

NANOSZERKEZETŰ ANYAGOK ÉS A KOLLOID ÁLLAPOT

Dékány Imre

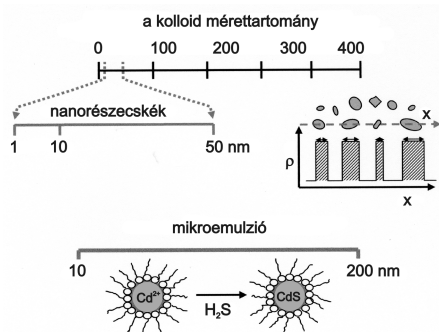
az MTA levelező tagja, Szegedi Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszék
MTA Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoportja – i.dekany@chem.u-szeged.hu

Bevezetés

A kolloidok a finoman eloszlatott anyag egységei, amelyek dimenziói a nanométertől a mikrométer tartományig terjednek, és nagy felület/térfogat aránnyal rendelkeznek. Az elmúlt években megerősödtek azok a tendenciák, amelyek olyan struktúrák előállítását szorgalmazták, amelyeknek keletkezését és növekedését ellenőrizni tudjuk. Ehhez nyújt segítséget a fizika, amely a makroszkopikus szerkezetektől a miniatűr egységekig, minden dimenzió előállítását lehetővé teszi. A 90-es években azonban a nanotudományok kerültek előtérbe, amelyek olyan speciális tudományterületet jelentenek, amelyek a technológiai fejlődés új szakaszát követelik meg. Ez a fejlődés még tíz évvel ezelőtt sem volt előrelátható. A kolloidok és a határfelületek tudománya elsősorúan multidiszciplináris terület, mivel a kémia különböző területein való megjelenésük mellett a fizika és a biológia szakterületét is érintik. Ilyenek a biomimetikus folyamatok, az önrendeződő szervezetek, a szenzorokkal működő új mérés technikák, amelyek felhasználása eddig ismeretlen volt, a mesterséges sejtek, a DNS-chipek konstruálása, stb. Ezeket gyakorlatilag a gyógyszerészetben, az orvostudományban, az információs technológiában, a katalízisben, a modern kozmetikában, a korszerű lakk és festék- és textiliparban, az új építőanyag és szerkezeti anyag kompozitok gyártásában és környezetbarát technológiákban hasznosítják.

A nanoszerkezetű anyagokat a Wolfgang Ostwald-féle diszperz rendszer elmélet szerint a kolloid mérettartomány alsó határán találhatjuk. Az európai kolloidkémia egyik alapítója, Wolfgang Ostwald az 1914-ben megjelent *Az elhanyagolt dimenziók világa* című könyvében hangsúlyozta, hogy a molekuláris méretek és a mikroszkopikusan észlelhető rendszerek között léteznek olyan részecskehalmazok, amelyek a fény hullámhosszával nagyságrendben azonos méretűek. A Richard Zsigmondy által felfedezett ultramikroszkóppal már be is bizonyították (például a kolloid arany- és ezüstszolok – nanorészecskék – vizsgálatakor) **a szubmikroszkópos diszkontinuitások**, vagyis a kolloid részecskék létezését. Az Ostwald-féle definíció szerint a kolloid mérettartomány 1-500 nm között definiálható, de senki sem gondolatott a húszas években arra, hogy ezen mérettartomány alsó határán az anyag eddig nem ismert, új tulajdonságokat mutathat (**1. ábra**). Mégis mintegy hat évtized telt el ismét, amikor a korszerű fizikai (ultranagy vákuumtechnikai) vizsgálati módszerek lehetővé tették a néhány nanométer átmérőjű részecskék tanulmányozását, amelyekről kiderült, hogy új fizikai (például félvezető, optikai, mágneses, stb.) és mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek (Yamanaka, 1987; Vinodgopal, 1995). A következőkben vizsgálatainkat elsősorban az 1-50 nm mérettartományban található nanorészecskékre

terjesztjük ki, mivel ezen mérettartományban jelentős kölcsönhatások működnek a határfelületeken, és ezen határrétegek tulajdonságait ismerve juthatunk el a nanoszerkezetű anyagok előállításához és stabilizálásához (Kotov, 1996; Kotov, 1997). A diszperziós kolloidok előállításánál, a kinetikai állandóság vizsgálatánál nagyon lényeges a stabilizáló határrétegek szerkezete és kiterjedése. Az előállítási lehetőségeket tekintve technikailag az egyik legegyszerűbb rendszer a szilárd-folyadék, illetve a folyadék-folyadék határfelületet tartalmazó kolloid diszperzió. Mivel az adszorpciós réteg kiterjedése néhány nanométer, felvetődik a kérdés, hogy létrehozhatunk-e nanoszerkezetű anyagokat ezen erőterben, kihasználva azt, hogy az adszorpció révén a legkülönbözőbb anyagok (ionok, molekulák, makromolekulák, tenzidek, stb.) feldúsulnak a felületen. Mint a következőkben látni fogjuk, a határfelületeken kiváló lehetőség nyílik az adszorpció miatt az ún. önrendeződő (vagy önszerveződő) struktúrák (ún. kvázi kétdimenziós szerkezetek) szabályozott létrehozására. Természetesen a vizsgált részecskék felületén lévő adszorpciós rétegben is lehetőség van a nanorészecskék előállítására, így a



1. ábra • A kolloid mérettartomány és a nanorészecskék viszonya. Az ábrán a szubmikroszkópos diszkontinuitásokat a sűrűség (ρ) vs. x függvényen mutatjuk be.

klasszikus értelemben vett diszperz rendszerekben (szolokban és szuszpenziókban) **a szilárd-folyadék határfelületi rétegekben** is mint „nanoreaktorokban” előállíthatók néhány nanométer átmérőjű részecskék.

Nanorészecskék előállíthatók folyadék-folyadék határfelületeken is. Ez a mérettartomány a kolloid rendszerek esetében az ún. mikroemulziók 100–200 nm-es tartománya. A mikroemulziók termodinamikailag stabilis rendszerek, amelyekben az egymással nem elegyedő két folyadékfázis tenzidek segítségével egymásban cseppek formájában diszpergálódott. A mikroemulzió cseppek tehát mint nanoreaktorok adnak teret a megfelelő átmérőjű részecskék szintézisének. A cseppek átmérője a tenzid-víz aránnyal szinte tetszőlegesen szabályozható. Ezért az előállítani kívánt nanorészecskék mérete a mikroemulzió összetételnek megfelelően változtatható (B. Nagy, 1983).

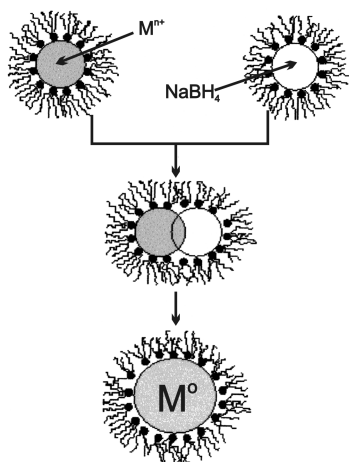
Nanorészecskék szintézise micellákban, mikroemulziókban és folyadékkristályokban

Micellák és mikroemulziók belső terében is előállíthatók a szabályozott és kívánt méretű kolloid részecskék (B. Nagy, 1983). Ebből a célból először egy szerves közegű (például toluol) mikroemulzió belső vizes cseppjeiben feloldjuk a nanorészecske képződéséhez szükséges egyik komponenst, majd ugyanazon összetételű mikroemulzió másik részében a másik reakciópartnert. A két mikroemulzió keverése után megkapjuk a cseppekben létrejövő terméket, a nanorészecskéket, amelyeket a cseppet stabilizáló tenzid molekulák szintén megvédenek az összetapadástól, vagyis szubmikroszkópos részecskéket kapunk. (2. ábra)

A cseppek, illetve a részecskék mérete a tenzid/víz arány változtatásával szisztematikusan szabályozható.

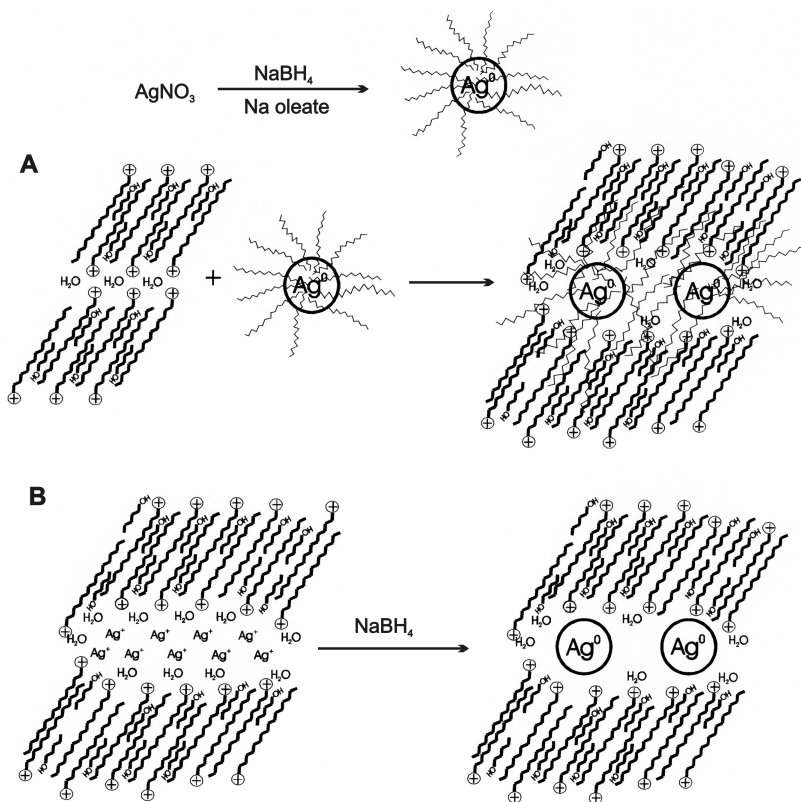
Tenzidek vizes oldatában a töménység növelésével folyadékkristályos szerkezetű

2. ábra • Nanorészecskék szintézise mikroemulzió cseppekben. Az ábrán bemutatott M^{n+} fémionokat Na-borohidriddel fém nanorészecskékké redukálhatjuk szobahőmérsékleten.



szmektikus rétegek keletkeznek, melyek lamellái között például ezüst nanorészecskék stabilizálhatók, illetve állíthatók elő. A 3. A ábrán az ezüst nanorészecskéket Na-oleáttal hidrofobizáljuk, majd a hidrofobizált ezüst beépül a folyadékkristály lamellák közé. A 3. B ábrán a folyadékkristályos rendszerben ezüst-nitrát formájába visszük be a prekursor ionokat, majd a szobahőmérsékleten történő redukcióval a tenzid lamellák stabilizálják a fém nanorészecskéket.

3. ábra • Ezüst nanorészecskék előállítását folyadékkristályos rendszerekben. A: hexadecil-trimetil-ammónium-bromid/n-pentanol/víz folyadékkristályos rendszerben stabilizált és Na-oleáttal hidrofobizált Ag nanorészecskék interkalációja. B: a folyadékkristály interlamelláris terében víz nanorétegben lévő ezüstionok redukciója Ag nanorészecskék előállítását céljából.



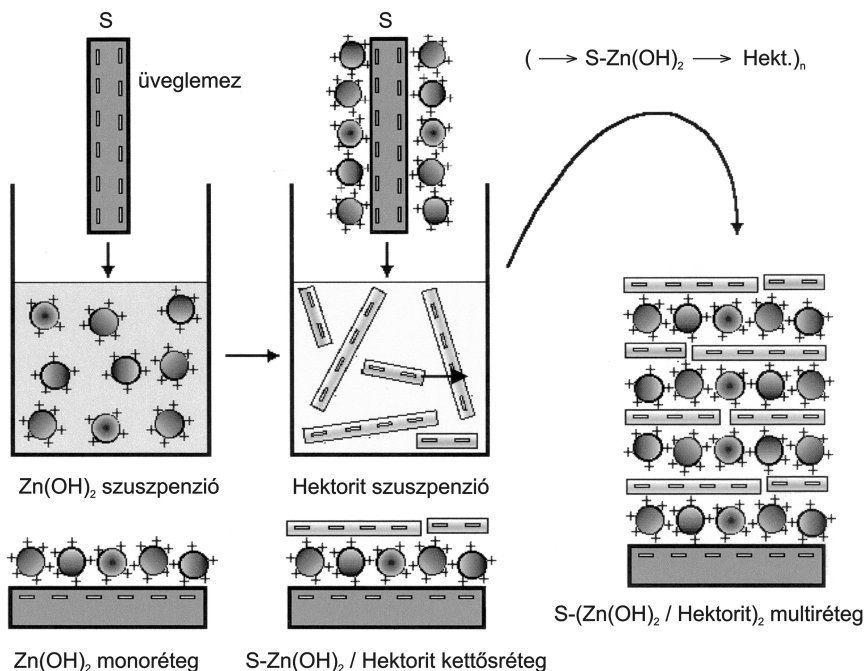
Ultravékony nanofilmelek és önszerveződő kolloid rendszerek

Az adszorpciós jelenségek tanulmányozása és a határfelületi rétegek szerkezetének, valamint a részecskék közötti kölcsönhatások megismerése lehetőséget ad arra, hogy különböző lamellás szerkezetű anyagokból (például agyagásványokból vagy grafit-oxidból) – melyek vastagsága kb. 1 nm – ultravékony filmeket állítsunk elő. A lamellák az adszorpciós erők hatása miatt önrendeződésképesek, és a rétegszámtól függően 5–100 nm vastagságú rétegek állíthatók elő sík felületen (Kotov, 1996). A 4. ábrán negatív töltésű üvegfelületre adszorbeáltatunk pozitív felületi töltéssel rendelkező fémhidroxid nanorészecskéket, majd szárítás után ezeket negatív felületi töltéssel rendelkező rétegszilikát (hektorit) szuszpenzióba merítjük. Ezáltal a felületen mintegy 5 nm vastag-

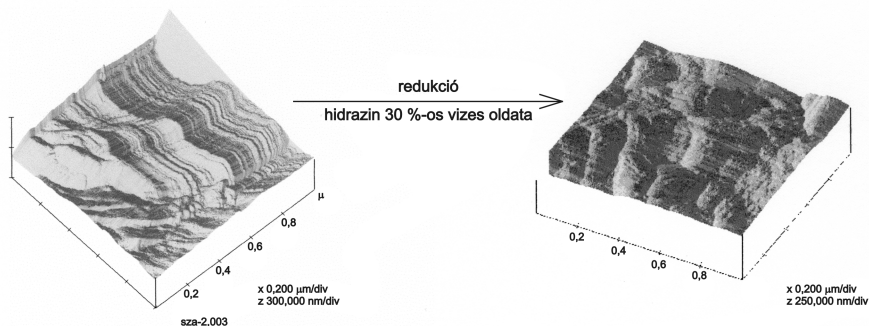
ságú kettősréteg képződik. A film stabilitását a különböző rétegekben lévő ellentétes töltések biztosítják.

A folyamat ciklikus ismétlésével 30–50 réteg vihető fel az üveg felületre, amelynek réteges orientációja röntgendiffrakciós kísérlettel igazolható. Kalcinálás után cink-oxid nanorészecskék keletkeznek a stabilizáló szilikátlamellák között, amelyek mint kiváló fotokatalizátorok alkalmazhatók. Az óndioxidról közismert, hogy kiváló félvezető és szenzor alapanyag. Így például szol-gél eljárással savas közegben pozitív felületi töltésű ón-hidroxid nanorészecskéket állíthatunk elő, majd a rétegszilikátokkal való stabilizálás utáni kalcinálással ón-dioxid/rétegszilikát nanofilmelek készíthetők.

Nanofilmelek preparálásához nemcsak kolloid részecskéket, hanem makromolekulás kolloidokat is használhatunk. Előnyösen alkalmazhatók a töltéssel rendelkező poli-



4. ábra • Önszerveződő cink-hidroxid/hektorit ultravékony nanofilmelek előállításának bemerítéssel.



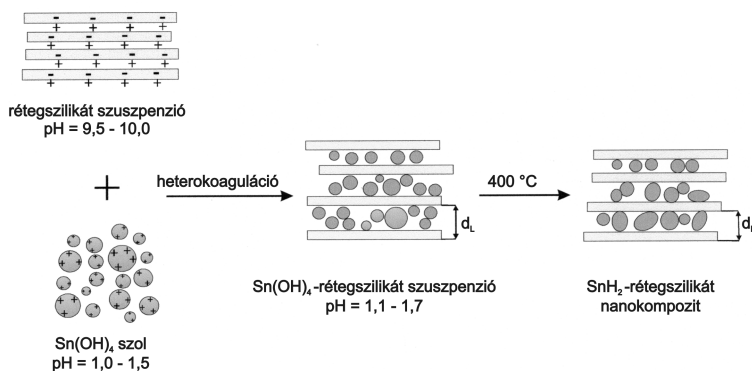
5. ábra • Polimerrel interkalált grafit-oxid és a redukált grafit nanofilm AFM képe.

merek vagy polielektrolitok. Így például kationos polimerekkel grafit-oxidból polymer/grafit-oxid ultravékony nanofilmekeket készíthetünk, amelyeket szobahőmérsékleten hidrazinos oldatban részlegesen vagy teljesen grafitá redukálhatunk. Ez a nanotechnológiai eljárás lehetővé teszi, hogy 20-50 nm vastagságú, rendezett grafit filmeket állítsunk elő, amelyek vezetőképessége a redukció mértékével szabályozható. Ezen grafit nanofilm felületi szerkezetére vonatkozó AFM képet az 5. ábrán mutatjuk be.

A réteges szerkezetű szilikát ásványok kiválóan alkalmasak arra, hogy felületükön és interlamelláris térükben néhány nanométer átmérőjű részecskéket állítsunk elő kolloid szuszpenziókban. Az eljárásokban fontos szerepet töltenek be a stabilizálószerke, amelyek a kialakult nanorészecskéket megóvják az aggregációs folyamatoktól, így igen kicsi (néhány nanométer mérettartományba eső) részecskék előállítása is elérhetővé válik. A természetes agyagásványok (montmorillonit, hektorit, szaponit, stb.) azért alkalmasak erre a célra, mert jól duzzadnak vizes közegben, és így nagy belső felülettel rendelkeznek. A szilikátlemezek negatív töltéssűk, és így felületükön töltéskompenzáló kationok (például Na^+ , Ca^{2+} , stb.) található, amelyek például nemesfém kationokra cserélhetők (Dékány, 1999; Papp, 2001a; Papp, 2001b; Dékány, 1996).

A különböző félvezető és átmeneti fém nanorészecskék előállítására számos olyan módszer ismert, amelyek a részecskék stabilizálásához és a méret szabályzásához asszociációs kolloidokat (micellákat, mikroemulziókat, Langmuir-Blodgett filmeket vagy egyéb önrendeződő rendszereket) használnak fel (Kotov, 1997; Dékány, 1999; Papp, 2001a). Az ismert szintézismódszerek között mind organikus, mind vizes közegben lejátszódó reakciók találhatók. Az eljárásokban fontos szerepet töltenek be a stabilizálószerke, amelyek a kialakult nanorészecskéket megóvják az aggregációs folyamatoktól, így igen kicsi (néhány nanométer méretű) részecskék előállítása is elérhetővé válik. A legtöbb esetben polimereket, alkil-ammónium sókat, tenzideket használnak stabilizálószerként, amelyek segítségével kis részecskeméretű szolokat szintetizálnak.

Korábbi munkáinkban mi a szilárd/folyadék határfelületű adszorpciós réteget, mint „nanofázisú reaktort” alkalmaztuk nanokristályos félvezetők (CdS , ZnS , TiO_2) előállítására illetve az agyagásvánnyal való stabilizálására (Papp, 2001b; Dékány, 1996; Szűcs, 2001). Az eljárás lényege az, hogy a folyadékban diszpergált szilárd részecskék felületén lévő rétegben adszorbeáltatjuk a nanokristályos anyag prekursor ionjait, és a szintézist a megfelelő redukálószer (alkoholok, hidrazin, stb.) bevitelével a felületi rétegben hajtjuk végre.

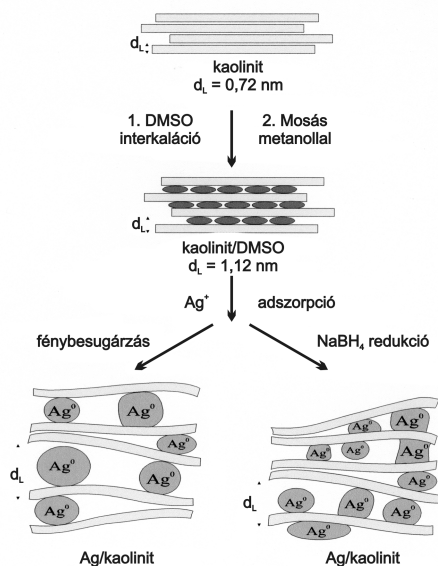


6. ábra • Fém-hidroxid nanorészecskék előállítása adszorpcióval és hidrolízissel a szilikát lamellák interlamelláris terében mint „nanoreaktorban”. A felvevő fémoxid 400-500 °C-on történő kalcinálás után keletkezik a lamellák között.

A prekursorok oldékonyságát úgy állítjuk be a diszperziós közeg megválasztásával, hogy ebben a prekursor ionok gyakorlatilag ne oldódjanak. Ha az oldékonyság nem jelentős a folyadékfázisban, akkor a prekursor ionok preferáltan adszorbeálódnak a szilárd felületen, és a tömbfázisban koncentrációjuk közel zérus lesz. Ezt az eljárást *kontrollált kolloid szintézisnek* is tekinthetjük, amely lényegesen különbözik a fémkatalizátorok előállításához ismert impregnációs technikától. A *nanofázisú reaktor alkalmazásának lényege éppen az, hogy a diszperziós közegben mint tömbfázisban nem képződik részecske*. Különösen jó lehetőséget biztosítanak a fenti eljárásokhoz a réteges szerkezetű szilikátlamellák, mivel a prekursorok adszorpciója és az azt követő nanorészecske-képződés és -növekedés a lamellák közötti interlamelláris térben sztereikus okok miatt is korlátozott (6. ábra). Ha például negatív töltésű retegszilikát lamellák között ón-hidroxid nanokolloid szol részecskéket adszorbeáltunk, ún. heterokoaguláció történik. Vagyis a kolloid diszperz rendszerben önként végbemegy az az önrendeződő folyamat, amelyet az előzőekben a nanofilmek előállításánál bemutatunk. A heterokoaguláció során keletkezett ón-hidroxid/retegszilikát kompozit kalcinálásával ón-dioxid retegszilikát

nanokompozit fotokatalizátort vagy szenzor alapanyagot állíthatunk elő.

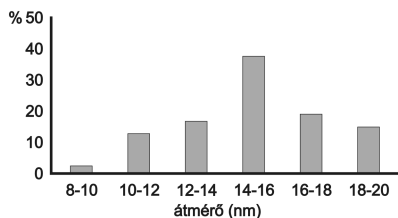
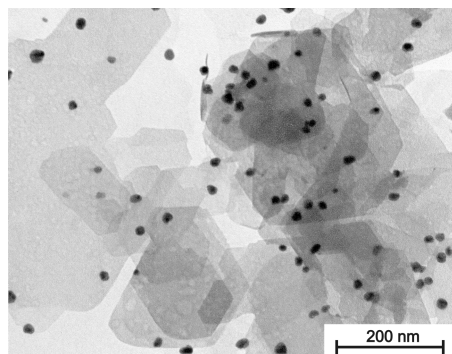
A 7. ábrán a kaolinit részecskéket mint kiváló kerámiai alapanyagok hasznosíthatóságát mutatjuk be nanoszerkezetű fém-kerámia kompozitok előállításának céljából. Így például



7. ábra • A kaolinit lamellák hasítása dimetil-szulf-oxid (DMSO) és az ezüst interkalációja a kaolinit lamellák között. A redukciót NaBH₄ vizes oldattal szobahőmérsékleten illetve vizes szuszpenzióban fény besugárzással valósíthatjuk meg.

ha a kaolinit lamelláit dimetil-szulfoxiddal történő interkalációs reakcióban elemi lamellákra hasítjuk, akkor az interlamelláris térbe fémionok vihetők be. Az ábrán bemutatott ezüst-ionok mind fény hatására, mind szoba-hőmérsékleten redukálószerrek hatására ezüst nanoklaszterekké alakulnak, amelyek beépülnek a lamellák közé. A szerkezetről készített TEM felvételt és a részecskeméret eloszlást a **8. ábrán** láthatjuk. Megállapítható, hogy a lamellák között nagy gyakorisággal (14–16 nm) átmérőjű ezüst nanorészecskék foglalnak helyet.

A Pd-nanorészecskék is előállíthatók rétegszilikátokon, ha a prekursorokat ioncsere adszorpcióval megkötöttük a felületen. Az adszorpciós izoterma ismeretében számítottuk ki a szükséges prekursor anyagmennyiségét. A redukálószerként használt etanol mennyiségét az etanol(1)-víz(2) elegyadszorpciós többletizotermája és a nanofázisú reaktor megfelelő összetételének ismeretében számítottuk ki (Dékány, 1996; Szűcs,



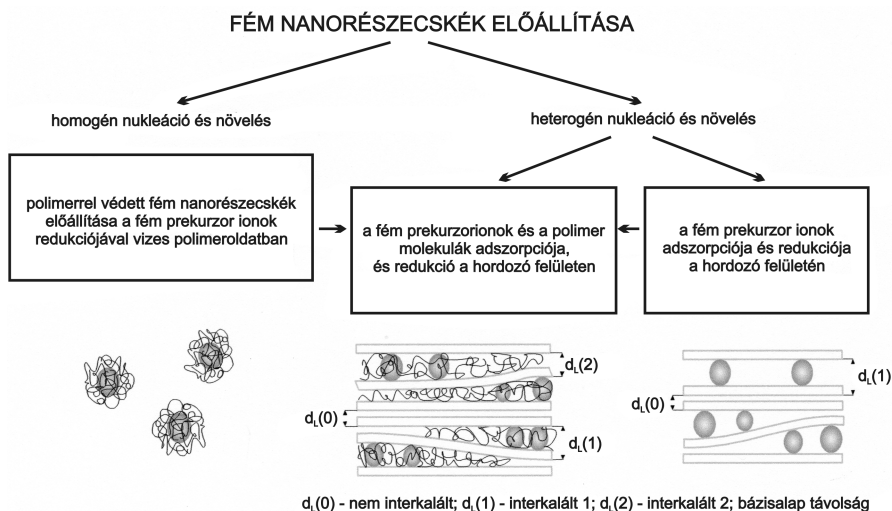
8. ábra • Ag/kaolinit kompozit TEM felvétele és részecskeméret eloszlása.

2001). Vizes közegben makromolekulás stabilizálással is előállítottunk Pd nanorészecskéket. A szintézishez nemionos polimereket is használtunk. A **9. ábrán** sematikus áttekintést mutatunk be a fém nanorészecskék kolloid módszerekkel történő stabilizálási lehetőségeire. Így a prekursorokból homogén nukleációval előállíthatunk néhány nanométeres átmérőjű polimerrel stabilizált fém nanorészecskéket. Heterogén nukleációval valamilyen réteges szerkezetű adszorbens felületén, illetve interlamelláris térben szintén előállíthatunk nanorészecske/hordozó kompozitokat. A két módszer kombinációjával viszont rendkívül stabil – az interlamelláris térben polimerrel védett – nemesfém/polimer/rétegszilikát kompozitokat állíthatunk elő.

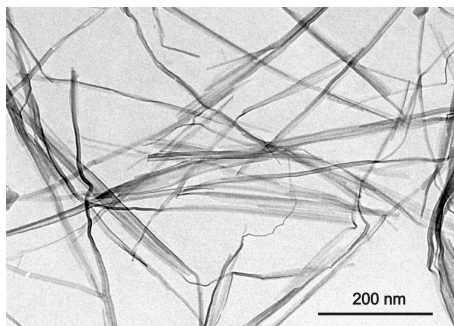
A félvezető nanorészecskék a gyakorlatban jól alkalmazhatók környezetre káros szervesanyagok fotooxidációs lebontására. Az erre a célra előállított TiO_2 , ZnO és SnO_2 nanorészecskék kiválóan alkalmasak például montmorillonit hordozókon talaj- és víztisztításra. A fotokatalitikus aktivitás növelhető, ha a látható fény spektrumában abszorbeáló félvezetőkből, például vanádium-pentoxidból a felületre heterokoagulációval felvisszünk 0,01–0,1% mennyiséget. Erre vonatkozóan láthatunk a **10. ábrán** egy TEM felvételt, amelyen a vanádium-pentoxid mint nanoszerkezetű kolloid, szálas formában kötődik a felülethez.

Összefoglalás

A nanoszerkezetű anyagok előállítása és hátfelületi rétegek tanulmányozása sok tekintetben összefüggő feladat megoldását jelenti. Az adszorpciós réteg szerkezetének ismeretében lehetőség van a rétegben nanorészecskék előállítására és stabilizálására, ha réteges szerkezetű hordozókat alkalmazunk adszorbensként. A félvezető vagy nemesfém nanorészecskéket különböző hordozókon stabilizátorokkal és azok nélkül állítottuk elő



9. ábra • A polimerek és a rétegszilikátok együttes alkalmazása fém nanorészecskék stabilizálása céljából.



10. ábra • Vanádium-pentoxid szol TEM felvétele. Az ábrán jól láthatók a 2-5 nm átmérőjű félvezető nanoszálak.

2-10 nm mérettartományban. A részecskék jelenlétét TEM és XRD módszerekkel igazoltuk. A nanorészecskékkal borított felületi rétegek szerkezetét AFM technikával jellemeztük. A félvezető fénoxid nanorészecs-

két rétegszilikátokba is beépítettük, és ezen nanokompozitok kiváló fotokatalitikus tulajdonságokat mutatnak, amelyek a napenergia felhasználását teszik lehetővé környezetre káros szerves anyagok lebontása céljából.

Köszönetet mondok munkatársaimnak: Papp Szilviának, Patakfalvi Ritának, Mogyorósi Károlynak, Német Józsefnek, Szabó Tamásnak és Körösi Lászlónak kiváló kísérleti munkájukért, a NATO Tudomány a Békéért programnak, az OM és az OTKA pályázati programjainak kutatásaim anyagi támogatásáért.

Kulcsszavak: *kolloid állapot, reakciók nanométeres tartományban, önszerveződés, nanoreaktorok, nanorészecskék határfelületeken*

IRODALOM

- B. Nagy János – Gourgue, A. – Derouane, Eric G. (1983) Preparation of Monodispersed Nickel Boride Catalysts Using Reversed Micellar Systems. *Studies in Surface Science and Catalysis* 16, 193-201.
- Dékány Imre – Túri L. – Galbács G. – Fendler, J. H. (1999): Cadmium Ion Adsorption Controls the

Growth of CdS Nanoparticles on Layered Montmorillonite and Calumite Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science.* 213, 584-591.

- Dékány Imre – Nagy L. – Turi L. – Király Z. – Kotov, N. A. – Fendler, J. H. (1996): Preparation and Characterization of CdS and ZnS Particles in

- Nanophase Reactors Provided by Binary Liquids Adsorbed at Colloidal Silica Particles. *Langmuir*. 12, **15**, 3709-3715.
- Kotov, Nicholas A. – Dékány Imre – Fendler János H. (1996): Ultrathin Graphite Oxide-Polyelectrolyte Composites Prepared by Self-Assembly: Transition between Conductive and Non-Conductive States. *Advanced Materials*. 8, **8**, 637-641.
- Kotov, Nicholas A. – Haraszti T. – Túri L. – Zavala G. – Geer, R. E. – Dékány I. – Fendler J. H. (1997): Mechanism of and Defect Formation in the Self-Assembly of Polymeric Polycation-Montmorillonite Ultrathin Films. *Journal of the American Chemical Society*. 119, 6821-6832.
- Papp Szilvia – Szűcs Anna – Dékány Imre (2001a): Preparation of Pd Nanoparticles Stabilized by Polymers and Layered Silicate. *Applied Clay Science*. 19, 155-172,
- Papp Szilvia – Szűcs Anna – Dékány Imre (2001b): Colloid Synthesis of Monodisperse Pd Nanoparticles in Layered Silicates. *Solid State Ionics*. 141-42, 169-176.
- Szűcs Anna – Haraszti T. – Dékány I. – Fendler, J. H. (2001): Measurements of Interaction Forces Between Polycations, Between Clay Nanoplatelets and Between Polycations and Clay Nanoplatelets by Atomic Force Microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*. 105, 10579-10587.
- Vinodgopal, Kizhanipuram – Kamat, Prashant V. (1995): Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ Coupled Semiconductor. *Environmental Science and Technology*. 29, 841-845.
- Yamanaka, Shoji – Nishihara, T. – Hattori, M. – Suzuki, Y. (1987): Preparation and Properties of Titania Pillared Clay. *Materials Chemistry and Physics*. 17, **1-2**, 87-101.

