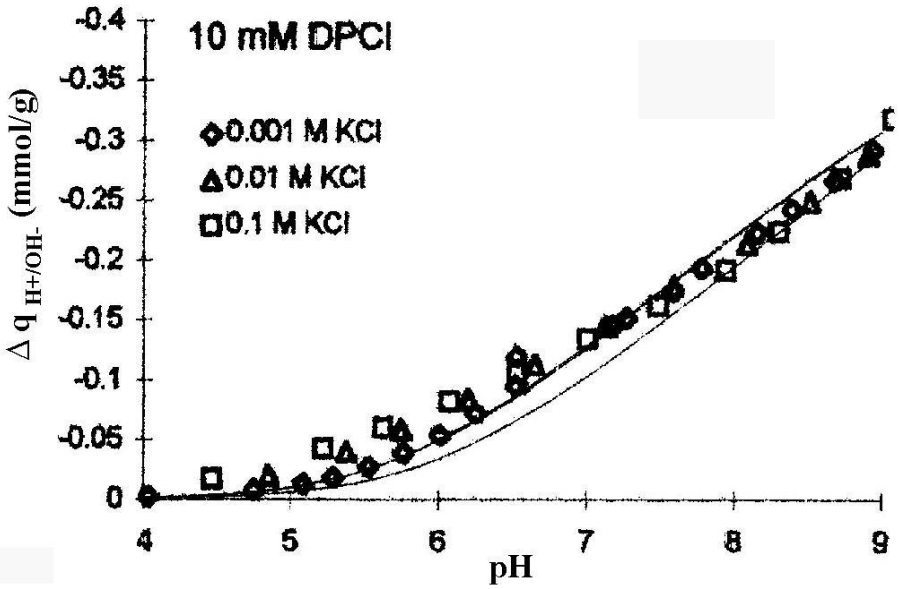
c) Aerosil 200 felületi protontöbblet-pH görbéi indifferens elektrolitközegben, 0.5 mM DPCl jelenlétében



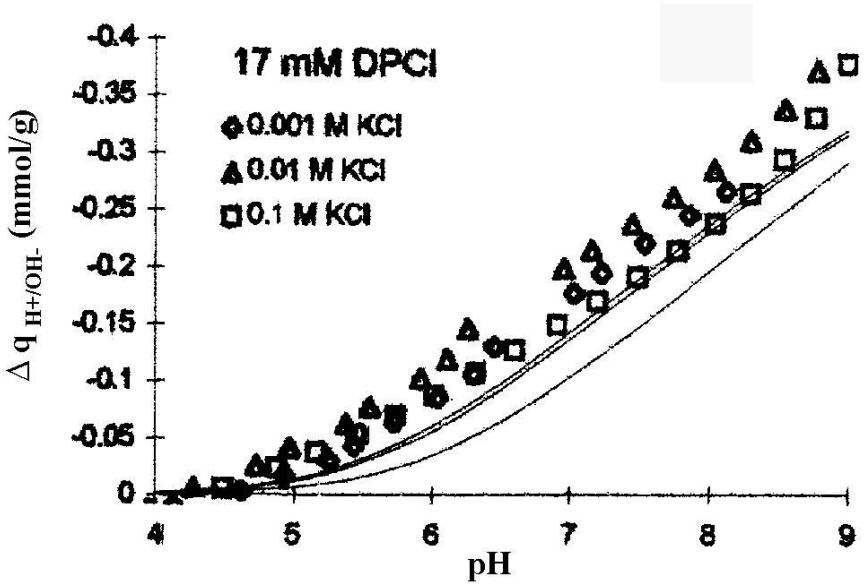
d) Aerosil 200 felületi protontöbblet-pH görbéi indifferens elektrolitközegben, 1 mM DPCl jelenlétében



e) Aerosil 200 felületi protontöbblet-pH görbéi indifferens elektrolitközegben, 10 mM DPCl jelenlétében



f) Aerosil 200 felületi protontöbblet-pH görbéi indifferens elektrolitközegben, 17 mM DPCl jelenlétében



Az illesztési paramétereket a 4.4.1. táblázatban foglaltam össze. A 4.4.1. a) ábra az Aerosil 200 szilika titrálási görbéi alapján számított felületi protontöbblet görbéket mutatja a pH és az ionerősség függvényében, tenzid hiányában. A 2. reakcióegyenlet alapján az indifferens háttérelektrolit kationjának komplexálási állandója a β-síkban (K_2^{int}) a Stumm-féle extrapolációs módszerrel meghatározott deprotonálódási állandót (K_1^{int}) is tartalmazza. A szuszpenziókhoz különböző koncentrációkban adagolt DPCl tenzid jelenlétében elvégzett titrálások eredményeit (DPCl teljes koncentrációk: 0.05, 0.5, 1, 10 és 17 mmol dm^{-3}) a 4.4.1. b)-f) ábrák mutatják. A DP^+-komplexálás egyensúlyi állandója tartalmazza a deprotonálódás (K_1^{int}) egyensúlyi állandóját is a 3. reakcióegyenlet alapján. Az egyensúlyi állandót a 0. 05 mmol dm^{-3} DPCl koncentráció jelenlétében végzett titrálás eredményeire illesztettem. A többi tenzidkoncentrációknál (0. 5 – 17 mmol dm^{-3}) kapott titrálási eredmények modellezésénél az így kapott K_1^{int}, K_2^{int} és K_3^{int} paraméterkészletet használtam. Az illesztések eredményei kielégítően írják le a kísérleti protontöbblet-pH függvényeket.

4. 4. 1. Táblázat

Aerosil 200 potenciometriás sav-bázis titrálásának eredményei KCl és DPCl jelenlétében. Kémiai modell: helykötési, 2 pK modell. Elektrosztatikai modell: hármasréteg modell. Belső Helmholtz réteg kapacitása (c_1): 1. 4 F/m^2, külső Helmholtz réteg kapacitása (c_2): 0. 2 F/m^2.

reakció	valódi egyensúlyi állandó, log K	teljes felületi kapacitás	
		hely/nm^2	μmol/m^2
deprotonálódás (K_1^{int})	-8.05	5 [63]	8.3
K^+ komplexálás (K_2^{int})	-8.2	3.9	6.5
DP^+ komplexálás (K_3^{int})	-4.5	1.1	1.8

A felületi síkban bekövetkező deprotonálódás egyensúlyi állandója nem hasonlítható össze a belső Helmholtz síkban bekövetkező K^+ és DP^+ komplexálás egyensúlyi állandóival, mert az ezeket meghatározó felületi potenciál értékek (Ψ_0 és Ψ_β) szintén eltérőek. Azonban a K^+ és DP^+ komplexálás egyensúlyi állandói egymással összevethetőek, mivel a két folyamatot a modellben azonos módon definiáltam. (A DP^+ adszorpció definiálása a β-síkra egyenértékű azzal a feltételezéssel, hogy a kationos tenzid nem adszorbeálódik specifikusan, vagyis adszorpciója nem kompetens a felület töltődési – deprotonálódási – folyamatával. Elvégeztem a modellszámításokat olyan feltétellel is, hogy a DP^+ adszorpció a felület síkjába helyezhető, ekkor azonban nem találtam olyan paraméter készletet, amellyel megközelítőleg illeszthetőek lettek volna a σ_0 – pH függvények. A log K^{int} értékek mutatják, hogy a tenzidadszorpció (tenzid komplexálás) affinitása a szilika felülethez nagyságrendekkel nagyobb, mint a K^+ ion komplexálás affinitása. A négy nagyságrend eltérés a K^{int} értékekben magyarázható azzal, hogy a piridínium kation az indifferens K^+ és a specifikusan adszorbeálódó ionok között helyezkedik el a specifikusság skálán. A K^+ komplexálásra vonatkozó teljes felületi kapacitás (6.5 μmol/m^2) azt mutatja, hogy a K^+ adszorpció számára nem hozzáférhető a modell szerint a teljes (8.3 μmol/m^2) felületi disszociábilis OH-mennyiség. A tenzid komplexálás kapacitása 1.8 μmol/m^2, a K^+ adszorpciós kapacitás egy negyede. Ez az

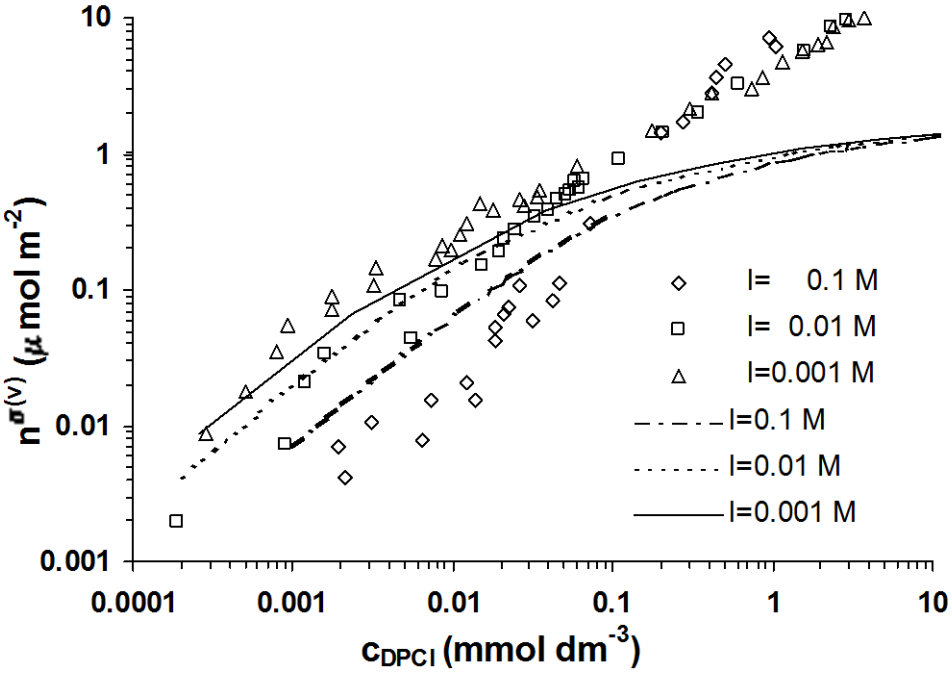
eredmény harmónikus azzal, hogy a DP^+ kation nagyobb mérete miatt kisebb mennyiségben telítheti az adszorpciós réteget.

A 4.4.1. a)-f) ábrák szembetűnően mutatják a felületi protontöbblet ionerősség-függésének változását a DPCl koncentráció növekedésével. 1 mmol dm^{-3} DPCl koncentrációig csökken a protontöbblet ionerősség-függése, e koncentráció felett ionerősség-függés gyakorlatilag nem mutatható ki. Az 1 mmol dm^{-3} és e feletti tenzidkoncentrációk Δq-pH görbéi gyakorlatilag egybeesnek a tenzid hiányában mért I=0.1 M (100 mmol dm^{-3}) görbével, vagyis már 1 mM DPCl jelenléte ugyanakkora töltéssűrűséget eredményez, mint 100 mM KCl. A DP^+ és a K^+ felületi töltés növelő hatása (charge adjustment [148, 151]) az adszorpció eredménye. A DPCl nagyobb affinitású adszorpciója tehát nagyobb felületi töltés növelő hatásban is nyomon követhető a potenciometriás sav-bázis titrálások alapján.

A potenciometriás sav-bázis titrálások elektrosztatikai speciációs modell-illesztése megadja a folyadék tömbfázisban található összes ionféleség megoszlási viszonyait a szilárd felület és az egyensúlyi folyadék tömbfázis között. A potenciometriás sav-bázis titrálásokból számított σ_0 – pH görbék illesztése alapján képet kaphatunk arról, hogy az aktuális felületi protontöbblet kialakulásához milyen mértékben járultak hozzá a szuszpenzióban jelenlévő ionok, többek között a DP^+ kation. A modellszámolás eredményeként adódó DP^+ felületi sűrűségét ábrázolva az egyensúlyi koncentráció függvényében olyan adszorpciós izotermát kapunk, amely az adszorpciós többletmennyiségnek csak arról az összetevőjéről ad információt, amely a felületi töltést befolyásolja. Vagyis a felületi ionkomplex-képződésen alapuló adszorpciós mechanizmussal megkötődő frakciót ezen az alapon elválaszthatjuk a teljes adszorbeált mennyiségtől. A hidrofil fejcsoporttal a felület felé orientálódó (elektrosztatikai úton adszorbeálódó) réteg modellszámítással kapott adszorpciós izotermáit a kísérletileg meghatározott teljes adszorpciós izotermákkal együtt ábrázolva mutatom be a 4.4.2. ábrán.

4.4.2. Ábra

Aerosil 200/DPCl adszorpciós izotermák állandó pH-n (pH=9), különböző koncentrációjú indifferens háttérelektrolit közegekben. Kísérleti adszorpciós izotermák az adatpontokkal jelzett függvények, a potenciometriás sav-bázis titrálás MINTEQA2 speciációs modell segítségével számított elméleti izotermák a folytonos illetve szaggatott vonalakkal jelzett függvények.



A kis tenzidkoncentrációk tartományában a két izoterma megfelelően jól illeszkedik egymáshoz. Ez azt mutatja, hogy a közelítőleg 0.5 μmol m^{-2} borítottság értékig, ami 0.03 mmol dm^{-3} egyensúlyi koncentrációnál, a cip koncentráció közel egy tizedénél tapasztalható, az adszorpció kizárólag elektrosztatikai. Ekkor az adszorpciós rétegben a tenzidsűrűség ~ 3 nm^2-enként 1 DP$^+$ kation. Ezt a felületi borítottságot meghaladva az elektrosztatikai adszorpcióval párhuzamosan elkezdődik egy elektrosztatikai modellel nem leírható adszorpciós mechanizmus is. Ez látszik a valódi izotermák eltéréséből az elektrosztatikai modell alapján számolt izotermáktól. A kísérleti izoterma cip pontjában a felületi tenzid sűrűség (1.5 μmol/m^2) megegyezik azzal a plató értékkel, amelyhez az elektrosztatikai modellszámolással kapott részizoterma közelít nagy koncentrációknál, tehát ennek alapján feltételezhető, hogy a

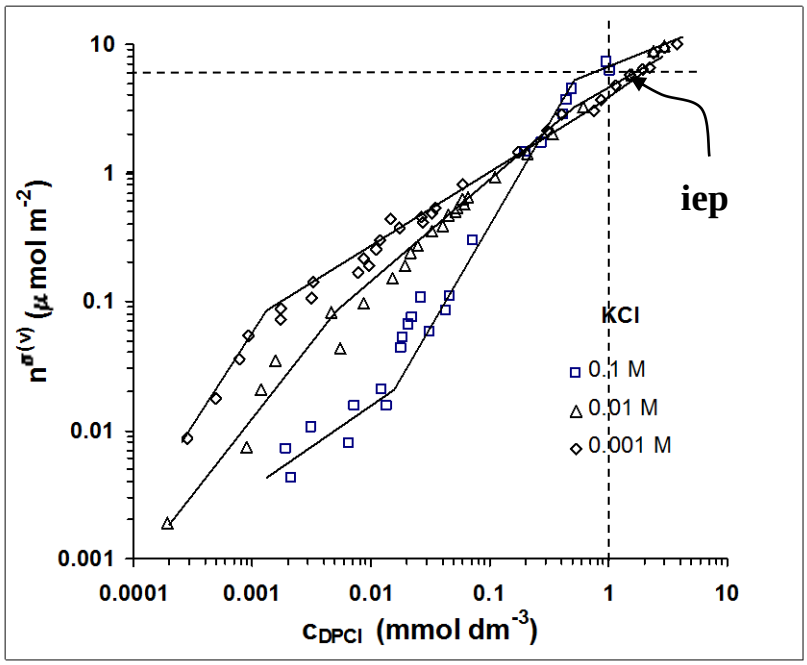
fej-orientációjú adszorpcióra rendelkezésre álló adszorpciós réteg (monoréteg) a cip koncentrációnál telítődik.

Az elektrokinetikai potenciál változásának (4.3.4. és 4.3.5. ábrák) összevetése a potenciometriás titrálásokból elektrosztatikai modellillesztéssel számított izotermákkal és a kísérleti tenzidadszorpciós izotermákkal közelebbi betekintést enged a határfelületen zajló folyamatok mechanizmusába. A tenzid felületi koncentrációja a cip pontban 1.5 μmol/m^2, megegyezik a σ_0 – pH függvények alapján számított izotermák telítési többletével. Az első rétegben a tenzidadszorpciós többlete ennél tovább nem nőhet, a felület ekkor teljesen fedettnek tekinthető a piridínium kationok fekvő helyzetű orientációja miatt (90 A^{o2} felületigény fejcsoportonként). A felületi töltéssűrűség a σ_0 – pH görbék alapján 1 mM tenzidkoncentrációtól kezdődően (ami 0.2 mM egyensúlyi tenzidkoncentrációnak felel meg és megközelítően azonos a cip koncentrációval) független az ionerősségtől és értéke nem változik a tenzidkoncentráció további növelésével (4.4.1. e, f, g ábrák). Így a maximális töltéssűrűség, ~ 1.5 μmol/m^2 (~ 0.3 mmol/g), megegyezik az egyrétegű tenzidadszorpció telítési értékével. Ugyanakkor a cip pontban a tenzid elektrosztatikai mechanizmusban adszorbeált mennyisége ~ 0.7 μmol/m^2, tehát a DP$^+$ kation ennyi töltést, a teljes felületi töltéssűrűség (1.5 μmol/m^2) mintegy felét kompenzálja közvetlenül. A teljes adszorbeált tenzidmennyiség másik fele a cip pontban nem felületi komplexálási mechanizmusban kötődik a felülethez. A felületi komplexációs mechanizmusú tenzidadszorpció az elektromos kettősréteg β-síkjában a felületi töltés olyan effektív kompenzációját jelenti, ami a változó töltésű (állandó potenciálú) felületen új töltést generál, a potenciál visszaállítása érdekében [148]. Ez a szakirodalomban “charge regulation” vagy “charge adjustment” névvel jelölt folyamat csak addig mehet végbe, amíg a felületi töltéssűrűség eléri a maximális nagyságát. Mivel a pH állandó, a felületi potenciál is állandó, tehát ha a töltésnövekedésre nincs további lehetőség, ez az adszorpciós mechanizmus nem folytatódik. A más mechanizmusú adszorpció valószínű formája a hidrofób kölcsönhatásokon keresztüli tenzid asszociáció. Valószínűleg a nem a β-síkban adszorbeálódó tenzidionok felületi töltés árnyékolásának hatásfoka jóval kisebb, mivel a felülettől távolabbi síkokban a tenzid ellenionjával együtti adszorpciója is lehetséges a hidrofób kölcsönhatások irányította mechanizmusban. Az elektrokinetikai mérések eredménye ezt támasztja alá, mivel a cip pontban, ahol a felületet monomolekulás rétegnek megfelelő

mennyiségű tenzidmolekula borítja, a zéta-potenciál még negatív. A felületi töltéssűrűség tehát részlegesen kompenzálatlanul marad a hidrodinamikai nyírási síkon belül. A cip koncentrációt meghaladva az adszorpció a második rétegben folytatódik. Az izoelektromos pontban (4.4.3. ábra) a felületi töltéssűrűség kompenzálódik a hidrodinamikai nyírási síkon belül: a tenzidadszorpció az összes generált felületi töltést a két adszorpciós réteg szumma töltésével kompenzálja. A kísérleti eredmények alapján valószínűsíthető, hogy az adszorpciós rétegek kiépítésében a tenzid ellenionok is részt vesznek. A feltételezett adszorpciós mechanizmust a 4.4.4. ábrán szemléltetem. Ezek az eredmények alátámasztják a korábbiakban Patzkó és Dékány megállapításait hexadecilpiridínium klorid adszorpciós mechanizmusára kvarc és agyagásványok (kaolin, attapulgit, vermikulit, allevardit és montmorillonit) felületén [206], amely szerint a felületi micellák az elleniont feltehetően adszolubilizálva tartalmazzák.

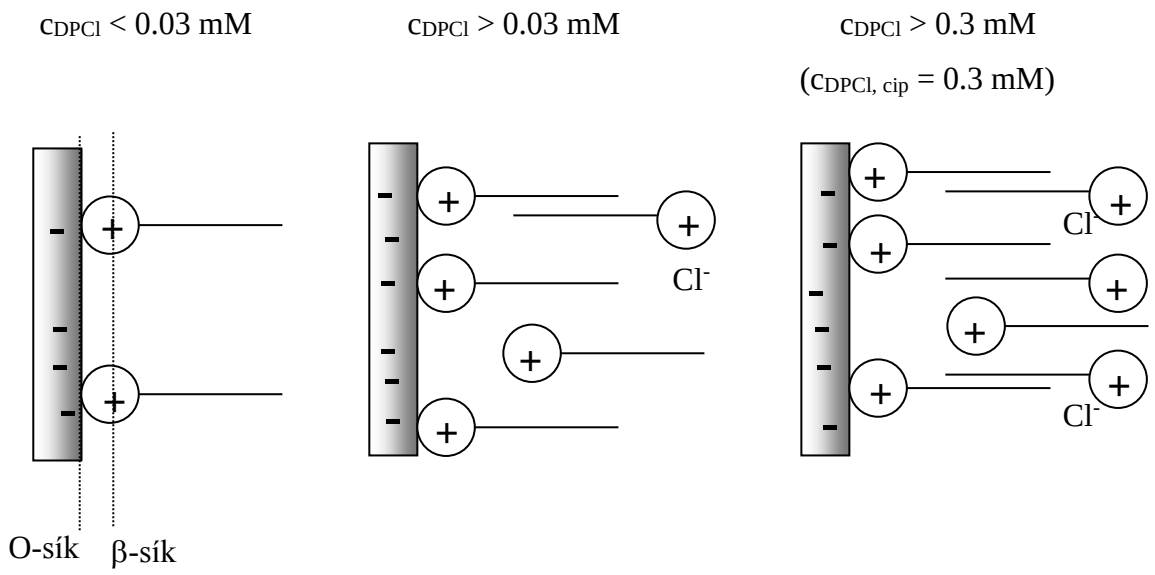
4.4.3. Ábra

Az iep pont helyzete a DPCl adszorpciós izotermákon Aerosil 200 adszorbensen, pH=9



4.4.4. Ábra

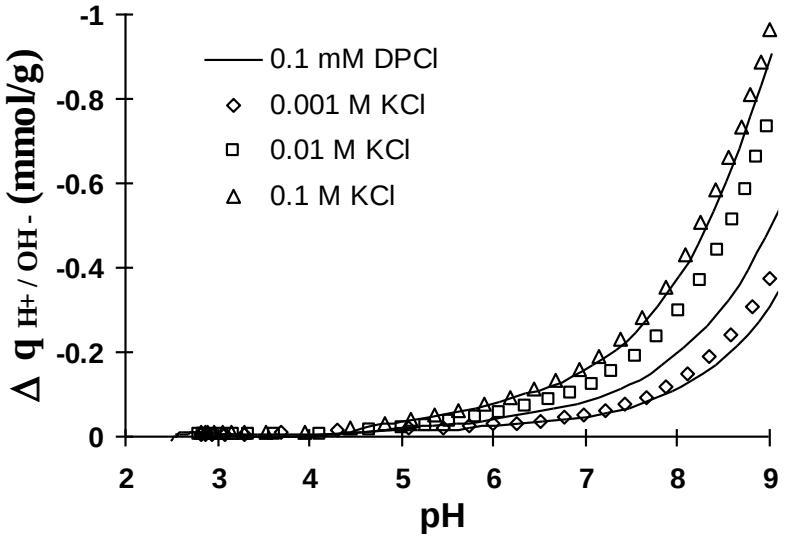
DP^+ adszorpció mechanizmusa az Aerosil 200/DPCl felületi potenciometriás titrálások modell illesztése és a kísérleti tenzidadszorpciós izotermák eredményeinek együttes értékelése alapján. A szilika felülete negatív töltésű, a tenzid kationok adszorpciója elektrosztatikai vonzó kölcsönhatás és hidrofób kölcsönhatás eredménye.



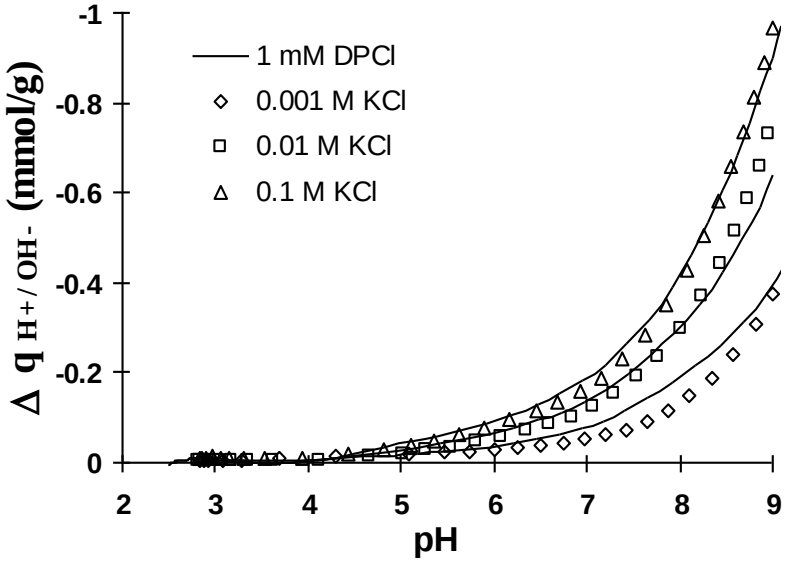
A potenciometriás titrálások eredményei a precipitált szilika és a Stöber szilika adszorbensen DPCl jelenlétében a 4.4.5. a)-c) és 4.4.6. ábrákon láthatóak.

4.4.5. Ábra

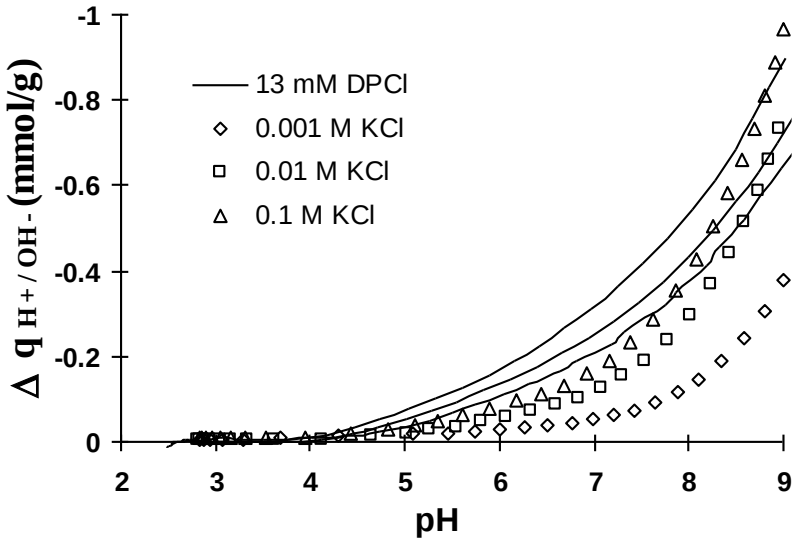
a) Precipitált szilika felületi protontöbblet-pH görbéi indifferens elektrolitközegben



b) Precipitált szilika felületi protontöbblet-pH görbéi indifferens elektrolitközegben, 1 mM DPCl jelenlétében



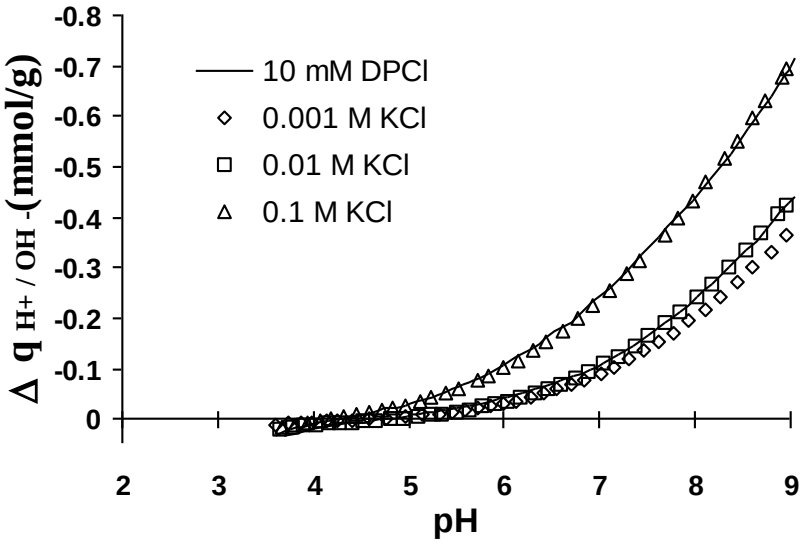
c) Precipitált szilika felületi protontöbblet-pH görbéi indifferens elektrolitközegben, 13 mM DPCl jelenlétében



A precipitált szilika felületi töltéssűrűsége 1 mM DPCl koncentráció hatására megegyezik a tenzidmentes szuszpenzióban mért töltéssűrűséggel. Ahhoz, hogy észrevehető mértékben növelje a töltéssűrűséget a tenzid jelenléte, 13 mM koncentrációra van szükség. A Stöber szilika adszorbensen azonban még 10 mM DPCl jelenléte sem okoz töltéssűrűség növekedést. Ezek az eredmények összhangban vannak a két szilika pórusos szerkezetével, és a tenzidionok számára hozzáférhető felület nagyságával az egész felülethez viszonyítva. A pórusos szerkezet és a felület bizonyos részeinek elzárása a tenzidadszorpció elől megakadályozza, hogy a pórusos adszorbenseken mért adszorpciós izotermákat és protontöbblet-pH függvényeket felhasználjuk az adszorpciós mechanizmus vizsgálatára.

4.4.6. Ábra

Stöber szilika felületi protontöbblet-pH függvényei KCl elektrolitban, valamint 10 mM DPCl jelenlétében



5. Összefoglalás

A szilícium dioxid (szilika) ideális felület a kationos tenzidadszorpciójának vizsgálatához, mivel a pH > 3 tartományban negatívan töltött. Emellett egyszerű módszerekkel a legváltozatosabb szerkezetű, kémiailag azonos SiO_2 adszorbensek állíthatóak elő a laboratóriumban, de a kereskedelem is széles választékot kínál. A Degussa AG Aerosil 200 szilika adszorbense ideális sík felületű adszorbens, felületi tulajdonságai és szerkezete nagy biztonsággal ismertek. Ezt az anyagot ezért egyrészt referencia anyagként, másrészt modell felületként használtam a tenzidadszorpció számára. A laboratóriumban szintetizált precipitált szilika korábbi N_2 adszorpciós vizsgálatokban mezopórusos szerkezetűnek bizonyult, a monodiszperz, gömb alakú részecskéket tartalmazó Stöber szilika potenciometriás sav-bázis titrálások és különböző molekulatömegű szerves kationok adszorpciója alapján valószínűsíthetően összetett mikro- és mezopórusos szerkezettel rendelkezett, amely az N_2 adszorpciós vizsgálatokban 77 K hőmérsékleten nem volt kimutatható. A porozitás méretskálát a Reanal gyártmányú mikropórusos szerkezetű szilikagél adszorbenssel egészítettem ki.

Az adszorbensek szerkezetét több módszerrel vizsgáltam, és az eredmények összehasonlító analízisével a következő eredményekre jutottam. A BET módszeren alapuló fajlagos felület meghatározás, a N_2 77 K hőmérsékletű adszorpciójának t-módszerrel, BJH-módszerrel és a Tóth módszerrel történő analízisének eredményeit hasonlítottam össze a szobahőmérsékletű N_2 adszorpció (Bond és Spencer módszerét adaptálva), az elegyadszorpciós ekvivalens fajlagos felület meghatározás, a SAXS fajlagos felület és fraktáldimenzió meghatározás valamint a differenciális termogravimetriával meghatározott pórusméret eloszlás eredményekkel. Az Aerosil 200 minden használt módszerrel sík felületű és nem pórusos szerkezetű, a fajlagos felület adatok egymással egyezőek. A precipitált szilika mindkét módszer-csoport (BET és nem-BET módszeren alapuló) vizsgálat eredményeként mezopórusosnak mutatkozott, a számolt fajlagos felület értékek szintén jól egyeznek. A Stöber szilika nem-BET módszerekkel kapott fajlagos felülete a 77K-en mért N_2 adszorpciós izoterma analízisével kapott értékek 20-30-szorosa. Ezen kívül a Stöber szilika pórusszerkezete összetett: mikropórusos, mezopórusos és makropórusos, valamint sík felületrészek is megtalálhatóak. A SAXS vizsgálat eredménye szerint tömegfraktál

szerkezetű. A szilikagél adszorbens esetében termogravimetriás mérésekkel is bizonyítást nyert a mikropórusos szerkezet. A N_2 77 K-en mért adszorpciós izotermája a BET módszer szerint nem volt kiértékelhető, csak a Tóth analízis módszerrel, egyrétegű adszorpciós modellel voltak illeszthetőek egyes szakaszok.

A fajlagos felület elemző módszerek összevetése alapján valószínűsített reális fajlagos felület értékekkel számolva a potenciometriás sav-bázis titrálással meghatározott felületi töltéssűrűségek közel azonosak (~ 1 töltés/ nm^2) mind a négy adszorbensre, míg a standard BET-felületre vonatkoztatott töltéssűrűség értékek 0.84 és 27 töltés / nm^2 között változtak. A reális fajlagos felület értékekre vonatkoztatott töltéssűrűség tehát a SiO_2 minták, a SiO_2 felületek kémiai azonosságát hangsúlyozza.

A dodecilpiridínium klorid adszorpciós izotermáit lúgos közegben (pH = 8-9) határoztam meg Aerosil 200, precipitált szilika és Stöber szilika adszorbenseken, három különböző háttérelektrolit koncentrációnál. Az izotermák mindegyik szilikán közös metszéspontban találkoznak (common intersection point, cip), amely pontban a tenzid egyensúlyi koncentrációja ~ 0.35 mmol dm^{-3}. Mivel a cip a nulla sóhatás pontja, ebben a pontban maximális a felületi töltés kompenzációja a kationos tenzid elektrosztatikai adszorpciója révén. Az elektrokinetikai mérések ugyanakkor azt bizonyítják, hogy a cip pontban az elektrokinetikai töltés előjele negatív, vagyis olyan negatív töltéstöbblet tapasztalható a hidrodinamikai nyírási síkon belül, amely nem befolyásolja tenzidionok elektrosztatikai adszorpcióját.

A proton és a dodecilpiridínium kation határfelületi megoszlási egyensúlyát a tenzidadszorpció folyamatában potenciometriás sav-bázis titrálás segítségével vizsgáltam. Az Aerosil 200 adszorbensen tenzid hiányában és jelenlétében mért protonmegoszlási (felületi töltés – pH) görbéket speciációs modellel illesztve határoztam meg a H^+, K^+ és DP^+ ionok felületi komplexálási egyensúlyi állandóit és az ezekre a kationokra vonatkozó maximális telítési koncentrációkat a szilika felületen. A számolt töltéssűrűség – pH függvények azt mutatják, hogy a tenzidadszorpció hatására új felületi töltéshelyek generálódnak a tenzid kationnal kompenzált $\equiv Si - O^-$ felületi csoportok helyett (charge adjustment). Az új töltés generálás mértéke határértéket ér el 1 mM tenzidkoncentrációnál, amely megegyezik az indifferens KCl elektrolit felületi töltés növelő hatásával a legnagyobb ionerősségnél, 100 mM koncentrációnál. A modell számolás eredményeként a tenzidadszorpció elektrosztatikai összetevőjének egyensúlyi állandója az indifferens elektrolit kation komplexálási állandójánál 4 nagyságrenddel nagyobb, ami a tenzid nagy affinitását

mutatja a felülethez. Az egyensúlyi állandók és a hármasréteg elektrosztatikai modell felhasználásával kiszámoltam a tenzidadszorpció elektrosztatikai komponensének izotermáit. Az így számolt izotermák csak az elektrosztatikai úton kötött tenzidadszorpcióját írják le. A számolt és a mért izotermák a kis egyensúlyi tenzidkoncentrációknál jól egyeznek egymással. A nagyobb koncentrációknál az adszorpció nem elektrosztatikus, hidrofób komponense fokozatosan dominánssá válik, ezért a kísérleti izotermák jelentős mértékben a számoltak felett haladnak. A számolt izotermák telítési értéke megegyezik a mért izotermák cip pontjának adszorpciós többletével, jelezve az elektrosztatikai hajtóerejű adszorpciós mechanizmus végét. A cip feletti koncentrációknál az adszorpció hajtóereje hidrofób kölcsönhatás.

A tenzidadszorpció cip és iep pontja közötti eltérés magyarázatára a következő adszorpciós mechanizmus valószínűsíthető. Tisztán elektrosztatikai adszorpció fej-orientációban csak a kis tenzidkoncentrációknál, a mért izotermák és a titrálási adatokból számított elektrosztatikai komponens izotermák közös tartományában (~0.03 mM egyensúlyi koncentrációig) valószínű. Ekkor a tenzidadszorpcióval generált többlet negatív felületi töltés mértéke nagy, az elektrokinetikai potenciál negatív. Ezt követően az adszorpció vegyesen fej és fordított orientációban folytatódik a cip pontig. Ebben a szakaszban a fej orientációjú adszorpció további többlet negatív töltést generál, a felületi töltés nagyobb, mint az elektrosztatikai adszorpcióval a felületre vitt tenzid kompenzáló töltése, a „charge regulation” néven ismert mechanizmus szerint. A cip pontban a felületi tenzidsűrűség eléri a monorétegben maximálisan adszorbeálható értéket, ezért elektrosztatikai úton nem adszorbeálódhat több tenzid, vagyis az ionerősség szerepe megszűnik. A hidrodinamikai nyírási síkon belül kompenzálatlanul maradt többlet negatív felületi töltés miatt az elektrokinetikai potenciál még mindig negatív. A felületi töltés kompenzálását feltehetően az gátolja, hogy a hidrofób kölcsönhatással adszorbeálódó tenzid kationokkal együtt az ellenionok is beépülnek az adszorpciós rétegbe. Innen kezdődően az adszorpció csak fordított orientációjú. A szilika felületre jellemző, az adott körülmények között maximálisan generálható negatív felületi töltés teljes kompenzációja az első és a második adszorpciós réteg együttes hatásával az iep pontban következik be.

A tenzidadszorpciós izotermák, potenciometriás sav-bázis titrálások és elektrokinetikai potenciál mérések eredményei alapján valószínűsített tenzidadszorpciós mechanizmust reológiai mérések eredményei is alátámasztják. A cip koncentrációnál a Bingham-féle folyáshatár értékek éles maximumot mutatnak,

ami a maximális aggregációs hajlam, a felület maximális hidrofóbitásának következménye. Az iep koncentrációnál a felületi tenzidréteg egy része fordított orientációjú. Ilyen körülmények között a hidrofil fejcsoportok az elektrosztatikai potenciál nulla értéke ellenére sem teszik lehetővé a maximális hidrofób aggregációt, ami folyáshatár csökkenést eredményez.

A pórusos szerkezetű precipitált szilikán és Stöber szilikán a tenzidadszorpció korlátozott voltát a potenciometriás sav-bázis titrálások bizonyították. A precipitált szilikán csak kismértékű töltés-növekedést okozott a tenzidadszorpció, a Stöber szilikán pedig nem volt mérhető effektus. A cip és az iep koncentráció megegyezett az Aerosil 200 cip és iep értékeivel. Ezek egybeesése az adszorpciós mechanizmusok hasonló voltára utal. Következésképpen azt állapítottam meg, hogy a különböző szerkezetű szilikák azonos egyensúlyi megoszlási folyamatokban, különböző mértékben adszorbeálják a dodecilpiridínium kloridot. Feltételezve, hogy a tenzid számára hozzáférhető felületrészeken a felületi sűrűség megegyezik a sík felületű Aerosil 200-on mért sűrűséggel, megkapjuk, hogy mekkora a tenzidadszorpció számára hozzáférhető felület nagysága. A Stöber szilika esetében ez a teljes felület mintegy 15 százaléka.

Vizsgálataim alapján megállapítható, hogy pórusos szerkezetű adszorbenseken, még a mezopórusos adszorbenseken mért tenzidadszorpciós izotermák sem alkalmazhatók a tenzidadszorpciós mechanizmus vizsgálatára, ha nem ismert pontosan, hogy az adszorbens felületének mekkora hányada elérhető a tenzidadszorpció számára. A fajlagos felület meghatározási, potenciometriás sav-bázis titrálási, elektrokinetikai potenciál meghatározási és tenzidadszorpciós kísérletek együttes analízisével megállapítható, hogy a tenzidadszorpciós izotermák eltérő menet ellenére az adszorpció mechanizmusa a három vizsgált szilika felületen azonos.

Irodalmi hivatkozások

1. S. Brunnauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1754, 1938.
2. I. Dékány, F. Szántó, A. Weiss, G. Lagaly, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 90, 422, 1986.
3. I. Dékány, F. Szántó, A. Weiss, G. Lagaly, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 90, 427, 1986.
4. I. Dékány, F. Szántó, L. G. Nagy, *J. Coll. Polymer Sci*., 266, 82,1988.
5. A. Dabrowski, In *Adsorption - its development and applications for practical purposes*, Dabrowski, A., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1999, Vol. 1, pp 3-69.
6. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface area, Porosity*, Academic Press, London, 1967, Chapter 4.
7. H. Isobe, K. Kaneko, *J. Colloid Interface Sci.*, 212, 234, 1999.
8. Tóth, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 55, 1, 1995.
9. A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, *Langmuir*, 13, 5148, 1997.
10. J. Tóth, In *Adsorption: Theory, Modelling, and Analysis, Surfactant Science Series*, Vol. 107, J. Tóth, Ed., Marcel Dekker Inc., New York-Basel, 2002, p. 1.
11. J. Tóth, *J. Colloid Interface Sci., 163*, 299, 1993.
12. J. Tóth, *Colloids Surfaces, 71*, 233, 1993.
13. R. L. Bond, T. H. Spencer, *Proceedings of the Third Bienn. Conf. Carb.*; Pergamon: Oxford, 1959, p 357.
14. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, In *Adsorption, Surface area, Porosity*, Academic Press, London, 1967, Chapter 4.
15. B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. de Boer, *J. Catal*, 3, 32, 1964.
16. M. R. Bhambhani, P. A. Cutting, K. S. W. Sing, D. H. Turk, *J. Colloid Interface Sci.*, 38, 119, 1972.
17. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc*., 73, 373, 1951.
18. K. S. W. Sing, *Adv. Colloid Interface Sci*., 3-11, 76, 1988.
19. A. V. Neimark, in *Characterization of Porous Solids II*, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Eds., Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 67.
20. M. M. Dubinin, *Pure & Appl. Chem*., 61, 1841, 1989.
21. M. M. Dubinin, *Carbon*, 23, 373, 1985.
22. M. M. Dubinin, H. F. Stoekli, *J. Coll. Interface Sci.*, 75, 34, 1980.

23. U. Huber, H. F. Stoekli, *J. Coll. Interface Sci.*, 67, 195, 1978.

24. H. F. Stoekli, *J. Coll. Interface Sci.*, 59, 184, 1977.

25. M. M. Dubinin, V. A. Ashtakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1971(1), 1971(5), 1971(11), 1971(17).

26. M. M. Dubinin, L. V. Radushkevic, *Doklady Akad. Nauk SSSR*., 55, 327, 1947.

27. M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, L. V. Radushkevich, *Zhur. Fiz. Khim*., 21, 1351, 1947.

28. M. M. Dubinin, *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol 2, Dekker, New York, 1966, p. 51.

29. M. G. Kaganer, *Doklady Akad. Nauk SSSR.*, 122, 416, 1959.

30. M. G. Kaganer, *Zhur. Fiz. Khim*., 33, 2202, 1959.

31. J. P. Olivier, W. B. Conklin, *International Symposium on the Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids*, Kazimier Dolny, Poland, July, 1992.

32. J. P. Olivier, W. B. Conklin, M. V. Szombathely, In *Characterization of Porous Solids*, Proceedings of the IUPAC Symposium (COPS III), Elsevier Press Marseille, France, 1993.

33. J. P. Olivier, *J. Porous Matter*., 2, 9, 1995.

34. J. P. Olivier, *Fifth International Conference on the Fundamentals of Adsorption*, Pacific Grove, CA, 1995.

35. C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. J. Quirke, *J. Phys. Chem.*, 97, 4786, 1993.

36. C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. J. Quirke, *Langmuir*, 9, 2693, 1993.

37. R. J. Dombrowski, D. R. Hyduke, C. M. Lastoskie, *Langmuir*, 16, 5041.

38. J. N. Israelachvili, In *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, London, 1992.

39. J. B. Condon, *Microporous and Mesoporous Matter*., 38, 359, 2000.

40. J. B. Condon, *Microporous and Mesoporous Matter*., 38, 377, 2000.

41. E. L. Fuller, J. B. Condon, *Coll. Surf. A: Physicochem Eng. Aspects*, 37, 171, 1989.

42. G. Horváth, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 16, 474, 1983.

43. C. M. Lastoskie, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000, 128, pp. 475-484.

44. P. Pfeifer, Y. J. Wu, M. W. Cole, J. Krim, *J. Phys. Rev. Lett.*, *62*, 1997, 1989.

45. I. M. K. Ismail, P. Pfeifer, *Langmuir*, *10*, 1532, 1994.

46. I. Dékány, F. Szántó, L. G. Nagy, G. Fóti, *J. Colloid Interface Sci., 50*, 265, 1975.
47. G. Shay, In *Surface area determination*, Proceedings of the International Symposium on Surface Area Determination, Bristol, 1969, D. H. Everett, R. H. Ottewill, Eds., Butterworths, London, 1970. p 273.
48. G. Schay, L. G. Nagy, *Periodic Polytechnic., 4*, 45, 1960.
49. G. Schay, In *Surface and Colloid Sci*., E. Matijevic, Ed., Wiley, London, 1969, Vol. 2, p 155.
50. A. Dabrowsky, R. Leboda, J. Goworek, J. K. Garbacz, In *Adsorption on New and Modified Inorganic Adsorbents*; A. Dabrowsky, V. A. Tertykh, Eds., Elsevier, Amsterdam, 1996, Chapter 3.1.
51. A. Guinier, G. Fournet, In *Small Angle Scattering of X-rays*; Wiley, New York, 1955.
52. M. Kriechbaum, D. Degovics, J. Tritthardt, *Progr. Colloid Polym. Sci., 79*, 101, 1989.
53. I. Dékány, L. Turi, *Colloids Suraces, 126*, 59, 1997.
54. O. Glatter, O. Kratky, In *Small-Angle X-ray Scattering*, Academic Press, New York, 1982.
55. G. Porod, *Kolloid Z.*, 124, 83, 1951.
56. G. Porod, *Kolloid Z.*, 125, 1, 1952.
57. O. Kratky, *Angew. Chem., 72*, 467, 1960.
58. A. Janosi, *Monatschriftte für Chemie,* 124, 815, 1993.
59. W. Stumm, H. Hohl, F. Dalang, *Croat. Chem. Acta*, 48, 491, 1976.
60. W. Stumm, J. J. Morgan, In *Aquatic Chemistry*, John Wiley, New York, 1981.
61. E. S. Daniels, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, In *Polymer latices: Preparation, Characterization and Applications*, American Chemical Society, Washington DC., 1992.
62. T. W. Healy, L. R. White, *Adv. Colloid Interface Sci*., 9, 303, 1978.
63. R. O. James, G. A. Parks, in *Surface and Colloid Science*, E. Matijevic, Ed., Plenum Press New York, 1982, vol. 12.
64. E. Tombácz, M. Szekeres, *Langmuir*, 17, 1411, 2001.
65. T. Zuyi, C. Taiwei, L. Weijuan, *J. Colloid Interface Sci*., 232, 174, 2000.
66. N. Sahai, *Environmental Science and Technology*, 36, 445, 2002.
67. D. A. Sverjensky, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3643, 2001.

68. E. Tombácz, In *Adsorption: Theory, Modelling, and Analysis, Surfactant Science Series,* Vol. 107, J. Tóth, Ed., Marcel Dekker Inc., New York-Basel, 2002, p. 711.
69. J. Lützenkirchen, In *Adsorption: Theory, Modelling, and Analysis, Surfactant Science Series*, Vol. 107, J. Tóth, Ed., Marcel Dekker Inc., New York-Basel, 2002, p. 631.
70. D. E. Yates, S. Levine, T. W. healy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I,* 70, 1807, 1974.
71. P. W. Schindler, W. Stumm, In *Aquatic Surface Chemistry*, W. Stumm, Ed., Academic Press, New York, 1987.
72. J. Westall, In *Aquatic Surface Chemistry*, W. Stumm, Ed., Academic Press, New York, 1987.
73. T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk, G. H. Bolt, *J. Colloid Interface Sci*., 133, 91, 1989.
74. G. H. Bolt, W. H. van Riemsdijk, In *Soil Chemistry. B. Physico-chemical models*, G. H. Bolt, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1982.
75. T. W. Healy, L. R. White, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 9, 303, 1978.
76. M. Borkovec, *Langmuir*, 13, 2608, 1997.
77. F. J. Hingston, A. M. Posner, J. P. Quirk, *J. Soil Sci*., 23, 177, 1972.
78. K. Pulver, P. W. Schindler, J. C. Westall, R. Grauer, *J. Colloid Interfcae Sci*., 101, 554, 1984.
79. C. Ludvig, P. W. Schindler, *J. Colloid Interfcae Sci*., 169, 284, 1995.
80. W. Piasecki, *Langmuir*, 18, 4809, 2002.
81. A. Cop, D. Kovacevic, T. Dragic, N. Kallay, *Colloids Surfaces A*, megjelenés alatt
82. G. Gouy, *J. Phys. Radium*, 9, 457, 1910.
83. D. L. Chapman, *Philos. Mag*., 25, 475, 1913.
84. O. Stern, *Z. Elektrochem*., 30, 508, 1924.
85. D. C. Grahame, *Chem. Rev*., 41, 441, 1947.
86. D. Henderson, F. F. Abraham, J. A. Barker, *Mol. Phys*., 31, 1291, 1976.
87. P. Ballone, G. Pastore, M. P. Tosi, *J. Chem. Phys.*, 81, 3174, 1984.
88. L. Blum, *Adv. Chem. Phys*., 78, 171, 1990.
89. P. Attard, S. J. Miklaciv, *J. Chem. Phys*., 99, 6078, 1993.
90. P. Attard, *J. Phys. Chem*., 99, 14174, 1995.
91. P. Attard, *Adv. Chem. Phys*., 92, 1, 1996.

92. M. Borkovec, In *Surface and Colloid Science*, E. Matijevic, Ed., Plenum Press, New York, 2001, vol. 16.

93. B. H. Bijsterbosch, *J. Colloid Interface Sci*., 47, 186, 1974.

94. J. Lyklema, In *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1995.

95. J. Lyklema, *Pure & Appl. Chem*., 63, 895, 1991.

96. J. Lyklema, *J. Electoranal. Chem*., 18, 341, 1968.

97. J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci*., 58, 242, 1977.

98. B. H. Bijsterbosch, *Colloid Polym. Sci.*, 256, 343, 1978.

99. L. G. J. Fokkink, A. de Keizer, J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci*., 127, 116, 1989.

100. A. W. M. Gibb, L. K. Koopal, *J. Colloid Interface Sci*., 134, 122, 1989.

101. T. Hiemstra, W. H. Riemsdijk, G. H. Bolt, *J. Colloid Interface Sci*., 133, 91, 1989.

102. T. Hiemstra, J. C. M. de Wit, W. H. Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci*., 133, 105, 1989.

103. R. J. Atkinson, A. M. Posner, J. P. Quirk, *J. Phys. Chem*., 71, 550, 1967.

104. D. E. Yates, T. W. Healy, *J. Colloid Interface Sci*., 52, 222, 1975.

105. J. A. Davies, R. A. James, J. O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci*., 63, 480, 1978.

106. H. Ohshima, W. T. Healy, L. R. White, *J. Colloid Interface Sci*., 90, 17, 1982.

107. R. Sprycha, *J. Colloid Interface Sci*., 102, 173, 1984.

108. M. Kosmulski, E. Matijevic, *Langmuir*, 5, 479, 1989.

109. W. Rudzinsky, R. Charmas, S. Partyka, *Colloids Surfaces A*, 70, 111, 1993.

110. M Kosmulski, *Colloid Polymer Sci*., 271, 1076, 1993.

111. C. Contescu, J. Jagiello, J. A. Schwarz, *Langmuir*, 9, 1754, 1993.

112. N. Kallay, M. Tomic, *Langmuir*, 4, 559, 1988.

113. N. Kallay, D. Kovacevic, A. Cop, In *Interfacial Dynamics*, N. Kallay, Ed., Marcel Decker Inc., New York, 2000, Chapter 6.

114. D. L. Sparks, In *Soil Physical Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1986.

115. G. Sposito, In *The surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 1984.

116. J. C. Westall, A. Herbelin, FITEQL3.2, Department of Chemistry, Oregon State University, Corwallis, OR, 1995.

117. M. G. Keizer, W. H. van Riemsdijk, ECOSAT, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 1999.
118. J. D. Allison, D. S. Brown, K. J. Novo-Gradac, Minteqa2/Prodefa2, A geochemical Assessment Model for Environmental Systems, Version 3.0, Athens, GA: US EPA, 1991.
119. G. J. Tiddy, A. Khan, *Current Opinion in Colloid and Interface Sci.*, 4, 379, 2000.
120. D. Philip, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*., 35, 1154, 1996.
121. J. S. Lindsey, *New J. Chem*., 15, 153, 1991.
122. *Biomolecular Self-Assembling. Scientific and Technological Frontier, Panel on Biomolecular Materials*. Solid State Sciences Committee, Board on Physics and Astronomy, Commission on Physical Sciences, Mathematics and Applications, National Research Council: National Academy Press, Washington, D.C., 1996.
123. J. W. Steed, J. L. Atwood, In *Supramolecular Chemistry*, Wiley and Sons, Ltd., Chichester, 2000.
124. J. M. Gomez-Vega, M. Iyoshi, K. Y. Kim, A. Hozumi, H. Sugimura and O. Takai, *Thin Solid Films*, 398-399, 615, 2001.
125. K. Aitasalo, I. Kinnunen, J. Palmgren, M. Varpula, *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 59, 1390, 2001.
126. V. G. Andreou, Y. D. Clonis, *Biosensors and Bioelectronics*, 17, 61, 2002.
127. B. D. Hough, H. M. Rendlall, In *Adsorption from Solution at the Solid-Liquid Interface*, G. D. Parfitt, C. H. Rochester,Eds., Academic Press, London, 1983, Chapter VI.
128. B. Tobias, In *Structure and Bonding*, M. J. Clarke et al, Eds., Springer, Berlin, 1984, vol 54, p 92.
129. H. J. Harwell, R. Schechter, W. H. Wade, In *Solid-Liquid Interactions in Porous Media*, J. M. Cases, Ed., Technip, Paris, 1985, p. 371.
130. H. Rupprecht, T. Gu, *Colloid Polym. Sci*., 269, 506, 1991.
131. L. K. Koopal, In *Coagulation and Flocculation*, B. Dobias, Ed., Dekker, New York, 1993, Chapter IV.
132. J. Zajac, S. Partyka, In *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents*, A. Dabrowski, V. A. Tertykh, Eds., Elsevier, Amsterdam, 1996, Chapter III.5.
133. D. W. Fuerstenau, *J. Colloid and Interface Sci*., 256, 79, 2002.
134. D. W. Fuerstenau, H. M. Jang, *Langmuir*, 7, 3138, 1991.

135. K. H. S. Kung, K. F. Hayes, *Langmuir*, 9, 263, 1993.
136. S. Partyka, M. Lindheimer, B. Faucompre, *Colloids Surfaces A.*, 76, 267, 1993.
137. P. Wangnerud, D. Berling, G. Olofsson, *J. Colloid Interface Sci*., 169, 365, 1995.
138. T. P. Goloub, L. K. Koopal, B. H. Bijsterbosch, M. P. Sidorova, *Langmuir*, 12, 3188, 1996.
139. B. Y. Zhu, T. R. Gu, *Adv. Colloid and Interface Sci*., 37, 1, 1991.
140. L. K. Koopal, T. Goloub, *Surfactant Adsorption and Surface Solubilization*, 615, 78, 1995.
141. H. Rupprecht, J. Sigg, *Polish Journal of Chemistry*, 71, 657, 1997.
142. M. Drach, J. Narkiewicz-Michalek, W. Rudzinski, J. Zajac, *Colloids Surfaces A.*, 145, 243, 1998.
143. M. Drach, W. Rudzinkski, J. Narkiewicz-Michalek, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 21, 683, 2000.
144. J. Zajac, *Colloids Surfaces A*., 167, 3, 2000.
145. L. Grosmarie, M. Chorro, C. Chorro, S. Partyka, B. Boyer, *Thermochimica Acta*, 379, 261, 2001.
146. R. Denoyel, *Colloids Surfaces A*., 205, 61, 2002.
147. J. L. Trompette, J. Zajac, E. Keh, S. Partyka, *Langmuir*, 10, 812, 1994.
148. M. R. Böhmer, L. K. Koopal, Langmuir, 8, 1594, 1992.
149. A. de Keizer, M. R. Böhmer, T. Mehrian, L. K. Koopal, *Colloids Surfaces*, 51, 339, 1990.
150. T. P. Goloub, L. K. Koopal, B. H. Bijsterbosch, M. P. Sidorova, *Langmuir*, 12, 3188, 1996.
151. E. M. Lee, L. K. Koopal, *J. Colloid Interface Sci*., 177, 478, 1996.
152. P. Suppan, N. Ghoneim, In *Solvatochromism*, RSC, Cambridge, Paston Press, London, 1997, Chapter 2, p. 46.
153. F. Tiberg, J. Brinck, L. Grant, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 4, 411, 1999.
154. M. W. Rutland, J. L. Parker, *Langmuir*, 10, 1110, 1994.
155. V. Yaminsky, C. Jones, F. Yaminsky, B. W. Ninham, *Langmuir*, 12, 3531, 1996.
156. V. Subramanian, W. Ducker, *J. Phys. Chem. B*., 105, 1389, 2001.
157. J. C. Schulz, G. G. Warr, *Langmuir*, 18, 3191, 2002.

158. N. V. Churaev, I. P. Sergeeva, V. D. Sobolev, H. J. Jacobasch, P. Wiedenhammer, F. J. Schmitt, *Colloids Surfaces A*., 164, 121, 2000.

159. J. C. Schulz, G. G. Warr, P. D. Butler, W. A. Hamilton, *Phys. Rew. E*, 6304, 1604, 2001.

160. J. C. Shulz, G. G. Warr, W. A. Hamilton, P. D. Butler, *J. Phys. Chem*. B, 103, 11057, 1999.

161. M. G. Bakker, E. L. Granger, A. I. Smirnov, *Langmuir*, 17, 2346, 2001.

162. M. G. Bakker, G. L. Turner, C. Treiner, *Langmuir*, 15, 3078, 1999.

163. C. Strom., P. Hansson, B. Jonsson, O. Soderman, *Langmuir*, 16, 2469, 2000.

164. K. Esumi, M. Matoba, Y. Yamanaka, *Langmuir*, 12, 2130, 1996.

165. S. C. Biswas, D. K. Chattoraj, *J. Colloid Interface Sci*., 205, 12, 1998.

166. K. Eskillson, V. V. Yaminsky, *Langmuir*, 14, 2444, 1998.

167. R. Atkin, V. S. J. Craig, S. Brigg, *Langmuir*, 16, 9374, 2000.

168. B. D. Fleming, S. Biggs, E. J. Wanless, *J. Phys. Chem*. B, 105, 9537, 2001.

169. R. Atkin, V. S. J. Craig, S. Brigg, *Langmuir*, 17, 6155, 2001.

170. R. K. Iler, In *The colloid chemistry of silica and silicates*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1955.

171. R. K. Iler, In *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.

172. M. F. Bechtold, O. E. Snyder, U. S. Pat. 2, 574, 902 (E. I. Du Pont de Nemours), 1951.

173. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci*., 26, 62, 1968.

174. W. P. Hsu, R. Yu, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci*., 156, 56, 1993.

175. F. Paulik, J. Paulik, *J. Therm. Anal*., 5, 253, 1973.

176. E. Tombácz, M. Szekeres, I. Kertész, L. Turi, *Progress Colloid Polymer Sci*., 98, 160, 1995.

177. E. Tombácz, G. Filipcsei, M. Szekeres, Z. Gingl, *Colloids Surfaces A*, 151, 233, 1999.

178. E. Tombácz, M. Szekeres, *Langmuir*,17, 1411, 2001.

179. Th. F. Tadros, In *Solid/Liquid Dispersions*, Th. F. Tadros Ed., Academic Press, London, 1987, p. 272.

180. M. Szekeres, J. Tóth, I . Dékány, *Langmuir*, 18, 2678, 2002.

181. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Appl. Chem*., 57, 603, 1985. IUPAC

182. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, Y. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure and Appl. Chem*., 66, 1739, 1994. IUPAC
183. D. Nicholson, In *Physical Adsorption: Experiment, Theory and Applications*, J. Fraissard, C. W. Conner. Eds., (Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Physical Adsorption: Experiment, Theory and Applications, 1996, La Colle sur Loup, France), Kulwer Academic Publisher, Dordrecht, 1997, p. 105.
184. J. Tóth, *Acta Chim*., 82, 11, 1974.
185. Az illesztések eredményeinek értelmezésében Dr. Tóth József professzor úr sokszoros konzultációkban volt segítségemre, amelyet ezúton is hálásan köszönök.
186. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, In *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Acad. Press London and New York, 1967, p. 195.
187. Dékány I., *Folyadékadszorpció és immerziós nedvesedés hidrofil/hidrofób felületeken, A kémia legújabb eredményei* 1993, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1993.
188. P. W. Smidt, In *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry, Surfaces, Colloids, Polyemers*, D. Avnir, Ed., Wiley and Sons Ltd., Chichester, 1992, Chapter 2.
189. C. J. Brinker, G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 70, 301, 1985.
190. P. Pfeifer, M. Obert, In *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry. Surfaces, Colloids, Polymers*, D. Avnir Ed.,, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, 1992, p. 31.
191. P. G. Weidler, G. Degovics, P. Laggner, *J. Colloid Interface Sci*., 197, 1, 1998.
192. S. B. Ross, D. M. Smith, *Langmuir*, 4, 977, 1988.
193. A. B. Jarzebski, J. Lorenc, L. Pajak, *Langmuir*, 13, 1280, 1997.
194. J. Mrowiec-Bialon, L. Pajak, A. B. Jarzebski, A. I. Lachowski, J. J. Malinowski, *Langmuir*, 13, 6310, 1997.
195. M. Szekeres, B. Dunai, K. Horváth, *The 2nd Symposium on Analytical and Environmental Problems*. 4. November, 1996. Szeged, Hungary, Book of Abstracts, 75-80.
196. M. Szekeres, I. Dékány, A. de Keizer, *Colloids and Surfaces A*, 141, 327, 1998.
197. P. Somasundaran, L. Huang, *Adv. Colloid Interface Sci*., 88, 179, 2000.
198. Á. Patzkó, F. Szántó, *Colloids and Surfaces*, 25, 173, 1987.
199. M. Szekeres, E. Tombácz, K. Ferencz, I. Dékány, *Models in Chemistry (ACH)*, 134, 865, 1997.

200. M. Szekeres, E. Tombácz, K. Ferencz, I. Dékány, *7th Conference on Colloid Chemistry*, Sept. 23-26, 1996, Eger, Hungary, Proceedings, Z. Hórvölgyi, Zs Németh, I. Pászli, Eds., Budapest, 1997, p. 174.
201. M. Szekeres, E. Tombácz, K. Ferencz, I. Dékány, *Colloids Surfaces A*, 141, 319, 1998.
202. M. Szekeres, B. Dunai, K. Horváth, E. Tombácz, I. Dékány, *1st International Symposium on Self-Assembly of Amphiphilic Systems*, Dresden, Germany, Sept. 13-16, 1998. Program and Abstracts C17.
203. J. A. Davis, R. O. James, J. O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci*., 63, 480, 1978.
204. H. Hohl, W. Stumm, *J. Colloid Interface Sci*., 55, 281, 1976.
205. J. D. Allison, D. S. Brown, K. J. Novo-Gradac, R&D U.S. Env. Prot. Agency, Athens, Georgia, 1991.
206. Á. Patzkó, I. Dékány, *Colloids and Surfaces A*, 71, 299, 1993.

Summary

Silica (SiO_2) provides an ideal surface for adsorption of cationic surfactants from aqueous media since it has negative surface charge in the range pH above 3. Silica in addition is ideal because it is obtainable in a wide variety of structural forms while the chemical composition of the bulk solid remains unchanged. I investigated the adsorption and surfacial properties of four silica samples of different structural characteristics. Aerosil 200, a product of Degussa AG, is a flat surface non-porous solid with well-established structural and surfacial properties. Thus, it was used as reference substrate and model surface for the adsorption experiments. Another silica sample, the precipitated silica, was prepared in our laboratory and from N_2 adsorption it proved to have mesoporous structure. Monodisperse, spherical Stöber silica particles, synthesized in our laboratory, have mesoporous and microporous regions in its structure, evidenced from surface charging properties and organic cation adsorption. The internal surface and porosity of this adsorbent was not proven from N_2 adsorption. Silica gel of Reanal, Hungary is a typical microporous adsorbent.

I investigated the structure of the silica adsorbents by a number of experimental methods. I compared the results from N_2 adsorption at 77 K (BET specific surface area determination, t-plot method of de Boer, the BJH method and the Tóth-analysis) with the results of N_2 adsorption at 253 K (method of Bond and Spencer), specific surface area determination from liquid mixture adsorption, small angle X-ray scattering (SAXS) specific surface area and fractal dimension determination and thermogravimetric pore size distribution determination. Aerosil 200 was non-porous from all the methods used, with essentially the same specific surface area result. The precipitated silica was mesoporous from both groups of methods (based on BET and non-BET approximation), and the specific surface area results agreed well. For Stöber silica, the specific surface areas from the non-BET methods were 20-30 times higher than from the BET-based methods. In addition, it ahs been found, that Stöber silica has a complex pore structure: microporous, mesoporous and macroporous (or flat surface) regions are equally present. According to SAXS experiments, it is a mass-fractal adsorbent. For silica gel the microporous structure was proved from thermal gravimetry. The N_2 adsorption on silica gel at 77 K gave an

isotherm, which could not be analyzed by the BET method; only the Tóth method for monolayer adsorption could be applied to separate sections of the isotherm.

Using the real specific surface area values determined by the more reliable non-BET methods for the complex pore structure adsorbents it was found that the surface charge density of all four silica adsorbents is equal to ~ 1 charged sites/ nm^2 (at pH=9 and ionic strength of 0.1 M), irrespective of the pore structure, while those calculated on the basis of BET based analysis results ranged from 0.84 (silica gel) to 27 charged sites / nm^2 (Stöber silica). The latter value is about 5 times larger than the crystallographic –OH (sum of charged and uncharged sites) surface group density for a silica adsorbent. The real specific surface area values must be used for characterization of the surface charging properties. It was found, that surface charging properties are determined by the chemical composition of the adsorbents, and the pore structure has only a minor effect.

I determined the adsorption isotherms of dodecylpyridinium chloride (DPCl) on the Aerosil 200, precipitated silica and Stöber silica at pH=8-9 and three different ionic strength. The isotherms measured at different ionic strengths meet in a common intersection point (cip)at an equilibirum DPCl concentration of ~ 0.35 mmol dm^{-3}, for all the adsorbents. Since the cip point is the point of zero salt effect, the adsorption of the surfactant in this point is not affected by the ionic strength of the background electrolyte. Electrophoretic experiments show in the same time that the electrokinetic charge is negative in the cip point, meaning that the net negative charge density is experienced within the hydrodynamic shear plane of the particles is not balanced by the surfactant adsorption.

I investigated the equilibrium distribution of protons and DP^+ at the solid/electrolyte interface in the process of surfactant adsorption by the help of potentiometric acid-base titrations in the presence of dissolved surfactant for the flat surface Aerosil 200 adsorbent. I described the surface charge-pH curves by using surface speciation model with triple layer approximation fitting the surface complexation equilibrium constants of H^+, K^+ and DP^+ cations and the saturation value of the adsorption of same cations. The calculated charge density-pH curves suggest, that surfactant adsorption generates new negatively charged sites on the silica surface instead of those compensated by the cationic surfactant adsorption, to keep the surface potential constant (the so called charge regulation or charge adjustment process). However, the measure of the new charge generation reaches a limiting value

at 1 mM added surfactant concentration, and this limiting value corresponds with that generated in the presence of 100 mM indifferent background electrolyte (KCl). Increasing the surfactant concentration the extent of charge regulation remains the same. According to the results of the surface complexation model calculations the equilibrium surface complexation constant of the DP^+ is 4 orders of magnitude higher than that of indifferent K^+ showing the high affinity of the silica surface for the surfactant cations. Using the surface complexation constants and triple layer model of the EDL (electrical double layer) I calculated the electrostatic component of the DPCl adsorption isotherm. The measured total adsorption isotherms and the electrostatic composite-isotherms run together at the lowest surfactant concentrations showing the predominance of the electrostatic adsorption mechanism in that region. At higher concentrations the experimental isotherms are well above the electrostatic composite-isotherms, showing that the non-electrostatic part of the adsorption dominates over the electrostatic part. The non-electrostatic adsorption can be assigned to the hydrophobic interaction between the carbon chains of the surfactant in the adsorbed state. The electrostatic composite isotherms reach a plateau value coinciding with the adsorbed amount at the cip of the experimental isotherms. This suggests, that the monolayer is saturated due to combined electrostatic and non-electrostatic adsorption interactions at the cip. At surfactant concentrations above the cip, the adsorption is driven by hydrophobic interactions.

To explain the discrepancy between the cip and iep points in the course of DPCl adsorption on silica, the following adsorption mechanism can be proposed. The adsorption is of purely electrostatic origin, realizing head-on surfactant orientation at very low surfactant concentrations (up to ~ 0.03 mM equilibrium concentration). In this range the effect of charge regulation due to surfactant adsorption is large, the electrokinetic potential of the particles does not decrease considerably, the zeta potential remains a large negative value. After about 0.03 mM DPCl concentration the adsorption continues in head-on and tail-on orientation in parallel, approximately up to the cip concentration. Charge regulation for the head-on adsorption generates new surface charge groups, but the tail-on adsorption of the surfactant involves Cl^- counterion adsorption thus, at the cip, where the surface is saturated by the surfactant adsorbed in a monomolecular layer, the surface charge is not compensated by the surfactant. The surface charge compensation thus is reached only with further

surfactant adsorption, already in the second layer. From electrokinetic measurements the iep concentration is equal 3 times the cip concentration.

The adsorption mechanism based on the comparative analysis of the adsorption isotherms, potentiometric acid-base titrations and electrokinetic experiments is supported by rheological investigations as well. The maximum hydrophobicity was found at the cip point, evidenced by the maximum values of Bingham yield values from the flow curves. Since the surfactant can be found in two layers at the iep, both in head-on and reversed orientation, the tail-on surfactant cations introduce considerable hydration effect at the interface thus reducing the possibility for hydrophobic aggregation. This explains the low Bingham yield values at the iep.

Potentiometric acid-base titrations showed that the adsorption of DPCl on porous silicas is seriously restricted. Charge regulation effect was considerably lower on the precipitated silica than on Aerosil 200 and it was not detectable at all on Stöber silica. The cip and iep concentrations fro the precipitated silica and Stöber silica coincided with those for Aerosil 200. This suggests that the DP^+ adsorption mechanism on the three different silicas is the same. Consequently, the three adsorbents adsorb DPCl in the same process but in different amounts due to the presence of pores. The similarity of the adsorption mechanisms allows to suppose that the surface of the three silicas accessible for the DPCl adsorption is covered by surfactant giving similar surface densities, corresponding with that on the flat surface Aerosil 200. Based on this assumption the surface area accessible for the surfactant was calculated, being about 50 percent of the total area for precipitated silica and about 15 percent for Stöber silica.

Based on the present investigations it can be established that the adsorption isotherms of surfactants measured on porous adsorbents are not suitable for the analysis of adsorption mechanisms unless the accessible area of the total surface is known exactly. I established based on combined analysis of specific surface area determinations, acid-base titrations, edl model calculations, electrokinetic measurements, rheological experiments and experimental adsorption isotherms, that in spite of the different trends in the adsorption isotherms, the adsorption mechanism of DPCl on the three silica adsorbents is the same.

Köszönetnyilvánítás

PhD dolgozatom elkészítésében, a kísérleti és elméleti vizsgálatok célszerű irányainak megválasztásában, az eredmények értékelésben nyújtott iránymutató és biztató segítségéért hálás köszönetet mondok Dr. Dékány Imre tanszékvezető professzornak. Hálásan köszönöm Dr. Tombácz Etelka sokrétű szakmai és baráti tanácsait, türelmes segítségét. Köszönettel tartozom Dr. Arie de Keizer professzornak, a Wageningeni Agrártudományi Egyetem kutatójának a tenzidadszorpció vizsgálatában és a potenciometriás titrálások szakszerű kivitelezésében, értékelésében, valamint Dr. Tóth József professzor úrnak a gázadszorpciós izotermák analízisében nyújtott segítségéért.

Köszönöm a Kolloidkémiai Tanszék minden dolgozójának, különösen Ráczné Kuhn Klárának, Ocskó Józsefnének, Juhászné Szalóki Magdolnának és Téglás Juditnak azt a sok segítséget, amit a kísérleteim kivitelezésében kaptam tőlük.