

# Az elhanyagolt dimenziók világától a nanotechnológiáig\*

DÉKÁNY Imre

Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszéke és MTA-SZTE Szupramolekuláris és Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoportja

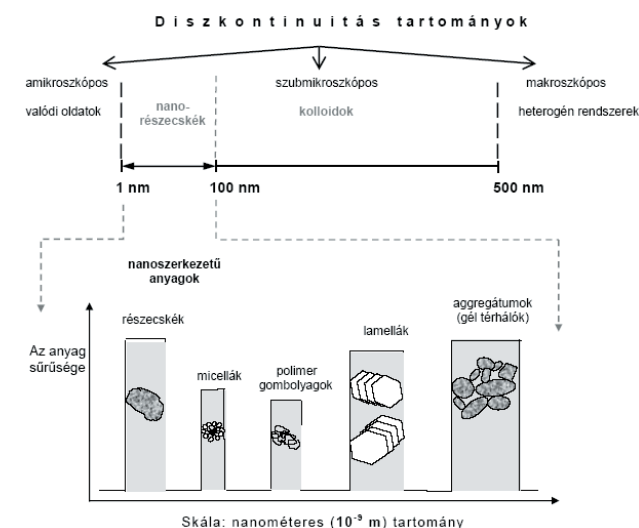
6720 Szeged, Aradi vértanúk tere 1.

## Bevezetés

A kémia fejlődésének meghatározó szakaszában Michael Faraday, Wolfgang Ostwald és Richard Zsigmondy alapvető megállapításokat tettek arról, hogy bármilyen anyag diszpergált állapota elérheti a milliméter milliomod részét, vagyis a nanométeres skálát. Az anyag kolloid állapotáról „Az elhanyagolt dimenziók világa” c. először 1912-ben megjelent könyvében már Wo. Ostwald is részletesen írt.<sup>1</sup> A könyv 1944-ig 12 kiadást ért meg. A fizikai vizsgálati módszerek rohamos fejlődése és Richard Feynman jelentős előadása az ACS 1959-ben megtartott ülése azonban az ún. nanovilág felé fordította a kutatók figyelmét.<sup>2</sup> Míg 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 mérettartomány alsó tartományában az anyag 1-100 nm között új tulajdonságokkal rendelkezik (1. ábra). Így más lesz a sűrűség, a kristályszerkezet, az olvadáspont, az elektromos vezetőképesség, a mágnesezhetőség, az optikai tulajdonságok, a félvezetők elektronszerkezete stb. Az 1990-es évektől a fizikában és az anyagtudományban alapvető felfedezéseket tettek és bevezették a méretkvantálás fogalmát.<sup>3-5</sup> Ezek szerint pl. a félvezetők ún. tiltott sáv energiája, és optikai tulajdonsága függ a nanokristály 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, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> félvezetők tiltott sáv energiáját.<sup>6</sup> 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 a kolloid mérettartományban van, még mindig jelentősen nagy az ún. felület/térfogat arány, vagyis nagy lesz a nanorészecskék fajlagos felülete és ezáltal a felületi energiája is.

Ebből az is következik, hogy a nemesfém nanorészecskék méretszabályozott katalitikus tulajdonságokkal rendelkeznek, melyek szerepe alapvetően fontos a heterogén katalízist alkalmazó iparágakban.<sup>7-10</sup> Az érdeklődés elsősorban a nemesfémek (arany, ezüst, platina, palládium) felé fordult, és ezért a nemesfémekből szabályozott méretű nanokristályokat preparáltak különböző hordozók felületén.<sup>11-15</sup> 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.<sup>16-17</sup> A biotechnológia és az orvostudomány, valamint a gyógyszerészet rohamos fejlődését szintén támogatják a nanoszerkezetű anyagok kutatásában elért eredmények, mivel e rendszerekben lévő inhomogenitások kiterjedése pontosan ebben a mérettartományban van. Tehát a biológiai rendszerek alkalmasak arra, hogy a nanoszerkezetű anyagokkal különböző manipulációkat tudjunk végrehajtani az élő szervezetekben és ennek következtében a bionanotechnológia tovább támogatja a biológia forradalmát.<sup>18-21</sup>



1. Ábra. A kolloid rendszerek mérettartományai a nanométeres skálán: a szubmikroszkópus diszkontinuitásokat a különböző kolloid rendszereknél szemléltetjük.

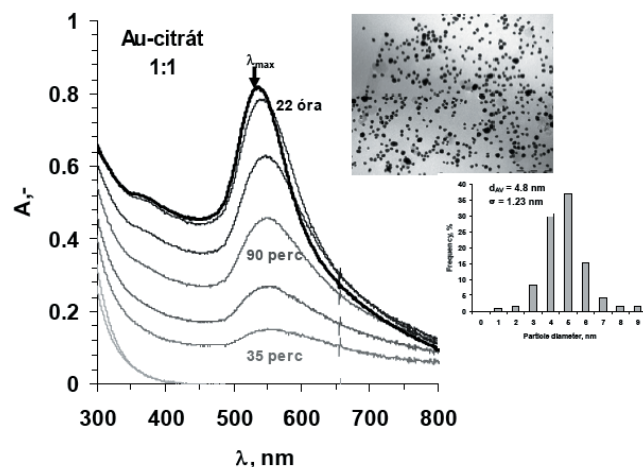
Ebben a dolgozatban a szerző először a nemesfémek (arany, ezüst valamint ötvözeteik) tulajdonságairól mutat be néhány példát arra vonatkozóan, hogy a nanométeres skálán történő méretváltoztatás hogyan befolyásolja a nemesfémek optikai tulajdonságait, valamint hogyan alkalmazhatók a nemesfém nanodiszperziók áramkörök és egyéb miniatűr alkatrészek készítése maszkolás nélküli nyomtatási technikával. Példákat láthatunk a félvezető tulajdonságú fém-oxidokból készíthető ún. nanohibrid filmek fotokatalízisben való alkalmazására és az arany biológiailag aktív molekulákkal való funkcionálisítására.

\*A dolgozat Dékány Imre az MTA rendes tagja 2007. december 11.-én tartott akadémiai székfoglaló előadásának lényeges részét képezi.

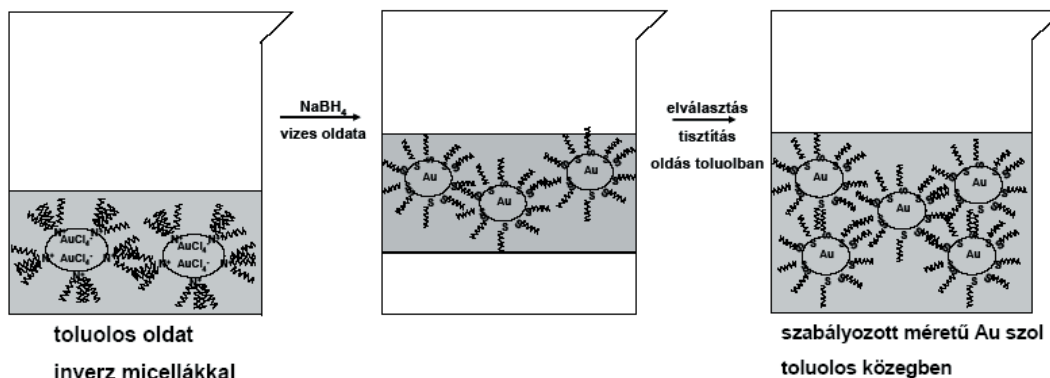
## 1. Nemesfém nanorészecskék optikai tulajdonságainak méretfüggése

Az arany nanorészecskéket 1-100 nm tartományban különböző módszerekkel állíthatjuk elő. A legegyszerűbb módszer a vizes közegű fém diszperziók előállítására, így pl. a Faraday által előállított arany szol is vizes közegű fém nanodiszperzió.<sup>22</sup> Általában arany-hidroklorid vegyületet használnak prekursorként, majd nátrium-citrát hozzáadásával 80-90 °C hőmérsékleten fém arany nanorészecskék keletkeznek. A redukció szobahőmérsékleten is néhány perc alatt végbemegy és bíborvörös színű aranszolt kapunk, ha redukálószerként aszkorbinsavat alkalmazunk. Ez utóbbi módszer azért nem terjedt el, mert a keletkezett részecskék méreteloszlása széles tartományban (5-25 nm) változik és a méretszabályozás nem biztosított. A Na-citráttal történt redukció viszont már a szűkebb mérettartományban lévő arany nanorészecskéket eredményez, mivel a Na-citrát jó stabilizáló hatást fejt ki a nanorészecskékre, ezért ezek az aranszokok stabilak, évekig nem ülepednek, vagyis a részecskék nem, vagy csak kis mértékben aggregálódnak<sup>23-24</sup> (2. ábra). A részecskeméret tovább csökkenthető, ha az ún. reverz micellás szintézis módszert alkalmazzuk, amikor először egy kationos tenzid (tetra-alkil-ammonium sók) toluolos oldatának micelláiban lévő  $\text{HAuCl}_4$  prekursorból

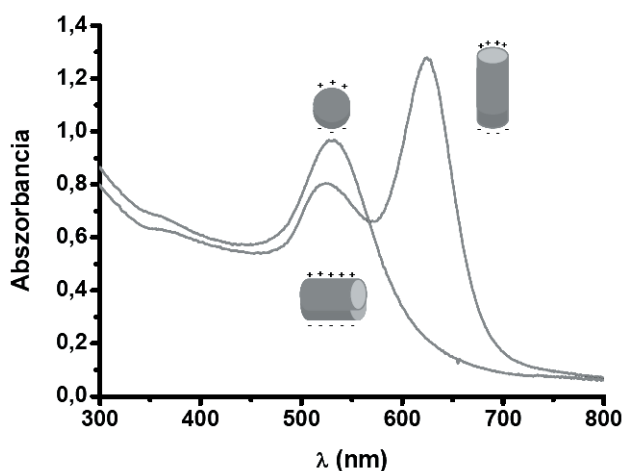
szintetizáljuk az arany részecskéket, majd a redukció után azokat alkil-tiol vegyületekkel stabilizáljuk. Így funkcionális felületű Au nanorészecskéket hozunk létre, amelyek organikus közegben (pl. toluolban) is igen stabilak<sup>25</sup> (3. ábra).



2. 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.



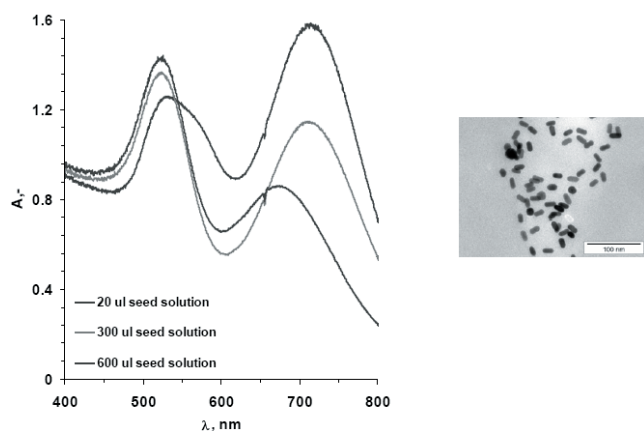
3. Ábra. Funkcionális felületű arany nanorészecskék előállítása inverz micellákban.



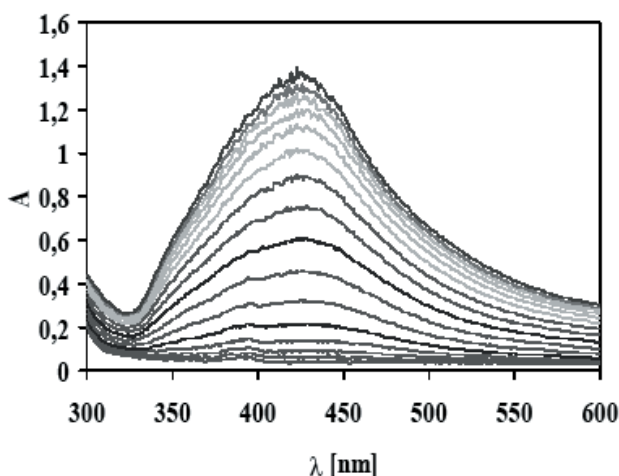
4. Ábra. Az elektromágneses hullámok kölcsönhatása különböző geometriával rendelkező arany nanorészecskékkel: a szabadvezető elektronok kollektív oszcillációja a beeső elektromágneses sugárzás hatására jön létre.

Ha az arany elektronszerkezete kölcsönhatásba kerül a fény fotonjaival, akkor a fény mint elektromágneses hullám rezgésbe hozza az Au szabad elektronjait és egy adott hullámhossznál rezonancia alakul ki. Ezen rezonancia maximum értéke méret- és alakfüggő.<sup>26-27</sup> A 4. 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.<sup>28</sup> Az általunk szintetizált rúd alakú arany nanorészecskék abszorbancia spektrumát az 5. ábrán láthatjuk melynek maximuma 530 nm-nél, ill. 725 nm-nél van. A redukálószer, ill. a prekursor koncentrációjától függően különböző méretű részecskék szintén előállíthatók kolloid állapotban.<sup>29-30</sup> A 6. ábrán bemutatott Ag nanorészecskéket  $\text{NaBH}_4$ -el történő redukcióval állítottuk elő szobahőmérsékleten. Látható, hogy az ezüst is rendelkezik plazmon rezonancia maximummal, melyek értéke  $\lambda_{\text{max}}=485$  nm. Az ezüst koncentrációjától függően különböző színű Ag fémzokok állíthatók elő a méretnagyságnak megfelelően.<sup>31-32</sup> 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.



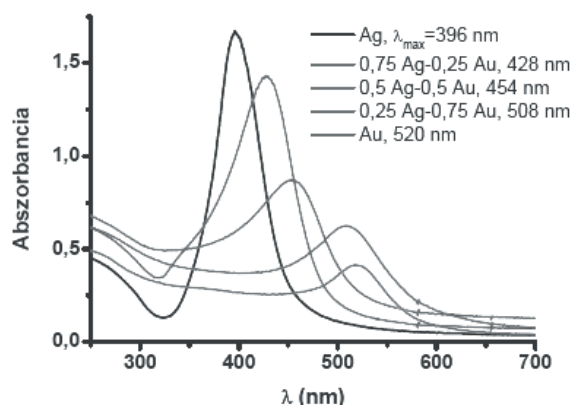
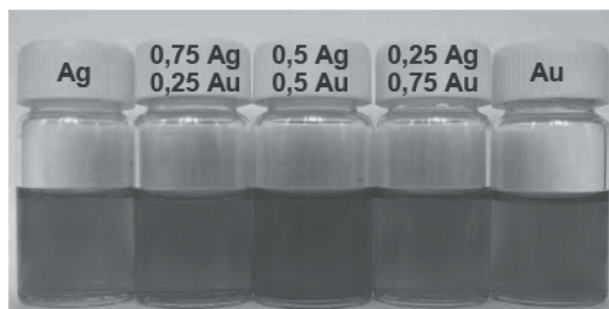
5. Ábra. Rúd alakú arany nanorészecskék fényabszorpciós spektruma.



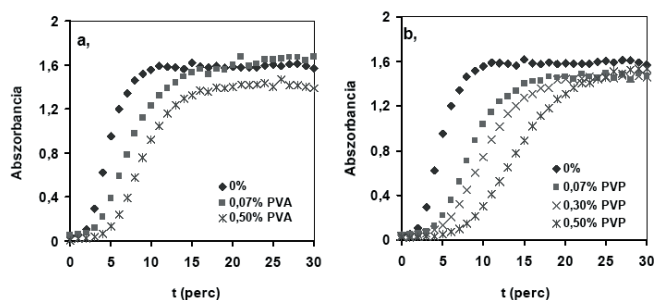
6. Ábra. Az ezüst nanorészecskék keletkezésére (nukleációjára és növekedésére) jellemző UV-VIS spektrumok. A reakcióidő az  $A = 1.4$  abszorbancia maximum eléréséig 30 perc.

Vizes közegben polimerekkel stabilizált ezüst nanodiszperziókat állíthatunk elő pl. ezüst nitrát prekursorból szobahőmérsékleten, ha redukálószerként  $\text{NaBH}_4$ -et vagy hidrazint alkalmazunk. A reakció ideje a polimer stabilizáló szer mennyiségével szabályozható. A 8. ábrán látható, hogy a PVA, ill. 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

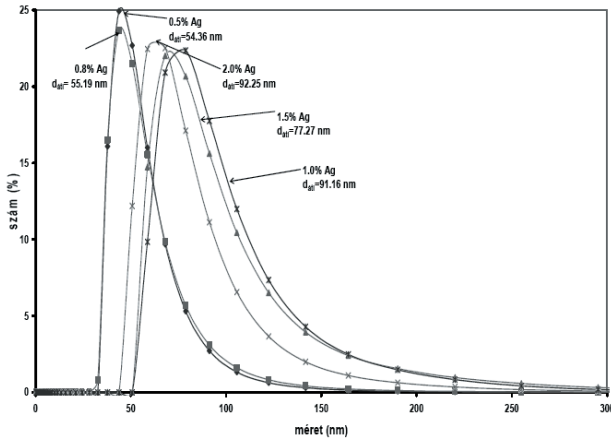
– a nitrogén párhuzamos bevezetése mellett – áramoltatják a mintázandó felületre (pl. szilikon lapra, üvegre, kerámiára, polimer filmre stb.) a nanodiszperziót. A diszperziós közeg az előfűtés ill. a szubsztrát optimális hőmérsékletre állítása révén elpárolog és az ezüst nanorészecskékből pl. a 11. ábrán látható mintázat alakítható ki.<sup>33</sup> A 12. a-c ábrákon a különböző mintákat láthatjuk, amelyeket a Fraunhofer Institute IFAM intézetben (Bréma) állítottunk elő a Szegei Tudományegyetemmel kötött együttműködési szerződés keretében. A technológia a jövőre nézve nagyon ígéretes, mivel a csúcstechnológia több ágazata igényt tart rá. Így pl. a mikroelektronika, gépkocsi elektronikai ipar, az űrtechnológia és a szenzorok gyártása területén kívánják használni, vagy árucikkek biztonsági címkéit jelenleg már ezzel a technológiával készítik.<sup>33</sup>



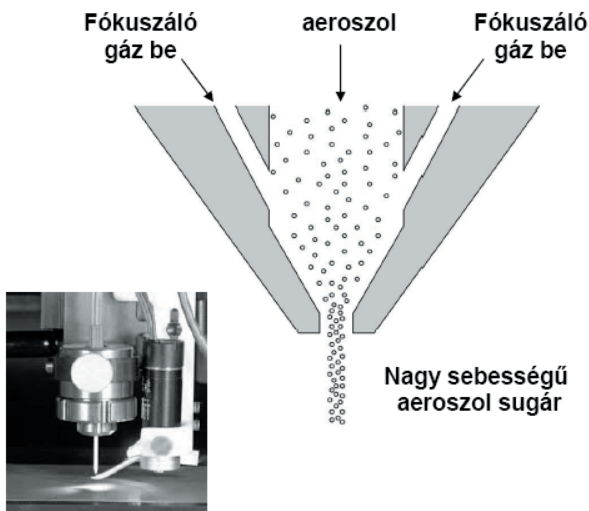
7. Ábra. Az Ag-Au nanorészecské ötvözetekre jellemző abszorbancia vs. hullámhossz függvények és fényképfelvételeik. Az Ag-Au arány 0,25, 0,5, 0,75.



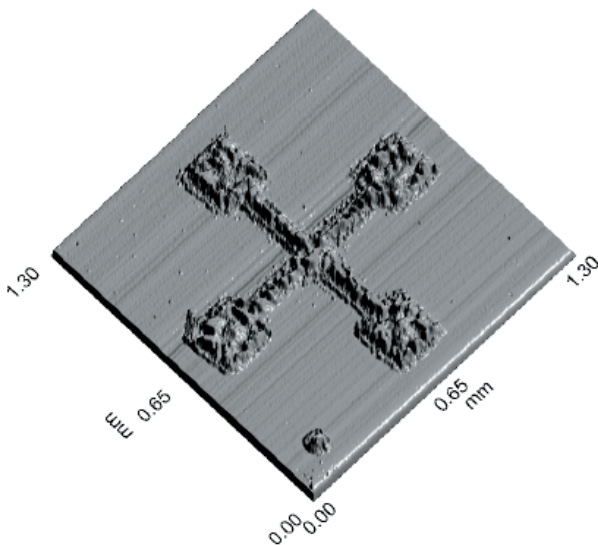
8. Ábra. Ezüst nanorészecskék abszorbanciájának időfüggése  $\lambda = 420$  nm-en (a) és a polimer koncentráció befolyása a növekedés kinetikájára (b) poli-vinilalkohol (PVA) és poli-vinilpirolidon (PVP) stabilizáló szerek alkalmazásával.



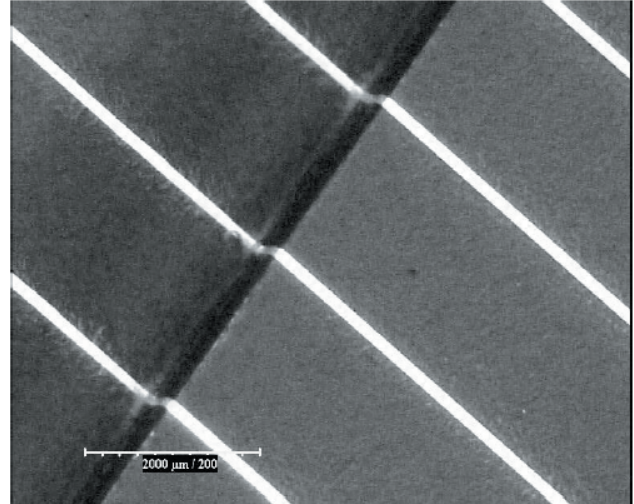
9. Ábra. A vízoldható polimerrel (PVP) stabilizált ezüst nanodiszperziók részecskeméret eloszlásának változása különböző ezüst prekursor koncentrációk esetén ( $c_{\text{PVP}}=0,4\%$  és  $c_{\text{Ag}}=0,2-2,0\%$ ).



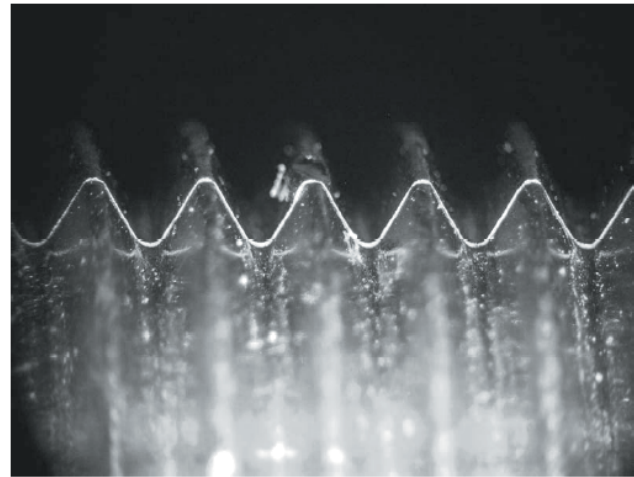
10. Ábra. A maszk nélküli mezokálás anyag depozíció működési elvének vázlatos sémája: Az aeroszol-sugár nyomtatási technika során alkalmazott nyomtatófej fényképe és sematikus működési elve.



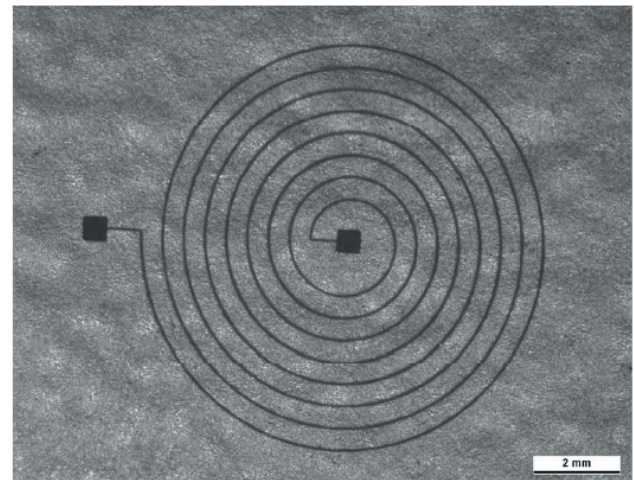
11. Ábra. Ezüst nanodiszperziókból nyomtatott „máltai kereszt” topográfiai jellemzése: A kolloid méretű (átmérő ca. 200 nm) PVP-vel stabilizált ezüst nanorészecskékből készített elektromosan vezető mintázat fényképe. (A „máltai kereszt” átmérője: 1 mm).



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



12.b Ábra. Ezüst nanorészecskék felhasználásával, aeroszol-sugár nyomtatási technikával készített komplex szerkezetű mintázat (csavarment felület).

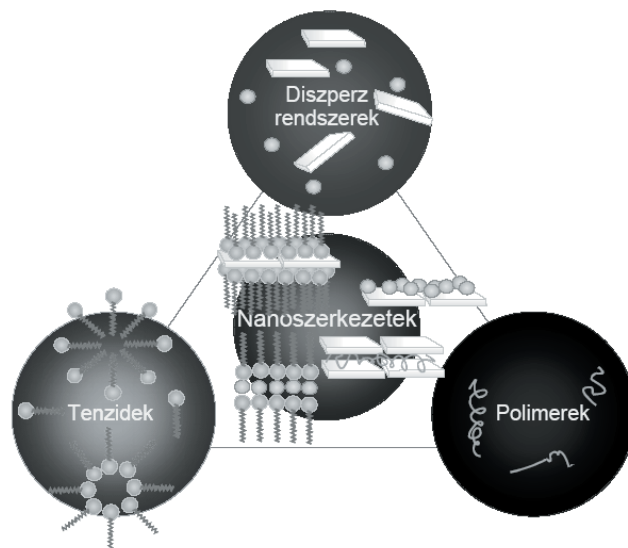


12.c Ábra. Ezüst nanorészecskék felhasználásával, aeroszol-sugár nyomtatási technikával készített mintázat nem sík geometriájú hordozó felszínén (spirál antenna).

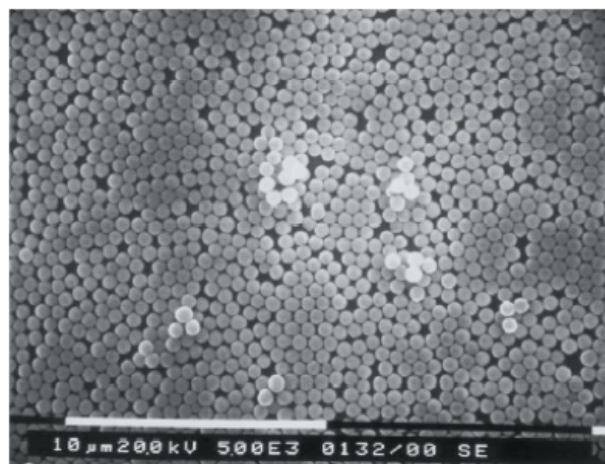
## 2. A kolloid rendszerek mint önrendezőző tulajdonságú anyagok

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 koncentrációnál különböző méretű és alakú ún. micellákat képeznek.<sup>34-35</sup> Az önrendezőzős (micellaképződés) egy adott koncentrációnál (az ún. kritikus micellaképzési koncentrációnál, cmc) következik be. A micella képződése egy asszociációs egyensúlyi folyamat eredménye.<sup>36-37</sup> 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 molekulatömegetől és az oldószer szolváló képességétől függ. Méretük 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 rendszertől úgy a tenzideket mint a 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 stabilabb állapotba. Az önrendezőzős 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 (ún. hibrid) 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 önrendezőzős jól orinált 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 önszervezőző 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 belső fény hullámhosszától is. A 14. ábrán az ún. Langmuir-Blodgette

módszerrel<sup>38</sup> előállított monodiszperz szilika gömbökből készített rétegeket mutatjuk be. A rétegek vastagságát a filmek ismételt felvitelével növeltük és több réteget is sikerült egymásra rétegezni, amely növeli az ún. Langmuir-Blodgette film (ún. LB film) optikai kapcsoló anyagként való alkalmazási lehetőségét. A 15. ábrán látható, hogy a transzmittanciában mérhető hullámhossz minimum ( $\lambda = 1200$  nm) a rétegszám növelésével növekszik.<sup>38</sup> Ezen rendezett struktúrával rendelkeznek egyes lepkefajok is, melyek szárnyán a fény különböző hullámhosszú komponensei eltérő mértékben elhajlanak, ezért láthatjuk őket pompázó színekben.



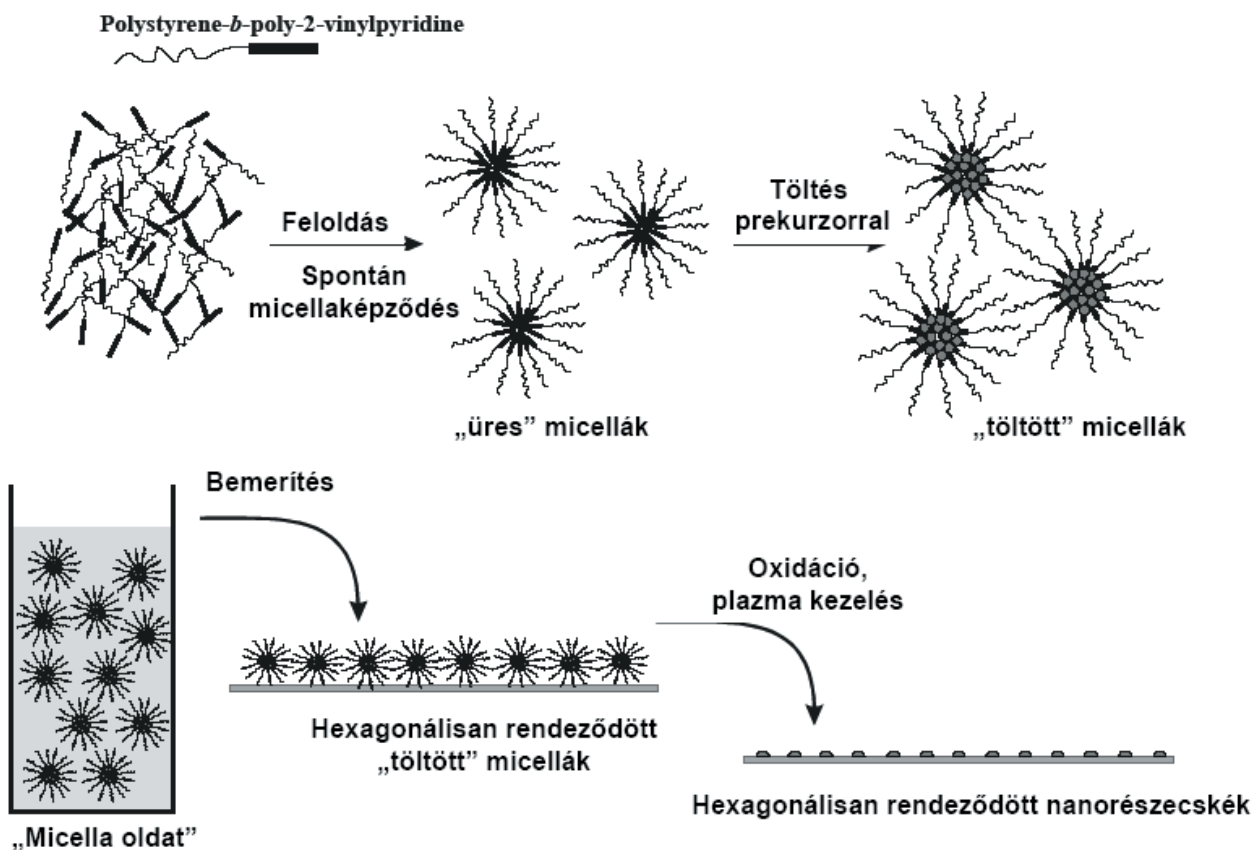
13. Ábra. A kolloid háromszög: diszperz rendszerek, tenzidek és kombinációjával előállítható nanoszerkezetek.



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

A rendezett nanorészecske szerkezet előállítható egyréteges változatban is, ha pl. diblokk kopolimerekből önszervezőző 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 lánc hosszával 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, ill. meghatározható a nanorészecskék átmérője ill. magassága is.

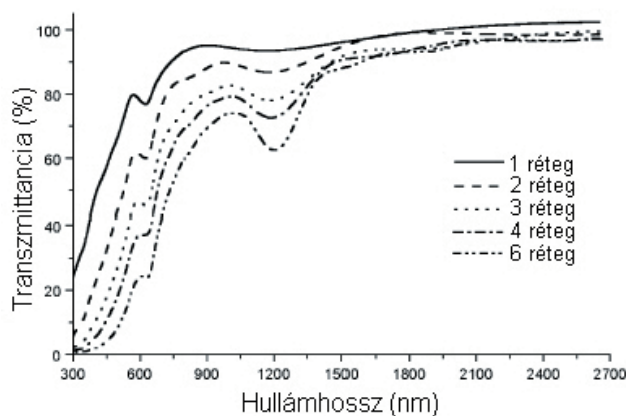


16. Ábra. A hexagonális elrendeződésű mintázat létrehozásának sémája: di-blokk kopolimerekben szintetizált nanorészecskék előállítás és hexagonális rendeződése sík felületen.

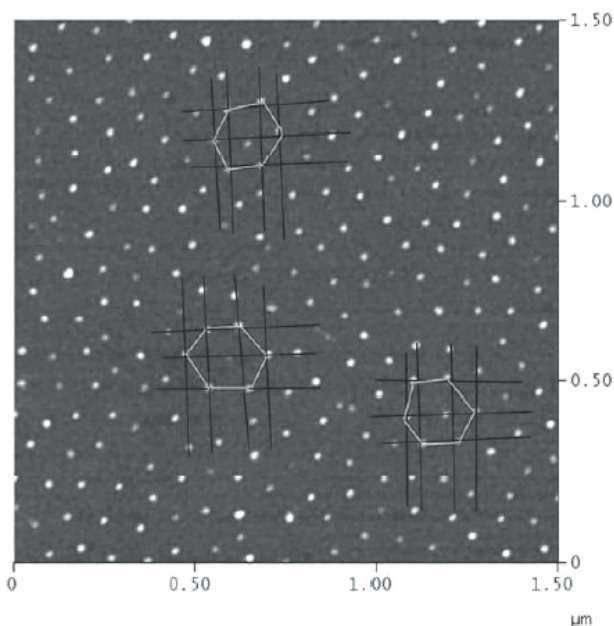
### 3. Anizometrikus lamellás rendszerek mint önszerveződő struktúrák

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

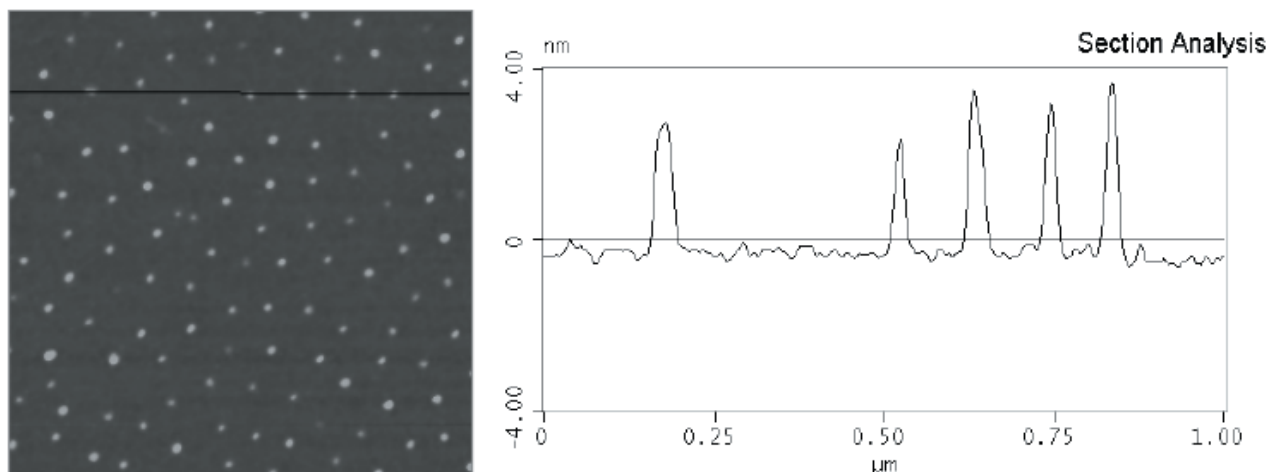
A 18. ábrán a fenti technikával egy kobalt-platina mágnesezhető nanorészecskékkel mintázott szilícium lap felületet mutatunk be szintén atomi erőmikroszkópos felvételen.



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



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



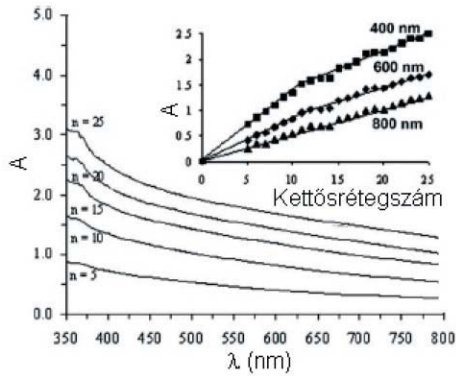
18. Ábra. Co-Pt mágnesezhető nanorészecskék atomi erőmikroszkóppal meghatározott keresztmetszet analízise.

önszerveződő technika alkalmazása során arról, hogy az egymáshoz épülő filmekben a nanorészecskék töltése mindig egymással ellentétes legyen. Így a 21.a ábrán már egy grafit-oxid/PDDA/CdS hibrid film szerkezetet láthatunk. Ezen rendszerek rendezett struktúráját röntgendiffrakciós vizsgálatokkal is bizonyíthatjuk, amelyek a 21.b ábrán láthatók.

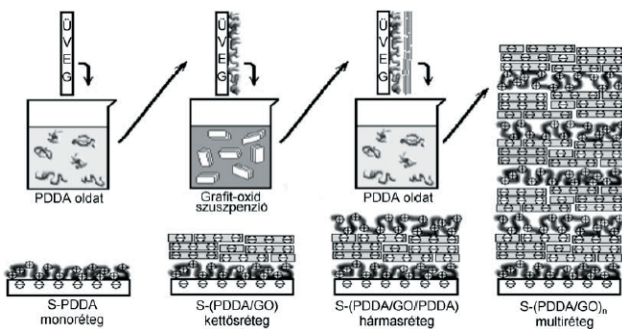
A természetes agyagásványok finom frakciói (általában a rétegszilikátok) állandó negatív töltéssel rendelkeznek, mivel felületükön cserepozícióban közismerten egy- és kétértékű kationok találhatók. Lamellavastagságuk közel 1 nm, vagyis kiválóan alkalmasak ultravékony hibrid rendszerek előállítására. Így kationos polimerekkel szintén önszerveződő struktúrákat tudunk előállítani, amelyről a kísérleti eredményeket a 22. ábrán mutatjuk be. Ha az elektrosztatikus kölcsönhatásokat tekintjük alapvetően

megtartja azzal a lényeges különbséggel, hogy az oxidációs folyamatok következtében az eredetileg hidrofób lamellák tökéletesen hidrofíllé 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. Ez a felület 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 ezáltal polielektrolitokkal ultravékony nanofilmek állíthatók elő.<sup>39-41</sup> Így pl. a 19. ábrán láthatjuk a negatív felületi töltéssel rendelkező grafit-oxidból kationos polielektrolittal (poli-diallammónium-kloriddal, PDDA) előállított szendvics szerkezetről készült fényabszorbanancia spektrumokat ill. a spektrumok alapján azt, hogy adott hullámhossznál ( $\lambda = 400, 600$  és  $800$  nm) mérhető abszorbanancia (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  $n=20-25$  rétegszámig szabályozott orientált szerkezetű ultravékony hibrid nanofilmet hoz létre. A lamellák közé természetesen 2-5 nm átmérőjű nanorészecskéket is bezárhatunk, ha gondoskodunk az

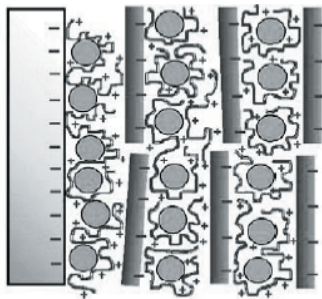
meghatározónak a hibrid struktúrák képződésénél, akkor szervesen kolloidok is alkalmasak ellenkező töltéssel ilyen rendszerek előállításához. A 23. ábrán így a pozitív töltésű cink-oxid (vagy cink-hidroxid) nanorészecskékből negatív töltésű hektorittal készítettünk önrendező filmet, amely egyébként fotokatalizátorként is jól alkalmazható.<sup>42-43</sup> További variációs lehetőséget jelent, hogy - megváltoztatva a réteges szerkezetű anizometrikus lamella töltését - pl. pozitív töltésű kettős hidroxidokat (LDH) is alkalmazni tudunk hibrid rétegek előállítására. Ebben az esetben természetesen anionos polimer (polisztirol-szulfonát PSS) alkalmas a pozitív töltésű LDH lamellák önszerveződésére.<sup>44-46</sup> Ugyanerre a rendszerre kiváló kötőanyagként bizonyult a negatív töltésű szilika szol is, amely képes az LDH lamellák között kötést létesíteni és változtatható rétegszámú hibrid szerkezetet tudunk létrehozni, amelyet a 24. ábrán mutatunk be.



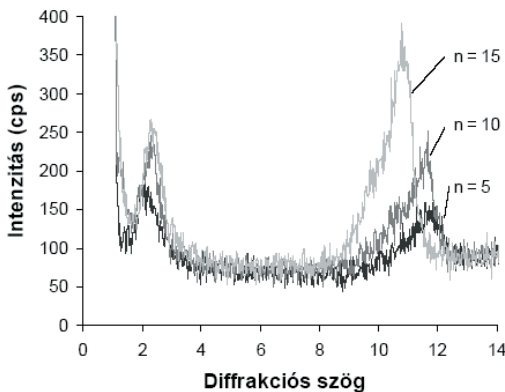
19. **Ábra.** Grafit-oxid polimer nanohibrid filmek felépítésére jellemző UV-VIS spektrumok és az abszorbancia változása a rétegszámmal különböző hullámhossz ( $\lambda = 400, 600$  és  $800$  nm) értékeknél.



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



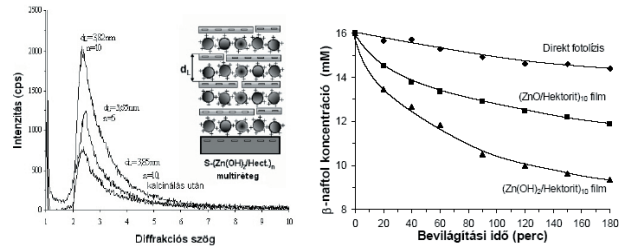
21.a **Ábra:** Kationos polimerrel és negatív töltésű lamellákkal stabilizált reaktív nanorészecskéket (CdS) tartalmazó hibrid nanofilm szerkezete.



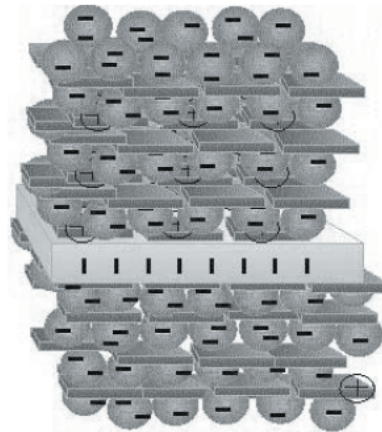
21.b **Ábra.** A különböző rétegszámú ( $n=5, 10, 15$ ) hibrid nanofilmek (PDDA/GO/CdS) röntgendiffrakciós felvétele. A Bragg reflexió a GO lamellák közé beépült CdS nanorészecskéik rendezett rétegeire utal a  $2\theta = 2,5-2,7^\circ$  szögtartományban. A  $2\theta = 11,0-11,5^\circ$  tartományban jelentkező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



22. **Ábra.** Ultravékony hibrid film előállítása kationos polimerből és negatív felületi töltésű agyagásványból.



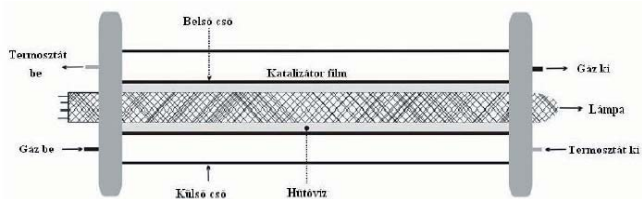
23. **Ábra.** A ZnO/hektorit hibrid nanofilmek szerkezete és XRD felvétele. A jobb oldali ábra a  $\beta$ -naftol fotooxidációs lebontására jellemző kinetikai függvény.



24. **Ábra.** Négy réteg LDH-ból és szilika szolból felépülő hibrid szerkezet üveg lemezen.

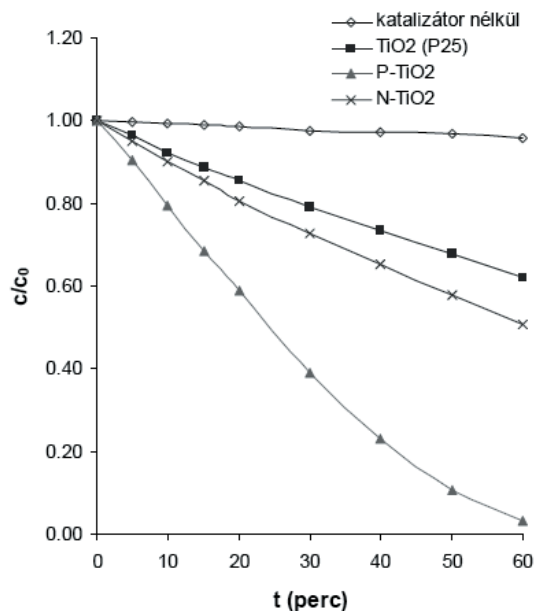
4. Reaktív nanorészecskék és nanohibrid filmek

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 fényrel való besugárzás hatására fotooxidációs folyamatok játszódhatnak le. A gyakorlatban azonban elsősorban azon katalizátorok alkalmazására van igény, amelyek nem csak az ultraviolet tartományban gazdag



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

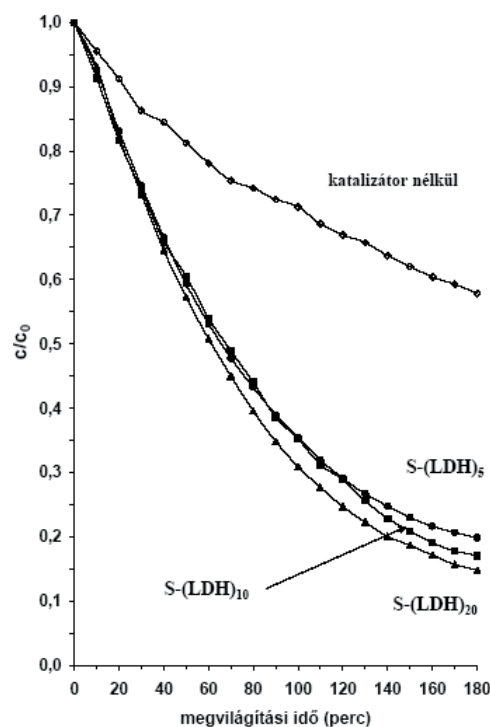
fénnyel gerjeszthetők, hanem nagyobb hullámhosszaknál,  $\lambda = 400\text{--}500$  nm tartományban is alkalmazhatók. Ez azt jelenti, hogy a környezetvédelem elsősorban a látható fényt részesíti előnyben az élő szervezetre káros UV-sugárzással szemben. Így a kémikus feladata az, hogy megfelelő kolloidkémiai eljárásomóddal (un. szol-gél technológiával) olyan titán-dioxid, cink-oxid nanorészecskéket állítsunk elő, amelyek a látható fény hullámhosszában 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. 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 (26.a ábra).



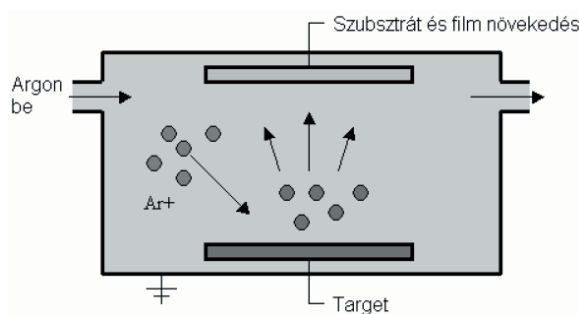
**26.a Ábra.** Az etanol fotooxidációjára jellemző kinetikai függvények szilárd/gáz határfelületen. Az ábrából kitűnik, hogy a foszfor és nitrogén atomokkal történt felületi funkcionálizálás a reakció sebességét gyorsítja.

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 nanofilmeket hozhatunk létre, amely a fény hatására a felületén megkötött szerves anyagot lebontani képes (26.b ábra). Ezzel példát mutatunk arra, hogy kolloid részecskékből vagy azok megfelelő kombinációjával olyan (hibrid) nanofilmek állíthatók elő, amelyek a fény hatására öntisztuló tulajdonságokkal rendelkeznek.<sup>47-49</sup>

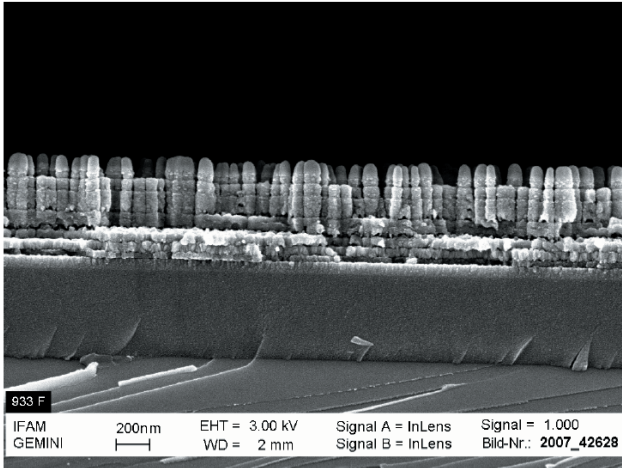


**26.b Ábra.** Különböző rétegszámú ( $n = 5, 10, 20$ ) bemelegítési ciklussal, LbL technikával, Zn:Al réteges kettős hidroxidból készített ultravékony filmek fotokatalitikus hatékonyságának vizsgálata narancs-akridin lebontásával szilárd/folyadék határfelületen.

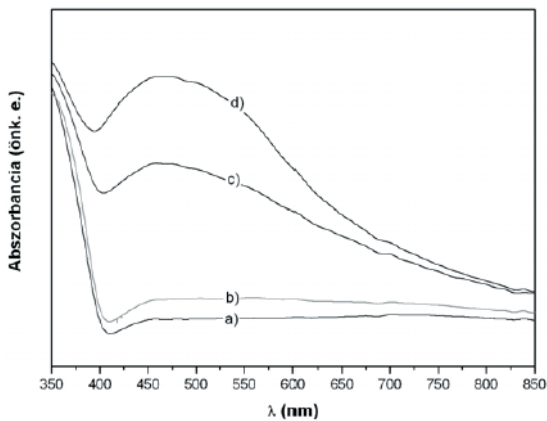


**27. Ábra.** A rádiófrekvenciás porlasztás elve ultravékony hibrid nanofilmek előállításához.

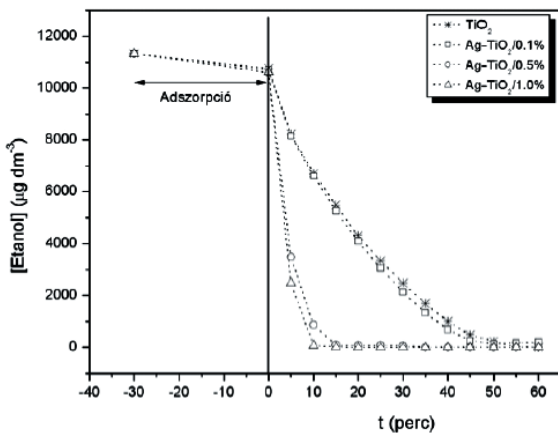
Reaktív nanorészecskéket készíthetők ún. rádiófrekvenciás katód porlasztással is, amint ezt vázlatosan a 27. ábrán mutatjuk be. Ezen eljárásnál a cink-oxid nanorészecskéket és a rögzítő polielektrolitot váltakozva „porlasztjuk” a felületre, amelyről készített pásztázó elektronmikroszkópos képet a 28.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



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



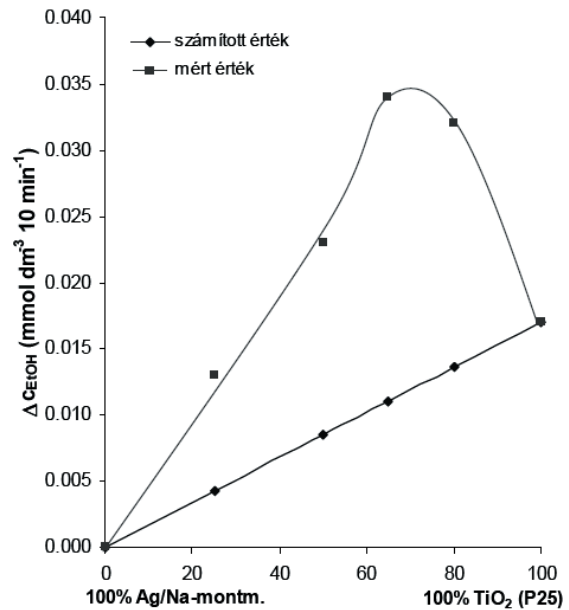
29. Ábra. (a) TiO<sub>2</sub> és különböző ezüsttartalmú Ag-TiO<sub>2</sub> diffúz reflexió UV-VIS spektrumai: (b) 0,1 %; (c) 0,5 %; (d) 1,0 %.



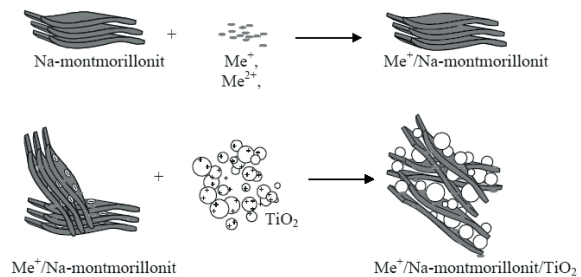
30. Ábra. Az etanol fotooxidációja módosítatlan TiO<sub>2</sub>-on és különböző mértékben dotált ezüst nanorészecskék hatására.

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 29. 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 abszorbanciáját, ezáltal kiváló fotokatalizátornak bizonyult. Erről tanúskodik a 30. ábra, ahol az etanol gőz fotokatalitikus oxidációjára vonatkozó kísérletek azt mutatják, hogy az ezüsttel módosított katalizátor hatékonyabb, mint az eredeti titán-dioxid.<sup>50-51</sup> Lényegében a felület szerkezete döntő abban a vonatkozásban, hogy a felületi dotálás vagy funkcionálás 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.<sup>52-53</sup>



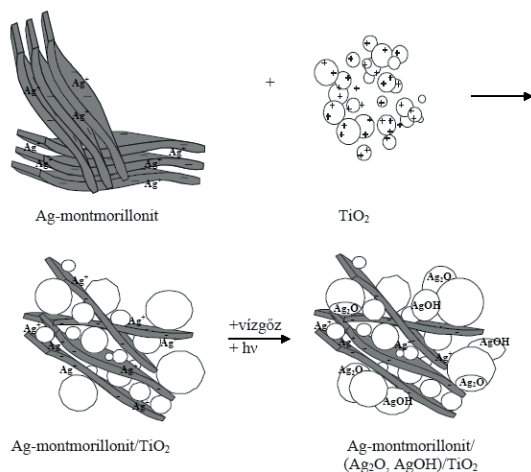
31. Ábra. A 10 perces lebontási időnél regisztrált elbontott etanol koncentrációjának változása az Ag/Na-montmorillonit és TiO<sub>2</sub> összetétel függvényében. Az ábrán jól látszik, hogy a szinergikus hatás 60-80 %-os TiO<sub>2</sub> összetételnél maximális.



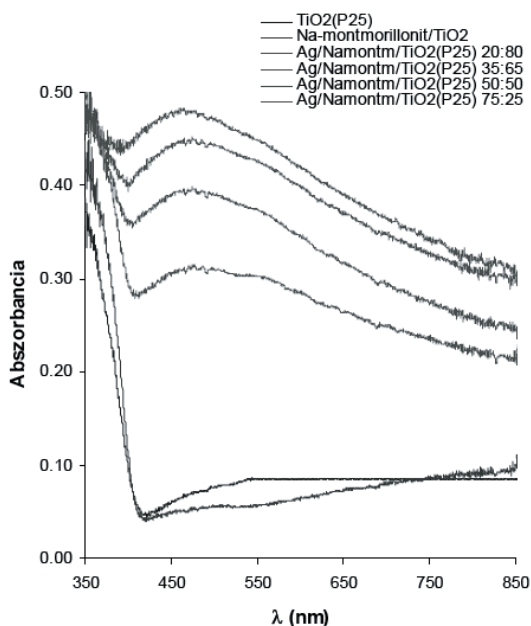
32.a Ábra. Reaktív hibrid nanofilmek előállításának sémája.

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/TiO<sub>2</sub> nanokompozitot, amely kiváló fotokatalitikus aktivitással rendelkezik.<sup>54-55</sup>



32.b Ábra. Ezüst ionok migrációja a szilikát lamellák felületén a hibrid nanofilmelekben.



33. Ábra. Az ezüst/rétegszilikát/TiO<sub>2</sub> hibrid filmek diffúz reflexiós spektrumai.

Az erre vonatkozó eredményeket a 31. 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 ábrán a kísérleti adatok a maximum környezetében jelentős szinergikus fotokatalitikus hatást mutatnak.

Az erre vonatkozó sematikus rajzot a 32.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<sup>55</sup> (32.b ábra).

A 33. ábrán az az Ag-montmorillonit/TiO<sub>2</sub> hibrid nanofilmelek diffúz reflexiós UV-Vis spektrumai azt mutatják, hogy az ezüst nanorészecskék jelenléte lényegesen megnöveli a látható fény hullámhossz tartományában a fotonok abszorbanációját, ami elősegíti a fotokatalitikus aktivitás növekedését.

### 5. Hibrid nanofilmelek optikai interferenciái tulajdonságai, a rétegvastagság meghatározási lehetőségei

Cink-oxid/polimer hibrid nanofilmelek 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 lényege az, hogy különböző szögek alatt fel tudjuk venni a helyérzékeny optikai detektorral a teljes spektrumot és ily módon a reflexió intenzitását tudjuk előállítani a fény hullámhosszának függvényében.<sup>56</sup>

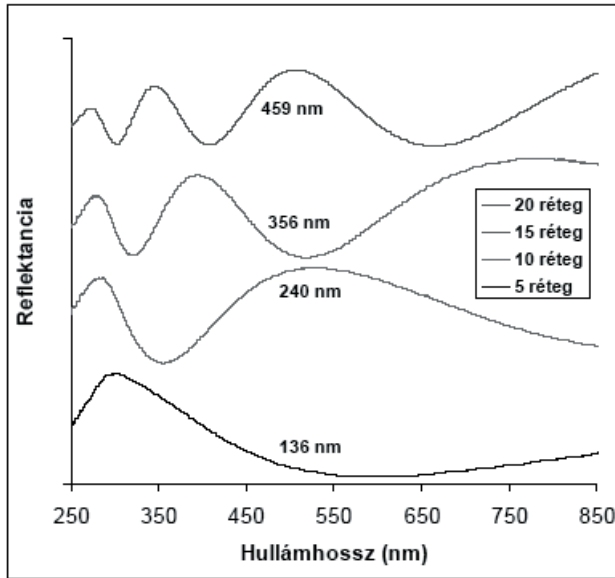
Mivel a hibrid nanorétegek szerkezeti felépítésénél legalább két különböző törésmutatójú anyaggal kell számolnunk, az adott hullámhosszú fény reflexiójára vonatkozó összefüggés az alábbiak szerint használható a rétegvastagságának számítására:<sup>56</sup>

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

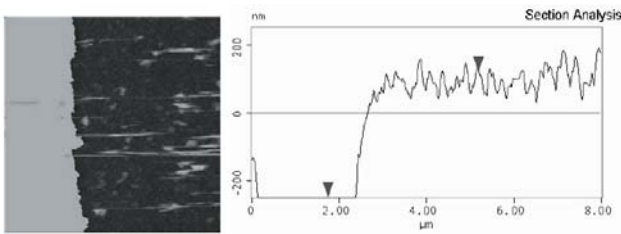
$$2 \cdot d \cdot \sqrt{n(\lambda)^2 - \sin^2 \alpha} = m \cdot \lambda \Rightarrow \text{Minimum-helyek (2),}$$

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

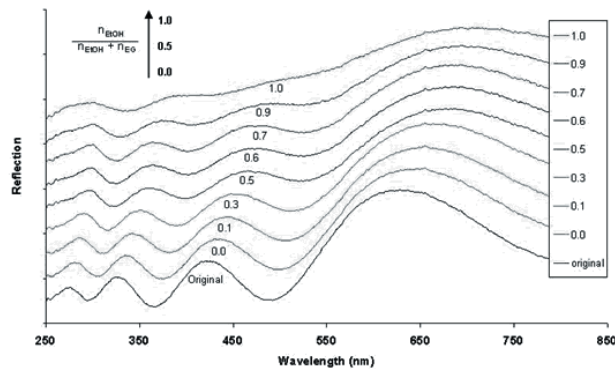
Az erre vonatkozó reflexiós spektrumok a 34. ábrán láthatók, ahol a cink-oxid/PSS szendvics szerkezetek számának növekedésével egyre több reflexiós maximum észlelhető, amelyek pozíciójából kiszámítható az általunk preparált hibrid nanofilmelek vastagsága. Ezen számítások szerint a rétegvastagság  $t = 136-459$  nm között változik a bemelegítési 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 35. ábrán ilyen AFM felvételt láthatunk, amellyel igazolható, hogy az optikai módszerrel meghatározott rétegvastagság számításunk helyesnek bizonyult. Ha ezen felületekre pl. vizgőzt vagy alkohol gőzt adszorbeáltatunk, a rétegvastagság növekedés és a törésmutató megváltozása miatt az interferencia spektrumokban színeltolódás tapasztalható, amelyet a 36. ábrán láthatunk. Az ábrából kitűnik, hogy a növekvő relatív gőznyomás függvényében a reflexiós maximum hullámhossza  $\Delta\lambda = 50$  nm-rel változik. Ezen adatsorból tulajdonképpen az adszorbeált gőzök mennyiségére tudunk következtetni optikai interferencia mérésével.<sup>56</sup>



34. Ábra. Az  $n = 5, 10, 15, 20$  rétegű ZnO/PSS nanofilmek reflexiói és a számított rétegvastagságok.



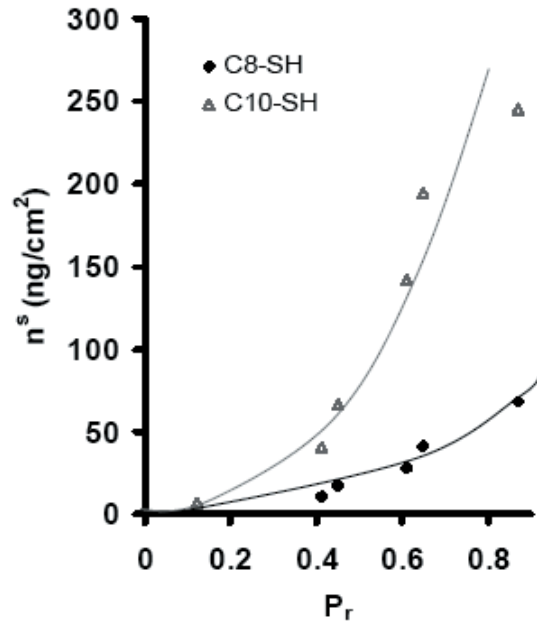
35. Ábra. Az  $n = 20$  rétegű ZnO/PSS nanofilm rétegvastagságának meghatározása AFM méréssel történő keresztmetszet analízissel ( $d = 443$  nm)



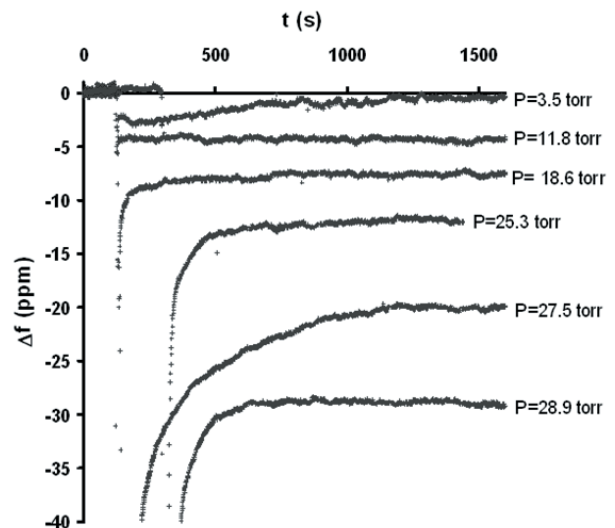
36. Ábra. A reflexió-spektrumok eltolódása a törésmutató növekedés következtében az alkohol-gőz adszorpciójának hatására.

## 6. A funkcionizált 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 funkcionizálás következtében hidrofóbbá vált arany felületén az organikus gőzök (toluol, szén-tetraklorid) megkötődnek.<sup>30,31</sup>



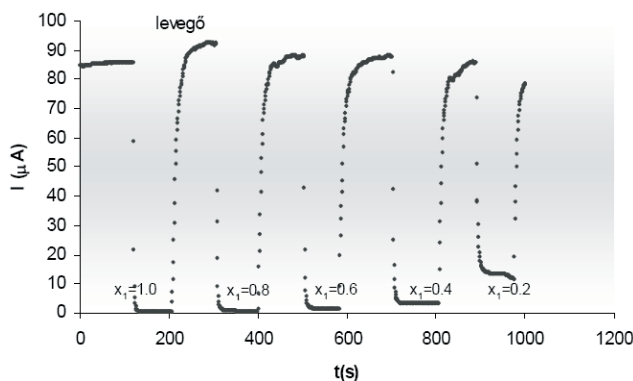
37. ábra: A QCM mérleggel meghatározott adszorbeált toluol mennyiségének változása a relatív gőznyomás függvényében oktán-tiollal és dekan-tiollal funkcionizált arany film felületén.



38. Ábra. A toluol gőzök adszorpciójának mérése oktán-tiollal módosított arany felületen QCM technika alkalmazásával. A rezgési frekvencia eltolódásának ( $\Delta f$ ) változása különböző parciális nyomásoknál.

Az adszorpció kvantitatív meghatározása lehetséges a sík aranyfelületen, nevezetesen abban az esetben, ha a rezgő kvarckristály felületét arannyal borítjuk és ezen arany film felszínét az előbb említett alkil-tiol származékokkal funkcionizáljuk.<sup>23-26</sup> A 37. ábrán az oktán- ill. dekan-tiollal módosított arany felületén meghatározott adszorpció izotermákat láthatjuk, amelyekből kitűnik, hogy kis relatív gőznyomásoknál az adszorpció mértéke csekély, vagyis a BET osztályozás szerint III. típusú izotermákat kapunk. Az adszorpció izotermák adatait a kvarckristály mikromérlegen történő mérésekből számítottuk a rezgési frekvencia csökkenésének ( $\Delta f$ ) mértékéből (38. ábra). Az adszorpció mérésekkel párhuzamosan ugyanazon tiol származékokkal funkcionizált arany nanorészecskéket vittünk fel interdigitális mikroelektródok felületére, ahol

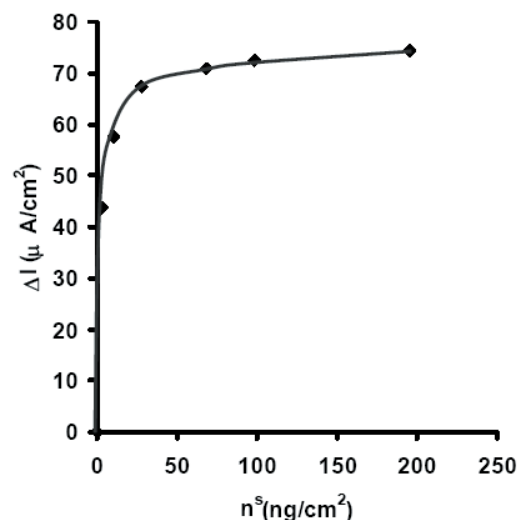
az egyes elektródák közötti arany nanorészecskék felületén szintén adszorbeálódnak az említett organikus gőzök. Az adszorpció következtében az arany nanorészecskék közötti távolság kis mértékben növekszik, aminek következtében a rendszer ellenállása jelentősen növekedni fog, ami a mérési adatokat tekintve az áramerősség csökkenését jelenti. A 39. 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 40. ábrából világosan kitűnik, hogy igen kis mennyiségű adszorpciója jelentős áramerősség változást eredményez, amely arra utal, hogy az általunk előállított arany szenzor rendszer 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/cm<sup>2</sup> értéket elér – az áramerősség nem mutat további lényeges változást, mivel a polimolekulás adszorpciós rétegek jelenléte már nem befolyásolja a szenzor vezetőképességét. Ez azt jelenti, hogy az általunk előállított és interdigitális elektród felületén létrehozott funkcionális arany nanorészecskék egymás közötti távolságát az adszorbeált anyagmennyiség a monomolekulás borítottság alatti tartományban érzékenyen befolyásolja, ezért a bemutatott szenzor kis mennyiségű organikus gőzök levegőben való kimutatására alkalmas. Az interdigitális mikroelektród felületén preparált arany szenzorok érzékenysége látható a 41. ábrán, amelyből kiderül, hogy a relatív ellenállás változása szintén a kis gőznyomás tartományban jelentős.



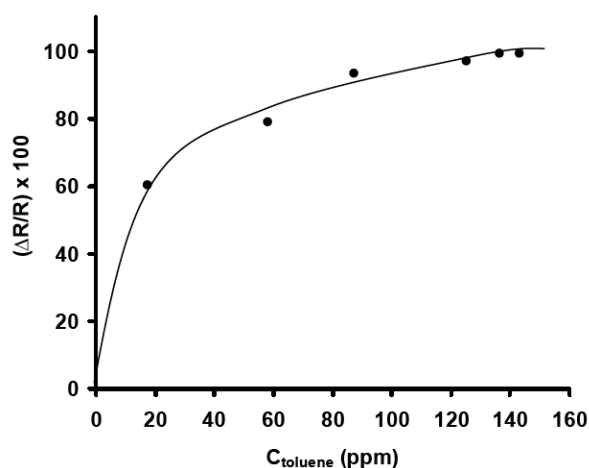
39. Ábra. Az áramerősség változása funkcionális arany nanorészecskéken toluol gőz adszorpciójának hatására a QCM-el meghatározott adszorbeált mennyiség függvényében.

Az arany felületére biológiailag aktív anyagok is megkötődhetnek, 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 42. ábrán is látható. A ciszteinnel történő felület-módosítás hasonló hatást vált ki, de csak abban a pH tartományban, amelyenél létre tud jönni az aggregáció a részecskefelületet borító aminosavak közötti elektrosztatikus kölcsönhatások

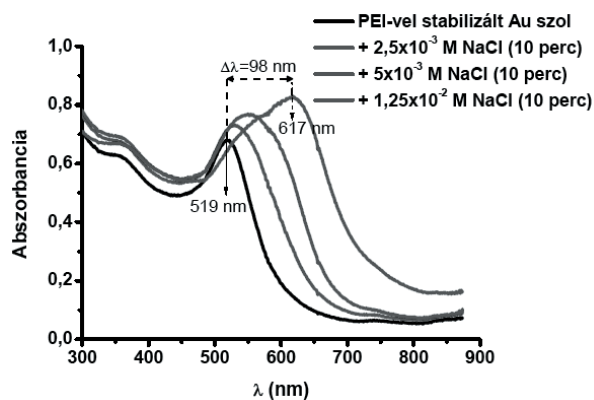
miatt ( $-\text{COO}^-$  -  $(^+)\text{H}_3\text{N}$ -), amelyet az arany nanorészecskék aggregációjával detektálni tudunk. A 43. ábrán látható, hogy pH= 3.0 értéknél az 525 nm-nél jelentkező kezdeti maximum 733 nm-re vándorol 30 perc reakció idő alatt.



40. Ábra. Az oktán-tiollal módosított arany nanorészecskéből felépített mikroelektródon meghatározott szenzor válaszjelei (áramerősség változások) különböző parciális gőznyomásokon.

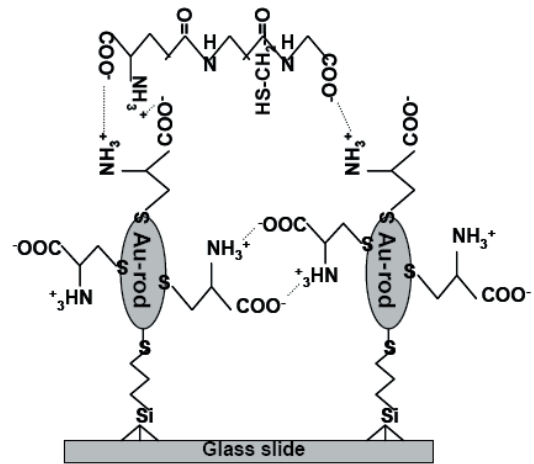


41. Ábra. Az interdigitális mikroelektród arany szenzorok relatív érzékenysége különböző toluol gőznyomásoknál.



42. Ábra. A poli-etilén-iminnel stabilizált arany nanorészecskék aggregációja különböző elektrolit koncentrációknál 10 perces várakozási idő után.

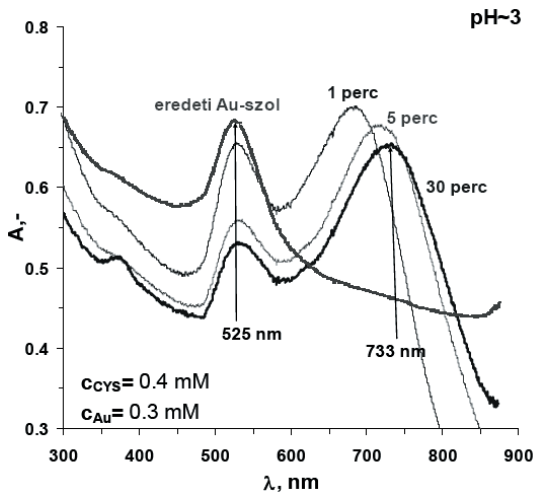
A biológiailag aktív anyagok felületi megkötését kétdimenzióban is meg tudjuk valósítani, ha egy üveglemez felszínét 3-merkaptopropil-trimetoxiszilánnal módosítjuk, majd ezen felülethez arany nanorészecskéket kapcsolunk. Az arany nanorészecskéken további arany prekursor adagolással arany nanorudakat tudunk növeszteni, amelyek 40 perc után akár 100-200 nm hosszúságot is elérnek (44. ábra). Ezen felületen megkötött arany nanorudakra az előzőekhez hasonlóan kapcsolni tudunk felületmódosítással cisztein molekulákat, amelyek a glutationnal kölcsönhatásba kerülnek és a plazmon rezonancia maximum értéke szintén eltolódást mutat. Ezáltal megvalósítható a kétdimenziós rendszerben a biológiailag aktív anyagok, aminosavak és peptidok kimutatásaegyszerű optikai módszerrel (45. ábra).



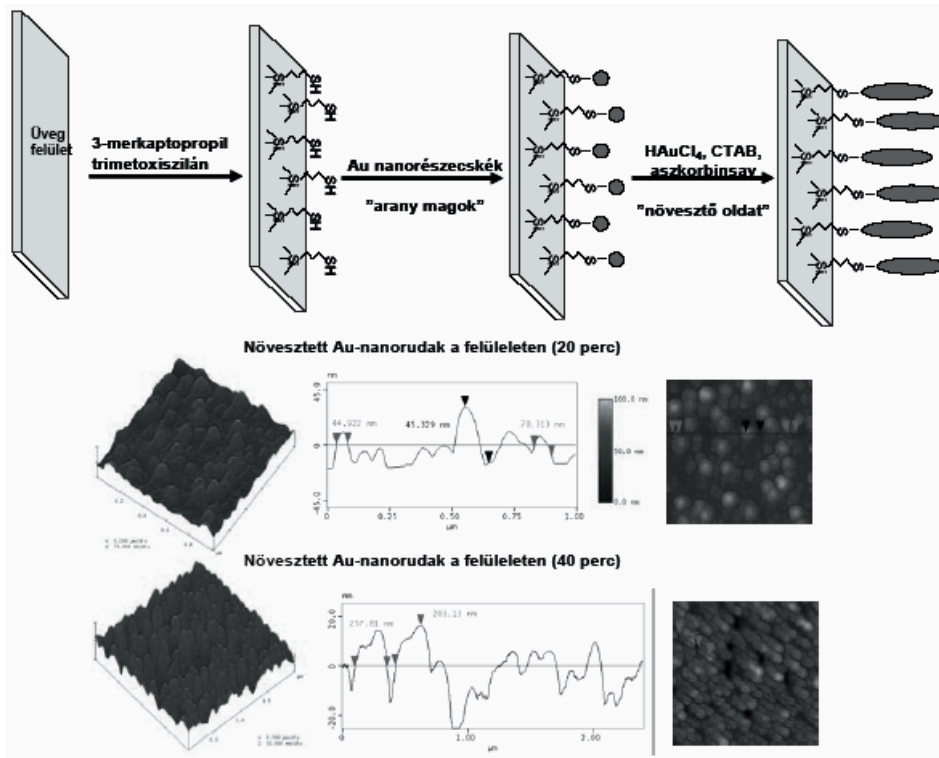
45. Ábra. A szilanizált üvegfelületen növesztett arany nanorudak (átmérő: 100 nm, hosszúság: 220 nm) funkcionalizálása ciszteinnel és glutationnal való kölcsönhatásának sematikus ábrája.

**Összefoglalás**

A kolloidok, mint a nanométeres skálán létező anyagok nagy felületi energiájuk miatt elektrosztatikus kölcsönhatásokkal, vagy fizikai adszorpcióval képesek önszervező struktúrákat létrehozni. A kolloid rendszereket alkotó három fontos anyagcsoport - diszperz rendszerek, makromolekulák és tenzidok – megfelelő társításával nanoszerkezetű fém-oxidok, önrendező filmek, amelyekből fotokatalitikus tulajdonságaik miatt kiváló öntisztuló és reaktív felületek hozhatók létre. A nemesfémek (arany, ezüst), mint plazmonikus anyagok kölcsönhatásba kerülnek a biomolekulákkal (peptidekkel és aminosavakkal) és



43. Ábra. A cisztein sav-bázis kölcsönhatásra jellemző abszorbancia spektrum bemutatása ciszteinnel funkcionalizált arany nanorészecskéken pH=3-nál.



44. Ábra. A szilanizált üvegfelületen növesztett arany nanorudak (átmérő:100 nm, hosszúság: 220 nm) növesztéséről készített atomi erőmikroszkópiás (AFM) felvétel.

az nanorészecske aggregáció optikai módszerekkel jól követhető. A funkcionizált felületű arany és ezüst nanorészecskékből szenzorok készíthetők

### Köszönetnyilvánítás

A fenti eredmények, amelyek az elmúlt hat év kutatómunkáját foglalják össze lényegében több évtizedes kutatómunkára épültek, ezért köszönetet mondok néhai Szántó Ferenc professzornak, egykori tanszékvezetőmnek, 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 (LMU München) és Gerhard Lagaly professzoroknak (Univ. Kiel), akikről a rétegszilikátok felületi és kolloidkémiaját megtanultam és segítettek abban, hogy bekerüljek a nemzetközi szakmai közéletbe.

Külön köszönettel tartozom Fendler János professzornak – aki 2007-ben júliusában váratlanul elhunyt – azért a rendkívül időszerű tanácsáért amelyet a 90-es évek elején Magyarországra látogatva hangoztatott, hogy a kolloidkémia a nanotechnológia alapja.

A Szegedi Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszékén az elmúlt két évtizedben sikerült a tanszéki kutatási profilját a korszerű kolloidkémia bázisán a nanotechnológia irányába állítani, amely hozzájárult ahhoz, hogy létrehozhattuk a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék és Penke Botond akadémikussal együtt dolgozhatunk az MTA által támogatott kutatócsoportban. Ehhez 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 PhD, Majzik Andrea PdD, Janovák László PhD, Szalmáné Ménesi Judit és Sebők Dániel.

Köszönettel tartozok a tanszéki kollégáknak: Tombác Etelka DSc. egyetemi tanárnak, Király Zoltán PhD egyetemi docensnek, Szekeres Márta PhD egyetemi adjunktusnak, Patzkó Ágnes Dr.rer. nat. egyetemi adjunktusnak és Szabó Tamás PhD 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

- Ostwald, W. *Die Welt der Vernachlässigten Dimensionen*, Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, **1916**.
- Feynman, R. *There's Plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field of physics*, in: Eng. Sci., **1960**, February Issue.
- Wang, Y.; Herron, N. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 525-532.
- Nozik, A. J.; Williams, F.; Nenadovic, M. T.; Rajh, T.; Micic, O. I. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 397-399.
- Rossetti, R.; Hull, R.; Gibson, J. M.; Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 552-559.
- Brus, L. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2355-2560.
- Horváth, A.; Beck, A.; Sárkány, A.; Koppány, Zs.; Szűcs, A.; Dékány, I.; Horváth, Z.E.; Gucci, L. *Solid State Ionics* **2001**, *141-142*, 147-152.
- Szöllösi, Gy.; Kun, I.; Mastalir, Á.; Bartók, M.; Dékány, I. *Solid State Ionics* **2001**, *141-142*, 273-278.
- Mastalir, Á.; Király, Z.; Dékány, I.; Bartók, M. *Coll. Surf. A* **1998**, *141*, 397-403.
- Papp, S.; Szél, J.; Oszkó, A.; Dékány, I. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1674-1685.
- Mogyorósi, K.; Dékány, I.; Fendler, J.H. *Langmuir* **2003**, *19*, 2938-2946.
- Mastalir, Á.; Turi, L.; Király, Z.; Dékány, I.; Bartók, M. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **1998**, *311*, 333-338.
- Szűcs, A.; Berger, F.; Dékány, I. *Coll. Surf. A* **2000**, *174*, 387-402.
- Papp, S.; Dékány, I. *Coll. Polym. Sci.* **2001**, *279*, 449-458.
- Mogyorósi, K.; Németh, J.; Dékány, I.; Fendler, J.H. *Prog. Coll. Polym. Sci.* **2001**, *117*, 88-93.
- Dobrin, S.; Harikumar, K. R.; Lim, T. B.; Leung, L.; McNab, I. R.; Polanyi, J. C.; Sloan, P. A.; Waqar, Z.; Yang, J.; Ayissi, S.; Hofer, W. A. *Nanotechnology*, *18*, Article Number: 044012, **2007**.
- Homma, T.; Kubo, N.; Osaka, T. *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 3115-3122.
- Ma, Z.; Han, H. *Coll. Surf. A* **2008**, *317*, 229-233.
- Cheng, M.; Cuda, G.; Bunimovich, Y. L.; Gaspari, M.; Heath, J. R.; Hill, H. D.; Mirkin, C. A.; Nijdam, A. J.; Terracciano, R.; Thundat, T.; Ferrari, M. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 11-19.
- Zhong, Z.; Patskovsky, S.; Bouvrette, P.; Luong, J.; Gedanken, A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4046-4052.
- Porta, F.; Speranza, G.; Krpetic, Z.; Dal Santo, V.; Francescato, P.; Scari, G. *Mat. Sci. Eng. B* **2007**, *140*, 187-194.
- Faraday, M. *Phil. Trans.* **1857**, *147*, 145-181.
- Brust, M.; Fink, J.; Betheld, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, *16*, 1655-1656.
- Brust, M.; Walker, M.; Betheld, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1994**, *7*, 801-802.
- Xu, W.; Liu, W.; Zhang, D.; Xu, Y.; Wang, T.; Zhu, D. *Coll. Surf. A* **2002**, *204*, 201-209.
- Mulvaney, P.; Juste, J. P.; Liz-Marzán, L. M.; Pecharrromán, C.; Giersing, M. *Plasmonics* **2006**, *1*, 61-66.
- Liz-Marzán, L. M. *Nanomaterials: Formation and color*, *Mater. Today* **2004**, 26-31.
- Juste, J. P.; Santos, I. P.; Marzán, L. M. L.; Mulvaney, P. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870-1901.
- Henglein, A.; Giersig, M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9533-9539.
- Papp, Sz.; Patakfalvi, R.; Dékány, I. *Croatia Chemica Acta* **2007**, *80*, 493-502.
- Patakfalvi, R.; Papp, Sz.; Dékány, I. *J. Nanopart. Res.* **2007**, *9*, 353-364.
- Oliveira, M. M.; Ugarte, D.; Zanchet, D.; Zarbin, A. J. G. *J. Coll. Int. Sci.* **2005**, *292*, 429-435.

33. Jeong, S.; Kim, D.; Moon, J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5245-5249.
34. Király, Z.; Dékány, I. *J. Coll. Int. Sci.* **2001**, *242*, 214-219.
35. Király, Z.; Borner, R. H. K.; Findenegg, G. H. *Langmuir* **1997**, *13*, 3308-3315.
36. Király, Z.; Findenegg, G. H.; Klumpp, E.; Schlimper, H.; Dékány, I. *Langmuir* **2001**, *17*, 2420-2425.
37. Páhi, A. B.; Varga, D.; Király, Z.; Mastalir, Á. *Coll. Surf. A* **2008**, *319*, 77-83.
38. Szekeres, M.; Kamalin, O.; Schoonheydt, R. A.; Wostyn, K.; Clays, K.; Persoons, A.; Dékány, I. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3268-3274.
39. Kotov, N. A.; Dékány, I.; Fendler, J. H. *J. Phys. Chem.*, *99*, 13065-13069, 1995.
40. Kotov, N. A.; Haraszti, T.; Turi, L.; Zavala, G.; Geer, R. E.; Dékány, I.; Fendler, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6821-6832.
41. Dékány, I.; Nagy, L.; Turi, L.; Király, Z.; Kotov, N. A.; Fendler, J. H. *Langmuir* **1996**, *12*, 3709-3715.
42. Szabó, T.; Szeri, A.; Dékány, I. *Carbon* **2005**, *43*, 87-94.
43. Szabó, T.; Németh, J.; Dékány, I. *Coll. Surf. A* **2003**, *230*, 23-35.
44. Hornok, V.; Erdőhelyi, A.; Dékány, I. *Coll. Polym. Sci.* **2005**, *283*, 1050-1055.
45. Hornok, V.; Erdőhelyi, A.; Dékány, I. *Coll. Polym. Sci.* **2006**, *284*, 611-619.
46. Aradi, T.; Hornok, V.; Dékány, I. *Coll. Surf. A*, Article in Press, **2007**.
47. Patzkó, Á.; Kun, R.; Hornok, V.; Engelhardt, T.; Schall, N. *Coll. Surf. A* **2005**, *265*, 64-72.
48. Kun, R.; Balázs, M.; Dékány, I. *Coll. Surf. A* **2005**, *265*, 155-162.
49. Pál, E.; Dékány, I. *Coll. Surf. A* **2008**, *318*, 141-150.
50. Körösi, L.; Papp, Sz.; Ménesi, J.; Illés, E.; Zöllmer, V.; Richardt, A.; Dékány, I. *Coll. Surf. A*, Article in press, **2008**.
51. Körösi, L.; Dékány, I. *Coll. Surf. A* **2006**, *280*, 146-154.
52. Körösi, L.; Oszkó, A.; Galbács, G.; Richardt, A.; Zöllmer, V.; Dékány, I. *Appl. Catal. B* **2007**, *77*, 175-183.
53. Körösi, L.; Papp, Sz.; Bertóti, I.; Dékány, I. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4811-4819.
54. Ménesi, J.; Körösi, L.; Bazsó, É.; Zöllmer, V.; Richardt, A.; Dékány, I. *Chemosphere* **2008**, *70*, 538-542.
55. Ménesi, J.; Kékesi, R.; Körösi, L.; Zöllmer, V.; Richardt, A.; Dékány, I. *Int. J. Photoenergy*, Article in press, **2008**.
56. Sebők, D.; Szendrei, K.; Szabó, T.; Dékány, I. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 3009-3014.

## Summary

The colloid materials are exists on the nanoscale, because of their surface energy is very high, they are able to produce with electrostatic interaction or with physical adsorption self assembled structures. The colloidal systems with three important material groups – disperse systems, macromolecules and surfactants – can be build up nanostructured metal oxides self-assembled films because of their photocatalytical properties the show excellent

self cleaning properties and surface reactivity. The noble metals (gold, silver) like plasmonic materials can be interact with biomolecules (peptides and amino acids) and the aggregation of nanoparticles can be control by optical methods. From gold and silver nanoparticles with functionalized surface can be prepare sensor materials.