

Szegedi Tudományegyetem

MTA:SZTE Szupramolekuláris és Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoport

Önszerveződő hibrid filmek előállításának nanoszerkezetű anyagokból

A pályázati téma célkitűzései

A kétdimenziós, rendezett szerkezetű monoréteges és multiréteges molekuláris illetve részecske-filmek előállításának és tulajdonságaik vizsgálata az utóbbi évtizedben jelentős fejlődést mutatott, mivel ezeket a nanohibrid rendszereket az anyagtudomány, a magas szintű elektronikai és fotonikai technológia (molekuláris elektronika, nemlineáris optika, szenzortechnológia, a biológiai és orvostudomány, valamint a gyógyszer- és kozmetikai ipar is széleskörűen alkalmaz. Az ultravékony filmek előállítására és fizikai-kémiai tulajdonságainak vizsgálatára vonatkozó kutatások már a 90-es évek közepén jelezték, hogy különböző kolloid rendszerekből (makromolekulákból, tenzidekből és kolloid diszperziókból) ún. önszerveződő struktúrák állíthatók elő ismerte a kolloid rendszerekben működő kölcsönhatások természetét és az alkotó komponensek közötti erőhatásokat. Ezen előállítási módszerek előnye a hagyományos nagyvákuum technológiákkal szemben, hogy nem igényelnek költséges berendezéseket, ezért lényegesen egyszerűbbek, mivel az önrendeződés többnyire vizes közegből, normál légköri nyomáson történik. Ezen felfedezések segítették nagymértékben a szenzorok elterjedését, amelyek úgy a környezetvédelem, mint a polgári biztonság szempontjából alapvetően fontos érzékelő rendszerek. Az ultravékony filmek gyakorlati alkalmazásának másik fontos területe az ún. öntisztuló felületek előállítása, amelyek a vékony rétegekbe beépített félvezető fém-oxid (TiO_2 , ZnO , SnO_2) nanorészecskék fotooxidációs hatása miatt a légtérben lévő szerves anyagokat elbontják, de a víztisztításban ill. a baktériumok elpusztításában is jelentős szerepük van. Az elmúlt évtizedben felhalmozódott tapasztalatok alapján azonban számunkra kiderült, hogy az önrendeződő mechanizmusok alapvető lépéseinek folyamata még nem teljesen tisztázott. Ennek oka az, hogy az intermolekuláris, ill. interpartikuláris kölcsönhatásokat a hibrid rétegek felépítésénél még nem vizsgálták részletesen. Ezért a pályázatunkban ún. kétdimenziós (2D) nanoszerkezetekben az elektrosztatikus térben működő kölcsönhatások vizsgálatát tekintettük fontosnak. Pályázatunk célja az volt, hogy tisztázzuk az önrendeződést létrehozó kölcsönhatások természetét a 2D struktúrákban elsősorban nem-egyensúlyi körülmények között. A szakirodalom tanulmányozásakor feltűnő, hogy bizonyos kölcsönhatási mechanizmusok, amelyek döntően meghatározzák egy adott kétdimenziós szupramolekuláris illetve kolloid szerkezet képződését, stabilitását, funkcionális tulajdonságait, de ezek eddig nem kerültek szisztematikus vizsgálatra.

Az elektrosztatikus és intermolekuláris kölcsönhatások természetét illetően az is lényeges, hogy

milyen a hibrid réteget felépítő molekulák kémiai szerkezete, vagy kolloid részecskék felületi tulajdonsága, milyen a szénlánc hossza, kémiai szerkezete, a hidrofil csoport szerkezete, milyen a vizes oldat ionösszetétele, hogyan függ a képződött film szerkezete a szétterítés (felületi borítás) sebességétől, a szétterített anyagok koncentrációjától és a hőmérséklettől. Ezen pályázatunkban az általunk előállított funkcionizált felületű nanoszerkezetű anyagok fizikai-kémiai és optikai tulajdonságait vizsgáljuk kvázi kétdimenziós rétegekben, amelyek szerkezetét és összetételét szabályozott méretű és funkcionalitású anyagokból építettük fel. Ezen nanohibrid rétegeket arany, ezüst filmekben hullámvezető üvegszenzorok felületén is előállítottuk.

Az ultravékony filmek előállításához kapcsolódó technológiák alkalmazásakor nincs elegendő idő - és nem is szükséges – a filmek létrehozásakor pl. egy adszorpciós egyensúly létrejöttének megvárására. Az önszerveződő hibrid nanofilmek előállítási módszereit és tanulmányozott kolloid állapotú alkotókat tekintve az alábbi rendszereket vizsgáltuk. Szabályozott méretű, közel monodiszperz 5-50 nm mérettartományban lévő arany és ezüst valamint arany-ezüst ötvözetekből preparált nanorészecskéket állítottuk elő, amelyeket elektrolitokban vagy biomolekulákkal stabilizáltunk. A felületmódosítást az Au és Ag, ill. Au/Ag nanorészecskék esetében az alkil-tiol származékokkal való felületi reakció is jelentette, amely lehetővé tette az arany nanorészecskék szenzorikai alkalmazásának megoldását is. Az Au és Ag nanorészecskék növekedésének és ezzel együtt méretszabályozásának körülményeit részletesen vizsgáltuk. A funkcionizált részecskék aggregációjának kinetikáját diszperziókban követtük és a nagy időfelbontású spektroszkópiás módszerekkel vizsgáltuk. A nemesfém nanorészecskék ultravékony rétegekben történő rendezése számos új alkalmazási lehetőséget adott az un. bionano-kétdimenziós hibrid struktúrák felépítéséhez. Nevezetesen az arany felületéhez kapcsolható peptidek, és fehérjék szerkezetében bekövetkező változásokat (aggregáció, másodlagos szerkezet átalakulása stb.) az arany nanorészecskéknek a látható fény hullámhossz tartományában detektálható un. plazmon rezonancia spektruma jelezte.

A hibrid rétegek alkotóinak másik nagy csoportja a réteges (lamellás) nanorészecskéket tartalmazó kolloid szuszpenziók: rétegszilikátok, kettős-hidroxidok, grafit-oxidok és grafén származékok. Mivel a nevezett komponensek anizometrikus részecskék és állandó elektrosztatikus töltéssel rendelkeznek, ezért az önszerveződést elektrosztatikus kölcsönhatások szabályozzák. Ha előzetesen minősítjük a hibrid nanofilmek komponenseinek felületi, ill. elektrosztatikus tulajdonságait, akkor az un. „layer-by-layer (LbL)” módszerrel 50-500 nm rétegvastagságú filmeket építhetünk, amelyek változatos optikai tulajdonságokat (pl. rendezett struktúrák optikai interferenciája) mutatnak. Ennek megfelelően a rétegvastagságot és az optikai tulajdonságokat a jelzett mérettartományban tetszőlegesen szabályoztuk és optikai szorpciós szenzorokat készítettünk nanohibrid filmekkel.

Ebben a pályázatban az alapkutatói szinten elért és publikált eredményeket a gyakorlati alkalmazás irányába is bővítettük. Olyan fém-oxid félvezetőkből (TiO_2 , ZnO és ezek ezüsttel, arannyal) valamint nem-fémes elemekkel (foszfor és nitrogén) dotált TiO_2 és ZnO nanorészecskéket szintetizáltunk, amelyek optikai tulajdonságai (gerjesztési küszöb energiája, E_g) a látható fény

spektrumában lehetővé teszik a felületmódosítással előállított új funkcionális anyag gerjesztését. Ennek következtében a látható fény hatásában is gerjeszthető hibrid nanofilmeket tudunk előállítani, amelyek a napsugárzás hatására öntisztuló felületként alkalmazhatók elsősorban az egészségügyben és a környezetvédelemben. A másik lehetőség pl. a ZnO esetében különböző színben fluoreszkáló vékony rétegek felépítése amelyek kis koncentrációban jelzik pl. az adszorbeált molekulák megkötődését vagy a szerkezetükben ill. környezetükben bekövetkező változásokat. Új vizsgálatokat kezdtünk a nanoszerkezetű fénoxidok hidrotermális és szolvotermális szintézisének megvalósítása érdekében, amelyeket un. nagynyomású keverős autoklávokban valósítunk meg. Ezzel az eljárással szabályozott méretű és kristályszerkezetű valamint változatos morfológiájú ZnO nanorészecskéket állítottunk elő.

Az öntisztuló felületek nanohibrid filmekkel történő előállítása pedig megköveteli olyan szerves kötőanyagok (elsősorban polimerek) alkalmazását, amelyek a fotooxidáció során nem bontják le a kötőanyagot, mert ezzel a réteg fizikai stabilitása kerülne veszélybe. Az előkísérletekből megállapítottuk, hogy rétegszilikátok alkalmazásával fizikailag stabil ultravékony filmek állíthatók elő, vagyis feladatunk azon hibrid kompozíciók kiválasztása, amelyek a fény hatására sem okoznak szerkezeti változást a nanohibrid filmekben.

Elektromosan vezető és mágneses ultravékony grafit rétegek előállítása LBL módszerrel szintén lehetséges. Megállapítottuk, hogy a grafit-oxid elemi lamelláiból (vastagságuk 0.6 nm!) LBL módszerrel különböző polimereket alkalmazva rendkívül stabil, 10-100 nm vastag rétegeket készíthetünk.

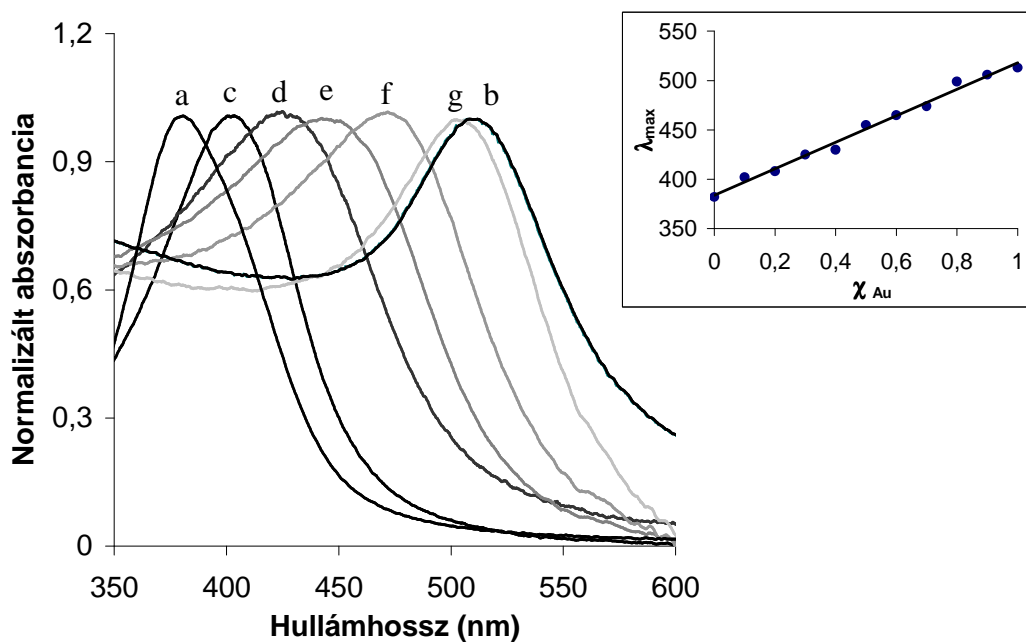
LBL-filmek polimer komponenseinek előállítása „in situ” fotopolimerizációval is lehetséges a filmpépítés folyamatában. Így például polimer helyett a monomert adszorbeáltatjuk a film felületén, majd UV besugárzással szabályozott felületű és szerkezetű (térhálóság, hidrofil-hidrofób tulajdonságok, duzzadás, változtatható elasztikus tulajdonságok stb.) polimer filmet hozhatunk létre. A folyamat ciklikus ismétlésével 20-30 rétegszámú nanohibrid film hozható létre, amelyek felületén SPR és OWLS méréseket kívánunk végezni.

1.Plazmonikus nanorészecskék méretszabályozott szintézise és optikai tulajdonságaik

Szférikus arany nanorészecskéket tartalmazó szerves közegű diszperziókat állítottunk elő, az ún. Brust-szintézissel organikus közegben fázistranszfer tenzidek alkalmazásával, melyekben az arany nanorészecskéket különböző lánchosszúságú alkil-tiollal stabilizáltuk. A részecskeméret a 2-10 nm tartományban az alkil-tiol lánchosszúságával szabályozható. A részecskék méretét TEM felvételek alapján határoztuk meg.

Az arany és ezüst nanorészecskéket vizes közegben is szintetizáltuk és nátrium-citráttal stabilizáltunk. A részecskeméret az arany esetében 5-15 nm-es az ezüst esetében, 2-50 nm-

es tartományban az arany illetve ezüst:citrát aránnyal szabályozhatók. A részecskék méreteloszlását dinamikus fényszórás mérésével és TEM felvételek alapján határoztuk meg. Arany és ezüst ötvözet nanorészecskék kontrollált szintézisét dolgoztuk ki vizes közegben, valamint vizsgáltuk a keletkezett részecskék alakját, méretét, méreteloszlását. Megállapítottuk, hogy az Au/Ag aránnyal befolyásolható a plazmon rezonancia maximumok értéke, vagyis az Au/Ag ötvözetből készült nanodiszperziók színe. A TEM és SEM vizsgálatok eredményei igazolták a nemesfém nanorészecskék aggregációját. Minél nagyobb az Ag/Au arány, annál nagyobb a részecskeátmérő értéke is (1. ábra).



1. ábra: Ezüst (a), arany (b) és különböző arányú arany-ezüst homogén ötvözet (c-g) nanorészecskéket tartalmazó vizes diszperziók plazmon sávjai $\lambda = 400 - 525$ nm tartományban (c: Ag/Au 90:10, d: Ag/Au 70:30, e: Ag/Au 50:50, f: Ag/Au 30:70, g: Ag/Au 10:90)

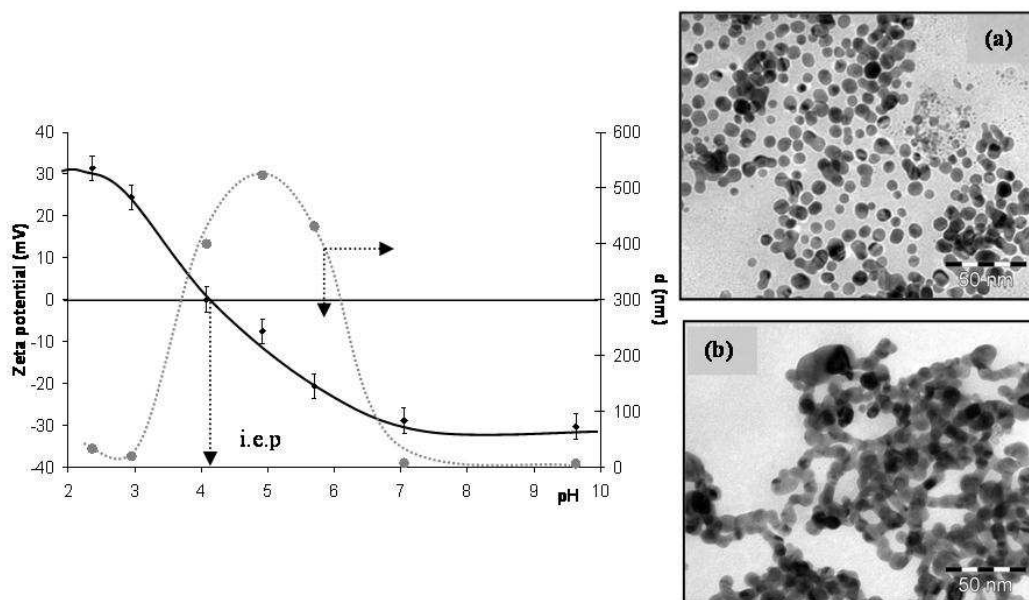
2. Nanorészecskék felületi funkcionálizálása

Biológiailag aktív molekulák, cisztein, glutation és lizozim kölcsönhatását tanulmányoztuk ezüst és arany nanorészecskékkel és a nanohibrid film réteges szerkezetű komponenseivel. A vizsgálatok célja az volt, hogy biológiailag aktív anyagokat építsük be a nanohibrid filmekbe. Adszorpciós és deszorpciós vizsgálatokat Au felületeken SPR és QCM technikával is vizsgáltuk és meghatároztuk az adszorpciós kapacitást és a molekuláris felületigényeket.

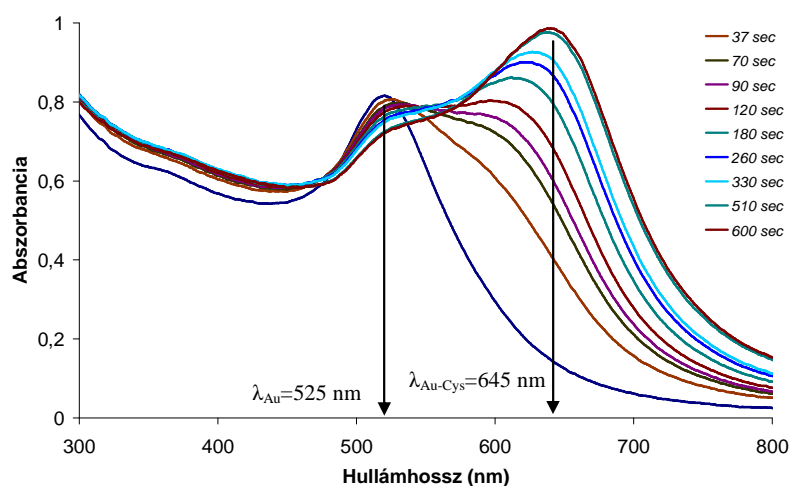
Vizsgáltuk a cisztein kötődését pH~3 értéken az arany illetve az ezüst nanorészecskék felületén az UV-Vis spektrumok alapján. Az eredményekből megállapítottuk, hogy egy második plazmon rezonancia maximum jelenik meg ~750 nm (az arany esetében) illetve ~580 nm-nél (az ezüst esetében). Kvarckristály mikromérleggel (QCM) és áramlásos plazmon rezonancia (SPR) mérésekkel vizsgáltuk az arany-cisztein kölcsönhatást. Mindkét technika által szolgáltatott eredmények azt mutatják, hogy a cisztein molekulák irreverzibilisen kötődnek meg az arany felületen.

Az ötvözet nanorészecskék felületét módosítottuk cisztein molekula felületi kapcsolásával. A megkötődést UV-Vis spektrumokon bekövetkező változások alapján vizsgáltuk. Az előállított ötvözetek esetében a spektrumokon bekövetkező változások a cisztein hozzáadására a szférikus arany nanorészecskék esetében tapasztalt változásokat mutatják. Az Au nanodiszperziók esetében az eltolódás cisztein az Au/Ag ötvözeteknél cisztein hozzáadására a plazmon hozzáadására 231 nm, addig rezonancia maximumok különbsége 184 nm eltolódás észlelhető az UV-Vis spektrumokon.

Arany nanorészecskéket funkcionizáltunk aminosavakkal béta-amiloid peptidekkel és peptid fragmensekkel. Megállapítottuk, hogy az arany nanorészecskék aggregációját a biológiailag aktív molekulák jelentősen befolyásolják, ill. az arany nanorészecskék által mérhető plazmon rezonancia maximum helye szabályozható a hozzáadott peptidek szerkezetével és koncentrációjával. Megállapítottuk azt is, hogy a béta-amiloid peptidek láncszerűen kapcsolják össze nanorészecskéket és a belőlük felépített térháló szabályozott szerkezettel rendelkezik oly módon, hogy nincs közvetlen kapcsolat az arany nanorészecskék között, hanem azok egymástól meghatározott 2-2,5 nm távolságban vannak. Ez a struktúra a plazmonikus rezonancia vonatkozásában különbözik pl. a ciszteinek hatására bekövetkező



2.a ábra: Ciszteinnel funkcionálizált ezüst nanorészecskék átlagos részecskeméreteinek (jobb oldali y tengely) és Zeta potenciál értékeinek (bal oldali tengely) változása a pH függvényében valamint egy-egy reprezentatív TEM felvétel a nanorészecskék ciszteinnel történő funkcionálizálás előtt (a) és után (b).



2.b. ábra: Ciszteinnel funkcionálizált $d = 13$ nm-es arany nanorészecskék plazmon sávjai $\text{pH} = 4,95$ esetén különböző időpillanatokban 37-600 sec között. (a kékekkel jelölt induló spektrum a funkcionálizálás előtti aranzsól spektruma) $\Delta\lambda = 120$ nm

aggregációt kísérő ún. „kék eltolódástól” (2. a és 2. b. ábrák).

Jól stabilizált arany nanorészecskéket szintetizáltunk di-blokk kopolimer micellák belsejében és így módon szabályozott kettődimenziós szerkezettel rendelkező arany nanorészecskékből hexagonális struktúrával rendelkező filmeket állítottunk elő. A filmek szerkezetét atomi erőmikroszkópiával és elektronmikroszkópos felvételekkel ellenőriztük.

Az arany nanorészecskék elektromosan vezető polimer alapú szenzorok előállítására is alkalmasak. Így hidrogél filmeket telítettünk arany nanorészecskékkel, amelynek során in-situ fotopolimerizációs eljárással térhálósítottunk a hidrogél filmet. Az arany nanorészecskék a film szerkezetében a duzzadási állapotnak és hőmérsékletnek megfelelően olyan közel kerülhettek egymáshoz, hogy a vezető elektronok már kis térerősség hatására is az arany nanorészecskék között „átugrottak”, így az elektromos vezetés interdigitális szenzor hordozó felületén mérhetővé vált. A kettődimenziós hidrogél mátrix/arany szenzor rendszer érzékeny a hőmérsékletre és a pH-ra is állandó duzzadási fok esetén. Amennyiben a hőmérséklet és a pH értéke állandó, a szenzor a felvett folyadék mennyiségére mutat érzékenységet. A kifejlesztett szenzor orvosi diagnosztikai célokra - főleg a bőrgyógyászatban –alkalmazható.

Albumin fehérjék szerkezetét vizsgáltunk fényszórás méréssel és felületüket módosították kationos tenzidekkel. A hidrofóbizálás következtében a fehérjék aggregációja egy optimumot mutat, amely aggregációs folyamat függ az alkalmazott tenzid szénlánc hosszától. A fényszórással meghatározott részecskeméret az aggregáció hatására 10 nm-től akár 1000 nm-ig terjedő tartományban éles aggregációs maximumot hoz létre a közel egymolekulás tenzid orientáció kialakulásánál. További tenzid adagolása a következő adszorpciós réteg hidrophil jellege miatt az aggregáció méretét csökkenti és az albumin fehérjék stabilizációját vonja maga után. Tekintettel arra, hogy az albuminok fluorofor aminosav egységeket tartalmaznak, ezért fluoreszcenciás intenzitás mérésével az aggregáció folyamata kiválóan követhető. Megállapították, hogy a fluoreszcenciás intenzitás csökkenés függ az hidrofóbizáló ágens szénlánc hosszától vagyis a fehérjék fluoreszcencia képessége a felületmódosítás mértékével, annak hidrofóbizálásával tetszőlegesen szabályozható.

Biológiai aktív molekulákból nanohibrid filmeket állítottunk elő arany nanorészecskék és pl. lizozim proteinek alkalmazásával. Meghatároztuk az alkotó fehérjék és az arany nanorészecskék felületi töltését és az elektrosztatikus kölcsönhatások kompenzációs elvét követve az immerziós (LbL technikával) réteg felépítési technikát alkalmazva optikai interferenciát mutató filmeket állítottunk elő. Az optikai és szerkezeti tulajdonságokat számos fizikai módszerrel (interferencia, reflexió, transzmittancia) minősítettük és megállapítottuk, hogy a képződött lizozim hibrid nanofilmek porózus szerkezetűek és az ennek következtében jelentkező nagy adszorpciós kapacitások miatt gőzök kimutatására optikai szenzorként alkalmazhatók. A megfelelő optikai törvényeket alkalmazva kiszámítottuk a reflexiós adatok hullámhossz függéséből a nanohibrid rétegek vastagságát és törésmutatóját. Ezzel a módszerrel követni tudtuk a rétegek felépítésének menetét 20-30

rétegszámig. A filmek szerkezetét felületi plazmon spektroszkópiával és kvarckristály mérleg technikával is vizsgáltuk. Számítási módszert dolgoztunk ki a nanohibrid film szerkezetének jellemzésére (törésmutató és rétegvastagság) és annak porozitásának meghatározására kombinálva a QCM és az AFM mérés technika eredményeit.

3. Titán-foszfát nanolamellás rendszerek funkcionálizálása biológiailag aktív anyagokkal

Biológiailag aktív molekulák interkalációját ciszteaminnal vizsgáltuk réteges szerkezetű titánát adszorbensekben. Réteges szerkezetű, szemikristályos titán-foszfátot szintetizáltunk, melyet $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ -ként (TiP) azonosítottunk. A TiP mintákat vizes szuszpenziókban ciszteaminnal (CEA) reagáltattuk és új TiP/CEA interkalációs komplexeket állítottunk elő. Az interkalációs komplexek röntgendiffrakciója alapján a CEA monorétegesen épül be a TiP lamellák közé. Meghatároztuk az adszorbeált CEA mennyiségét és a differenciális adszorpciós entalpiát. A CEA-TiP interkalációs komplexeket biomolekulák immobilizációjában tanulmányoztuk tovább, melyben a CEA, mint kötőréteg funkcionál az OWLS technikában.

4. Elektromosan vezető optikai szenzor anyagok szintézise bioszenzorok készítése céljából

Ón-dópolt indium-oxidot (ITO) és antimón-dópolt ón-oxidot (ATO) állítottunk elő szol-gél módszerrel, melyekből 50-500 nm-es vastagságú vékonyrétegeket építettünk LbL önszerveződő technikával üveghordozó felületén. A szol-gél alapú oxidokból elektromosan vezető, optikai hullámvezető bioszenzorokat készítettünk, melyeken - optikai fénymódus spektroszkópiával (OWLS) – különböző peptidek adszorpcióját tanulmányoztuk. Az OWLS mérések során oxid-lizozim ill. oxid-biotinált lizozim-avidin kölcsönhatást vizsgáltuk.

Hasonló felületmódosítást hajtottunk végre ón-dioxid részecskékkel szintén foszfát szerkezet módosítással. Az előállított rendezett szerkezetű és jól orientált vékony filmek alkalmasak optikai szenzorok, különös tekintettel az optikai hullámvezető spektroszkópiában az ón-dioxid alapú vékony rétegek funkcionálizálására. Az optikai hullámvezető spektroszkópiával (OWLS) az önrendeződő vékony félvezető oxid filmek funkcionálizálás után proteinek adszorpcióját és deszorpcióját vizsgáltuk, melynek során adszorpciós izotermákat határoztunk meg nanogram/cm² tartományban. A módszer előnye, hogy a rendkívül drága peptidek, polipeptidek adszorpciós izotermái meghatározhatók és igen kis

anyagmennyiségek birtokában is adszorpciós és deszorpciós folyamatok kvantitatív követésére alkalmas módszert dolgoztunk ki.

Rendezett szerkezetű hibrid rétegeket állítottunk elő grafit-oxid lamellákból, amelyeket különböző redukáló közegben grafén típusú nanolamellákká alakítottunk. A nanohibrid filmek előállítását cink-oxid/polimer kompozitok előállításával bővítettük ki, amelyek optikai, szerkezeti és gőzadszorpciós tulajdonságait vizsgáltuk. Az optikai tulajdonságok kibővített tanulmányozását elvégeztük cink-oxid/polietilén-imin nanohibrid rendszereken, és megállapítottuk, hogy a cink-oxid - mint fluoreszcenciás tulajdonságokkal rendelkező ultravékony film – méretfüggése jelentősen befolyásolja a mérhető optikai jelet.

5. Az önszerveződő hibrid nanorétegek előállítása

A nanohibrid filmek optikai tulajdonságait elsősorban a fluoreszcencia és a reflexió, interferencia vizsgálatokkal jellemeztük. Elsősorban a ZnO ill. funkcionizált ZnO fluoreszcenciájának vizsgálatát végezzük el. A nanohibrid filmeket lineáris polimerekből állítottunk elő UV fényben történő polimerizációval. Ezáltal szabályozott térhálósági fokú és megfelelő hidrofil/hidrofób arányt biztosító és a nanorészecskék megkötésére alkalmas nanohibrid filmeket szintetizáltunk. Ezeket a filmeket szenzorként alkalmazták a megfelelő szerkezetvizsgálati módszerekkel való analízis után. Mivel a filmek vastagsága 100-1000 nm között szinte tetszőlegesen szabályozható elsősorban a QCM mérésekkel ellenőrizték a rétegvastagságot és a szorpciós kapacitást. Az optikai reflexió és az interferencia mérésével a réteg törésmutatóját új fizikai összefüggés alapján számították. Az adatok helyességét QCM mérésekkel megerősítették.

Nátrium-citráttal stabilizált, negatív felületi töltésű Au nanorészecskékből és a megfelelő pH-értéknél (pH= 6) pozitív töltésű proteinből (lizozim), illetve polielektrolitból (PEI) önrendeződes technikával különböző rétegszámú vékonyrétegeket állítottunk elő. A vékonyrétegek épülését spektrofotometriás, XRD és SEM elektronmikroszkópiás technikával, illetve kvarckristály mikromérleggel (QCM) követtük. Megállapítottuk, hogy a filmpépülés során az aranyrészecskék aggregálnak (plazmonjuk 530 nm-ről 654 nm-re tolódik), továbbá a filmek épülése lineáris, és a filmek vastagsága nő a rétegszámmal. Atomerő mikroszkópiás vizsgálatok eredményei alapján elmondható, hogy filmek felülete sima, kevésbé érdes. Az elért eredményekből a publikáció benyújtásra került.

Pozitív töltésű polielektrolittal stabilizált ezüst nanodiszperziókat állítottunk elő, melyeket spektrofotometriás és TEM módszerekkel jellemeztünk. Ezüst szorból és negatív felületű

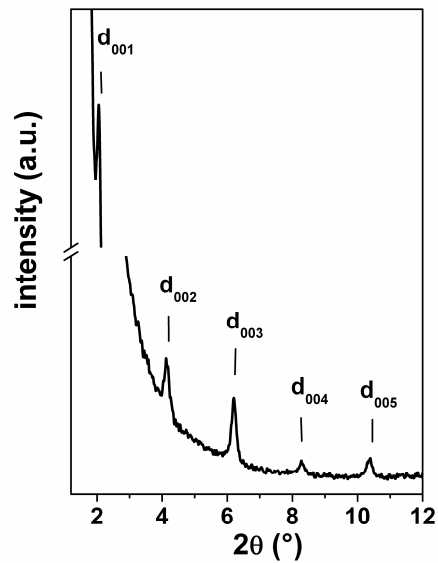
polisztirol diszperziókból ($d \approx 30$ nm), illetve Ag szolból és réteges kettőshidroxidból (LDH) önrendeződéses (LbL) technikával különböző rétegszámú filmeket építettünk. A filmek épülését spektrofotometriás módszerrel követtük.

A polimer diszperzióhoz hozzáadott ezüstionok redukálásával ezüst nanorészecskéket választottunk le a polimer gömbök felületére, majd a különböző ezüst tartalmú kompozit diszperziókat spektrofotometriás módszerrel jellemeztük. A minták abszorpciós spektrumaiban megjelenik az ezüst részecskékre jellemző elnyelés, melynek intenzitása az ezüst tartalommal maximum görbe szerint változik. A negatív felületi töltésű kompozit részecskék és a pozitív felületi töltésű LDH-ből LbL technikával vékonyrétegeket hoztunk létre. A spektrofotometriás mérések eredményei alapján elmondható, hogy az azonos rétegszámú filmek fényelnyelése növekedett a kompozitba beépült plazmonikus ezüst tartalmával. Az XRD vizsgálatok kimutatták, hogy az LDH-ra jellemző reflexiók intenzitása nő a kompozit diszperziók ezüst tartalmával, azaz a filmek rétegvastagsága nő az ezüst tartalommal, mivel az ezüstöt hordozó latex nanorészecskék beépülnek az LDH lamellák közé. Ezáltal sikerült egy összetett nanoszerkezetű hibrid rendszert előállítani, ahol az önszerveződést vezérlő erőt az LDH lamellákat összetartó elektrosztatikus kölcsönhatás jelenti. Atomerő mikroszkópiával (AFM) vizsgáltuk a filmek felületi morfológiáját, amelyekből megállapítottuk, hogy anizodimenziós interlamelláris struktúrákat vittünk fel üveg felületekre.

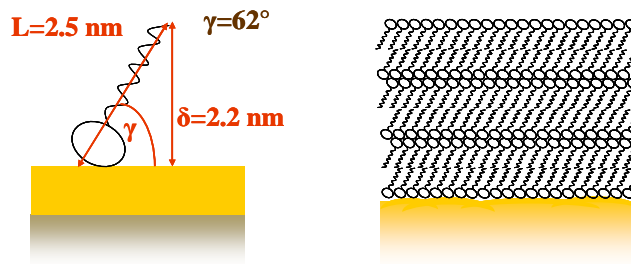
6. Langmuir –Blodgette típusú ZnO kétdimenziós ultravékony filmek tulajdonságai

ZnO nanorészecskéket állítottunk elő Langmuir-Blodgett módszerrel. Etanolos közegben szintetizáltunk 3-6 nm átmérőjű kristályos ZnO részecskéket, ezek méretének növekedését (a szol öregesését) vizsgáltuk UV-Vis, XRD és DLS technikákkal. A részecskékből Langmuir-Blodgette-filmeket készítettünk és a fluoreszcenciás spektrumokat meghatároztuk. A 3. ábrán példát mutatunk be arra nézve, hogy a sztearinsav molekulák több rétegben tökéletesen rendezett 2D struktúrát képeznek (3.a és b.ábrák). Az arany felszínen történő önszerveződés a ZnO nanorészecskék plazmonikus csatolása miatt fluoreszcencia növekedést mértünk, amely a sík aranyfilm/ZnO csatoláskor estében többszörös erősítést eredményezett.

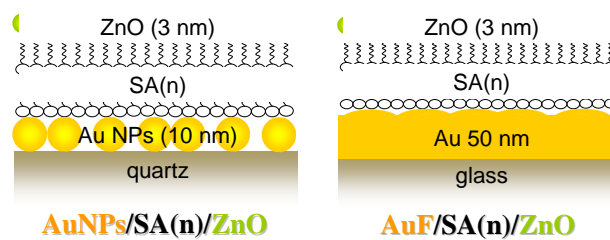
a



b



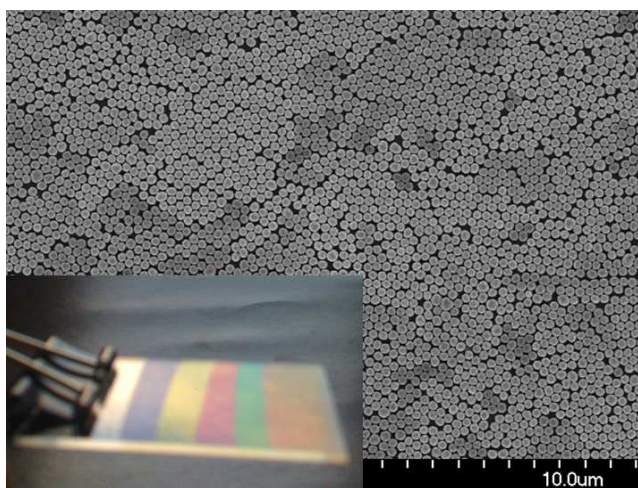
c



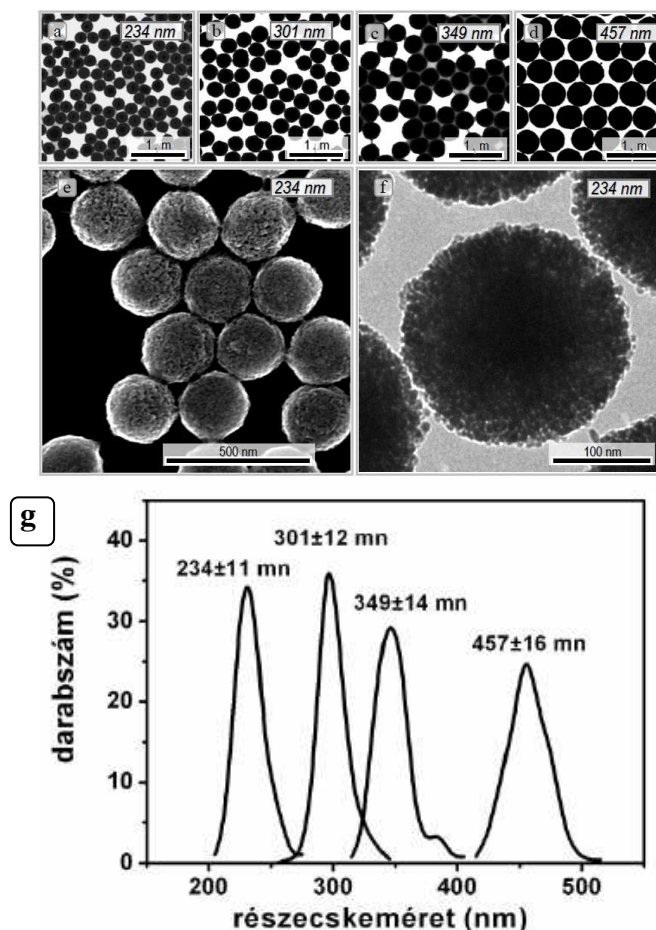
3. ábra. Langmuir-Blodgett technikával előállított a) hat réteges sztearinsav(SA) molekulákból felépített film Bragg-reflexiói ($n=1-5$) az XRD felvételen, b) annak sematikus szerkezete, c) arany nanorészecskéken rendezett SA/ZnO film, és arany filmen rendezett SA/ZnO film.

Cink-peroxid/poliakrilsav filmeket állítottunk elő önrendeződéses LbL módszerrel. A vékonyrétegek optikai, szerkezeti és adszorpciós tulajdonságait vizsgáltuk, ezen tulajdonságokat a poliakrilsav oldat ionerősségével szabályoztuk, mely hatással van a

kialakuló hibrid szerkezetére. Az alacsony ionerősségű oldatból történő LbL preparációs eljárás esetén lazább szerkezetű, vékonyabb filmeket készítettünk, míg az ionerősség növelésével a filmek egyre kompaktabbak és vékonyabbak lettek. A filmek törésmutatója nőtt a polielektrolit komponensek konformációjának megváltozása következtében. Fényabszorpciós és reflexiós spektroszkópiai mérések, ill. QCM és AFM vizsgálatok rámutattak, hogy a rétegek felületi érdessége jelentősen növekedett az elektrolit koncentrációval. Az adszorpciós módszerekkel számított fajlagos felület növekedett az elektrolit koncentrációval. A vízgőz adszorpcióját reflexiós spektrumok mérésével is követtük. Az interferenciával terhelt spektrumok maximális reflexióhoz tartozó hullámhosszai eltolódnak az - adszorpció következtében megváltozó – effektív törésmutató növekedése miatt. A parciális nyomás függvényében ábrázolt törésmutatók messzemenően korrelálnak a QCM-mel meghatározott izotermák lefutásával. A mért szorpciós effektusok alapján a filmek alkalmasak optikai szenzorok készítésére. A QCM és a reflexiós vizsgálatok eredményeit kombinálva megállapítottuk, hogy az effektív törésmutató és a vízmolekulák polarizáltsága alacsony borítottság mellett fokozatosan növekszik, majd magasabb borítottság esetén a víz tömbfázisbeli polarizálhatóságával megegyező értéken telítődik, mely arra utal, hogy a víz kondenzált állapotban van jelen a nanohibrid film pórusaiban.



4. ábra. A 350 nm-es monodiszperz, gömb alakú ZnO részecskék egyrétegű Langmuir-Blodgett filmjének pásztázó elektronmikroszkópos felvétele. A beillesztett fénykép a többrétegű film esetén jelentkező rétegszámtól függő interferencia színeket mutatja be.



5. ábra. Különböző méretben szintetizált monodiszperz, gömb alakú ZnO részecskék transzmissziós elektronmikroszkópos (a-d., f.) és pásztázó elektronmikroszkópos (e.) felvétele és a hozzájuk tartozó méreteloszlási görbék (g.)

A 4. és 5. ábrán bemutatott TEM felvételek a monodiszperz ZnO nanorészecskék önrendeződési lehetőségeit szemléltetik.

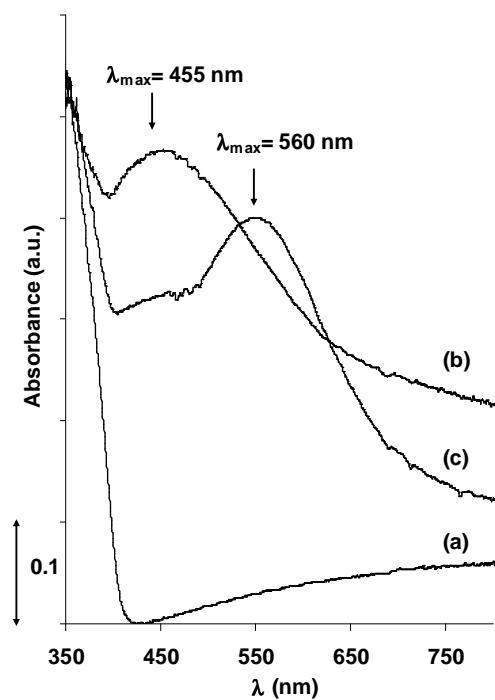
7. Ultravékony grafén hibrid nanoszerkezetek létrehozása hordozók felületén

A pályázat egyik fontos célkitűzése az volt, hogy egy megfelelő hordozó felületén olyan rendezett szerkezetű grafén-lemezekből felépülő réteget tudjunk létrehozni, amely elektromosan vezető, mechanikailag stabil, ugyanakkor ultravékony és emiatt átlátszó felületi bevonatot képez. Erre a feladatra az LB depozíciót alkalmaztuk. A grafén filmek előállítását grafit-oxidból (GO) alakítottuk. A GO hidrophil és híg vizes oldatban könnyen hasítható elemi rétegekre, amelyeket ezután LB és LbL depozícióval rögzítettünk üveg- ill. kvarcfelületeken. Kísérleteink azt igazolták, hogy jól rendezett, elemi vagy kétrétegű, monoréteges borítottságú

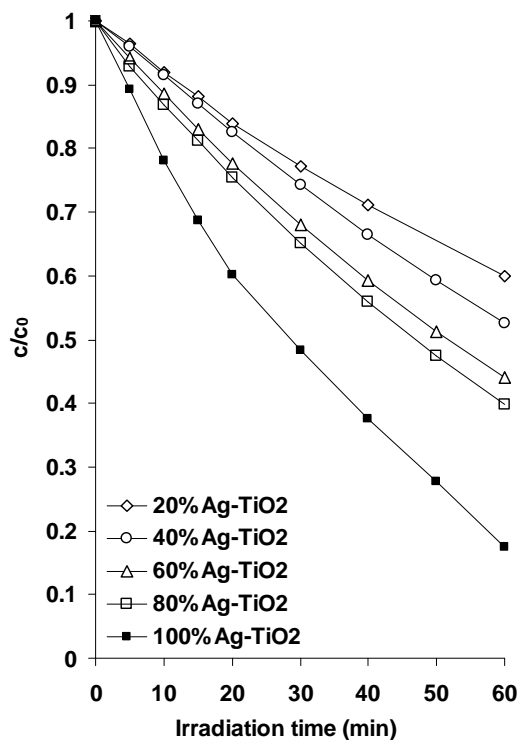
grafén-oxid rétegek előállítása lehetséges az LB mérlegen komprimálós módszerrel. Kimutattuk, hogy rendezett, teljes felületi borítottságú elemi grafit-oxid vékonyrétegek állíthatók elő 50 mg/dm³ szubfázis-koncentráció és 10-es pH esetén. Megfelelő oldalmennyiséggel elkészített, redukcióval és hőbontással grafénné visszaalakított részecskefilmek elektromos ellenállása is kedvezően alacsony, amely alkalmas transzparens elektródok későbbi kifejlesztéséhez. Hasonló eredményt hoztak az LbL módszerrel elkészített filmek elektromos vezetőképesség mérései is: ebben az esetben kationos polimerekkel felépített, többrétegű GO filmek hőbontásával kapott grafénbevonatok ellenállása a rétegek számával szabályozható volt. Ezen filmek is megtartották a látható fény hullámhossz-tartományában a nagymértékű áteresztőképességüket is.

8. Öntisztuló felületek, fotokatalízis

Félvezetők fém-oxidok (TiO₂, SnO₂, ZnO) szabályozott méretű előállítása és felületmódosítása az öntisztuló tulajdonságokkal rendelkező és polimerekkel stabilizált rétegek gyakorlati alkalmazása miatt fontos. A filmek szerkezeti és optikai tulajdonságainak szabályozása lehetőséget ad az alkalmazási követelményeknek (pl. levegő és víz tisztítása) megfelelő felhasználásra. A készített filmek fotoelektromos tulajdonságainak vizsgálatát interdigitális mikroelektródok felületén végeztük el abból a célból, hogy az ezüst nanorészecskékkel való funkcionálizálás milyen mértékben befolyásolja a fotokatalízisben fontos elektron-lyuk rekombinációs időket. Megállapítottuk, hogy ca. 0.5 % ban a felületen lévő ezüst és arany nanorészecskék az optikai abszorbanciát a látható fény hullámhossz tartományába tolják el (6.a. ábra). A plazmonikus tulajdonságú ezüsttel, ill. arannyal módosított TiO₂ fotokatalizátorok fotooxidációs tulajdonságai a látható fény spektrumában is lényegesen jobbak, mint a tiszta titán-dioxiddal elért fotooxidációs folyamatok. (6. b. ábra).



6.a ábra. A diffúz reflexiós spektrumok a különböző fotokatalizátorokon: a) TiO_2 P-25, b) 0,5% Ag-TiO_2 , c) 0,5% Au-TiO_2 ,



6.b. ábra. Az etanol fotooxidációjára vonatkozó kinetikai függvények az ezüsttel funkcionizált Ag-TiO_2 fotokatalizátorok felületén különböző polimer kötőanyag tartalomnál.

A különböző polimerekkel stabilizált filmek szerkezeti tulajdonságainak vizsgálata az előző pontban megadott módszerekkel a fotoelektromos tulajdonságuk megértése céljából. A funkcionizált TiO_2 és ZnO alkalmazását a látható fény tartományában optikai módszerekkel is minősítettük és megállapítottuk, hogy az ezüst plazmonikus hatása 420-570 nm tartományban jelentős fotonabszorpciót eredményez, amely javítja a fotokatalízis hatékonyságát (1. 6 a. ábra).

Összefoglalás

Önszerveződő hibrid nanofilmek előállítását, szerkezeti elektromos és optikai tulajdonságait vizsgáltuk kolloid rendszerekből (nanorészecskékből, polielektrolitokból és biopolimerekből) felépíthető ultravékony rétegekben. Szabályozott méretű arany, ezüst valamint arany-ezüst ötvözetekből preparált nanorészecskéket szintézisét valósítottuk meg, majd azok felületét funkcionizáljuk annak érdekében, hogy szabályozott szerkezetű (10-500 nm) és rétegvastagságú nanohibrid filmeket állítsunk elő arany, üveg és szilícium felületeken. A félvezetők közül elsősorban a cink-oxid nanorészecskéket alkalmaztuk, amelyekből nemzetközi folyóiratokban **51 közleményt** jelentettünk meg, amelyek **összimpaktja: 121.73**. Tovább folytattuk a nanoméretű tartományban (20-50 nm) szintetizált titán-dioxid félvezető oxidok fotoelektromos, optikai és katalitikus tulajdonságainak tanulmányozását és ezen a területen nemzetközi folyóiratokban 21 db publikációt közöltünk. Réteges szerkezetű nanolamellás rendszerek szintézisével (kettős hidroxidok és grafitból erőteljes oxidációból létrehozott grafit-oxidokat) olyan szabályozott optikai tulajdonságú filmeket állítottunk elő, amelyek kiváló önszerveződő tulajdonságokkal rendelkeznek a lamellák anizometrikus dimenziói miatt. Ezen részecskék hibrid rendszereit polielektrolitokkal ill. ellentétes töltésű kolloid részecskékkel hoztuk létre a szabályozott rétegvastagságú filmek előállítása érdekében. A grafit oxid lamellákat Langmuir-Blodgett filmek formájában üveg felületén is előállítottuk, amelyeket elektromosan vezető grafén lamellákká redukáltunk. Ily módon sikerült a jól ismert grafit hasítási eljárás mellett egy kolloidkémiai módszerrel szintetizálható grafit-oxid-grafén átmenet megvalósítására, amelyek grafén formájában szabályozott vezetőképességű nanolamellás szerkezetet bizonyítottak. Mágneses nanorészecskéket építettünk be ultravékony grafit rétegekbe, amelyek vezetési tulajdonságait szabályoztuk. A nanostruktúrált hibrid szerkezetek felületi tulajdonságait atomi erőmikroszkóppal analizáltuk.

A titán-dioxid fotokatalitikus tulajdonságait nanoméretű nemesfémek (elsősorban ezüst, valamint ezüst-arany ötvözetek) változtattuk meg olyan értelemben, hogy plazmonikus tulajdonságaikat kihasználva a látható fényben gerjeszhető fotokatalizátor kompozitokat hoztunk létre.

A hibrid rétegek további komponensei lehetnek polimerek, polipeptidek és fehérjék.. Az adszorpciót kétdimenziós mérés technikával optikai hullámvezető spektroszkópiával ill. az általunk kifejlesztett optikai reflexiós spektroszkópiával tanulmányoztuk hidrofil és hidrofób felületeken, amelyeknél a felületmódosítást funkcionálizálási reakciókkal oldottuk meg. Az ily módon előállított (elsősorban cink-peroxid, cink-oxid polimer) kompozitokat szelektív szenzorokként alkalmaztuk. A témából 1 PhD értekezés (Sebők Dániel fizikus) készült. A nanohibrid filmeket optikai és amperometriás szenzorok előállításához is felhasználtuk és alkil tiolokkal módosított arany nanorészecskékkel különböző gőzök adszorpciójára szenzitív interdigitális szenzorokat fejlesztettünk ki.

Aminosavak, peptidek és fehérjék funkcionálizáló hatását tanulmányoztuk arany nanorészecskéket és arany filmekben. A plazmonikus tulajdonságok változását mértük ill. felületi plazmon spektroszkópiával határoztuk meg az önszerveződő filmek anyagtartalmát és szendvics szerkezetét. A rétegek vastagságára és törésmutatójára szintén kvantitatív információkat nyertünk. A plazmonikus anyagok felületén bekövetkező szorpciós folyamatok alkalmasak az ezüst valamint az arany nanorészecskék felületén megkötött aminosavak és peptidek aggregatív tulajdonságainak optikai jelzésére, amely módszer kifejleszhető gyógyszer hatóanyagok megkötésének (pl. kinurénsav) kvantitatív detektálására.