

A kolloidkémiai nanotechnológiába

Dékány Imre

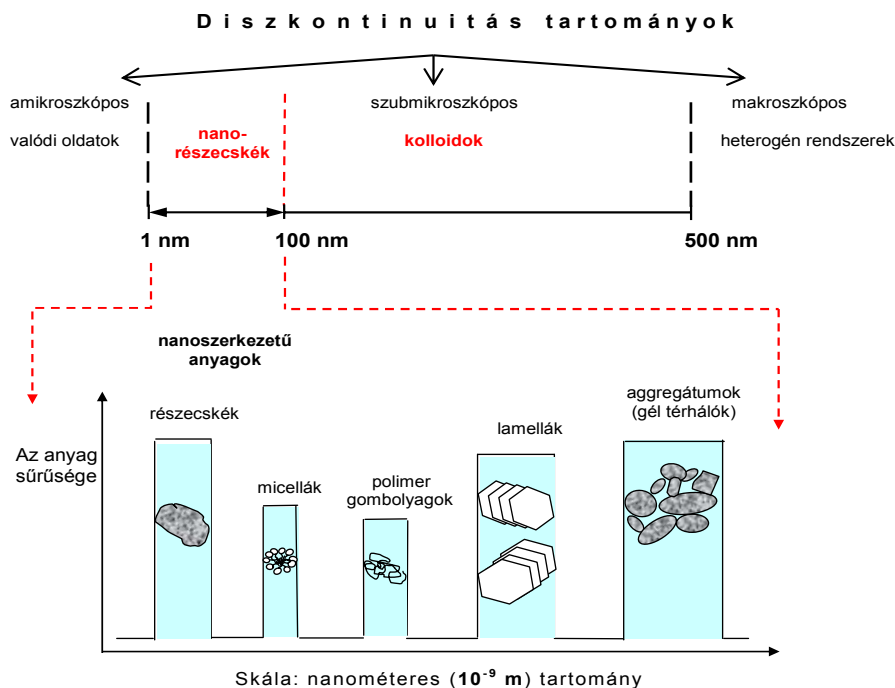
az MTA rendes tagja

Székfoglaló előadás 2007. december 11.

A nanométeres tartományban található diszperz rendszerek létéről M. Faraday, Wo. Ostwald és R. Zsigmondy alapvető megállapításokat adtak a kémiai tudománynak arról, hogy bármilyen anyag diszpergált állapota elérheti a milliméter milliomod részét. Az anyag kolloid állapotáról „Az elhanyagolt dimenziók világa” című először 1912-ben megjelent könyvében már Wo. Ostwald is részletesen írt [1]. A könyv 1944-ig tizenkét kiadást ért meg. A fizikai vizsgálati módszerek rohamos fejlődése és R. Feynman jelentős előadása az ACS 1959-ben megtartott ülése azonban az ún. nanovilág felé fordította a kutatók figyelmét [2]. Míg Wo. Ostwald a kolloidok mérettartományát 1-500 nm között definiálta, és R. Zsigmondy ultramikroszkópos mérései alapján bizonyította az Avogadro állandó helyes értékét, hét-nyolc évtized kellett ahhoz, hogy a korszerű anyagvizsgálati módszerek bebizonyítsák, hogy a kolloid méretek alsó tartományában 1-100 nm között új fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkezik az anyag (*1. ábra*). Így más lesz a sűrűség, kristályszerkezet, olvadáspont elektromos vezetőképesség, mágnesezhetőség, az optikai tulajdonságok, félvezetők elektronszerkezete stb. Az 1990-es évektől a fizikában és az anyagtudományban alapvető felfedezéseket tettek és bevezették a méretkvantálás fogalmát [3-5]. Ezek szerint pl. a félvezetők ún. tiltott sáv energiája, optikai tulajdonsága függ a nanorészecske méretétől. L.E. Brus alapvető cikkében megadta azt az összefüggést, amellyel kimutatható az, hogy a kémikus a méret változtatásával hogyan „hangolja” pl. a CdS, ZnO, TiO₂, SnO₂ félvezetők tiltott sáv energiáját [6]. Miután az anyagtudomány a 90-es évektől szintén nagy fejlődésnek indult, megállapították, hogy a kolloid részecskék (elsősorban a lamellás rendszerek) méretét növelve ca. 80-100 nm átmérőig új tulajdonságokkal rendelkező ún. nanokompozit anyagok (pl. polimer nanokompozitok) állíthatók elő. Ha a részecskék kiterjedése az említett tartományban van, még mindig jelentősen nagy az ún. felület/térfogat arány, vagyis nagy a nanorészecskék fajlagos felülete és ez által felületi energiája. Ebből következik, hogy az 5-50 nm tartományban található nanorészecskék pl. szabályozott katalitikus tulajdonságokkal rendelkeznek, melyek szerepe alapvetően fontos a heterogén katalízist alkalmazó iparágakban is [7-10]. A kutatók érdeklődése elsősorban a nemesfémek (arany, ezüst, platina, palládium) felé fordult, és szabályozott méretű katalizátor nanoszemcséket preparáltak különböző

hordozók felületén [11-15]. A fémek kolloid diszperzióinak (ma gyakoribb elnevezés szerint nanodiszperzióinak) vizsgálata jelenleg azért került az érdeklődés előterébe, mert belőlük nyomtatható (maszkolás nélküli) áramkörök készíthetők, amelyek lényegesen olcsóbbak a jelenleg használt vákuumtechnikai háttérrel igénylő eljárásoknál [16-17]. A biotechnológia és az orvostudomány, valamint a gyógyszerészet rohamos fejlődését szintén támogatják a nanoszerkezetű anyagok kutatásában elért eredmények, mivel a biológiai rendszerekben lévő inhomogenitások kiterjedése pontosan ebben a mérettartományban van. Így a biológiai rendszerekben a nanoszerkezetű anyagokkal különböző manipulációkat tudunk végrehajtani a nanométeres skálán, és ennek eredményeként a bionanotechnológia új lehetőségeket biztosít a biológia rohamos fejlődésében is [18-21].

Ezen összefoglaló munkában először a nemesfémek (arany, ezüst valamint ötvözetek) tulajdonságairól szeretnék néhány példát bemutatni arra vonatkozólag, hogy a nemesfémek méretének változása hogyan változtatja az optikai tulajdonságokat, valamint hogyan alkalmazhatók áramkörök és egyéb miniatűr alkatrészek készítésére, pl. az ún. maszkolás nélküli nyomtatási technikával.

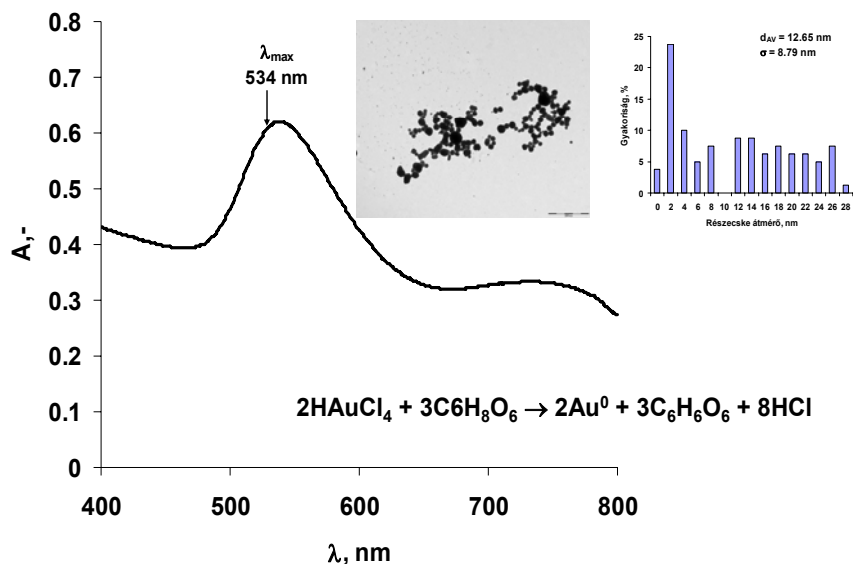


1. ábra: A nanoszerkezetű anyagok és a diszperz rendszerek mérettartományai: a szubmikroszkópikus diszkontinuitásokat a különböző kolloid rendszereknél szemléltetjük.

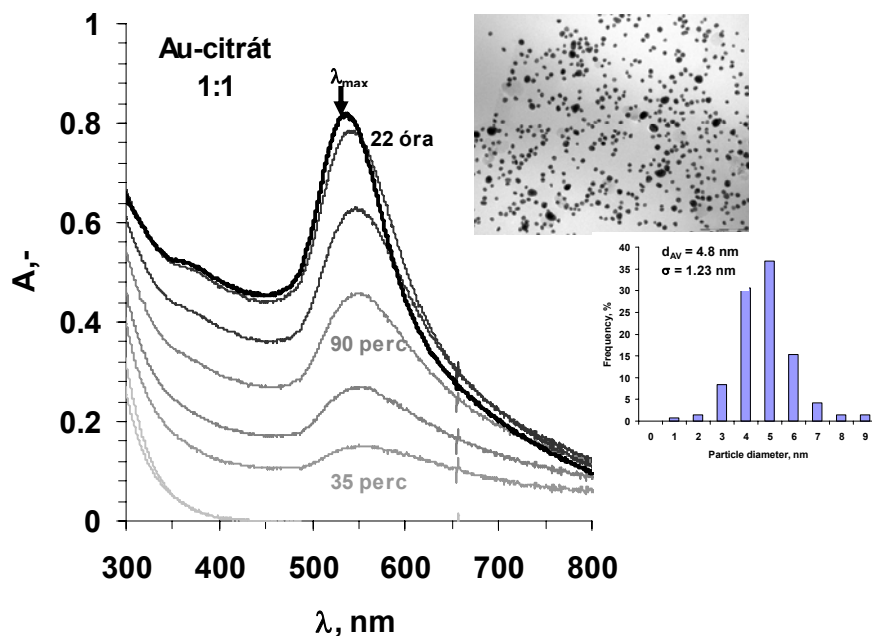
1. Nemesfém nanorészecskék optikai tulajdonságainak méretfüggése

Az arany nanorészecskéket 1-10 nm tartományban különböző módszerekkel állíthatjuk elő. A legegyszerűbb módszer a vizes közegű fém diszperziók előállítás, így pl. az M. Faraday által előállított arany szol is vizes közegű fém nanodiszperzió [22]. Általában arany-hidroklorid vegyületet használnak prekursoraként, majd pl. nátrium-citrát hozzáadásával 80-90 °C hőmérsékleten néhány óra alatt arany nanorészecskék keletkeznek. A redukció szobahőmérsékleten is néhány perc alatt végbemegy és bíborvörös színű aranyszolt kapunk, ha redukálószerként aszkorbinsavat alkalmazunk. Ez utóbbi módszer azért nem terjedt el, mert a keletkezett részecskék méreteloszlása széles tartományban (5-250 nm) változik, ezért a méretszabályozás nem biztosítható. A 2. ábrán láthatjuk, hogy az aszkorbinsavval történt redukció esetén az Au nanodiszperzió polidiszperz lesz. A Na-citráttal történt redukció viszont már szűkebb mérettartományban lévő arany nanorészecskéket eredményez (3. ábra). A Na-citrát jó stabilizáló hatást fejt ki a nanorészecskékre, ezért ezek az aranyszolok stabilak, évekig nem ülepednek, vagyis a részecskék nem aggregálódnak [23-24]. A részecskeméret tovább csökkenthető, ha az ún. reverz micellás szintézis módszert alkalmazzuk, amikor először egy kationos tenzid (tetra-alkil-ammónium sók) toluolos oldatának micelláiban szintetizáljuk az arany részecskéket, majd azokat alkil-tiol vegyületekkel stabilizáljuk. Így egy ún. funkcionális felületű Au nanorészecskéket hozunk létre, amelyek organikus közegben is igen stabilak [25] (4. ábra). Ha az arany elektronszerkezete kölcsönhatásba kerül a fény fotonjaival, akkor a fény mint elektromágnes hullám rezgésbe hozza az arany szabad elektronjait és egy adott hullámhossznál rezonancia alakul ki. Ezen rezonancia maximum értéke méret- és alakfüggő [26-27]. Az 5. ábrán láthatjuk, hogy a gömb alakú részecskék más ún. plazmon rezonancia maximummal rendelkeznek, mivel a szabad vezető elektronok kollektív transzverzális és longitudinális oszcillációja két különböző hullámhossznál jelentkezik a rúd alakú Au nanorészecskék esetében [28]. A redukálószer, ill. a prekursor koncentrációjától függően különböző méretű ezüst részecskék szintén kolloid állapotban előállíthatók [29-30]. A 6. ábrán bemutatott ezüst nanorészecskéket NaBH₄-el redukáltuk. Látható, hogy az ezüst is rendelkezik plazmon rezonancia maximummal, melyek értéke $\lambda_{\max}=485$ nm. Az ezüst koncentrációjától függően különböző színű Ag fémszolok állíthatók elő a méretnagyságnak megfelelően [31-32]. Felmerül a kérdés, hogy az optikai tulajdonságok szabályozhatók-e, ha Au-Ag ötvözeteket hozunk létre. A 7. ábrán láthatjuk,

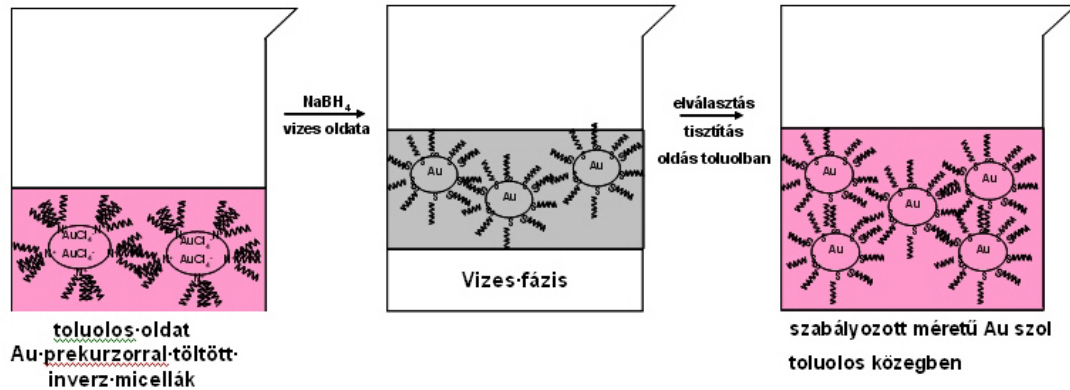
hogy a teljes színskála létrehozható elvileg, ha megfelelő arányban ötvözzük a két nemesfém.



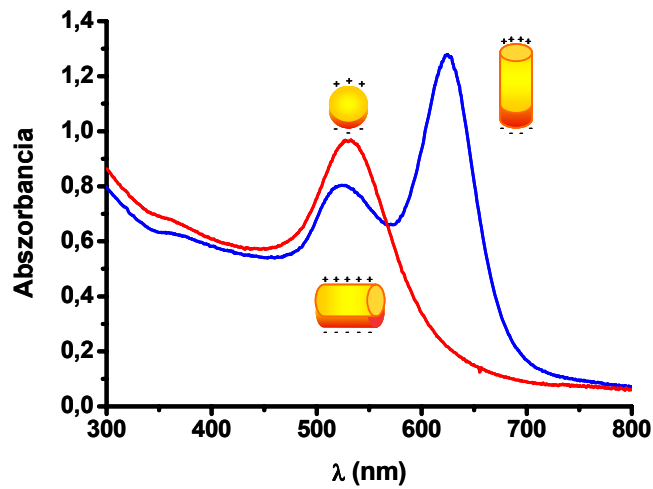
2. ábra: Arany nanorészecskék előállítása aszkorbinsav-vas redukciónal: a látható fény hullámhossztartományában $\lambda = 534$ nm-nél ún. plazmon rezonancia maximum észlelhető. Az arany nanorészecskék polidiszperzítésára a TEM kép és a méreteloszlási függvény jellemző.



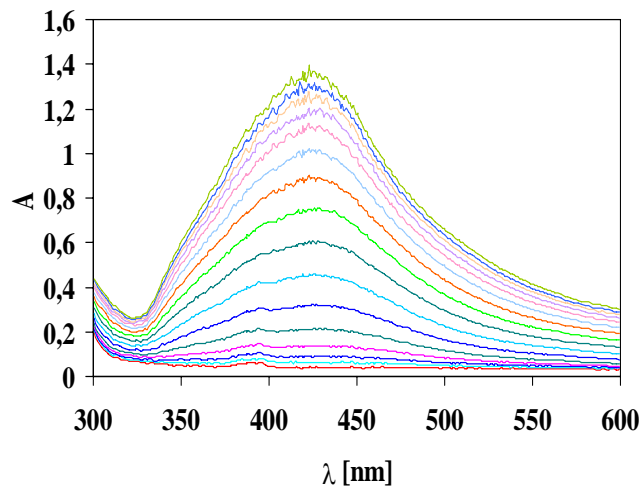
3. ábra: A Na-citráttal redukált és stabilizált arany nanodiszperziók plazmon rezonancia spektrumainak változása a redukció idejével. A TEM felvétel és az eloszlási függvény a 22 óra reakcióidő után készült mintát mutatja, átlagos átmérő: 4.8 nm.



4. ábra: Az arany nanorészecskék előállítása inverz micellákban.

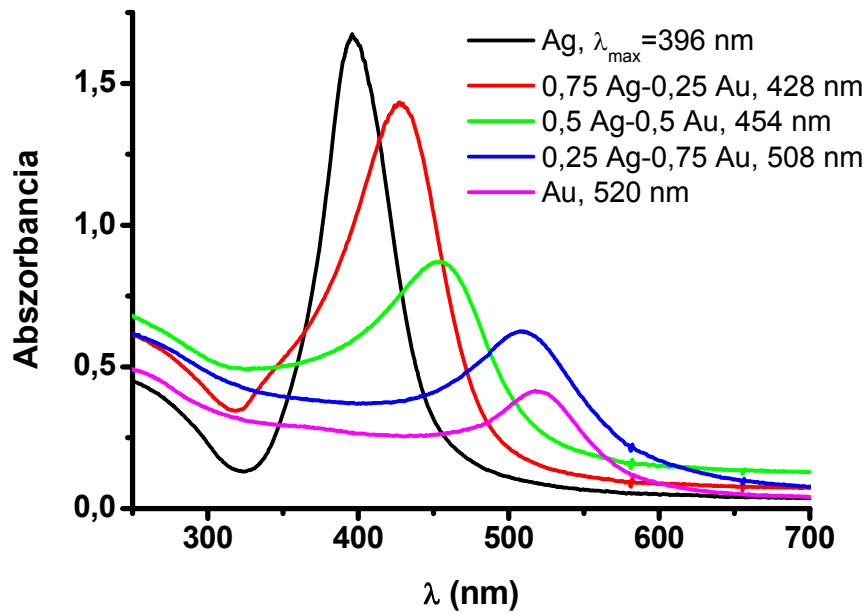


5. ábra: Az elektromágneses hullámok kölcsönhatása különböző geometriával rendelkező arany nanorészecskékkel: a szabadvezető elektronok kollektív oszcillációja a beeső elektromágneses sugárzás hatására jön létre.

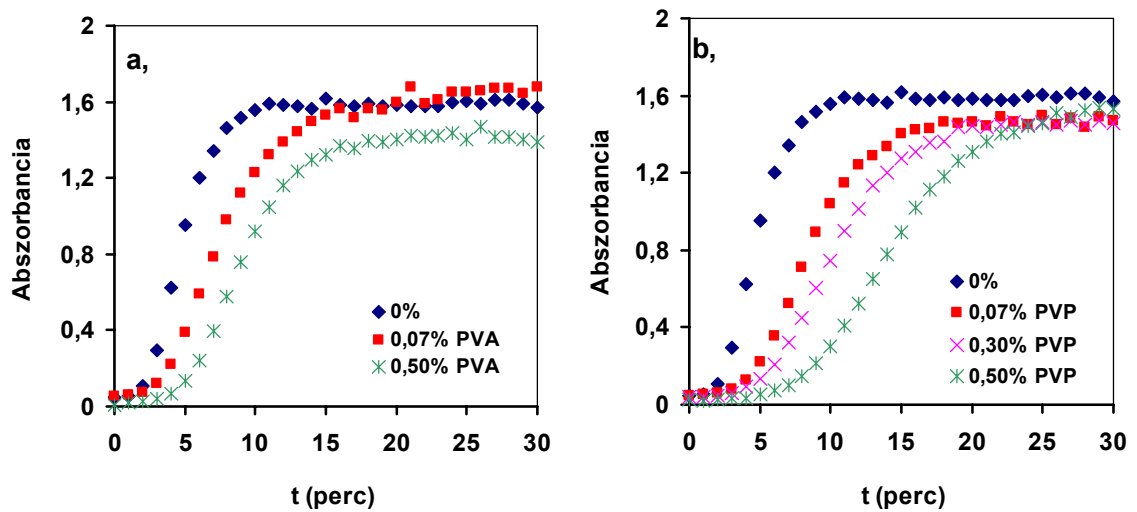


6. ábra: Az ezüst nanorészecskék keletkezésére (nukleációjára és növekedésére) jellemző UV-VIS spektrumok. A reakcióidő az $A = 1.4$ abszorbancia maximum eléréséig 30 perc.

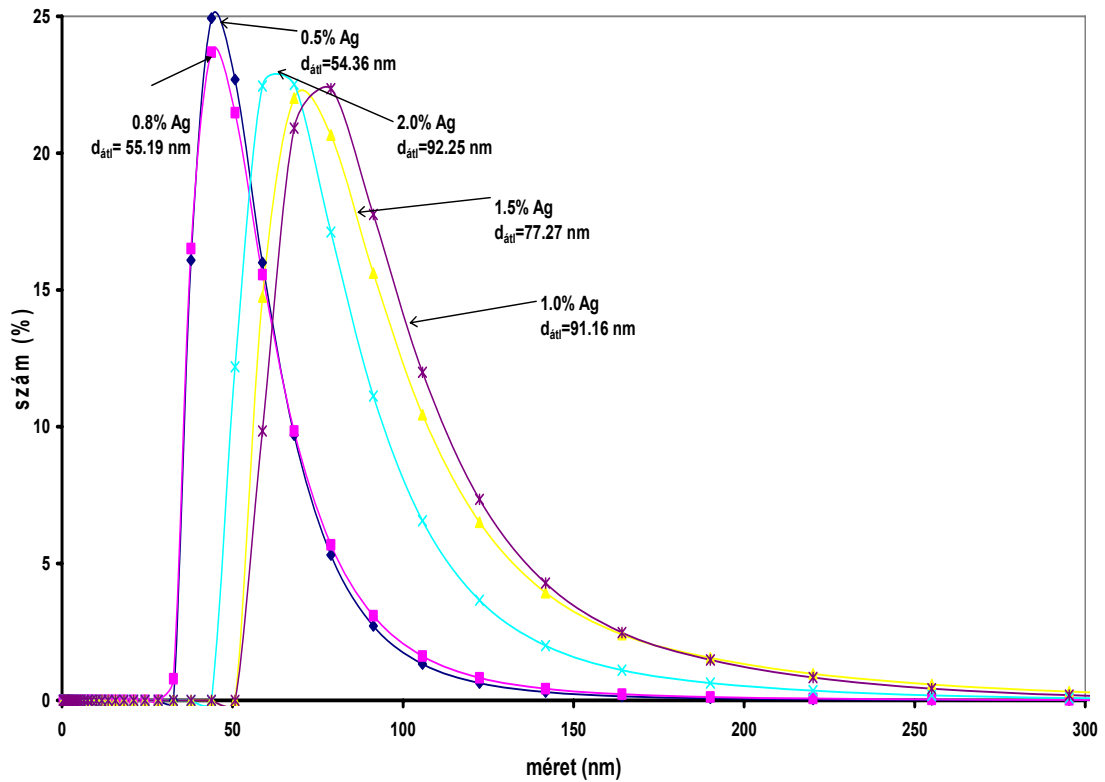
Vizes közegben polimerekkel stabilizált ezüst nanodiszperziókat állíthatunk elő pl. ezüst nitrát prekursorból szobahőmérsékleten, ha redukálószerként NaBH_4 -et vagy hidrazint alkalmazunk. A reakció ideje a polimer stabilizáló szer mennyiségével szabályozható. A 8. ábrán látható, hogy a PVP polimer koncentráció megfelelő kiválasztásával elérhető a kívánt stabilitás, amelyre jellemző látszólagos sebességi állandó a kinetikai függvényekből számítható. Az ezüst-nitrát koncentráció növelésével növelhető a részecskeméret és nyomtatási eljárásra alkalmas fém diszperziót készíthetünk, amelynek méreteloszlására jellemző dinamikus fényszórással meghatározott függvényeket a 9. ábrán láthatjuk. Ezek a nanodiszperziók használhatók egy olyan nagy sebességgel (ennek megfelelően 10-12 bar nyomással) működő „ún. maszk nélküli” (Maskless Mesoscale Material Deposition) M^3D nyomtatásban, amelynek működésére vonatkozó részletét a 10. ábrán mutatjuk be. A diszperziót egy ultrahang generátorral tartják homogén eloszlásban a mintatartóban, amelyből nitrogén gázzal egy 500 nm átmérőjű fúvókán – a nitrogén párhuzamos bevezetése mellett – áramoltatják a mintázandó felületre (pl. szilikon lapra, üvegre, kerámiára, polimer filmre stb.) a nanodiszperziót. A diszperziós közeg az előfűtés ill. a szubsztrát optimális hőmérsékletre állítása révén elpárolog és az ezüst nanorészecskékből pl. a 11. ábrán látható mintázat alakítható ki [33]. A 12. a-c ábrákon a különböző mintákat láthatjuk, amelyeket a Fraunhofer Institut IFAM (Bréma) intézetben állítottunk elő a Szegedi Tudományegyetemmel kötött együttműködési szerződés keretében. A technológia a jövőre nézve nagyon ígéretes, mivel a csúcstechnológia több ágazata igényt tart rá. Így pl. a mikroelektronika, gépkocsigyártás, űrkutatás és a szenzorok gyártása területén kívánják használni. De pl. árucikkek biztonsági címkéit is jelenleg ezzel a technológiával készítik [33].



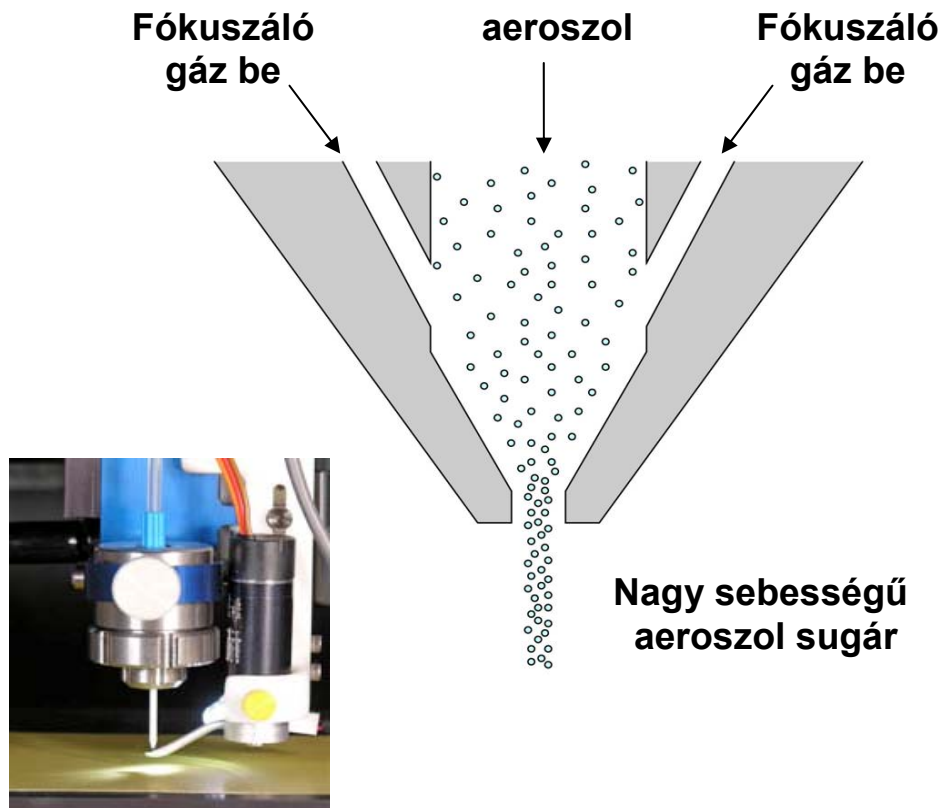
7. ábra: Az Ag-Au nanorészesecske ötvözetekre jellemző abszorbancia vs. hullámhossz függvények és fényképfelvételeik. Az Ag-Au arány 0,25, 0,5, 0,75.



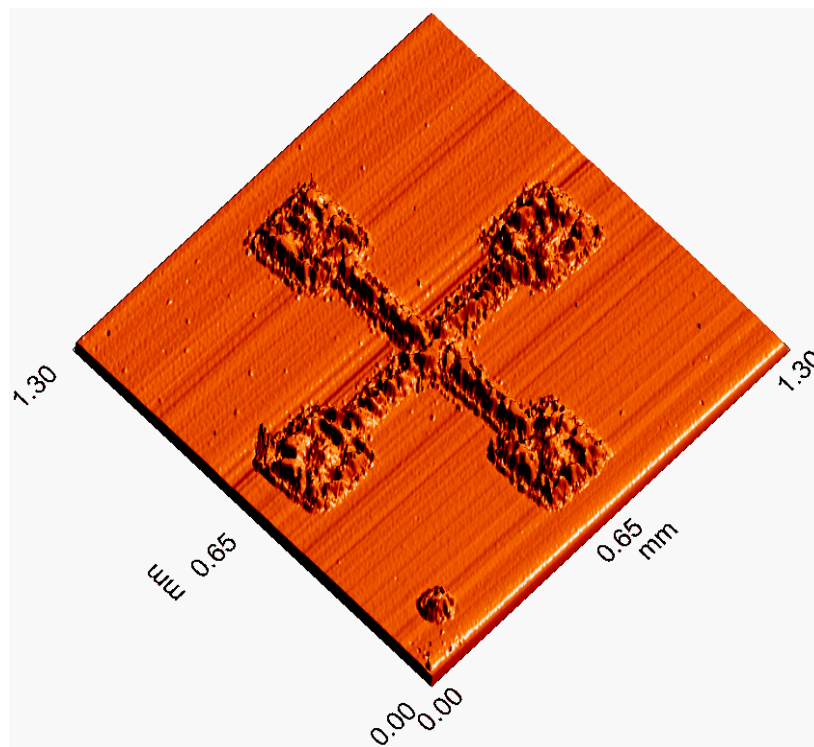
8. ábra: Ezüst nanorészescskék abszorbanciájának időfüggése $\lambda = 420$ nm-nél: (a) a polimer koncentráció befolyása a növekedés kinetikájára a poli-vinilalkohol (PVA) és (b) a poli-vinilpirolidon (PVP) stabilizáló lineáris polimerek alkalmazásával.



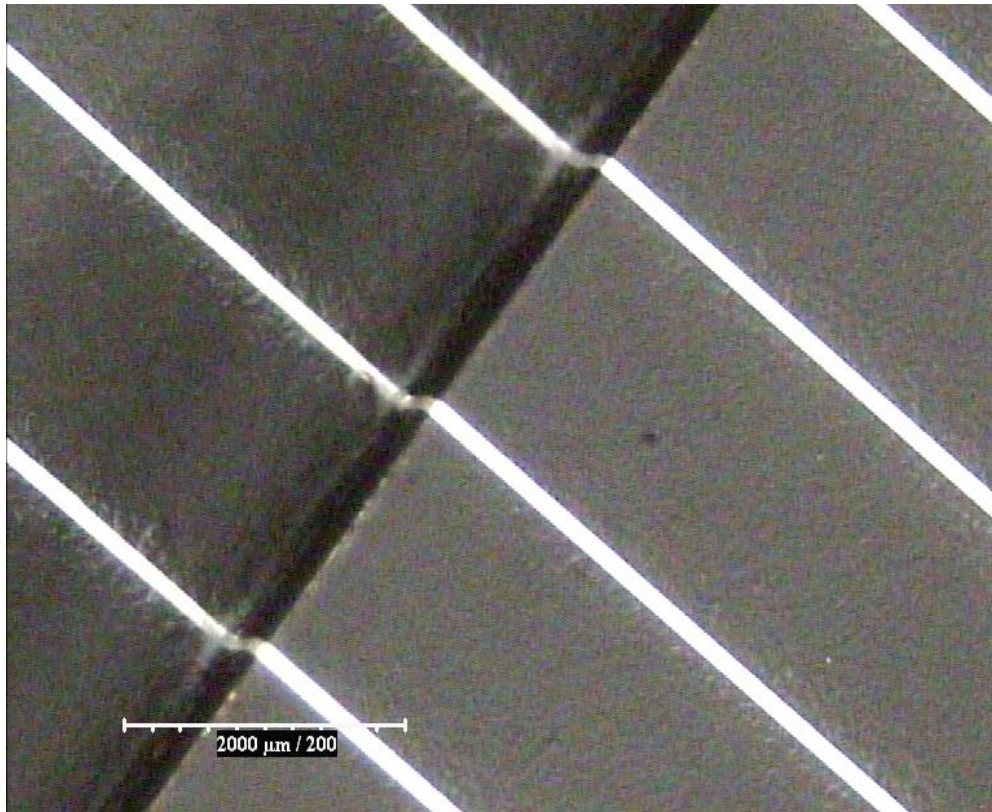
9. ábra: A PVP vizes oldatában stabilizált ezüst nanodiszperziók részecskeméret eloszlásának változása különböző ezüst prekursor koncentrációk esetén ($c_{PVP}=0,4\%$ és $c_{Ag}=0,2-2,0\%$). A részecskeméret eloszlás meghatározása dinamikus fényszórásméréssel történt.



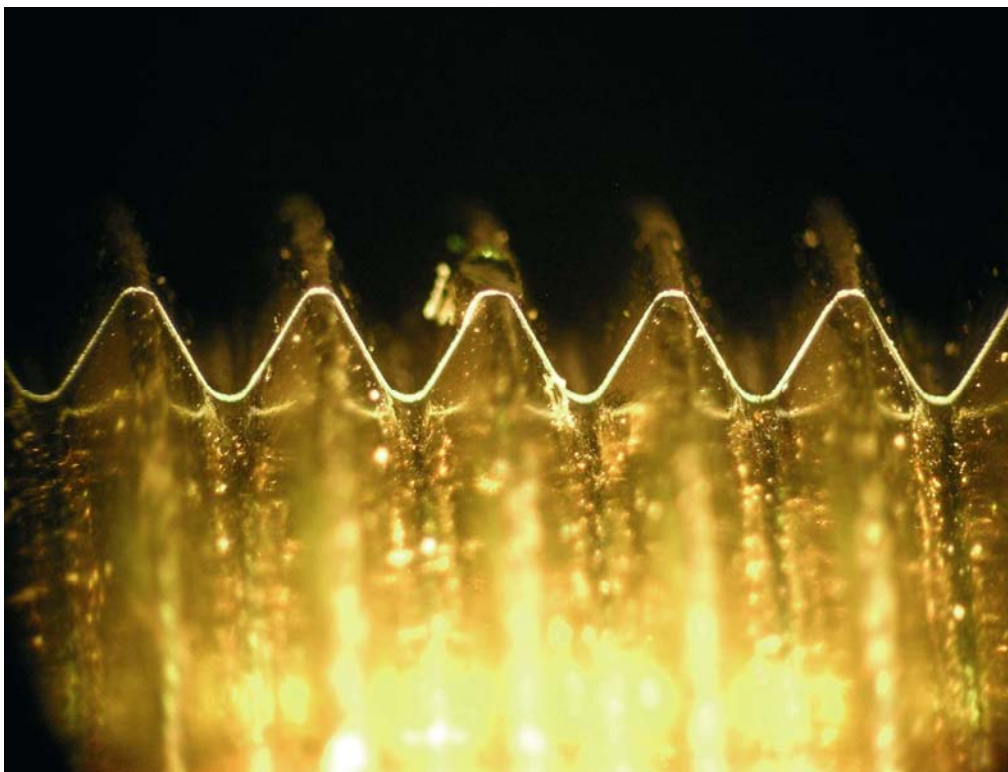
10. ábra: A maszk nélküli mezoszkálás anyag depozíció működési elvének vázlatos sémája: Az aeroszol-sugár nyomtatási technika során alkalmazott nyomtatófej fényképe és sematikus működési elve.



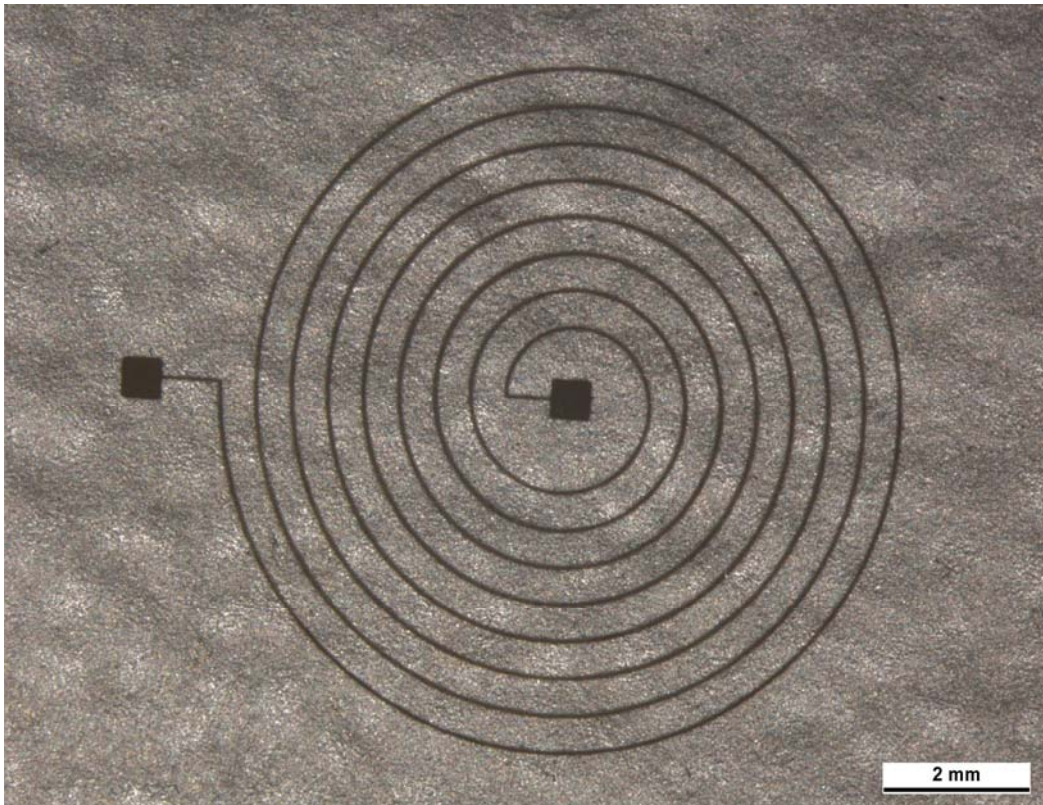
11. ábra: Ezüst nanodiszperziókból nyomtatott „máltai kereszt” topográfiai jellemzése: A kolloid méretű (átmérő ca. 200 nm) PVP-vel stabilizált ezüst nanorészecskékből készített elektromosan vezető mintázat fényképe. (A kereszt átmérője: 1 mm)



12.a ábra: Ezüst nanorészecskék felhasználásával, aeroszol-sugár nyomtatási technikával készített mintázat nem sík geometriájú hordozó felületén (lásd $2 \times 90^\circ$ -os törés a hordozó síkjában).



12.b ábra: Ezüst nanorészecskék felhasználásával, aeroszol-sugár nyomtatási technikával készített komplex szerkezetű mintázat (spirál antenna).

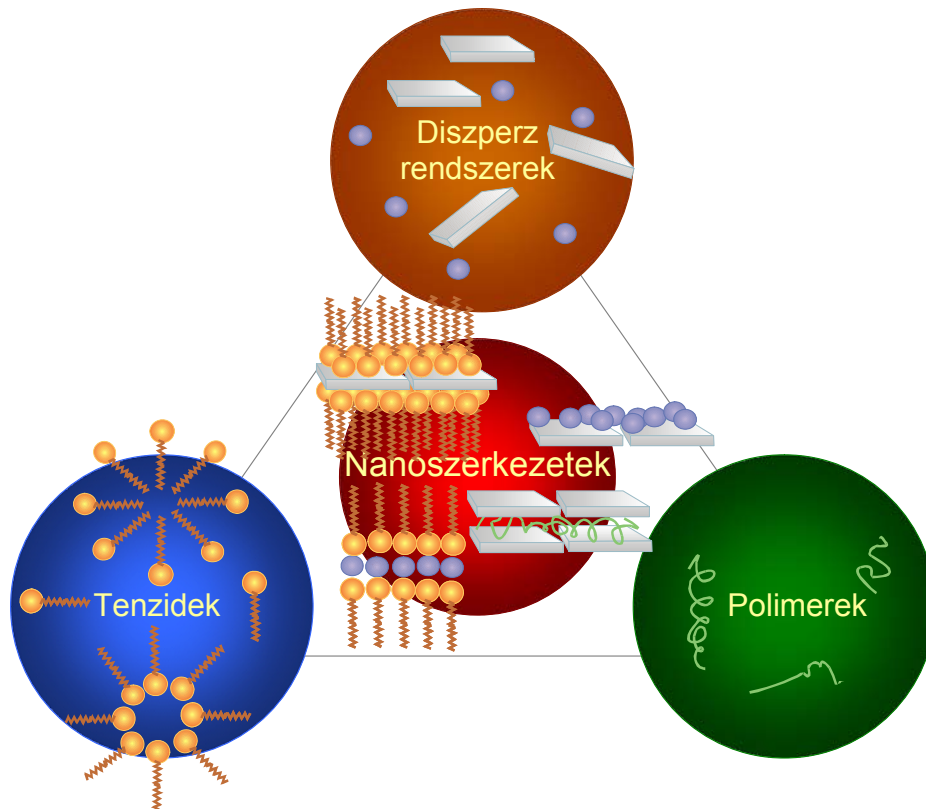


12.c ábra: Ezüst nanorészecskék felhasználásával, aeroszol-sugár nyomtatási technikával készített mintázat nem sík geometriájú hordozó felületén (lásd csavarmenet felület).

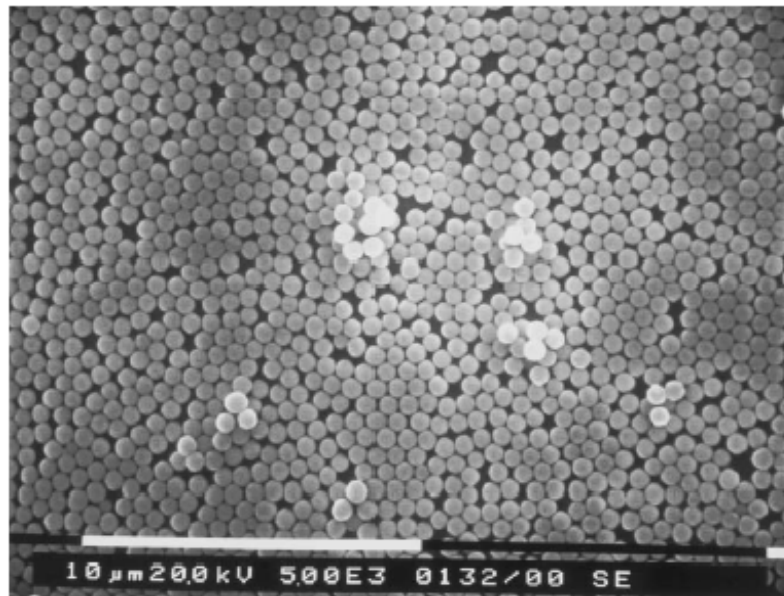
2. A kolloidok mint önrendeződő tulajdonságú anyagok

A kolloid rendszerek mintegy évszázaddal ezelőtt megállapított (pl. az Ostwald-Buzágh féle) csoportosítása szerint három fő csoportot különíthetünk el. Az asszociációs kolloidok, amelyek felületaktív anyagokból (tenzidekből) épülnek fel, termodinamikai értelemben egyensúlyi rendszerek. Adott tenzidkoncentrációt alkalmazva különböző méretű és alakú ún. micellákat képezhetünk [34-35]. Az önrendeződés (micellaképződés) egy adott koncentrációnál (az.ún. kritikus micellaképzési koncentrációnál) következik be. A micella képződése egy asszociációs egyensúlyi folyamat eredménye [36-37]. A kolloid rendszerek másik csoportját alkotó polimer oldatok szintén termodinamikai egyensúlyban lévő rendszerek. A különböző oldószerekben oldódó lineáris makromolekulák jól oldódnak és ún. statisztikus gombolyagot képeznek, melyek statisztikus mérete a molekulatömegtől és az oldószer szolvatáló képességétől függ. Kiterjedésük néhány tíz nanométertől több száz nanométerig terjedhet. A harmadik csoportot alkotó diszperziós kolloidok, amelyek határfelülettel rendelkeznek, az előző fejezetben már említett kolloid diszperz rendszerek. Mivel felületük a részecskék tömegéhez (térfogatához) viszonyítva nagy, ezért felületükön az

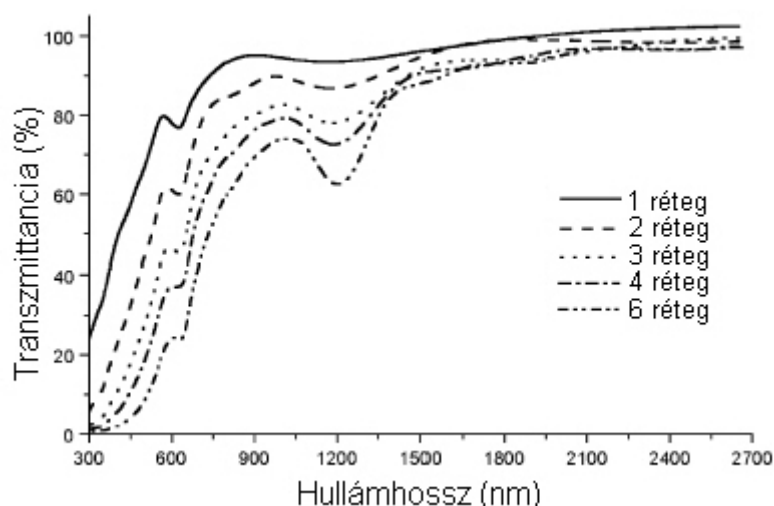
előző két, egyensúlyban lévő rendszerektől úgy tenzideket mint polimereket képesek megkötni. Ez az adszorpciós folyamat a határfelületi energia csökkenésével jár, ezért önként megy végbe eljuttatva a képződött összetett rendszert egy termodinamikai értelemben is stabil állapotba. Az önrendeződés alapja tehát a szilárd/folyadék ill. a szilárd/gáz határfelületen történő adszorpció, amely a tenzidek és polimerek vonatkozásában általában fizikai adszorpcióval lehetséges. Ha a tenzidek elektromos töltéssel rendelkeznek, vagy a makromolekulás oldatok polielektrolitok, akkor a diszperziós kolloid részecskék felületén elektrosztatikus kötések jöhetnek létre, amelyek rendkívül stabil és összetett (un. hidrid) rendszereket hozhatnak létre. A *13. ábrán* az ún. „kolloid háromszögben” mutatjuk be a háromszög csúcsain jelzett három rendszer közötti kölcsönhatások lehetőségeit. Az ábrán bemutatott diszperz rendszereknél érdemes felhívni a figyelmet az anizometrikus nanorészecskékre, amelyek lamellás vagy fibrillás szerkezetű egységek és legalább a tér egy irányában a nanorészecskék mérettartományába esnek. Ha az említett anizometrikus részecskéket (pl. rétegszilikátokat, kettős-hidroxidokat vagy nanocsöveket) az adszorpciós erők a felülethez kapcsolják, akkor az önrendeződés jól rendezett és a felülettel párhuzamosan rendeződő lamellás vagy fibrillás szerkezetet képez. Ilyen szerkezettel természetes anyagok és élőlények (pl. kagylók) is rendelkeznek, ill. képződésük (növekedésük) során éppen az önszerveződő képesség alapján fejlődnek. Az említett hibrid szerkezetek általában kétdimenziós kiterjedéssel rendelkeznek és ezért ezeket ultravékony (10-500 nm vastagságú) filmeknek is nevezik. A kétdimenziós rétegek létrehozhatók kényszerített rendeződéssel is, amely a jól ismert Langmuir-féle kísérlethez tartozik. Ebben az esetben szférikus részecskékből is létrehozható kétdimenziós vékony film, amelyek pl. az opál tulajdonságaival rendelkeznek, mivel a látható fényt a hullámhossz függvényben eltérő módon elhajlítja. A fényelhajlás (diffrakció) hasonló módon történik, mint a röntgensugarak elhajlása az atomokon, ezért ezen ultravékony rétegek transzmissziója függ a beeső fény hullámhosszától is. A *14. ábrán* az ún. Langmuir-Blodgett módszerrel előállított monodiszperz szilika gömbökből készített rétegeket mutatjuk be [38]. A rétegek vastagságát a filmek ismételt felvitelével növeltük és több réteget is sikerült egymásra rétegezni, amely növeli az ún. Langmuir-Blodgett film (ún. LB film) optikai kapcsoló anyagként való alkalmazási lehetőségét. A *15. ábrán* látható, hogy a transzmittanciában mérhető hullámhossz minimum ($\lambda = 900$ nm) a rétegszám növelésével növekszik [38]. Ezen rendezett struktúrával rendelkeznek egyes lepkefajok is, melyek szárnyán a fény különböző hullámhosszú komponensei eltérő mértékben elhajlanak, ezért láthatjuk őket pompázó színekben.



13. ábra: A kolloid háromszög: diszperz rendszerek, tenzidek és makromolekulák kombinációjával előállítható nanoszerkezetek.



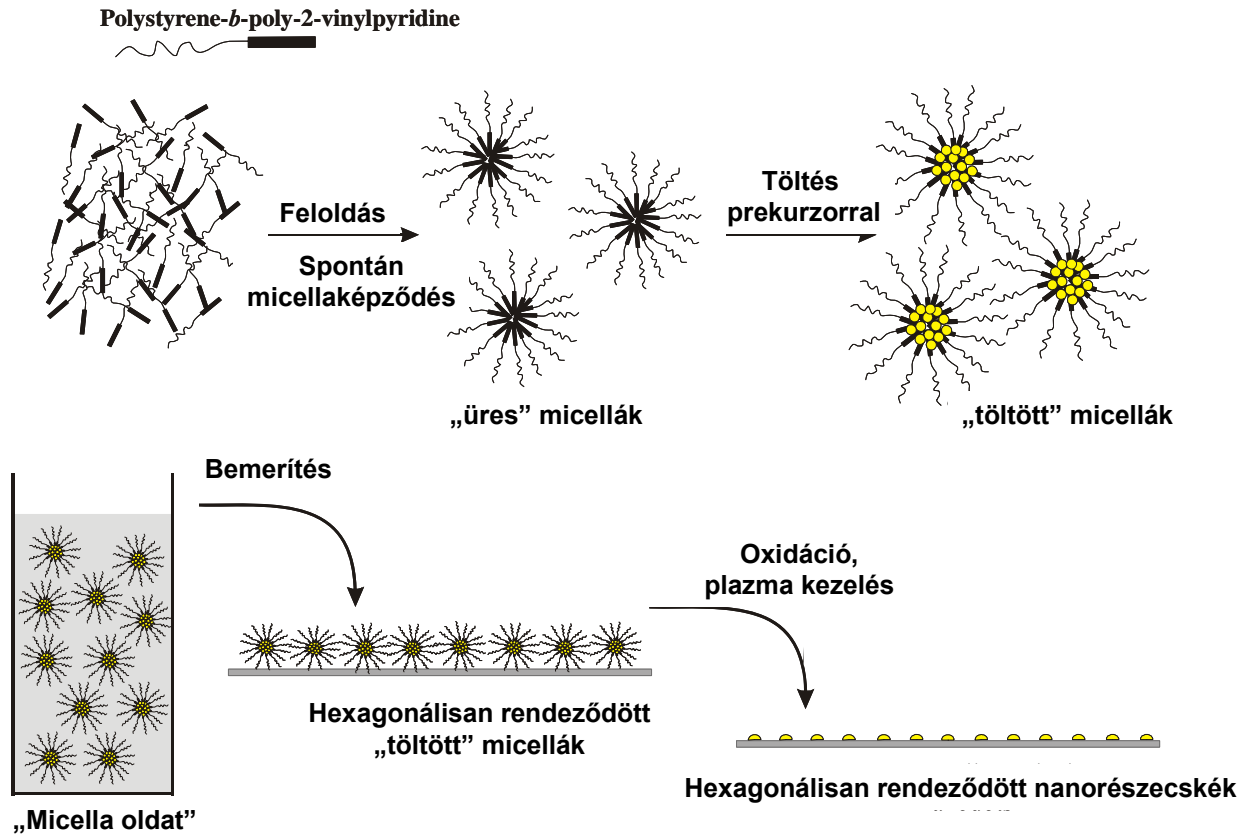
14. ábra: Metoxilált szilika monodiszperz nanorészecskék hexagonális illeszkedése monorétegben. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvétel.



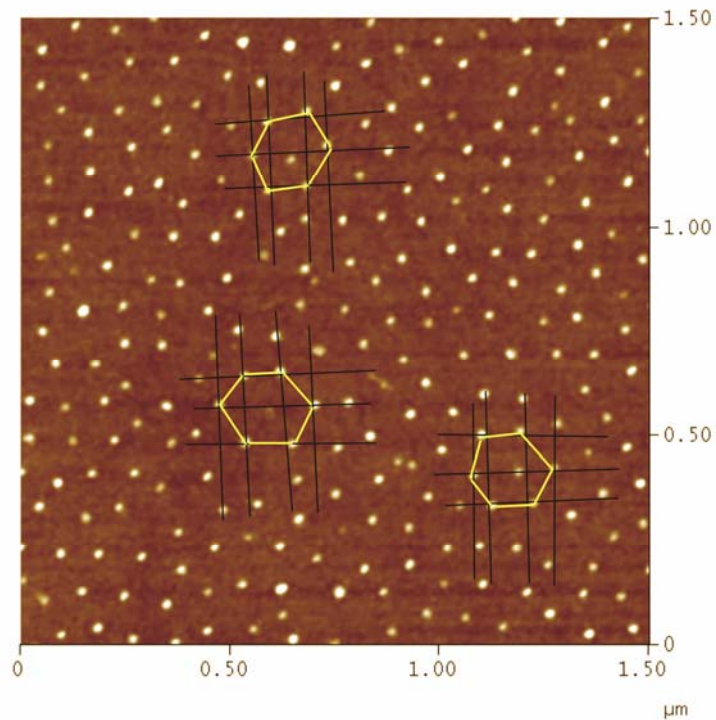
15. ábra: A transzmisszió hullámhossz függése: a minimum értékek helye az optikai „tiltott sáv” tulajdonságokat mutatja a $\lambda = 1200$ nm tartományban.

A rendezett nanorészecske szerkezet előállítható egyréteges változatban is, ha pl. diblokk kopolimerekből önszerveződő micellákat állítunk elő, amelyek belsejében fém, vagy fém-oxid nanorészecskéket tudunk preparálni. A diblokk-kopolimer micellában való előállítási módszer lényege az, hogy az organikus közegben (pl. toluolban, ciklohexánban, heptánban) rendeződő micella belsejében lévő ún. „vízmagban” oldjuk fel a nanorészecskék prekursor ionjait. Ez azt jelenti, hogy diffúziós úton feltöltjük a micella belsejét prekursor ionokkal és ezt az oldatot egy szilícium lap felületére cseppentjük. A felcseppentés után a szerves oldószer elpárolog és a micellák egymástól szabályosan megadott távolságban többnyire hexagonális illeszkedésben, orientáltan helyezkednek el. Ezúton módunk nyílik arra, hogy a micella magokban lévő fémek vagy fémoxidok távolságát a diblokk-kopolimer láncosszával szabályozni tudjuk. Ennek következtében a kémiai szerkezet változtatásával lehetőségünk van ún. „mintázott felületi” struktúra kialakítására. A mintázat létrehozását szemléltető *16. ábrán* azt mutatjuk be, hogy a micellák felületi elrendeződése után az adott fém prekursorból pl. oxidációs eljárással alakítunk ki cink-oxid nanorészecskéket, amelyek annak következtében jönnek létre a felületen, hogy a szilícium lemezt egy ún. plazma vagy ózonos kezelésnek vetjük alá. A *17. ábrán* egy cink-oxid nanorészecskéket tartalmazó atomi erőmikroszkóppal vizsgált felületi szerkezetet mutat be, ahol jól láthatjuk a részecskék hexagonális elrendeződését, a részecskék távolságát, amely az ábrán bemutatott rendszer esetében 96 nm ill. meghatározható a nanorészecskék átmérője ill. magassága is.

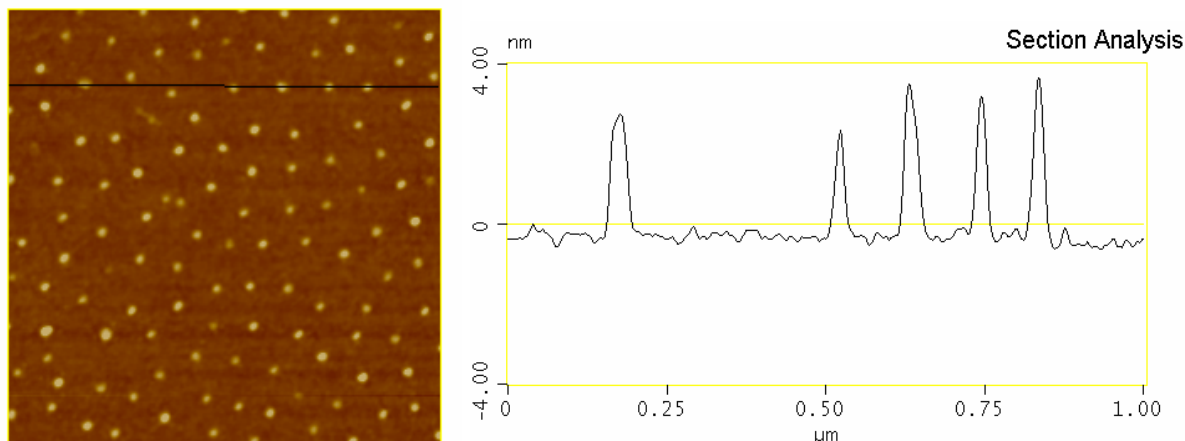
A *18. ábrán* a fenti technikával egy kobalt-platina mágnesezhető nanorészecskékkel mintázott szilícium lap felületet mutatunk be szintén atomi erőmikroszkópos felvételen.



16. ábra: A hexagonális elrendezésű mintázat létrehozásának sémája: di-blokk kopolimerekben szintetizált nanorészecskék előállítása és hexagonális rendeződése sík felületen.



17. ábra: Cink-acetáttal töltött diblokk kopolimer micellákban szintetizált nanorészecskékről készült atomi erőmikroszkópos (AFM) felvétel.



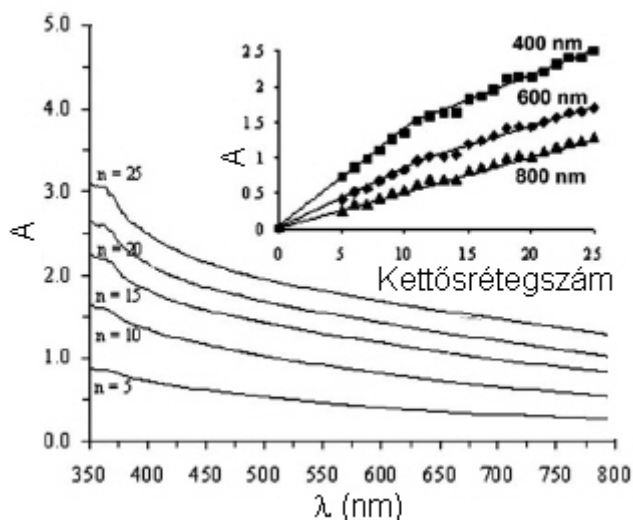
18. ábra: Co-Pt mágnesezhető nanorészecskék atomi erőmikroszkóppal meghatározott keresztmetszet analízise.

3. Anizometrikus lamellás rendszerek mint önszerveződő struktúrák

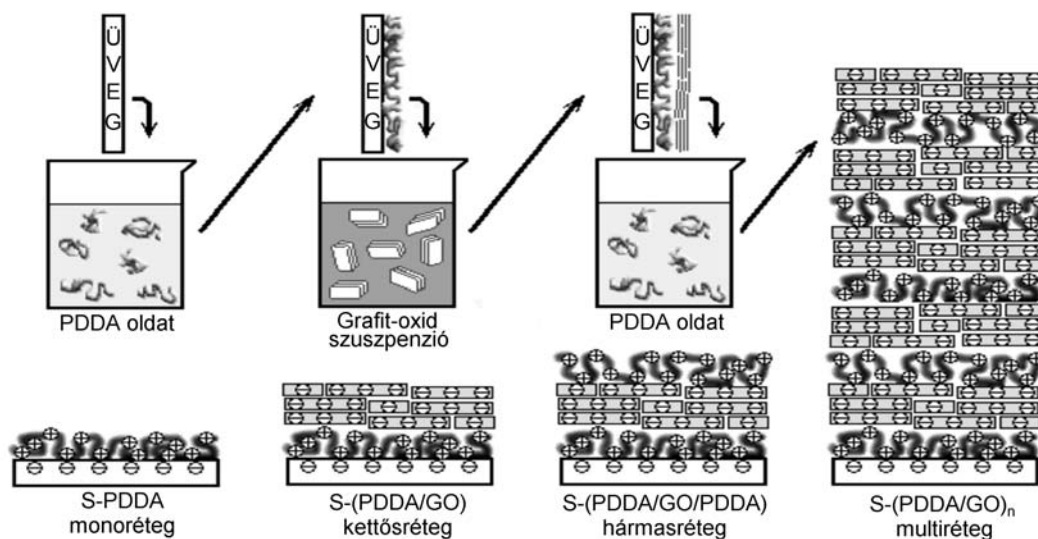
Az anizometrikus kolloid részecskék között nagyon gyakoriak azok a lamellás rendszerek, amelyeknél az egyik dimenzióban – ez éppen a lamella vastagsága – tudjuk biztosítani a nanoskálán lévő méretet. Például az agyagásványok esetén ez közel 1 nm, míg grafit oxidok esetén 0.6 nm. Ugyanakkor a lamellák kiterjedése másik irányban gyakorlatilag azonos a kolloid mérettartomány felső határával, mert kiterjedésük 400-500 nm is lehet. Először a grafitból erős oxidációs eljárással előállított grafit-oxid nanolamellák önszerveződő tulajdonságait mutatjuk be. A grafit réteges szerkezetét a belőle előállított grafit-oxid megtartja azzal a lényeges különbséggel, hogy az oxidációs folyamatok következtében az eredetileg hidrofób lamellák tökéletesen hidrofillé alakíthatók. Ez azt jelenti, hogy a grafit oxid felületén kialakuló karboxil- és hidroxil-csoportok valamint a -C-O-C- epoxi-gyűrűk jelenléte miatt vízben tökéletesen hidratálható felület jön létre. A grafit-oxid felülete különböző pH értékeknél változó mértékben disszociál protonokat, ezért felületi töltéssel is rendelkezik. A felületi töltések biztosítják azt, hogy elektrosztatikus erőterben a lamellák kiválóan tudjanak rendeződni és ezzel a módszerrel polielektrolitokkal ultravékony nanofilmek állíthatók elő [39-41]. Így pl. a 19. ábrán láthatjuk a negatív felületi töltéssel rendelkező grafit-oxidból kationos polielektrolittal (poli-dialilammónium-kloriddal, PDDA) előállított szendvics szerkezetről készült fényabszorbancia spektrumokat ill. a spektrumok alapján azt, hogy adott hullámhossznál ($\lambda = 400, 600$ és 800 nm) mérhető abszorbancia (A) hogyan változik a bemenési ciklusok számának növekedésével. Mivel ebben az esetben az önszerveződő film a 20. ábra szerint egyszerű immerziós technikával állítható elő, láthatjuk,

hogy ezen eljárás $n=20-30$ rétegszámig szabályozott orientált szerkezetű ultravékony hibrid nanofilmet hoz létre. A lamellák közé természetesen 2-5 nm átmérőjű nanorészecskéket is bezárhatunk, ha gondoskodunk az önszerveződő technika alkalmazása során arról, hogy az egymáshoz épülő filmekben a nanorészecskék töltése mindig egymással ellentétes legyen. Így a 21. ábrán már egy grafit-oxid/PDDA/CdS hibrid film szerkezetet láthatunk. Ezen rendszerek rendezett struktúráját röntgendiffrakciós vizsgálatokkal is bizonyíthatjuk, amelyek a 22. ábrán láthatók.

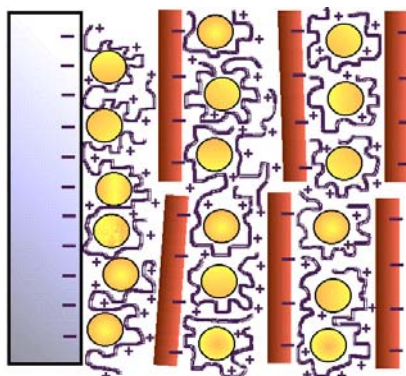
A természetes agyagásványok finom frakciói (általában a rétegszilikátok) állandó negatív töltéssel rendelkeznek, mivel felületükön cserepozícióban közismerten egy- és kétértékű kationok találhatók. A lamellák vastagsága közel 1 nm, vagyis kiválóan alkalmasak ultravékony hibrid rendszerek előállítására. Így kationos polimerekkel szintén önszerveződő struktúrákat tudunk előállítani, amelyről a kísérleti eredményeket a 22. ábrán mutatjuk be. Látható, hogy a kationos polimer szintén rendezi a szilikát lamellákat és 10-30 bemeztési ciklusban rendezett szerkezetű hibrid nanofilm állítható elő. Ha az elektrosztatikus kölcsönhatásokat tekintjük alapvetően meghatározónak a hibrid struktúrák képződésénél, akkor az ellenkező töltésű szerves kolloidok is alkalmasak hibrid nanofilmelek előállítására. A 23. ábrán így a pozitív töltésű cink-oxid nanorészecskékből negatív töltésű hektorittal készítettünk önrendező filmet, amely egyébként fotokatalizátorként is jól alkalmazható [42-43]. További variációs lehetőséget jelent, hogy - megváltoztatva a réteges szerkezetű anizotropikus lamella töltését - pl. pozitív töltésű kettős-hidroxiidokat (LDH) is alkalmazni tudunk hibrid rétegek előállítására. Ebben az esetben természetesen anionos polimer (polisztirol-szulfonát PSS) alkalmas a pozitív töltésű LDH lamellák önszerveződésére [44-46]. Ugyanerre a rendszerre kiváló kötőanyagnak bizonyul a negatív töltésű szilika szol is, amely képes az LDH lamellák között kötést létesíteni és mintegy négy rétegszámú hibrid szerkezetet tudunk létrehozni, amelyet a 24. ábrán mutatunk be.



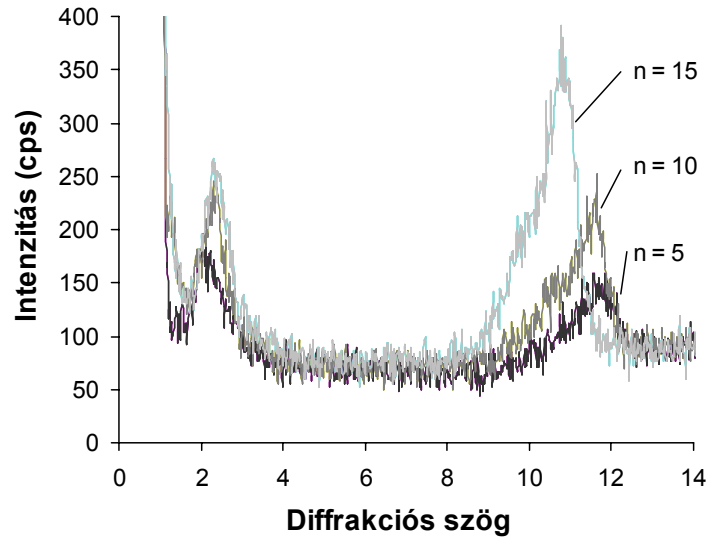
19. ábra: Grafit-oxid polimer nanohibrid filmek felépítésére jellemző UV-VIS spektrumok és az abszorbanca változása a rétegszámmal különböző hullámhossz ($\lambda = 400, 600$ és 800 nm) értékeknél



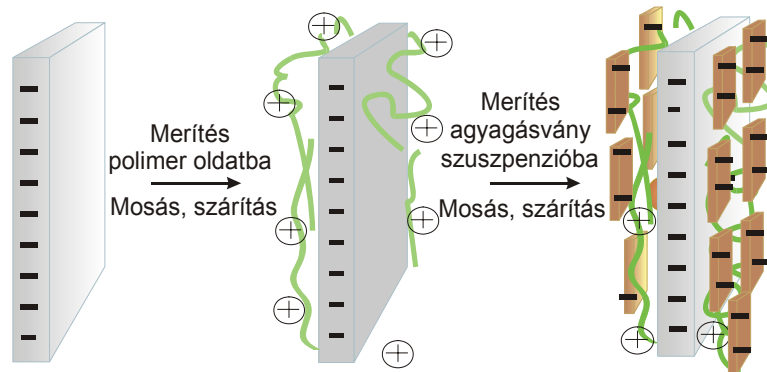
20. ábra: Grafit-oxid filmek szerkezete és AFM felvétele. A grafit-oxid filmet kationos polielektrolittal (PDDA) stabilizáltuk



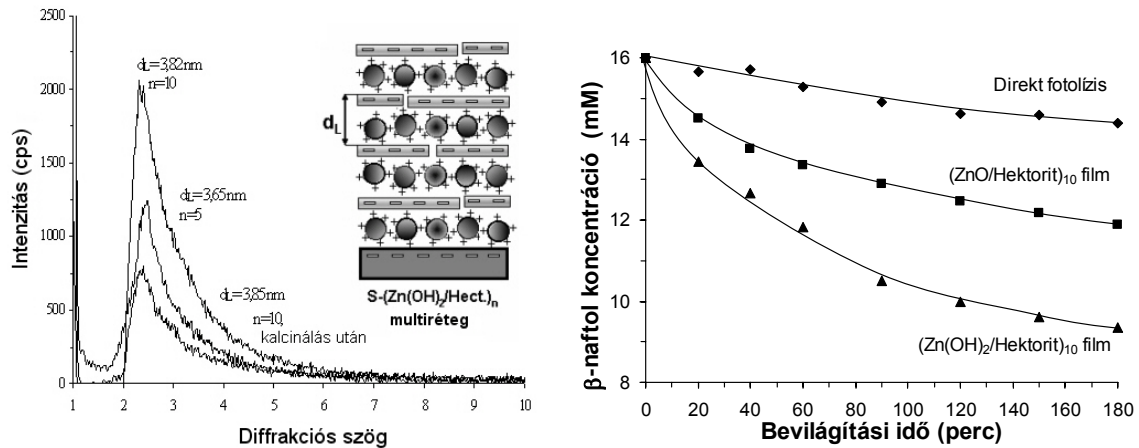
21.a ábra: Kationos polimerrel és negatív töltésű lamellákkal stabilizált reaktív nanorészecskéket (CdS) tartalmazó hibrid nanofilm szerkezete.



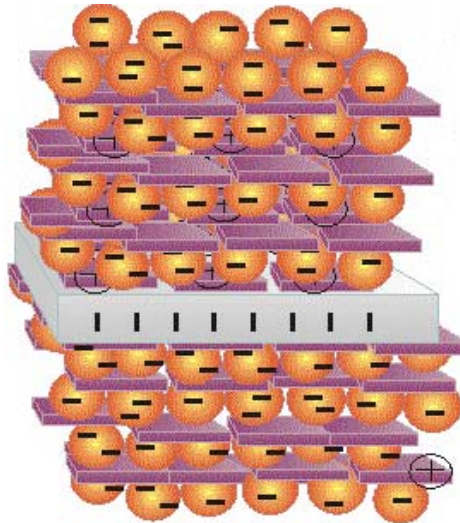
21.b ábra: A különböző rétegszámú ($n=5,10,15$) hibrid nanofilmek (PDDA/GO/CdS) röntgendiffrakciós felvétele. A Bragg reflexió a GO lamellák közé beépült CdS nanorészecskék rendezett rétegeire utal a $2\Theta = 2,5-2,7^\circ$ szögtartományban. A $2\Theta = 11,0-11,5^\circ$ tartományban jelentkező csúcs a GO/PDDA rétegekre jellemző távolság.



22. ábra: Ultravékony hibrid film előállítása kationos polimerből és negatív felületi töltésű agyagásványból.



23. ábra: A ZnO/hektorit hibrid nanofilmek szerkezete és XRD felvétele. A jobb oldali ábra a β -naftol fotooxidációs lebontására jellemző kinetikai függvény.



24. ábra: Kettős hidroxidból és szilika szorból felépülő hibrid szerkezet (négy réteges) üveglemezen.

4. Reaktív nanorészecskék

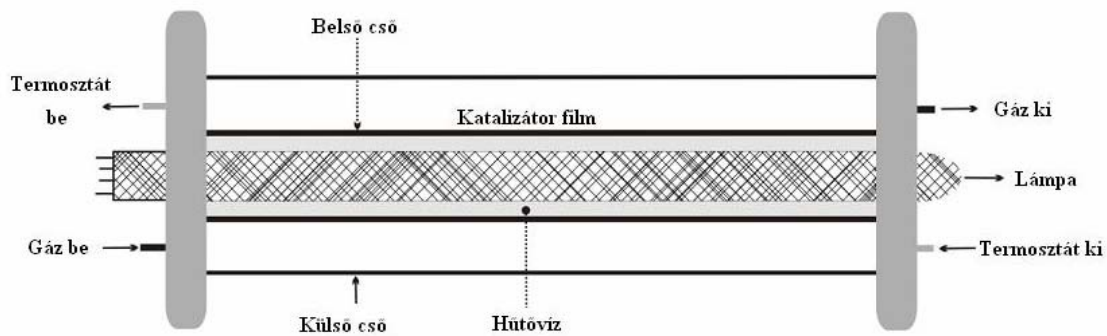
A reaktív nanorészecskék a gyakorlatban azért fontosak, mert megfelelő felületen (hordozón) alkalmasak arra, hogy felszínükön katalitikus reakciók játszódjanak le. Ez azt jelenti, hogy kvázi kétdimenziós szerkezetű nanofilmeket kell létrehozni, amelyekbe reaktív nanorészecskéket építünk be. Ilyenek lehetnek pl. a heterogén fotokatalízisben használt titán-dioxid nanofilmek, amelyek pl. üvegfelületen kiválóan katalizálnak különböző fotooxidációs folyamatokat. Így pl. megfelelő színezőanyagok (metilénkék, narancs-akridin stb.) lebonthatók titán-dioxid nanofilmekkel, amelyek vastagsága 800-900 nm is lehet. A 25. ábrán a titán-dioxid nanofilmen mutatunk be egy fotokatalitikus reakció lebontásához alkalmas reaktort, amelyben a katalizátor felületén különböző hullámhosszú fénnel való besugárzás

hatására fotooxidációs folyamatok játszódhatnak le. A gyakorlatban azonban elsősorban azon katalizátorok alkalmazására van igény, amelyek nem csak az ultraibolya tartományban gazdag fényel gerjeszthetők, hanem nagyobb hullámhosszaknál, $\lambda = 400\text{-}500$ nm tartományban is alkalmazhatók. Ez azt jelenti, hogy a környezetvédelem elsősorban a látható fényt részesíti előnyben az élő szervezetre káros UV-sugárzással szemben. Így a kémikus feladata az, hogy megfelelő kolloidkémiai eljárásomóddal (un. szol-gél technológiával) olyan titán-dioxid, cink-oxid nanorészecskéket állítsunk elő, amelyek a látható fény hullámhosszának tartományában is gerjeszthetők. A szol-gél technológiával ezért olyan titán-dioxid nanorészecskéket állítottunk elő foszforral és nitrogénnel történő felületi funkcionálizálással és ezüst nanorészecskével történő dotálással, amely a látható fény hullámhossz tartományában jelentős mértékben képes abszorbeálni a fotonokat, ezáltal el tudja indítani azokat a fotokatalitikus reakciókat, amelyek a tiszta titán-dioxid esetében csak az ultraibolya fény hullámhossz tartományában gerjeszthetők. A 26. ábrán bemutatott diffúz reflexiós spektrumokból jól látható, hogy $\lambda = 450\text{-}550$ nm tartományban még kiváló fény abszorpcióra van lehetőségünk, ezáltal a fotooxidációs folyamat kisebb gerjesztési energiánál is végrehajtható. Erre vonatkozóan egy példát az etanol gőz fotokatalitikus bontására mutatunk be, amelyből kitűnik, hogy ha látható fényt alkalmazunk, akkor a foszforral és nitrogénnel módosított (funkcionalizált) titán-dioxid felületen a fotokatalitikus folyamat sebessége nagyobb, mint az eredeti titán-dioxid fotokatalizátor felszínén.

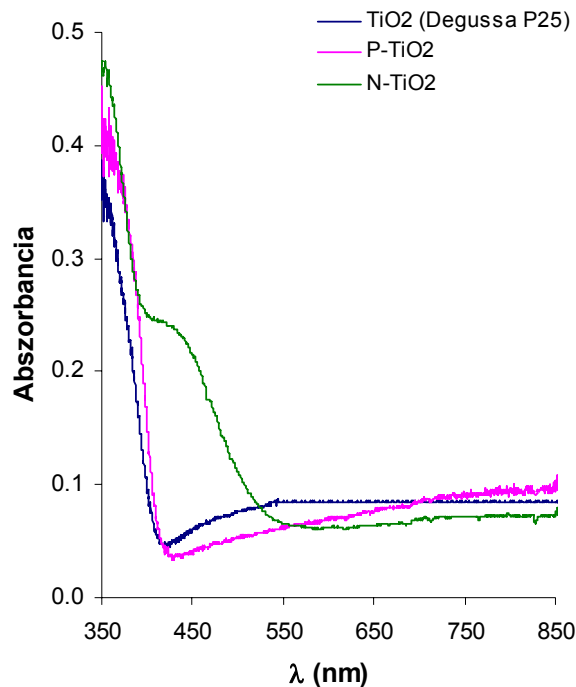
A korábbiakban említett kettős hidroxidokból szintén ultravékony fotokatalizátor filmeket állíthatunk elő, amelyeket az első lépésben kettős hidroxidként szintetizálunk. Így, ha cink-alumínium kettős hidroxidot állítunk elő (ZnAl-LDH) és azt önszerveződő technikával hordozó felületén stabilizálunk, akkor olyan nanofilmet hozhatunk létre, amely a fény hatására a felületén megkötött szerves anyagot lebontani képes (26.c ábra). Ezzel példát mutatunk arra, hogy kolloid részecskékből vagy azok megfelelő kombinációjával olyan (hibrid) nanofilmei állíthatók elő, amelyek a fény hatására öntisztuló tulajdonságokkal rendelkeznek [47-48].

Reaktív nanorészecskék készíthetők ún. rádiófrekvenciás katód porlasztással is, amint ezt vázlatosan a 27. ábrán mutatjuk be. Ezen eljárásnál a cink-oxid nanorészecskéket és a rögzítő polielektrolitot váltakozva „porlasztjuk” a felületre, amelyről készített pásztázó elektronmikroszkópos képet a 28. ábrán mutatjuk be. Látható, hogy a részecskék növekedése a ciklusok számával arányos és az eredetileg anizometrikus részecskékhez képest nanoméretű cink-oxid oszlopok keletkeznek a felületen, amely fotokatalitikusan aktív tulajdonságokat

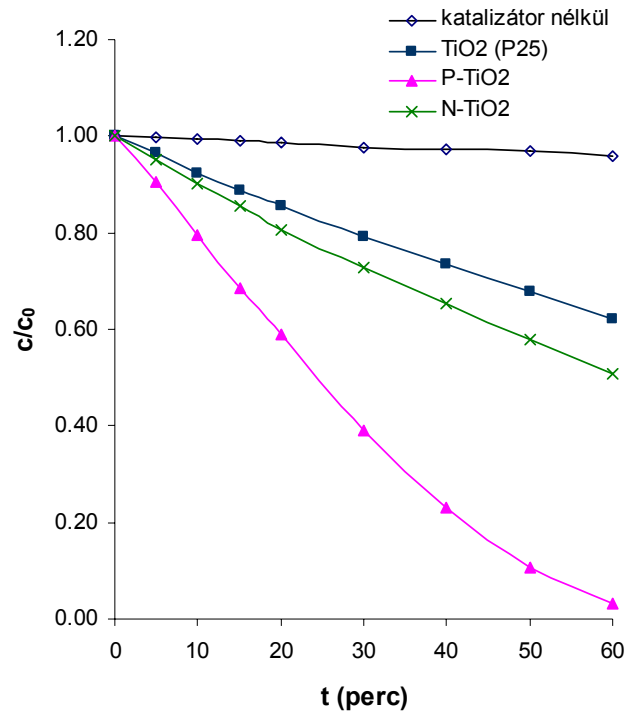
mutat. A cink-oxid megfelelő energiájú gerjesztés hatására fotolumineszcenciára is képes és így pl. indium-ionokkal dotálva In/ZnO nanoszerkezetű részecskék hozhatók létre szol-gél eljárással [49]. Az indium-ionokkal dotált cink-oxid nanorészecskék fotolumineszcenciás tulajdonságait a 29-30. ábrák szemléltetik, amelyekből világosan kitűnik, hogy az indium-ionok hatására a fotolumineszcencia emissziós maximuma jelentős mértékben eltolódik, vagyis a megfelelő In/ZnO nanorészecskék diszperziói különböző színnel világítanak (31. ábra).



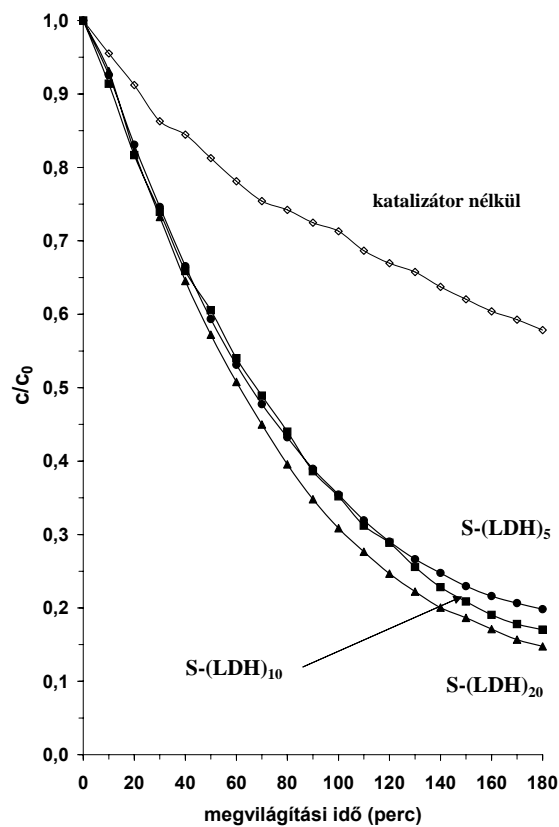
25. ábra: Áramlásos rendszerű fotoreaktor, amelynek belső üveghengerének felületén található a katalizátor film. A fényforrás okozta hőfejlődés miatt a reaktort termosztálni kell.



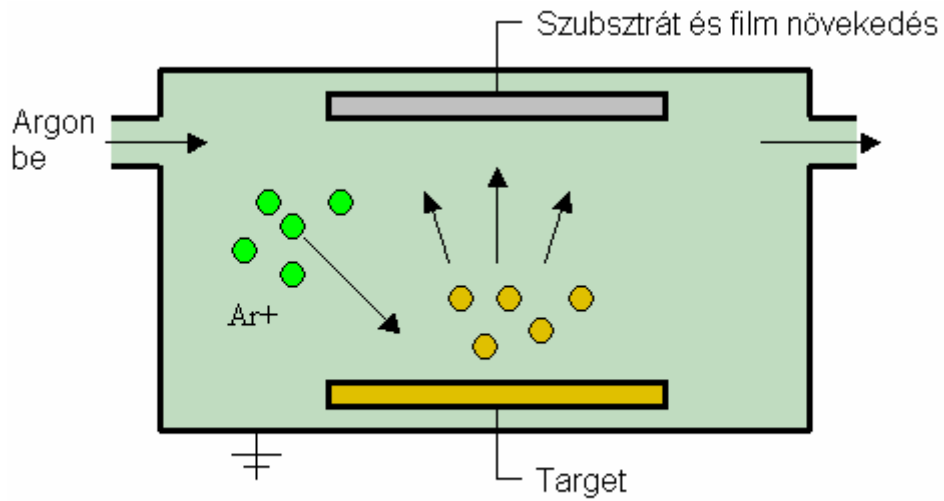
26.a ábra: Diffúz reflexiós spektrum tiszta titán-dioxidon és foszforral (P) ill. karbamiddal (N) módosított felületű titán-dioxid nanorészecskéken.



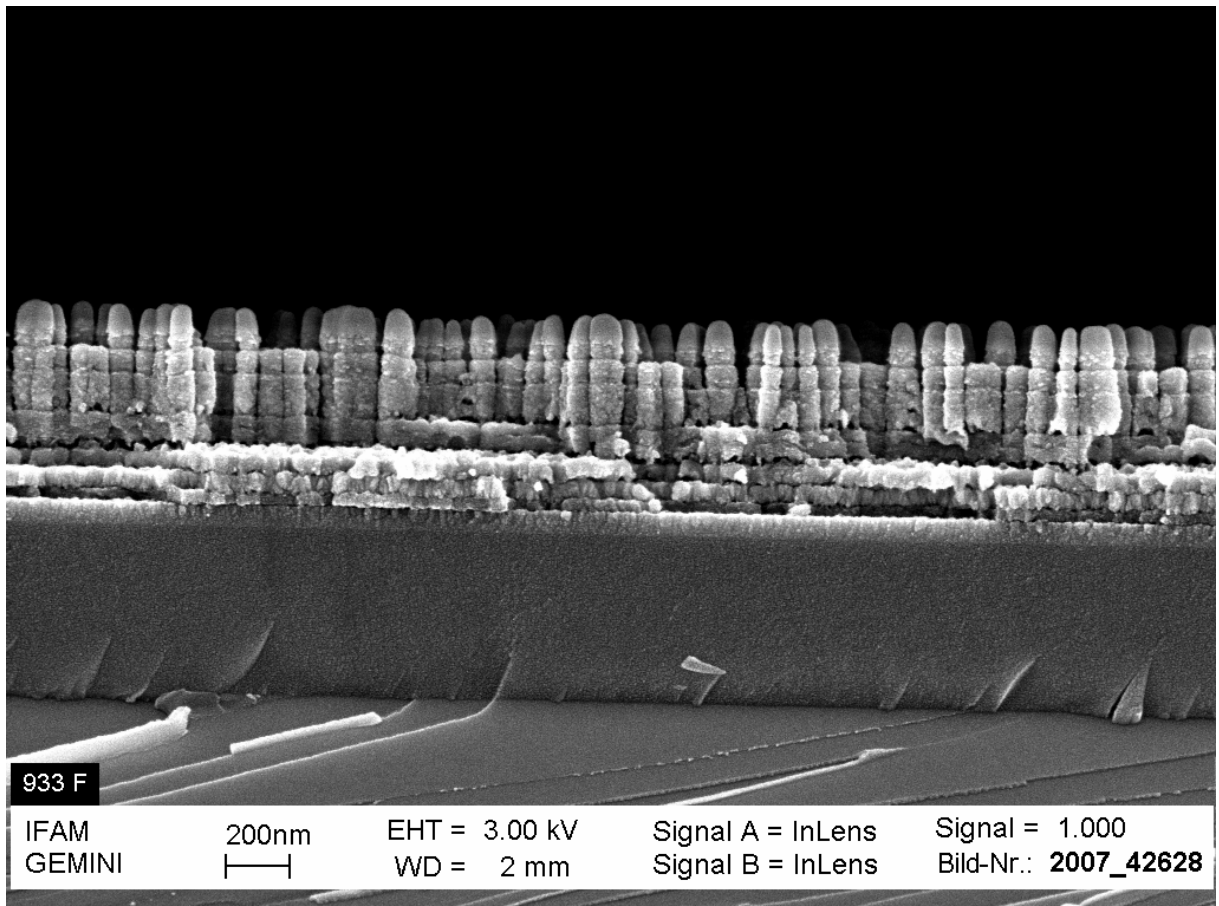
26.b ábra: Az etanol fotooxidációjára jellemző kinetikai függvények szilárd/gáz határfelületen. Az ábrából kitűnik, hogy a foszfor és nitrogén atomokkal történt felületi funkcionálisítás a reakció sebességét gyorsítja.



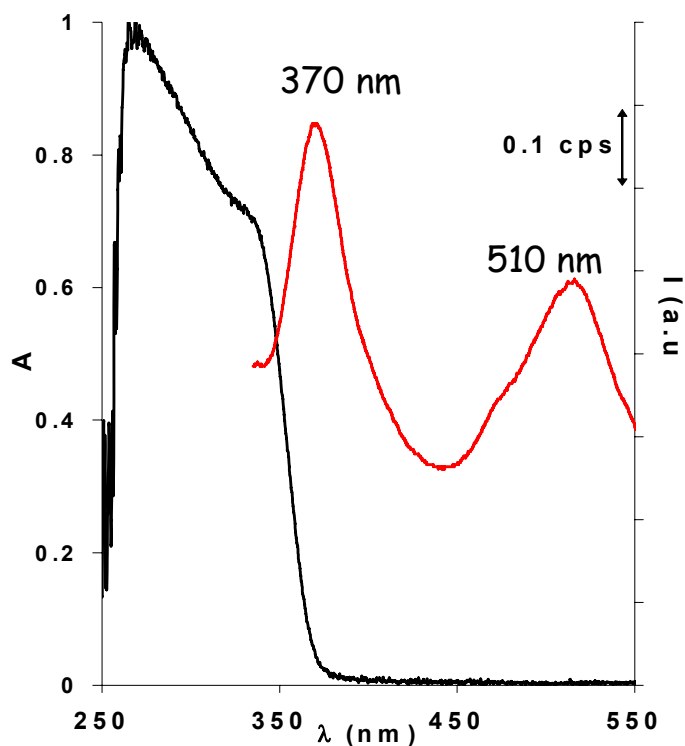
26.c ábra: Különböző rétegszámú ($n = 5, 10, 20$) bemeztési ciklussal, LbL technikával, Zn:Al réteges kettős hidroxidból készített ultravékony filmek fotokatalitikus hatékonyságának vizsgálata narancs-akridin lebontásával szilárd/folyadék határfelületen.



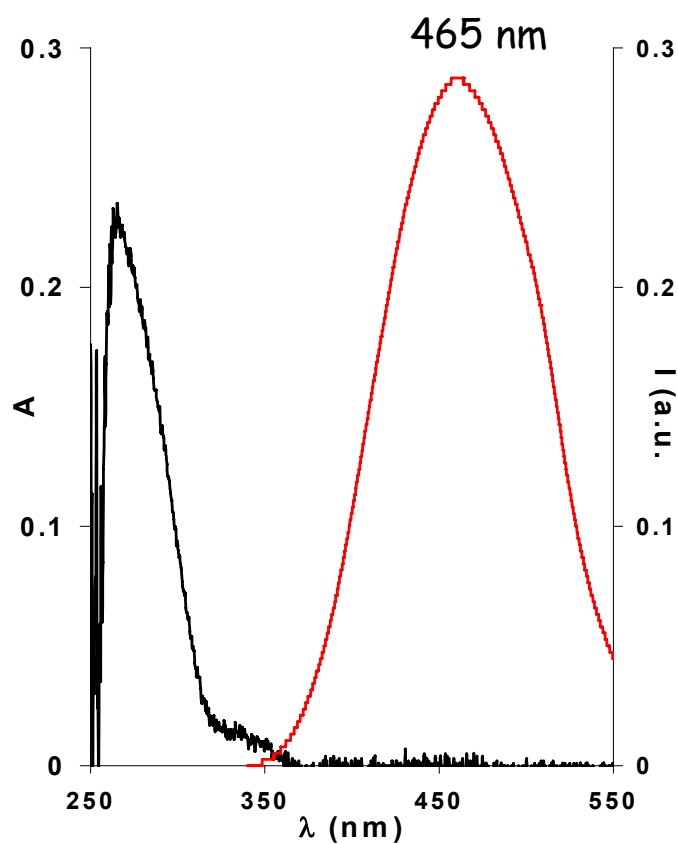
27. ábra: A rádiófrekvenciás porlasztás elve ultravékony hibrid nanofilmek előállításához.



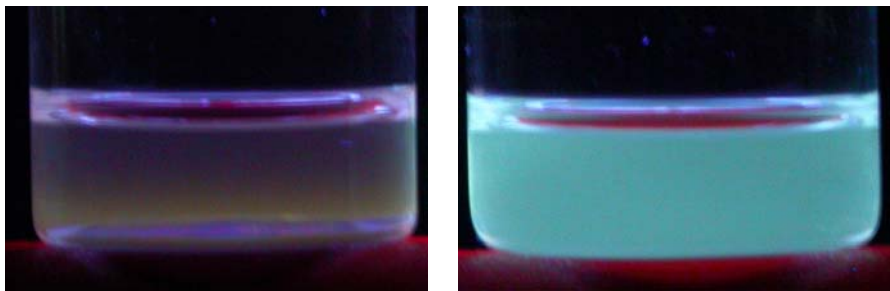
28. ábra: Tíz réteges cink-oxid/poliakril-sav ultravékony film pásztázó elektronmikroszkópos felvétele. A rétegvastagság 750 nm.



29. ábra: Indiummal módosított cink-oxid nanorészecskék abszorbancia és fluoreszcencia spektruma ($c_{Zn^{2+}}=0,01$ mol/l, indium/cink arány: 0,01)



30. ábra: Indiummal módosított cink-oxid nanorészecskék abszorbancia és fluoreszcencia spektrumai ($c_{Zn^{2+}}=0,1$ mol/l, indium/cink arány: 0,01)

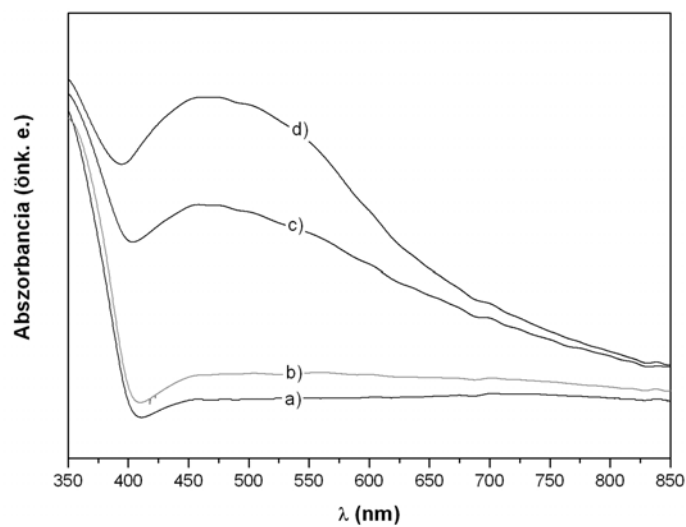


31. ábra: Indiummal módosított cink-oxid nanorészecskék fotolumineszcencia képei.

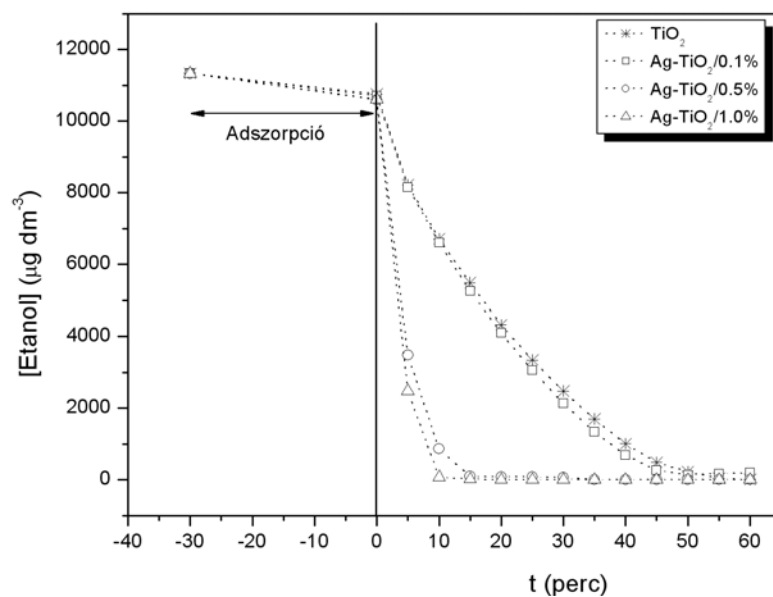
A reaktivitás nagy mértékben növelhető, ha nemesfémeket vagy átmeneti fémeket viszünk fel a nanorészecske felületére. Kiválóan bizonyult az ezüsttel való dotálás, ami azt jelenti, hogy 0.05-0.1 % mennyiségben elegendő az ezüst felvitele a felületre, amelyet fotoredukcióval hajtunk végre pl. titán-dioxid felületén. Az erről készült spektrumokat a 32. ábrán mutatjuk be, amelyből kitűnik, hogy az ezüsttel való dotálás – amely önmagában már megszínezi a titán-dioxid felületét a keletkező ezüst oxid nanorészecskék miatt – jelentősen megnöveli a látható fény hullámhossz tartományában a fotonok abszorpciáját, ezáltal kiváló fotokatalizátort állíthatunk elő. Erről tanúskodik a 33. ábra, ahol az etanol gőz fotokatalitikus oxidációjára vonatkozó kísérletek azt mutatják, hogy az ezüsttel módosított katalizátor hatékonyabb, mint az eredeti titán-dioxid [50-51]. Lényegében a felület szerkezete döntő abban a vonatkozásban, hogy a felületi dotálás vagy funkcionizálás milyen mértékben változtatja meg a fotokatalizátor tulajdonságait. Ezt kiválóan tudjuk minősíteni röntgen fotoelektron spektroszkópiás vizsgálatokkal (XPS), amelyekből megállapítható a felszínen lévő kémiai összetétel. Így pl. a foszforral funkcionizált titán-dioxid felületekről megállapítottuk, hogy a foszfor vegyületek a felszíni régiókban feldúsulnak és jóval nagyobb a koncentrációjuk, mint a réteg belsejében (34. ábra) [52-53].

A továbbiakban egy olyan nanorészecske felületmódosítási eljárást dolgoztunk ki, amelynél nem közvetlenül a fotokatalizátor felületére választjuk le pl. fotoredukcióval az ezüst nanorészecskéket, hanem az ezüstöt ionos formában a katalizátor hordozó felületére pl. rétegszilikát felületen mint katalizátor hordozón adszorbeáltatjuk. Ez azt jelenti, hogy első lépésként egy ioncsere reakcióval a dotációhoz szükséges fémet a hordozó felületén kötjük meg, majd az ily módon átalakított fém rétegszilikáton (pl. ezüst montmorilloniton) elektrosztatikus erőkkel pl. heterokoagulációs folyamatban megkötjük a titán-dioxid nanorészecskéket. Így előállítunk egy olyan ezüst-montmorillonit/TiO₂ nanokompozitot, amely kiváló fotokatalitikus aktivitással rendelkezik [54-55]. Az erre vonatkozó eredményeket a 35. ábrán mutatjuk be. Az ábrából kitűnik, hogy az ezüst-montmorillonit

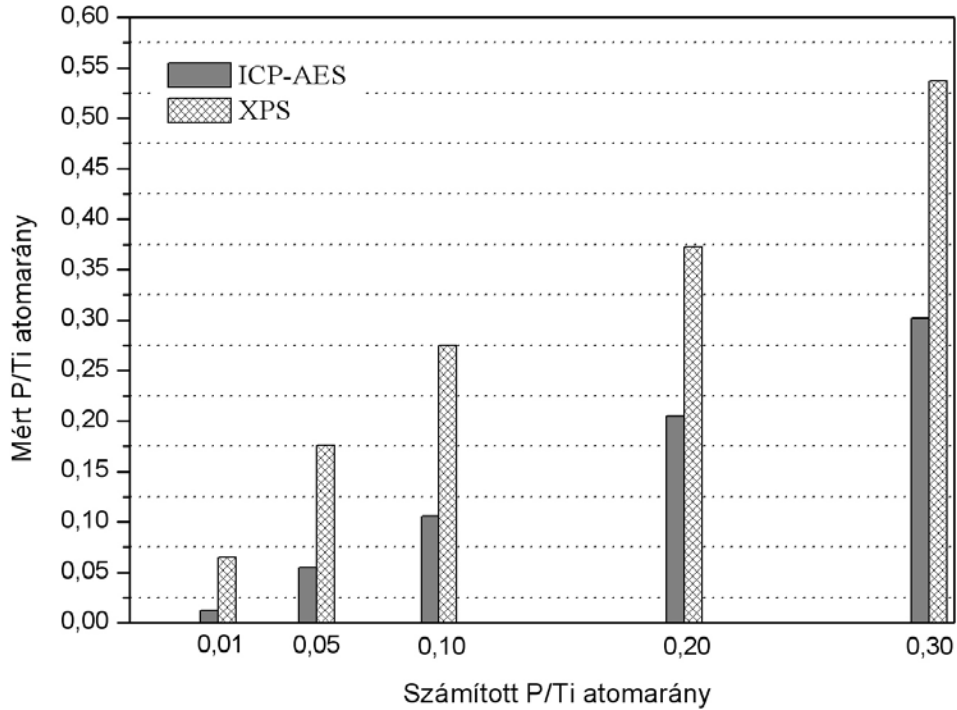
jelenléte nagy mértékben gyorsítja a fotooxidációs lebontási folyamatot, amelynek oka az, hogy egyrészt a lebontandó szerves anyag jól adszorbeálódik a hordozó felületén, ezáltal mint adszorptívum felhalmozódik a fotokatalizátor környezetében, másrészt a montmorillonit felszínén lévő ezüst ionok migrációval a titán-dioxid felületére juthatnak, ahol kiválthatják ugyanazt a lebontási sebesség gyorsító hatást, mint azt már korábban bemutattuk. Az erre vonatkozó sematikus rajzot a 36.a ábrán láthatjuk. Az ezüst-ionok migrációjára vonatkozó feltételezésünket alátámasztják az XPS vizsgálatok is, ahol kimutatható, hogy az ezüst ill. ezüst-oxid jelen van a hordozó ill. a titán-dioxid felületén is [55].



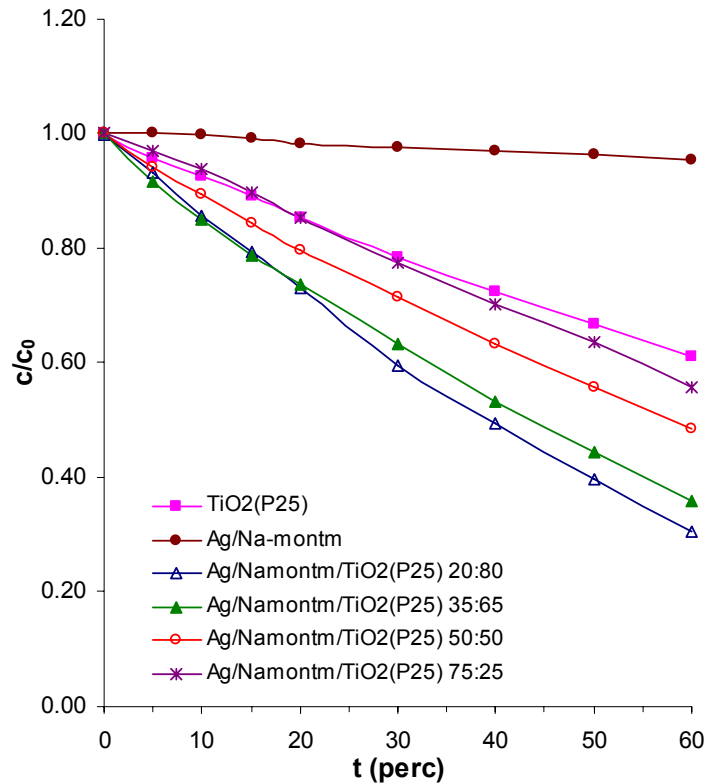
32. ábra: (a) TiO₂ és különböző ezüsttartalmú Ag-TiO₂ diffúz reflexiós UV-VIS spektrumai: (b) 0,1 %; (c) 0,5 %; (d) 1,0 %.



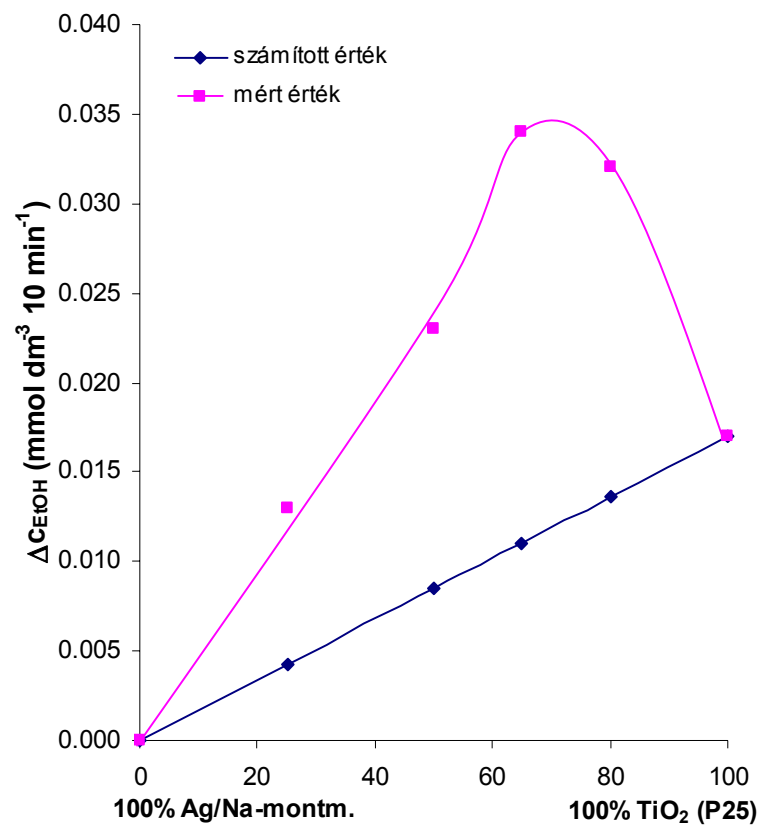
33. ábra: Az etanol fotooxidációja módosítatlan TiO₂-on és különböző mértékben dotált ezüst nanorészecskék hatására.



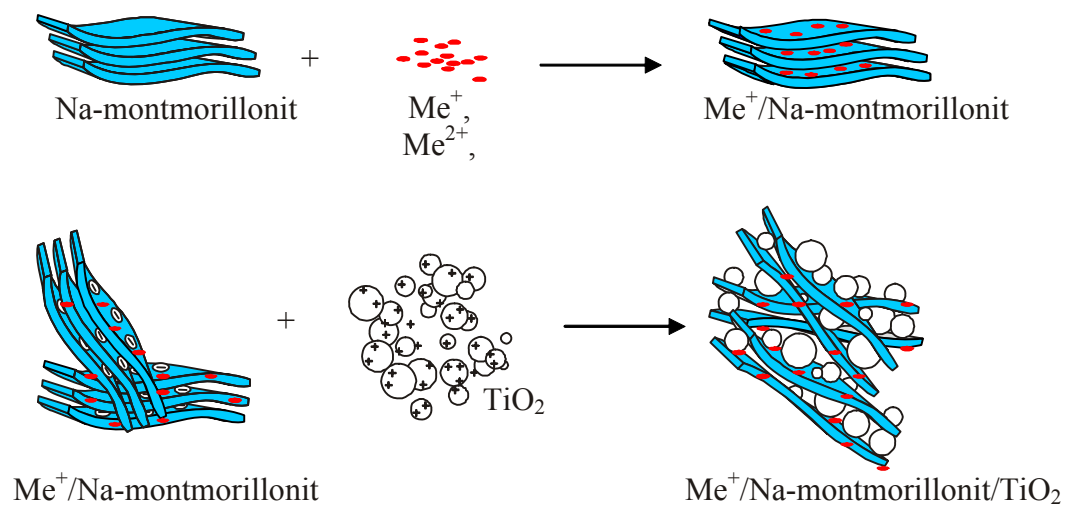
34. ábra: A foszfáttal módosított felületű titán-dioxid fotokatalizátor felületi és tömbi összetételének változása a P/Ti atomarány függvényében



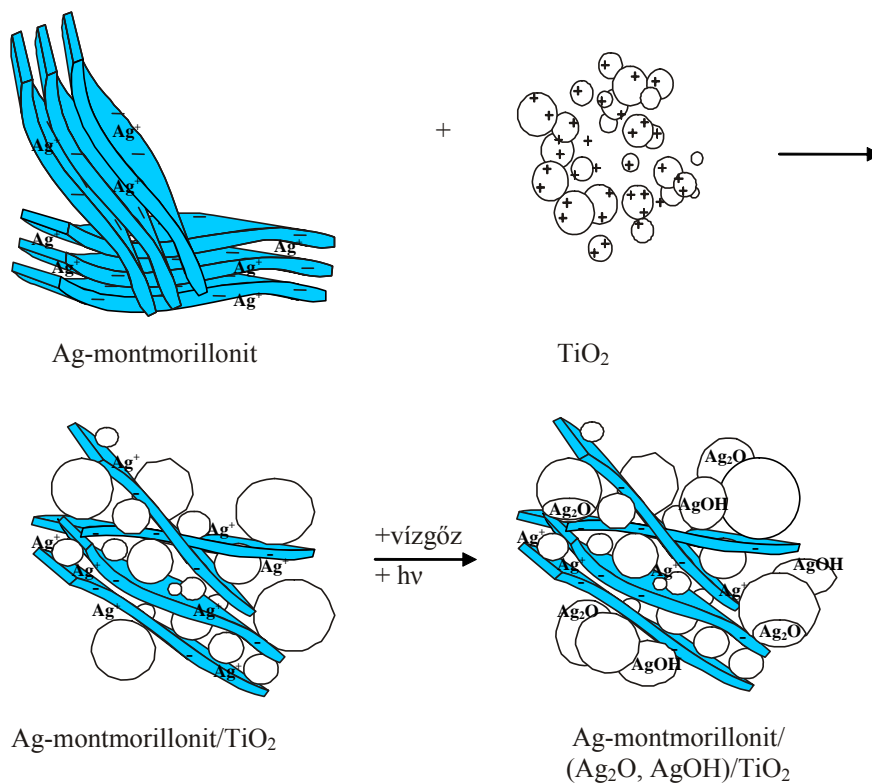
35.a ábra: Az etanol gőz fotooxidációs bontása Ag/Namontmorillonit/TiO₂ fotokatalizátor kompozitokon látható fényben ($\lambda \geq 436$ nm). Látható, hogy a 20 % Ag-montmorillonitot tartalmazó TiO₂ kompozit a legaktívabb hatást biztosítja látható fénytel történő gerjesztésnél.



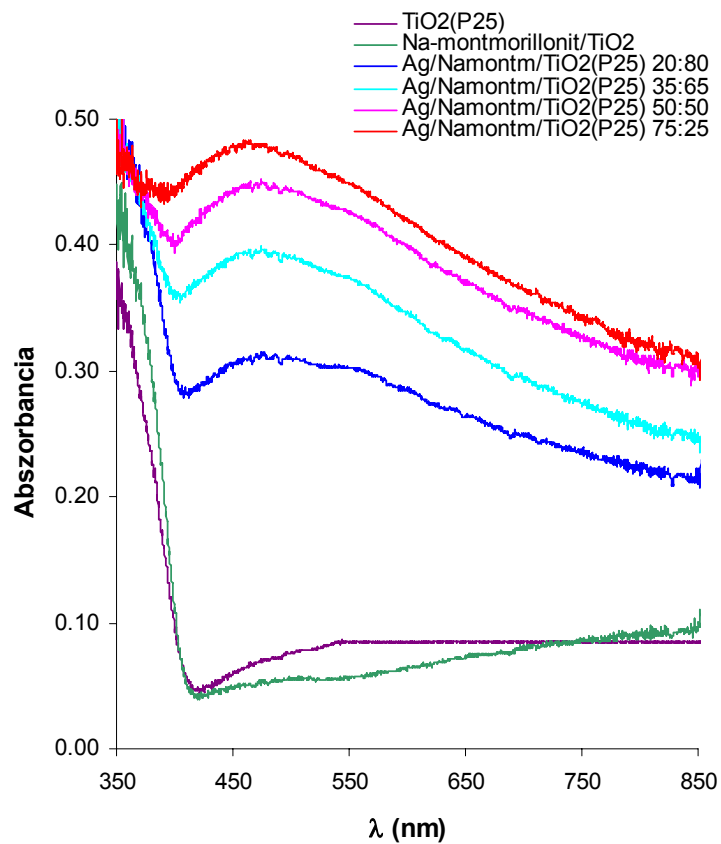
35.b ábra: A 10 perces lebontási időnél regisztrált elbontott etanol koncentrációjának változása az Ag/Na-montmorillonit és TiO₂ összetétel függvényében. Az ábrán jól látszik, hogy a szinergikus hatás 60-80 %-os TiO₂ összetételnél maximális.



36.a ábra: Reaktív hibrid nanofilmek előállításának sémája.



36.b ábra: Ezüst ionok migrációja a szilikát lamellák felületén a hibrid nanofilmelekben.



36.c ábra: Az ezüst/rétegszilikát/TiO₂ hibrid filmek diffúz reflexiós spektrumai

5. Hibrid nanofilmek optikai interferenciai tulajdonságai, a rétegvastagság meghatározási lehetőségei

Cink-oxid/polimer hibrid nanofilmeket állítottunk elő önszerveződő technikával, amelyek interferencia jelenségeket mutatnak a szinte tökéletes rendezettség következtében. Ez azt jelenti, hogy különböző megfigyelési szögekben vizsgálva a filmet, különböző színű fényt reflektálnak a nanorétegek. Az interferencia jelenség mérésére egy száloptikás mérőrendszert fejlesztettünk ki, amely a 37. ábrán látható. A rendszer működése igen egyszerű, mivel különböző szögek alatt fel tudjuk venni a helyérzékeny optikai detektorral a teljes spektrumot és így módon a reflexió intenzitását tudjuk mérni a fény hullámhosszának függvényében [56].

Mivel a hibrid nanorétegek szerkezeti felépítésénél legalább két különböző törésmutatójú anyaggal kell számolnunk, az adott hullámhosszú fény reflexiójára vonatkozó összefüggés az alábbiak szerint használható a réteg vastagságának számítására [56]:

$$2 \cdot d \cdot \sqrt{n(\lambda)^2 - \sin^2 \alpha} = \left(m + \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda \Rightarrow \text{Maximum-helyek} \quad (1)$$

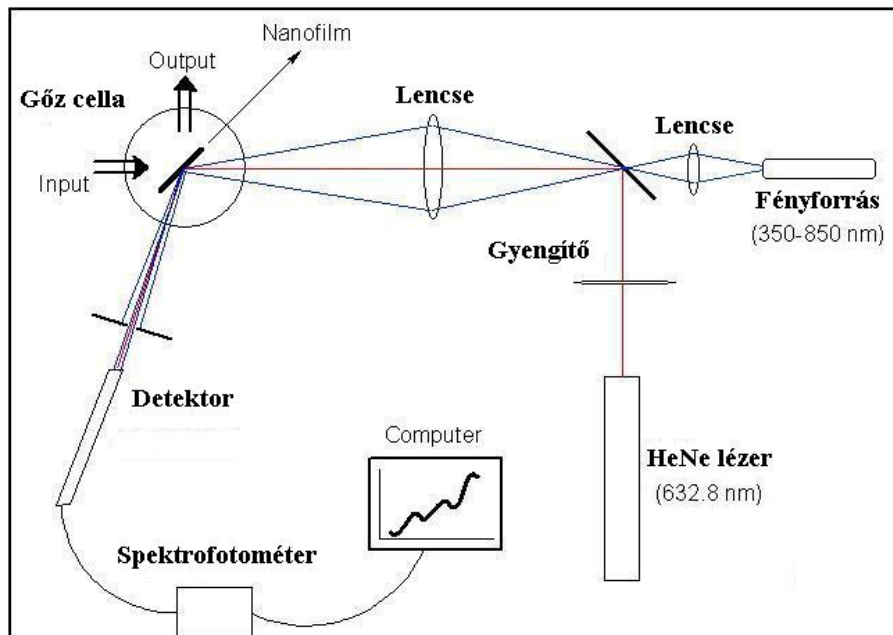
$$2 \cdot d \cdot \sqrt{n(\lambda)^2 - \sin^2 \alpha} = m \cdot \lambda \Rightarrow \text{Minimum-helyek} \quad (2),$$

ahol d a rétegvastagság, $n(\lambda)$ a törésmutató, α a beesési szög, m pedig az interferencia rendje.

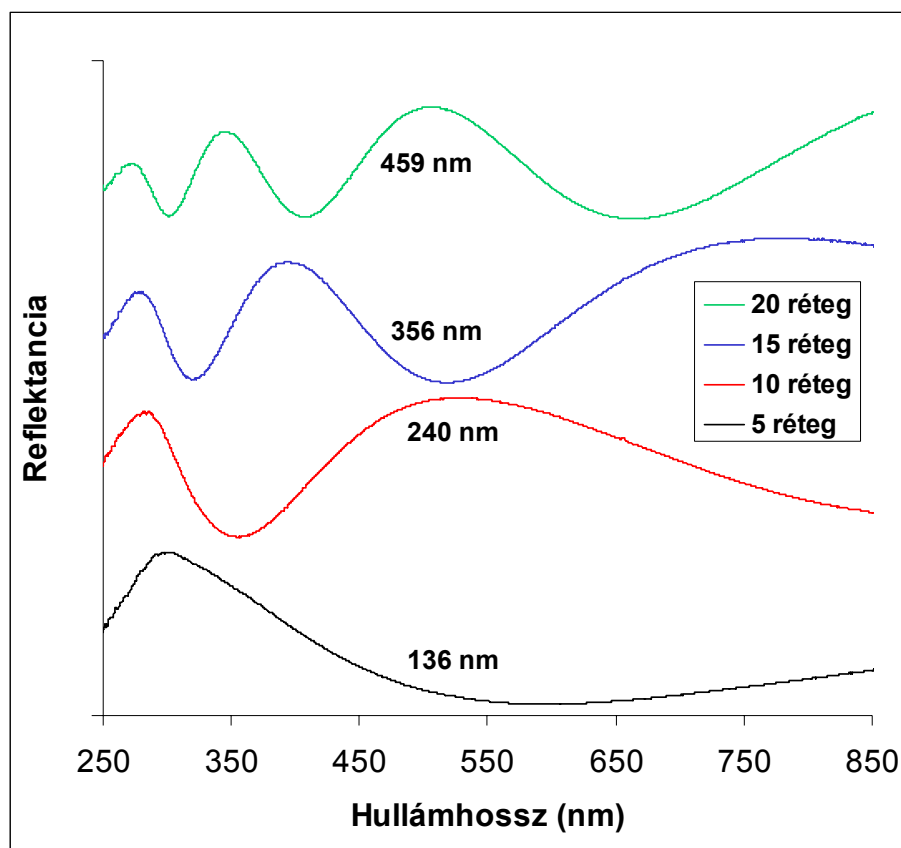
Az erre vonatkozó reflexiós spektrumok a 38. ábrán láthatók, ahol a cink-oxid/PSS szendvics szerkezetek számának növekedésével egyre több reflexiós maximum észlelhető, amelyek pozíciójából kiszámítható az általunk preparált hibrid nanofilmek vastagsága. Ezen számítások szerint a rétegvastagság $t = 136\text{-}459$ nm között változik a bemenési ciklusok számától függően. Számításainkat ellenőrizni tudjuk atomi erőmikroszkópiával oly módon, hogy egy mechanikai vágás következtében meg tudjuk mérni azon „lépcsőmagasságát”, amely a film vastagságának felel meg. A 38. ábrán ilyen AFM felvételt láthatunk, amellyel igazolható, hogy az optikai módszerrel meghatározott rétegvastagság számításunk helyesnek bizonyult. Ha ezen felületekre pl. vízgőzt vagy alkohol gőzt adszorbeáltatunk, a rétegvastagság növekedés és a törésmutató megváltozása miatt az interferencia spektrumokban színeltolódás tapasztalható, amelyet a 39. ábrán láthatunk. Az ábrából kitűnik, hogy a növekvő relatív göznyomás függvényében a reflexiós maximum hullámhossza

$\Delta\lambda = 50$ nm-rel változik. Ezen adatsorból tulajdonképpen az abszorbeált gőzök mennyiségére tudunk következtetni optikai interferencia mérésével.

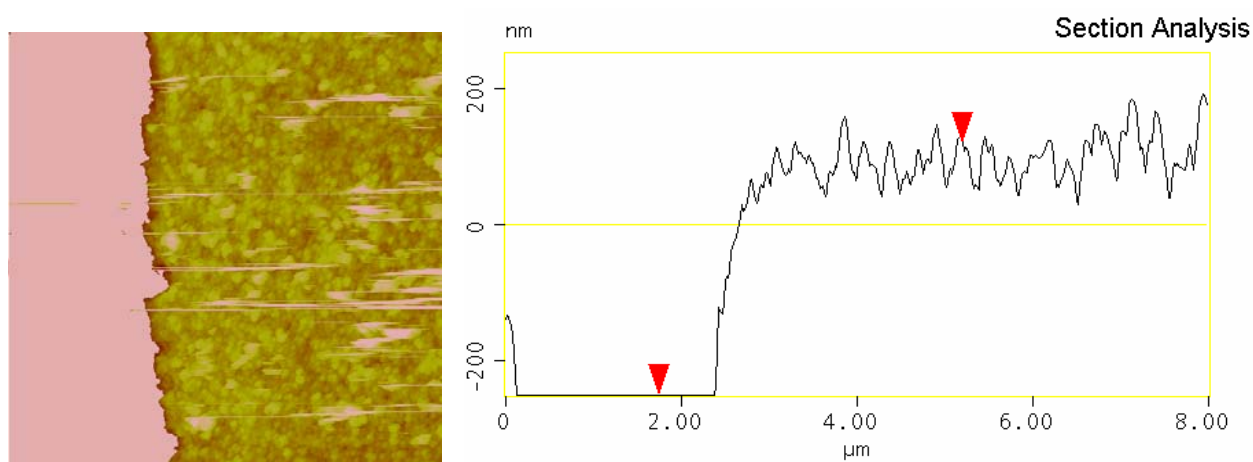
Az önszerveződő nanofilmeket nem csak polimerekkel és lamellás anyagokkal vagy polimerekkel és valamilyen szférikus félvezető oxiddal (titán-dioxiddal, cink-oxiddal) állíthatjuk elő, hanem a polimert az önszerveződő folyamatban közvetlen a monomerből történő fotopolimerizációval is előállíthatjuk. Az erre vonatkozó sematikus ábrán (40. ábra) jól látható, hogy először a negatív töltésű üvegfelületen megkötődnek a pozitív töltésű cink-oxid nanorészecskék, amely rétegre egy akrilamid monomer kerül, majd újabb bemerítéssel a polimerizációhoz szükséges iniciátor (Irgacure 651; 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenon) és térhálósító (N,N-metilén-biszakrilamid; BisAAM) is. A fotopolimerizáció ezután xenon lámpával történő UV-besugárzás hatására 2-3 perc alatt végbemegy és ezután következhet egy újabb cink-oxid nanorészecske réteg felvitele a felületre. Ily módon számos réteg építhető egymásra tökéletes rendezettségben, amelyről a 41. ábrán bemutatott reflexiós spektrumok tanúskodnak. Ezzel az eljárással $t = 30$ -1000 nm vastag hibrid nanofilmek állíthatók elő, amelyekről visszaverődő fény interferencia-színeinek összetettsége és az interferencia-redek száma a rétegszám növekedésével folyamatosan növekszik. A rétegszám növekedésével az interferencia-minimumokhoz ill. -maximumokhoz tartozó hullámhosszak értéke lineárisan változik, amely azzal magyarázható, hogy (1) ill. (2) egyenletekben a hullámhossz a d rétegvastagsággal lineárisan skálázódik.



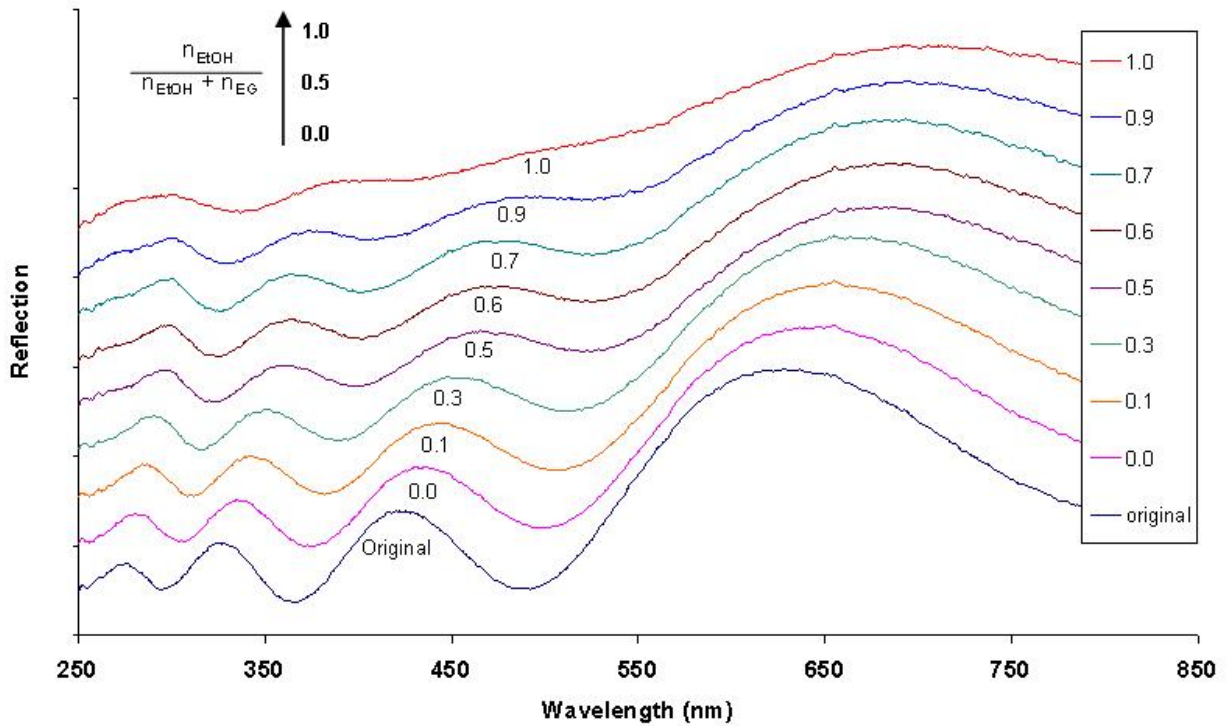
37. ábra: A hibrid nanofilmek optikai interferencia tulajdonságait mérő berendezés sematikus vázlatja.



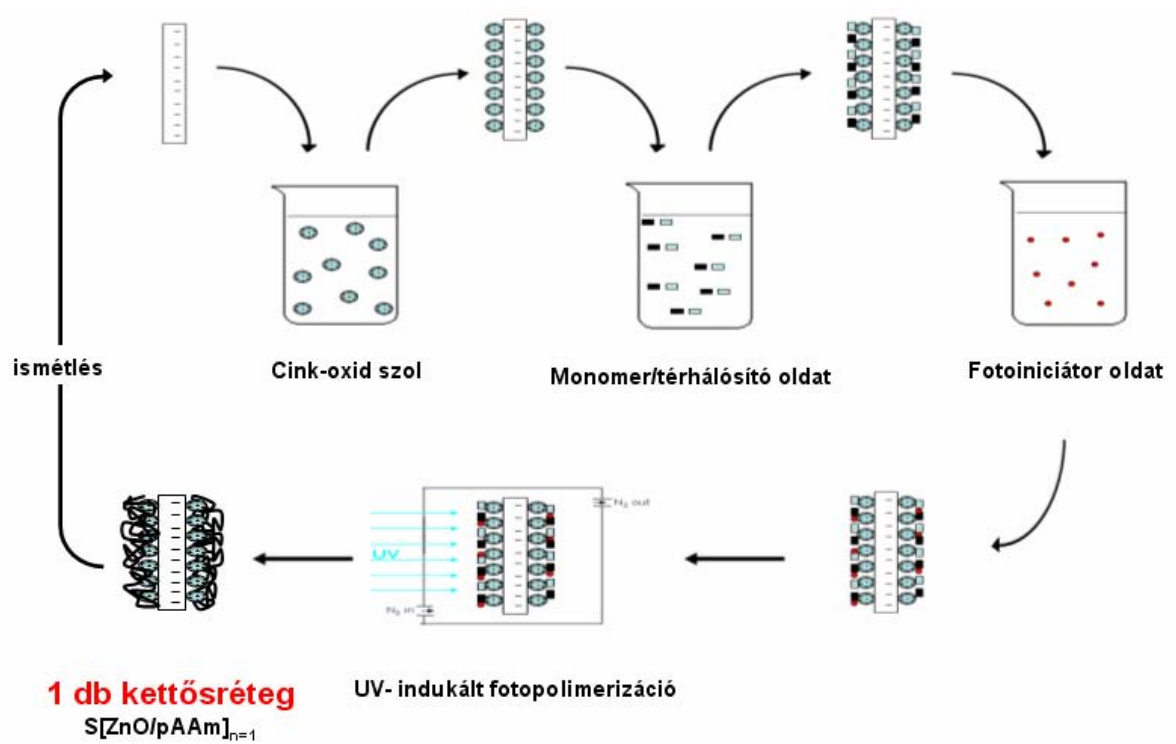
38.a ábra: Az $n = 5, 10, 15, 20$ rétegű ZnO/PSS nanofilms reflexiói és a számított rétegvastagságok.



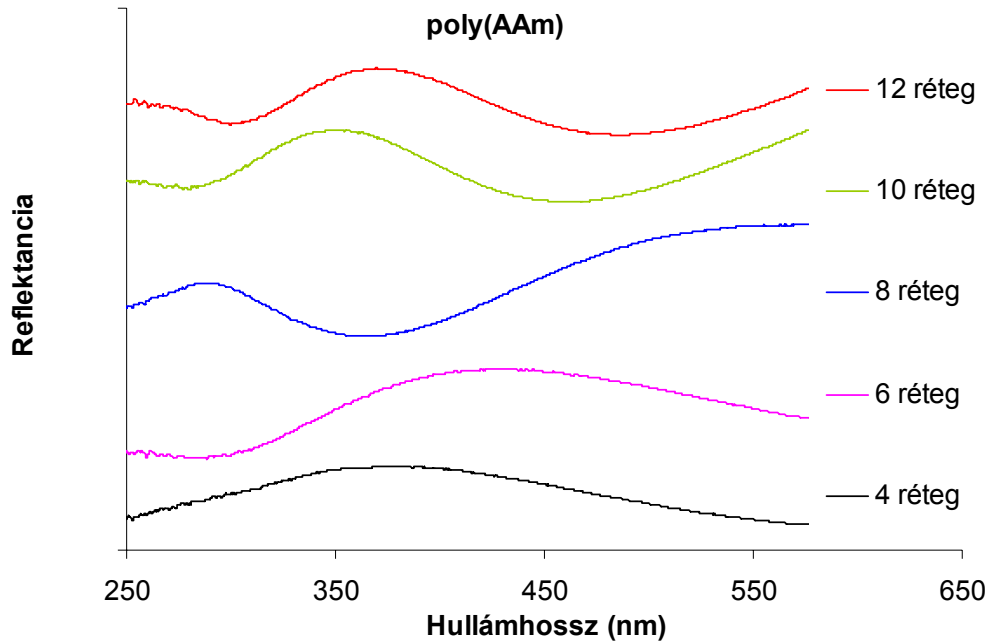
38.b ábra: Az $n = 20$ rétegű ZnO/PSS nanofilm rétegvastagságának meghatározása AFM mérésel történő keresztmetszet analízissel ($d = 443 \text{ nm}$)



39. ábra: A reflexió-spektrumok eltolódása a törésmutató növekedés következtében az alkohol-gőz adszorpciójának hatására.



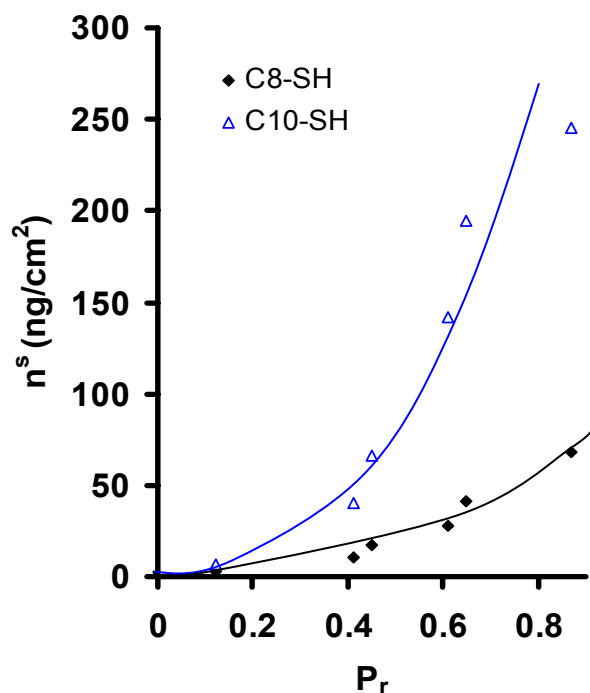
40. ábra: Hidrogél nanohibrid filmek preparálásának sémája cink-oxid nanorészecskék és monomer/térhálósító/iniciátor filmek UV besugárzás hatására.



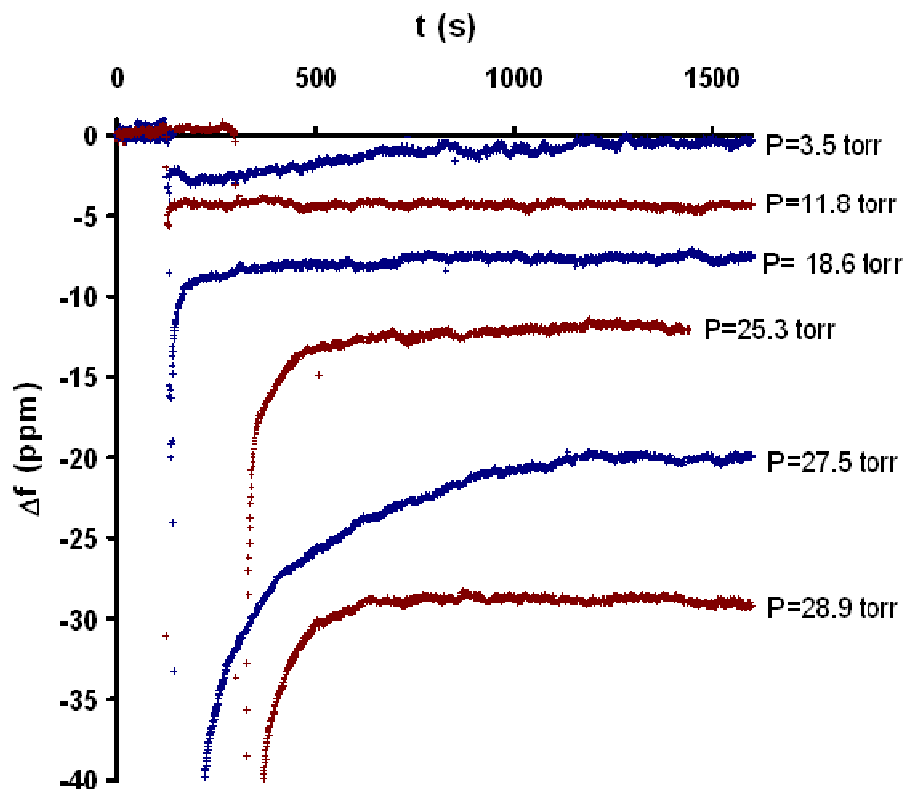
41. ábra: Poliakrilsav/cink-oxid nanohibrid filmek reflexiós spektrumainak változása a rétegszám növekedésével.

6. A funkcionális arany nanorészecskék és filmek tulajdonságai

Az arany nanorészecskék felülete különböző lánchosszúságú alkil-tiol származékokkal módosítható, melynek következtében ha az arany nanorészecskékből tömör filmet hozunk létre, ezen filmekbe a környezetben lévő organikus gőzök behatolnak ill. adszorbeálódnak. Ennek oka az, hogy a felületi funkcionálás következtében hidrofóbbá vált arany felületén az organikus gőzök (toluol, szén-tetraklorid) megkötődnek [57-60]. Az adszorpció kvantitatív meghatározása lehetséges sík arany felszínén, nevezetesen abban az esetben, ha a rezgő kvarckristály felületét arannyal borítjuk és ezen arany film felszínét az előbb említett alkil-tiol származékokkal funkcionáljuk [23-26]. A 42. ábrán az oktán- ill. dekán-tiollal módosított arany felületén meghatározott adszorpciós izotermákat láthatjuk, amelyekből kitűnik, hogy kis relatív gőznyomásoknál az adszorpció mértéke csekély, vagyis a BET osztályozás szerint III. típusú izotermákat kapunk. Az adszorpciós izotermák adatait a kvarckristály mikromérlegen történő mérésekből számítottuk a rezgési frekvencia csökkenésének (Δf) mértékéből (43. ábra). Az adszorpciós mérésekkel párhuzamosan ugyanazon tiol származékokkal funkcionális arany nanorészecskéket vittünk fel interdigitális mikroelektródok felületére, ahol az egyes elektródák közötti arany

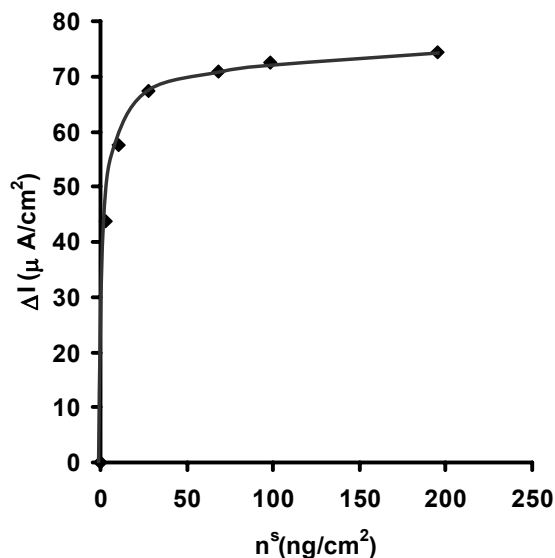


42. ábra: A QCM mérleggel meghatározott adszorbeált toluol mennyiségének változása a relatív gőznyomás függvényében oktán-tiollal és dekán-tiollal funkcionizált arany film felületén.

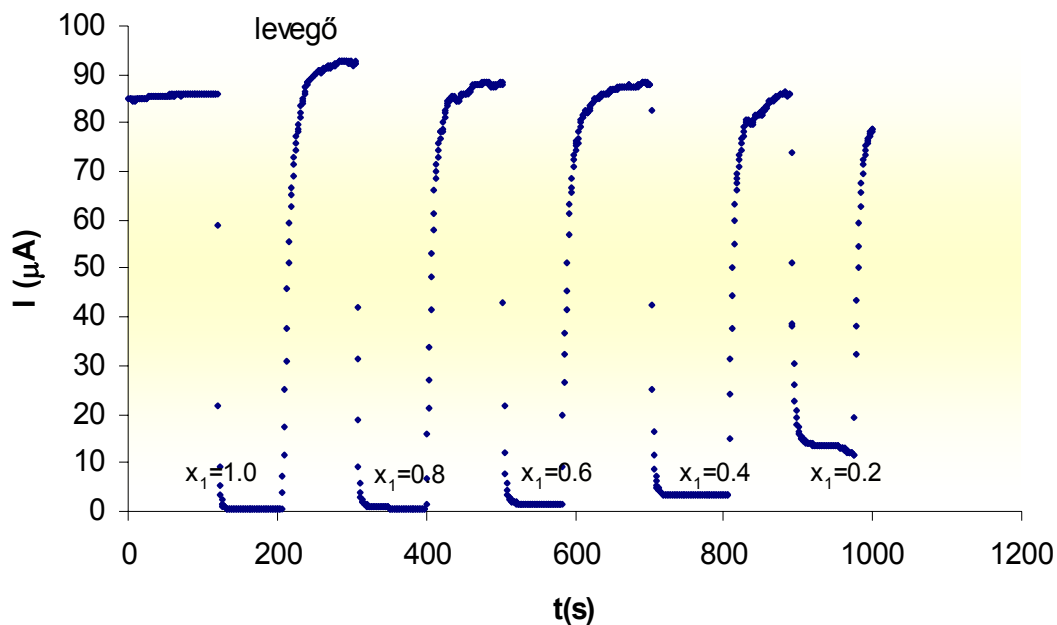


43. ábra: A toluol gőzök adszorpciójának mérése oktán-tiollal módosított arany felületen QCM technika alkalmazásával. A rezgési frekvencia eltolódásának (Δf) változása különböző parciális nyomásoknál.

nanorészecskék felületén szintén adszorbeálódnak az említett organikus gőzök. Az adszorpció következtében az arany nanorészecskék közötti távolság kis mértékben növekszik, aminek következtében a rendszer ellenállása jelentősen növekedni fog, ami a mérési adatokat tekintve az áramerősség csökkenését jelenti. A 44. ábrán látható az áramerősség változása a különböző gőznyomású organikus gőzökkel való expozíció következményeként. Ezen áramerősség csökkenésekből számított adatokat összevetettük az adszorpciós izotermákból kapott eredményekkel és megállapítottuk a kapcsolat létét és jellegét az adszorbeált anyagmennyiség és a mérhető áramerősség változás között. A 45. ábrából világosan kitűnik, hogy igen kis mennyiség adszorpciója jelentős áramerősség változást eredményez, amely arra utal, hogy az általunk előállított arany nanorészecskékből készült szenzor réteg kifejezetten csak a kis nyomástartományokban érzékeny, mivel még ezen nyomásnál nem értük el a monomolekulás borítottságot az adszorpciós rétegben. Amennyiben további adszorpciós rétegek alakulnak ki – vagyis az adszorbeált anyagmennyiség 40-50 ng/cm² értéket elér – az áramerősség nem mutat további lényeges változást, mivel a polimolekulás adszorpciós rétegek jelenléte már nem befolyásolja a szenzor elektromos vezetőképességét. Ez azt jelenti, hogy az általunk előállított és interdigitális mikroelektród felületén létrehozott rétegben a funkcionizált arany nanorészecskék egymás közötti távolságát az adszorbeált szerves gőz mennyisége a monomolekulás borítottság alatti tartományban érzékenyen befolyásolja, ezért a bemutatott szenzor kis mennyiségű organikus

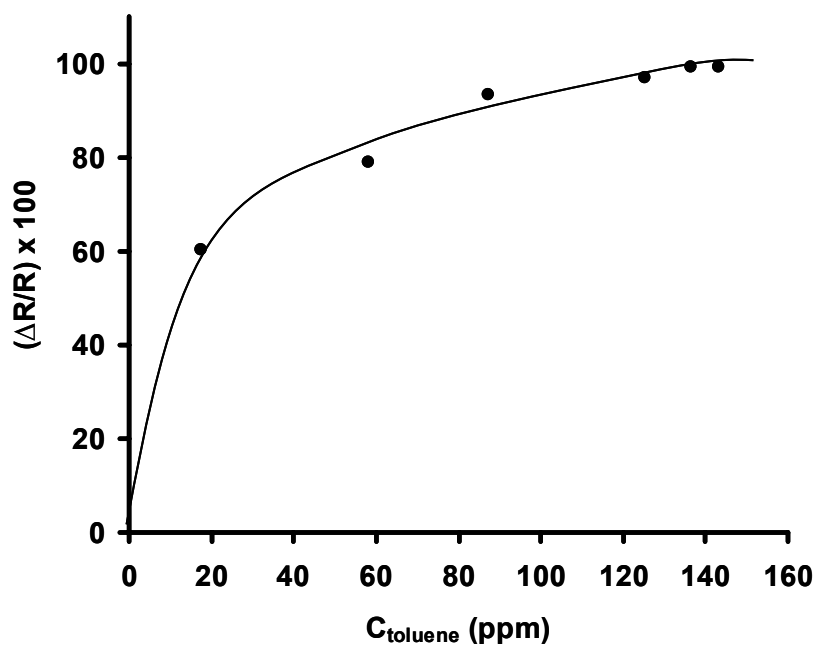


44. ábra: Az oktán-tiollal módosított arany nanorészecskékből felépített mikroelektródon meghatározott szenzor válaszjelei különböző parciális gőznyomásokon.



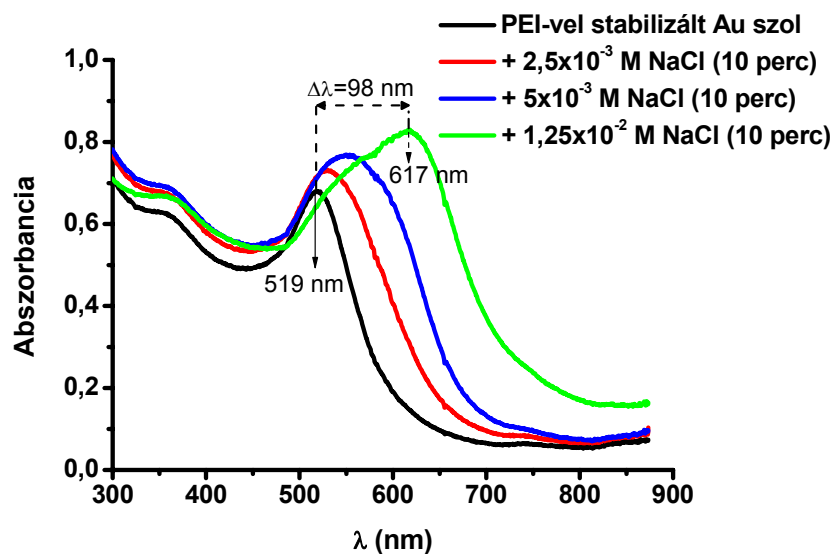
45. ábra: Az áramerősség változása funkcionalizált arany nanorészecskéken toluol gőz adszorpciójának hatására a QCM-el meghatározott adszorbeált mennyiség függvényében.

gőzök levegőben való kimutatására alkalmas. Az interdigitális mikroelektród felületén preparált arany szenzorok érzékenysége látható a 46. ábrán, amelyből kiderül, hogy a relatív ellenállás változása szintén a kis gőznyomás tartományban jelentős.

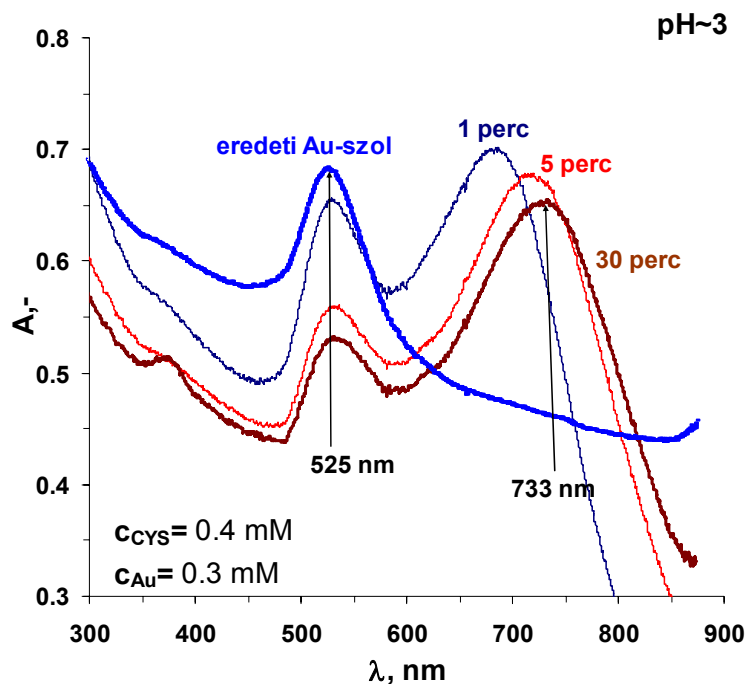


46. ábra: Az interdigitális mikroelektród arany szenzorok relatív érzékenysége különböző toluol gőznyomásoknál.

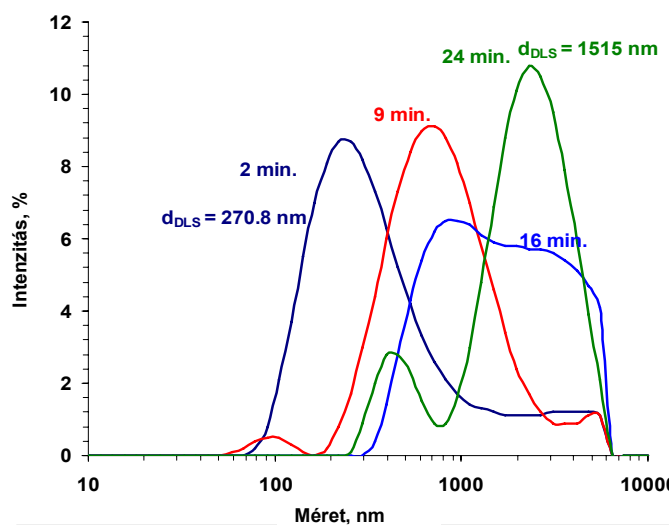
Az arany felületére biológiailag aktív anyagok is megköthetők, amelyek az ún. „bionano” rendszerek tulajdonságainak vizsgálata szempontjából alapvetően fontosak. Ha pl. az arany nanorészecskék aggregációját elektrolittal elősegítjük, akkor az arany nanorészecskékre jellemző ún. plazmon rezonancia maximum helye jelentősen eltolódik a nagyobb hullámhosszak felé, ahogy a 47. ábrán is látható. A ciszteinnel történő felületmódosítás hasonló hatást vált ki, de csak abban a pH tartományban, amelynél létre tud jönni az aggregáció a részecskefelületet borító aminosavak közötti elektrosztatikus kölcsönhatások miatt ($-\text{COO}^{(-)} - \text{H}_3\text{N}^{(+)}$), amelyet az arany nanorészecskék aggregációjával detektálni tudunk. A 48. ábrán látható, hogy pH= 3,0 értéknél az 525 nm-nél jelentkező kezdeti maximum 733 nm-re vándorol 30 perc reakció idő alatt. Ezen idő közben a részecskék aggregációját dinamikus fényszórás méréssel is tudtuk követni, amely a 49. ábrán látható. Megállapítottuk, hogy a részecske aggregációja a kezdeti $d= 270$ nm átmérőről 30 perc után $d= 1515$ nm értékre változik, ami egyértelműen bizonyítja azt, hogy a cisztein felületi csoportjai közötti kölcsönhatás az arany nanorészecskék aggregációját okozza. Hasonlóképpen ki tudjuk mutatni a ciszteinnel módosított arany felületen a glutation megkötődését, amely szintén szinte összegyűjti az arany nanorészecskéket a diszperzióban és jelentős vörös eltolódást okoz az abszorbancia spektrumban (lásd 48. és 49. ábrákat). Abban esetben, ha a közeg pH = 10,0, akkor láthatjuk, hogy a rendszerben semmilyen változás nem történik, mivel ezen lúgos tartományban nem tudnak kialakulni a peptidok közötti kötések, amelyek az aggregációért felelősek.



47. ábra: A poli(etilén-imin)-nel stabilizált arany nanorészecskék aggregációja különböző elektrolit koncentrációknál 10 perces várakozási idő után.



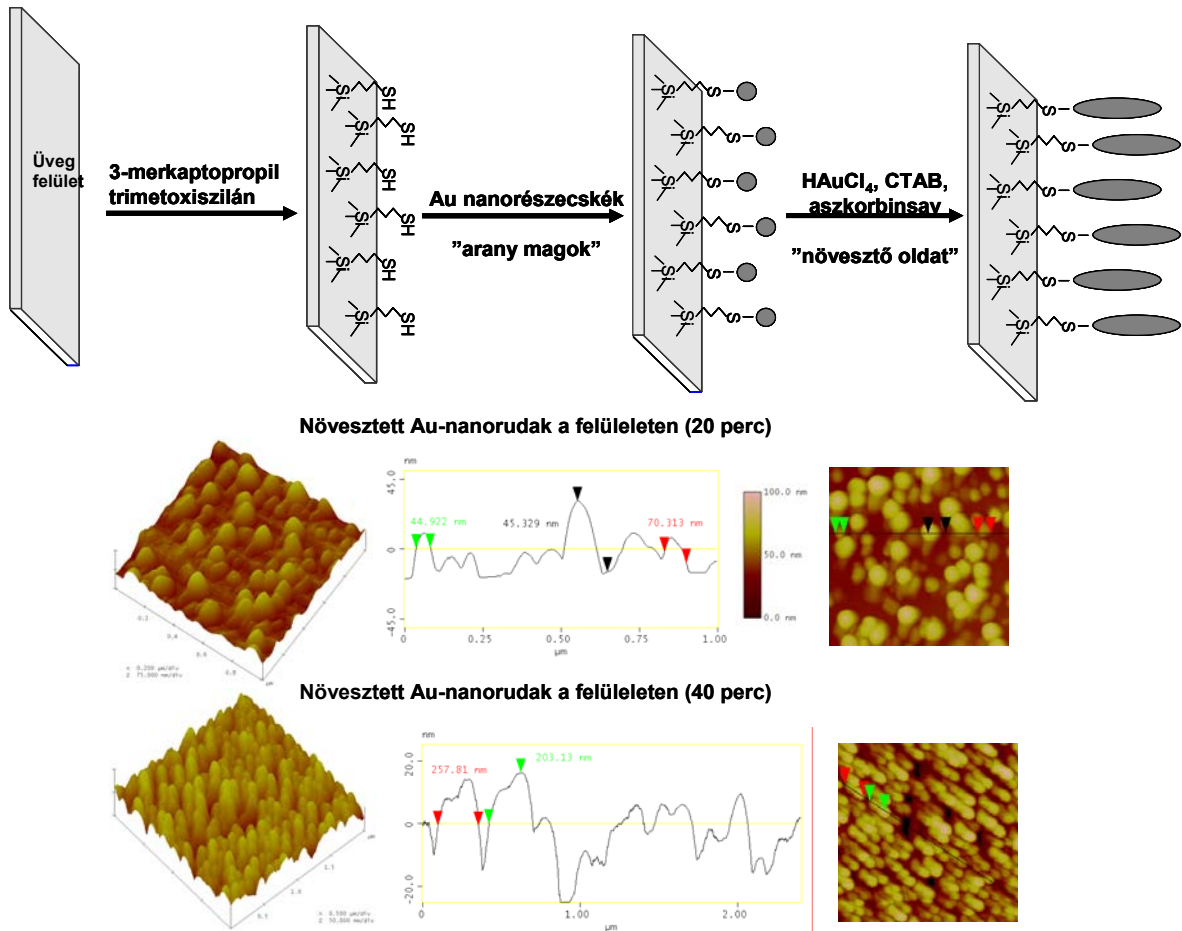
48. ábra: A cisztein sav-bázis kölcsönhatásra jellemző abszorbanca spektrum bemutatása ciszteinnel funkcionizált arany nanorészecskéken pH = 3-nál.



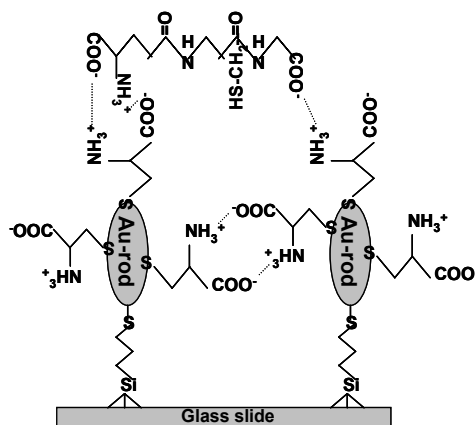
49. ábra: A cisztein sav-bázis kölcsönhatás következtében jelentkező aggregáció bemutatása ciszteinnel funkcionizált arany nanorészecskéken pH = 3 értéken.

A biológiailag aktív anyagok felületi megkötését kétdimenzióban is meg tudjuk valósítani, ha egy üveglemez felszínét 3-merkaptopropil-trimetoxiszilánnal módosítjuk, majd ezen felülethez arany nanorészecskéket kapcsolunk. Az arany nanorészecskéken további arany prekursor adagolással arany nanorudakat tudunk növesztetni, amelyek 40 perc után akár 100-200 nm hosszúságot is elérnek (50. ábra). Ezen felületen megkötött arany nanorudakra az

előzőekhez hasonlóan kapcsolni tudunk felületmódosítással cisztein molekulákat, amelyek a glutationnal kölcsönhatásba kerülnek és ezáltal megvalósítható a kétdimenziós rendszerben a biológiailag aktív anyagok, aminosavak és peptidok kimutatása (51. ábra).



50. ábra: A cisztein sav-bázis kölcsönhatás bemutatása ciszteinnel funkcionizált arany nanorészecskéken.



51. ábra: A szilanizált üvegfelületen növesztett arany nanorudak (átmérő: 100 nm, hosszúság: 220 nm) funkcionizálása és glutationnal való kölcsönhatásának sematikus ábrája.

A fenti eredmények, amelyek az elmúlt hat év kutatómunkáját foglalják össze, lényegében több évtizedes kutatómunka alapjaira épültek, ezért köszönetet mondok néhai Szántó Ferenc professzornak, egykori főnökömnek, Nagy Lajos György professzornak, akivel a szilárd-folyadék határfelületek termodinamikája területén két évtizedet dolgozhattam együtt és Schay Géza akadémikusnak, akitől a határfelületi termodinamika és elegyadszorpció alapjait megtanultam.

Köszönettel tartozom Armin Weiss és Gerhard Lagaly professzoroknak, akiktől a rétegszilikátok kolloidkémiáját megtanultam és segítettek abban, hogy bekerüljek a nemzetközi szakmai közéletbe.

Külön köszönettel tartozom Fendler János professzornak – aki 2007-ben júliusában hagyott itt bennünket – azért a rendkívül időszerű tanácsáért amelyet a 90-es évek elején Magyarországra hazalátogatva mondott, hogy a kolloidkémia a nanotechnológia alapja.

A Szegei Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszékén az elmúlt 18 évben sikerült a tanszéki kutatási profilját a korszerű kolloidkémia bázisán a nanotechnológia irányába állítani, amelyhez rendkívül nagy segítséget nyújtottak az alábbi munkatársak, akik nálam több éven keresztül dolgoztak: Regdon Ibolya PhD, Turi László, Haraszi Tamás PhD, Szűcs Anna PhD, Pernyeszi Timea PhD, Mogyorósi Károly PhD, Németh József PhD, Patakfalvi Rita PhD, Papp Szilvia PhD, Kun Róbert PhD, Körösi László PhD, Hornok Viktória, Aradi Tamás, Molnár Nikoletta, Pál Edit, Majzik Andrea PdD, Szalmáné Ménesi Judit, Sebők Daniel, Janovák László.

Köszönettel tartozok a tanszéki kollégáknak: Tombáczi Etelka egyetemi tanárnak, Király Zoltán egyetemi docensnek, Szekeres Márta egyetemi adjunktusnak, Patzkó Ágnes egyetemi adjunktusnak és Szabó Tamás egyetemi tanársegédnek.

Kutató munkámat nagymértékben segítette a laboratóriumi munkákban Ráczné Kuhn Klára és az adminisztrációban Lagdáné Szélpál Éva, akik nélkül a fenti eredményeket nem érhettem volna el.

Ezúton mondok hálás köszönetet a Kémiai Tudományok Osztálya minden tagjának, hogy rendes taggá való választásomat támogatta és megköszönöm családom, feleségem és gyermekeim megértését valamint türelmüket és támogatásukat, amikor nélkülözniük kellett a kutatásba belefeledkezett családfő jelenlétét.

Irodalomjegyzék

- [1] W. Ostwald, Die Welt der Vernachlässigten Dimensionen, Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1916.
- [2] R. Feynman, There's Plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field of physics, in: Eng. Sci., 1960, February Issue.
- [3] Y. Wang, N. Herron, Nanometer-Sized Semiconductor Clusters: Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical Properties, J. Phys. Chem., 95, 525-532, 1991.
- [4] A. J. Nozik, F. Williams, M. T. Nenadovic, T. Rajh, O. I. Micic, Size quantization in small semiconductor particles, J. Phys. Chem., 89, 397-399, 1985.
- [5] R. Rossetti, R. Hull, J. M. Gibson, L. E. Brus, Excited electronic states and optical spectra of ZnS and CdS crystallites in the ≈ 15 to 50 Å size range: Evolution from molecular to bulk semiconducting properties, J. Chem. Phys., 82, 552-559, 1985.
- [6] L. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters – experiment and theory, J. Phys. Chem., 90, 2355-2560, 1986.
- [7] A. Horváth, A. Beck, A. Sárkány, Zs. Koppány, A. Szücs, I. Dékány, Z.E. Horváth, L. Gucci, Effect of different treatments on Aerosil silica-supported Pd nanoparticles produced by 'controlled colloidal synthesis', Solid State Ionics, 141-142, 147-152, 2001.
- [8] Gy. Szöllösi, I. Kun, Á. Mastalir, M. Bartók, I. Dékány, Preparation, characterization and application of palladium catalysts immobilized on clays, Solid State Ionics, 141-142, 273-278, 2001.
- [9] Á. Mastalir, Z. Király, I. Dékány, M. Bartók, Microcalorimetric Investigation of the Sorption of Hydrogen on Transition Metal Nanoparticles Intercalated in Graphite, Coll. Surf. A, 141, 397-403, 1998.
- [10] S. Papp, J. Szél, A. Oszkó and I. Dékány, Synthesis of polymer stabilized rhodium nanoparticles in the interlayer space of layer silicates, Chem. Mater., 16, 1674-1685, 2004.
- [11] K. Mogyorósi, I. Dékány, J.H. Fendler, Preparation and characterization of clay mineral intercalated titanium dioxide nanoparticles, Langmuir, 19, 2938-2946, 2003.
- [12] Á. Mastalir, L. Turi, Z. Király, I. Dékány, M. Bartók, Preparation of transition metal and semiconductor nanocrystallites in the interlayer space of layer silicates, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 311, 333-338, 1998.
- [13] A. Szücs, F. Berger, I. Dékány, Preparation and structural properties of Pd nanoparticles in layered silicate, Coll. Surf. A, 174, 387-402, 2000.
- [14] S. Papp, I. Dékány, Structural properties of palladium nanoparticles embedded in inverse microemulsions, Coll. Polym. Sci., 279, 449-458, 2001.
- [15] K. Mogyorósi, J. Németh, I. Dékány, J.H. Fendler, Preparation and characterization of TiO₂ and ZnO nanoparticles supported by layer silicates, Prog. Coll. Polym. Sci., 117, 88-93, 2001.
- [16] S. Dobrin, K. R. Harikumar, T. B. Lim, L. Leung, I. R. McNab, J. C. Polanyi, P. A. Sloan, Z. Waqar, J. Yang, S. Ayissi, W. A. Hofer, Maskless nanopatterning and formation of nanocorrals and switches for haloalkanes at Si(111)-7x7, Nanotechnology, 18, Article Number: 044012, 2007.
- [17] T. Homma, N. Kubo, T. Osaka, Maskless and electroless fabrication of patterned metal nanostructures on silicon wafers by controlling local surface activities, Electrochimica Acta, 48, 3115-3122, 2003.
- [18] Z. Ma, H. Han, One-step synthesis of cysteine-coated gold nanoparticles in aqueous solution, Coll. Surf. A, 317, 229-233, 2008.
- [19] M. Cheng, G. Cuda, Y. L. Bunimovich, M. Gaspari, J. R. Heath, H. D. Hill, C. A. Mirkin, A. J. Nijdam, R. Terracciano, T. Thundat, M. Ferrari, Nanotechnologies for biomolecular detection and medical diagnostics, Curr. Opin. Chem. Biol., 10, 11-19, 2006.

- [20] Z. Zhong, S. Patskovsky, P. Bouvrette, J. Luong, A. Gedanken, The surface chemistry of Au colloids and their interactions with functional amino acids, *J. Phys. Chem. B*, 108, 4046-4052, 2004.
- [21] F. Porta, G. Speranza, Z. Krpetic, V. Dal Santo, P. Francescato, G. Scari, Gold nanoparticles capped by peptides, *Mat. Sci. Eng. B*, 140, 187-194, 2007.
- [22] M. Faraday, Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light, *Phil. Trans.*, 147, 145-181, 1857.
- [23] M. Brust, J. Fink, D. Betheld, D. J. Schiffrin, C. Kiely, Synthesis and reactions of functionalized gold nanoparticles, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 16, 1655-1656, 1995.
- [24] M. Brust, M. Walker, D. Betheld, D. J. Schiffrin, R. Whyman, Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 7, 801-802, 1994.
- [25] W. Xu, W. Liu, D. Zhang, Y. Xu, T. Wang, D. Zhu, Synthesis, characterization and chemical oxidation of 5-(N-pyrrolyl)pentanethiol protected gold nanoparticles, *Coll. Surf. A*, 204, 201-209, 2002.
- [26] P. Mulvaney, J. P. Juste, L. M. Liz-Marzán, C. Pecharromán, M. Giersing, Drastic surface plasmon mode shifts in gold nanorods due to electron charging, *Plasmonics*, 1, 61-66, 2006.
- [27] L. M. Liz-Marzán, Nanomaterials: formation and color, *Mater. Today*, 26-31, 2004.
- [28] J. P. Juste, I. P. Santos, L. M. L. Marzán, P. Mulvaney, Gold nanorods, Synthesis, characterization and applications, *Coord. Chem. Rev.*, 249, 1870-1901, 2005.
- [29] A. Hanglein, M. Giersig, Formation of colloidal silver nanoparticles: Capping action of citrate, *J. Phys. Chem. B*, 103, 9533-9539, 1999.
- [30] Sz. Papp, R. Patakfalvi, I. Dékány, Formation and stabilization of noble metal nanoparticles, *Croatia Chemica Acta*, 80, 493-502, 2007.
- [31] R. Patakfalvi, Sz. Papp, I. Dékány, The kinetics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles stabilized by polymers, *J. Nanopart. Res.*, 9, 353-364, 2007.
- [32] M. M. Oliveira, D. Ugarte, D. Zanchet, A. J. G. Zarbin, Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles, *J. Coll. Int. Sci.* 292, 429-435, 2005.
- [33] S. Jeong, D. Kim, J. Moon, Ink-jet-printed organic-inorganic hybrid dielectrics for organic thin-film transistors, *J. Phys. Chem. C*, 112, 5245-5249, 2008.
- [34] Z. Király, I. Dékány, A thermometric titration study on the micelle formation of sodium *n*-decyl sulfate in water, *J. Coll. Int. Sci.*, 242, 214-219, 2001.
- [35] Z. Király, R. H. K. Borner, G. H. Findenegg, Adsorption and aggregation of C₈E₄ and C₈G₁ nonionic surfactants on hydrophilic silica studied by calorimetry, *Langmuir*, 13, 3308-3315, 1997.
- [36] Z. Király, G. H. Findenegg, E. Klumpp, H. Schlimper, I. Dékány, Adsorption calorimetric study of the organization of sodium *n*-decyl sulfate at the graphite/solution interface, *Langmuir*, 17, 2420-2425, 2001.
- [37] A. B. Páhi, D. Varga, Z. Király, Á. Mastalir, Thermodynamics of micelle formation of the ephedrine-based chiral cationic surfactant DMEB in water, and the intercalation of DMEB in montmorillonite, *Coll. Surf. A*, 319, 77-83, 2008.
- [38] M. Szekeres, O. Kamalin, R. A. Schoonheydt, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, I. Dékány, Ordering and optical properties of monolayers and multilayers of silica spheres deposited by the Langmuir-Blodgett method, *J. Mater. Chem.*, 12, 3268-3274, 2002.
- [39] N. A. Kotov, I. Dékány, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, 99, 13065-13069, 1995.
- [40] N. A. Kotov, T. Haraszti, L. Túri, G. Zavala, R. E. Geer, I. Dékány, J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 6821-6832, 1997.

- [41] I. Dékány, L. Nagy, L. Turi, Z. Király, N. A. Kotov, J. H. Fendler, *Langmuir*, 12, 3709-3715, 1996.
- [42] T. Szabó, A. Szeri, I. Dékány, Composite graphitic nanolayers prepared by self-assembly between finely dispersed graphite oxide and a cationic polymer, *Carbon*, 43, 87-94, 2005.
- [43] T. Szabó, J. Németh, I. Dékány, Zinc oxide nanoparticles incorporated in ultrathin layer silicate films and their photocatalytic properties, *Coll. Surf. A*, 230, 23-35, 2003.
- [44] V. Hornok, A. Erdőhelyi, I. Dékány, Preparation of ultrathin membranes by layer-by-layer deposition of layered double hydroxide (LDH) and polystyrene sulfonate (PSS), *Coll. Polym. Sci.*, 283, 1050-1055, 2005.
- [45] V. Hornok, A. Erdőhelyi, I. Dékány, Preparation of ultrathin membranes by layer-by-layer (LBL) deposition of oppositely charged inorganic colloids, *Coll. Polym. Sci.*, 284, 611-619, 2006.
- [46] T. Aradi, V. Hornok, I. Dékány, Layered double hydroxides for ultrathin hybrid film preparation using layer-by-layer and spin-coating methods, *Coll. Surf. A*, Article in Press, 2007.
- [47] Á. Patzkó, R. Kun, V. Hornok, T. Engelhardt, N. Schall, ZnAl-layer double hydroxides as photocatalysts for oxidation of phenol in aqueous solution, *Coll. Surf. A*, 265, 64-72, 2005.
- [48] R. Kun, M. Balázs, I. Dékány, Photooxidation of organic dye molecules on TiO₂ and zinc-aluminum layered double hydroxide ultrathin multilayers, *Coll. Surf. A*, 265, 155-162, 2005.
- [49] E. Pál, I. Dékány, Structural, optical and photoelectric properties of indium-doped zinc oxide nanoparticles prepared in dimethyl sulphoxide, *Coll. Surf. A*, 318, 141-150, 2008.
- [50] L. Kőrösi, Sz. Papp, J. Ménesi, E. Illés, V. Zöllmer, A. Richardt, I. Dékány, Photocatalytic activity of silver-modified titanium dioxide at solid-liquid and solid-gas interfaces, *Coll. Surf. A*, Article in press, 2008.
- [51] L. Kőrösi, I. Dékány, Preparation and investigation of structural and photocatalytic properties of phosphate modified titanium dioxide, *Coll. Surf. A*, 280, 146-154, 2006.
- [52] L. Kőrösi, A. Oszkó, G. Galbács, A. Richardt, V. Zöllmer, I. Dékány, Structural properties and photocatalytic behaviour of phosphate-modified nanocrystalline titania films, *Appl. Catal. B*, 77, 175-183, 2007.
- [53] L. Kőrösi, Sz. Papp, I. Bertóti, I. Dékány, Surface and bulk composition, structure and photocatalytic activity of phosphate-modified TiO₂, *Chem. Mater.*, 19, 4811-4819, 2007.
- [54] J. Ménesi, L. Kőrösi, É. Bazsó, V. Zöllmer, A. Richardt, I. Dékány, Photocatalytic oxidation of organic pollutants on titania-clay composites, *Chemosphere*, 70, 538-542, 2008.
- [55] J. Ménesi, R. Kékesi, L. Kőrösi, V. Zöllmer, A. Richardt, I. Dékány, The effect of transition metal doping on the photooxidation process of titania-clay composites, *Int. J. Photoenergy*, Article in press, 2008.
- [56] D. Sebők, K. Szendrei, T. Szabó, I. Dékány, Optical properties of zinc oxide ultrathin hybrid films on silicon wafer prepared by layer-by-layer method, *Thin Solid Films*, 516, 3009-3014, 2008.
- [57] R. Patakfalvi, I. Dékány, Synthesis and intercalation of silver nanoparticles in kaolinite/DMSO complexes, *Appl. Clay Sci.*, 25, 149-159, 2004.
- [58] R. Patakfalvi, Z. Virányi, I. Dékány, Kinetics of silver nanoparticle growth in aqueous polymer solutions, *Coll. Polym. Sci.*, 283, 299-305, 2004.
- [59] R. Patakfalvi, I. Dékány, Nucleation and growth of silver nanoparticles under control of titration microcalorimetric experiment, *J. Thermal Anal. Calorimetry*, 79, 587-594, 2005.
- [60] R. Patakfalvi, S. Papp, I. Dékány, The kinetics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles stabilized by polymers, *J. Nanoparticle Res.*, 9, 353-364, 2007.