

Nanoszerkezetű anyagok

„Én úgy látom, nem mond ellent a fizika alapvető törvényeinek, hogy bármit is összeszereljünk, atomról atomra”

(Richard P. Feynman, 1959, Nobel díjas fizikus)

A nanoszerkezetű anyagok a kémiai anyag olyan egységei, amelyek dimenziói az egy nanométertől az 50-100 nm tartományig terjednek és nagy felület/térfogat aránnyal rendelkeznek. Az anyagtudomány fejlődése miatt fontos technológiai kihívás lett az olyan anyagi struktúrák előállítására vonatkozó fizikai és kémiai műveletek fejlesztése, amelyekkel a részecskék keletkezését és növekedését pontosan ellenőrizni tudjuk. A kilencvenes években ezért a nanométeres skálán végzett kutatások kerültek előtérbe. Ezek olyan speciális tudományterületek, amelyek a technológiai fejlődés új szakaszát követelik meg, mivel ebben a mérettartományban új fizikai tulajdonságú anyagok állíthatók elő. A nanoszerkezetek és a határfelületi jelenségek tudománya elsősorban multidiszciplináris terület, mert a kémia különböző ágaiban való megjelenésük mellett a fizika, a biológia, a gyógyszer- és orvostudományok szakterületét is érintik.


A nanoszerkezetű anyagok felhasználása nem tekinthető teljességgel újszerű technológiának, hiszen már az ókorban készültek olyan tárgyak, amelyek különlegessége éppen a nanométeres mérettartományba eső anyagok alkalmazásában rejlik. A British Museum-ban őrzött, i.e. IV. században készült Lükurgosz kehely (1.ábra) kívülről megvilágítva a zöld színű (visszavert fény), míg belülről megvilágítva (áteső fény) vörös színű az üvegben levő ezüst és arany nanorészecskék miatt.

A középkorban épült katedrálisok színpompás ablaküvegei szintén a nanoméretű nemesfémeknek köszönhetően őrzik évszázadok óta változatos színeiket. Az ókorban és a középkorban alkalmazott technológiák természetesen még nem a tudatos tervezés eredményei, a nanométeres tartományban található diszperz rendszerek tulajdonságainak megfigyelése és a hozzájuk kapcsolódó jelenségek magyarázata a XX. század elején kezdett kibontakozni.

Ezen rendszerek létéről Michael Faraday, Wolfgang Ostwald és Richard Zsigmondy alapvető megállapításokat tettek a kémiában arról, hogy bármilyen anyag diszpergált állapota elérheti a milliméter milliomod részét, amely egy nanométer. Az anyag kolloid állapotáról „Az elhanyagolt dimenziók világa” című először 1912-ben megjelent és a kolloid tudományt megalapozó könyvében már Wo. Ostwald is részletesen írt.






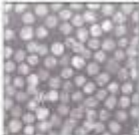








1. **ábra:** Lükurgosz kehely (British Museum, i.e. IV. század)



The First Nanotechnologists


Ancient stained-glass makers knew that by putting varying, tiny amounts of gold and silver in the glass, they could produce the red and yellow found in stained-glass windows. Similarly, today's scientists and engineers have found that it takes only small amounts of a nanoparticle, precisely placed, to change a material's physical properties.

Gold particles in glass		Silver particles in glass	
<p>Size: 25 nm Shape: sphere Color reflected:</p> 		<p>Size: 100 nm Shape: sphere Color reflected:</p> 	
<p>Size: 50 nm Shape: sphere Color reflected:</p> 		<p>Size: 40 nm Shape: sphere Color reflected:</p> 	
<p>Size: 100 nm Shape: sphere Color reflected:</p> 		<p>Size: 100 nm Shape: prism Color reflected:</p> 	

100 nanometers = 0.0001 millimeter

Had medieval artists been able to control the size and shape of the nanoparticles, they would have been able to use the two metals to produce other colors. Examples:

Source: Dr. Chad A. Mirkin, Institute of Nanotechnology, Northwestern University. *Approximate



2. **ábra:** Az eltérő méretű és alakú ezüst és arany nanorészecskéket tartalmazó üveg változatos színekben pompázik

A fizikai vizsgálati módszerek rohamos fejlődése és R. Feynman jelentős előadása az Amerikai Kémiai Társaság (ACS) 1959-ben megtartott ülése azonban az ún. nanovilág felé fordította a kutatók figyelmét. Míg Wo. Ostwald a kolloidok mérettartományát 1-500 nm között definiálta, és R. Zsigmondy ultramikroszkópos mérései alapján bizonyította az Avogadro állandó helyes értékét, hét-nyolc évtized kellett ahhoz, hogy a korszerű anyagvizsgálati módszerek bebizonyítsák, hogy a kolloid méretek alsó tartományában 1-100 nm között új fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkezik az anyag.



3. ábra: Michael Faraday és az általa készített arany szol

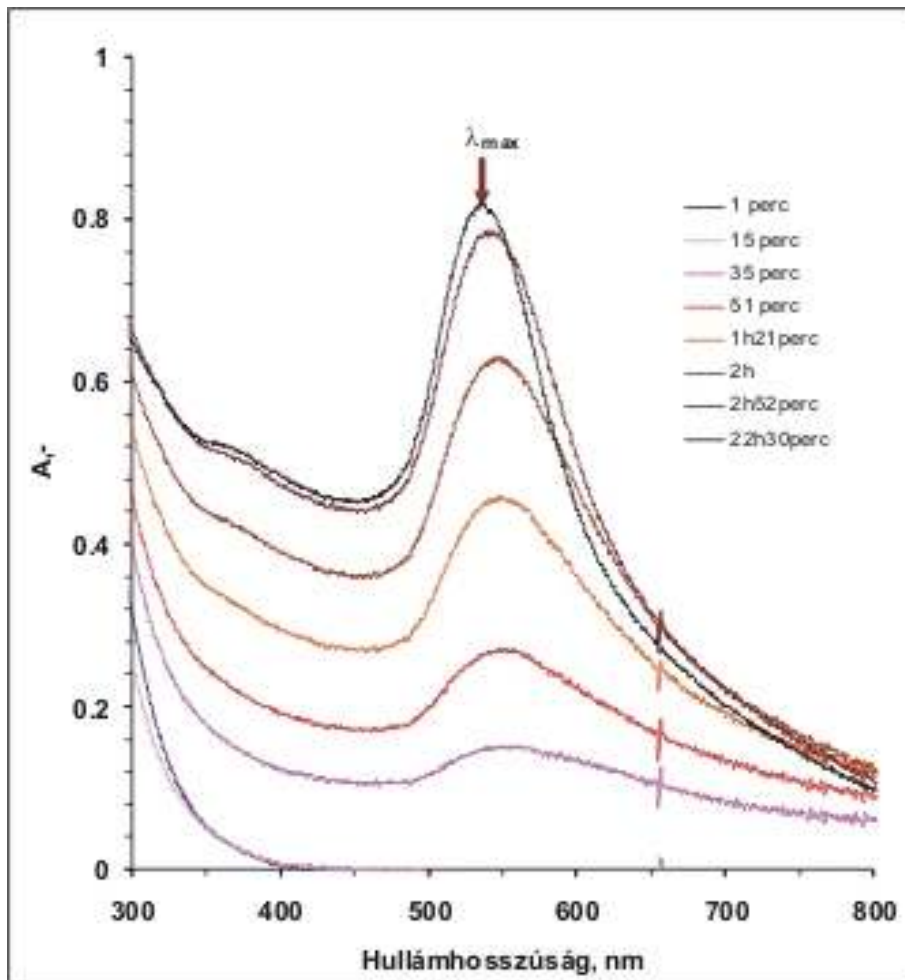
A nemesfém nanorészecskék optikai tulajdonságainak méretfüggése az anyag elektronszerkezetének és a fény fotonjainak kölcsönhatásával magyarázható. Arany nanorészecskék 1-10 nm tartományban különböző módszerekkel állíthatók elő. A legegyszerűbb módszer a vizes közegű fém diszperziók előállítás, így pl. az M. Faraday által előállított arany szol is vizes közegű fém nanodiszperzió.

Általában arany-hidroklorid vegyületet használnak prekursorként, majd pl. nátrium-citrát hozzáadásával 80-90 °C hőmérsékleten néhány óra alatt arany nanorészecskék keletkeznek. A Na-citráttal történt redukció szűk mérettartományban lévő arany nanorészecskéket eredményez (4. ábra). A Na-citrát jó stabilizáló hatást fejt ki a nanorészecskékre, ezért ezek az aranyszolok stabilak, évekig nem ülepednek, vagyis a részecskék nem aggregálódnak.



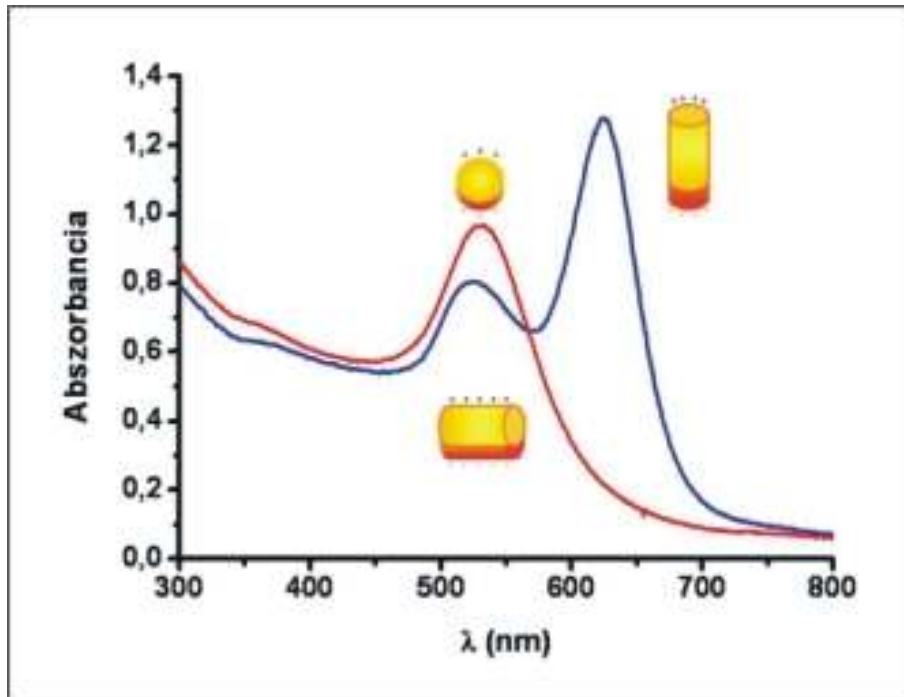
4. ábra: Citráttal redukált és stabilizált arany szolok

Ha az arany elektronszerkezete kölcsönhatásba kerül a fény fotonjaival, akkor a fény mint elektromágnes hullám rezgésbe hozza az arany szabad elektronjait és egy adott hullámhossznál rezonancia alakul ki. Az ún. plazmon rezonancia spektrumaiban jelentős változása tapasztalható, ha változik a redukció ideje (5. ábra).

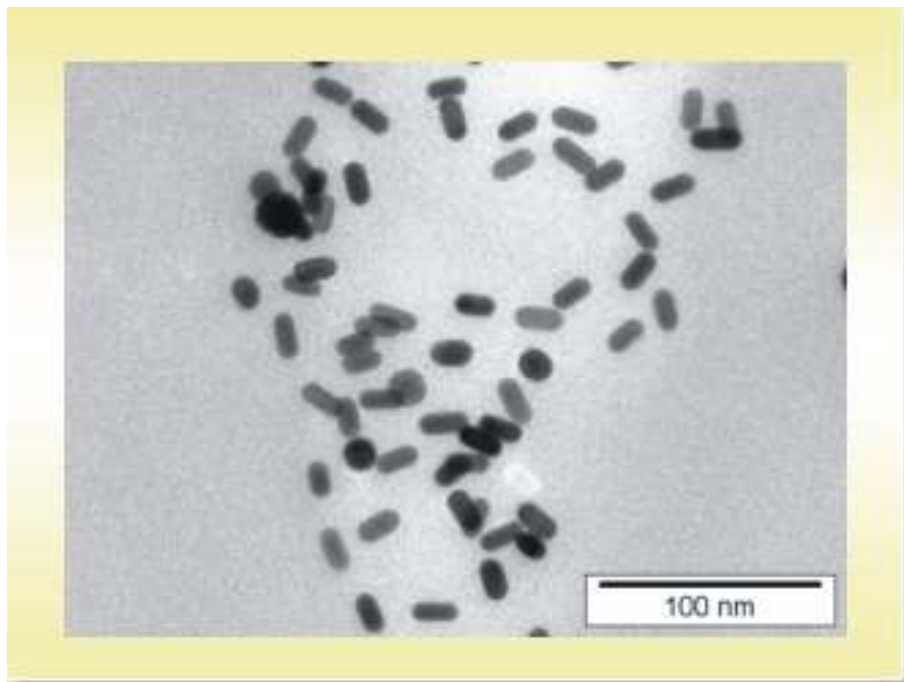


5. ábra: Citráttal redukált és stabilizált arany nanodiszperziók plazmon rezonancia spektrumainak változása a redukció idejével

A plazmon rezonancia maximum értéke méret- és alakfüggő. A 6. ábrán láthatjuk, hogy a gömb alakú részecskék más rezonancia maximummal rendelkeznek, mivel a szabad vezető elektronok kollektív transzverzális és longitudinális oszcillációja két különböző hullámhossznál jelentkezik a rúd alakú Au nanorészecskék (7.ábra) esetében.

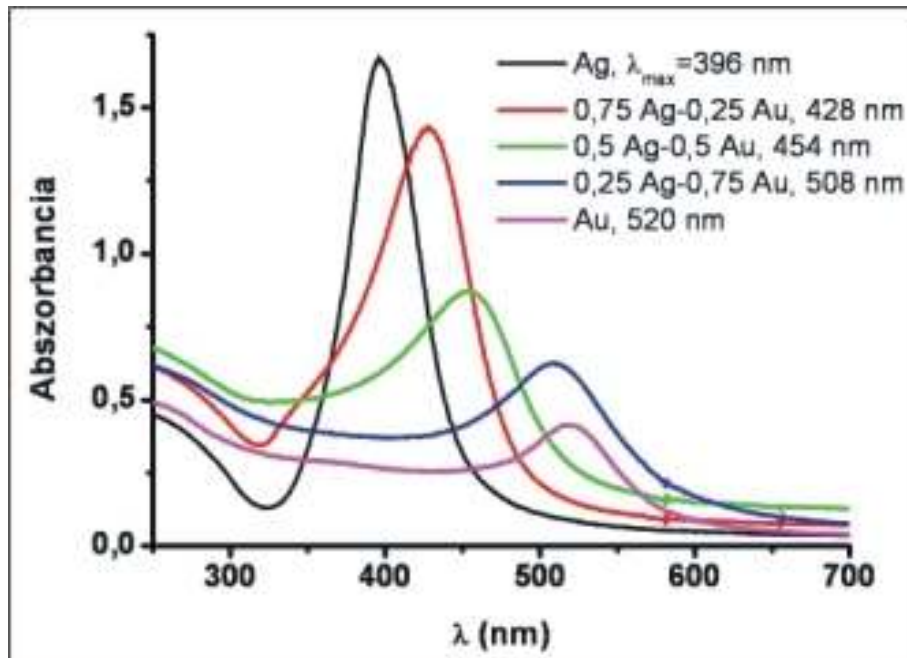


6. ábra: Gömb és rúd alakú arany nanorészecskék abszorbancia spektruma



7. ábra: Rúd alakú arany nanorészecskékről készült TEM (Transmission electron microscopy) felvétel

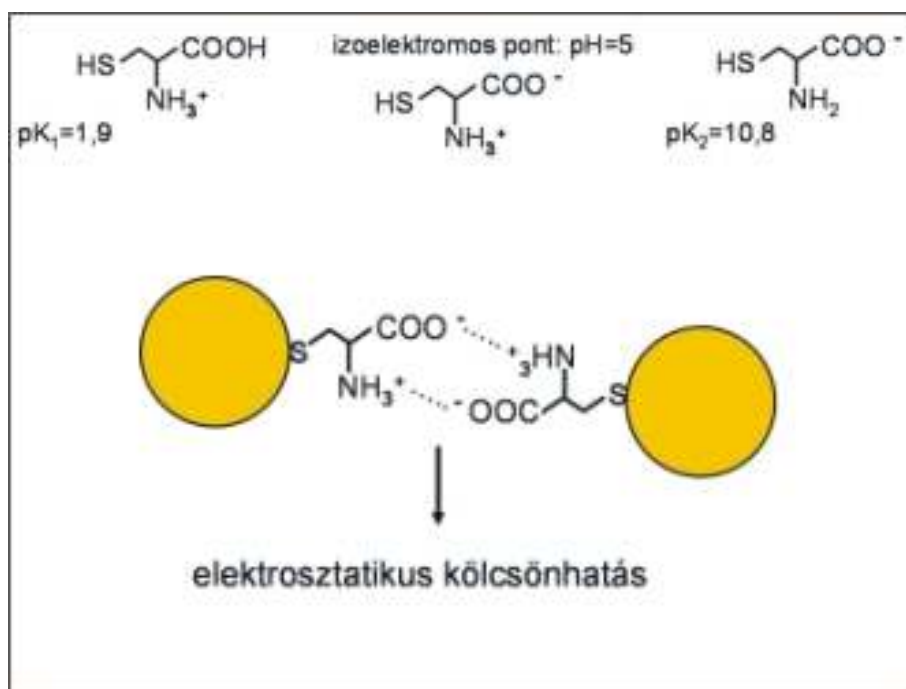
Az optikai tulajdonságok szabályozása úgy oldható meg, ha Au-Ag ötvözeteket hozunk létre. A 8. ábrán láthatjuk, hogy a teljes színskála létrehozható elvileg, ha megfelelő arányban ötvözzük a két nemesfémeket.



8. ábra: Az Ag-Au nanorészecske ötvözetekre jellemző abszorbanca vs. hullámhossz függvények és fényképfelvételeik

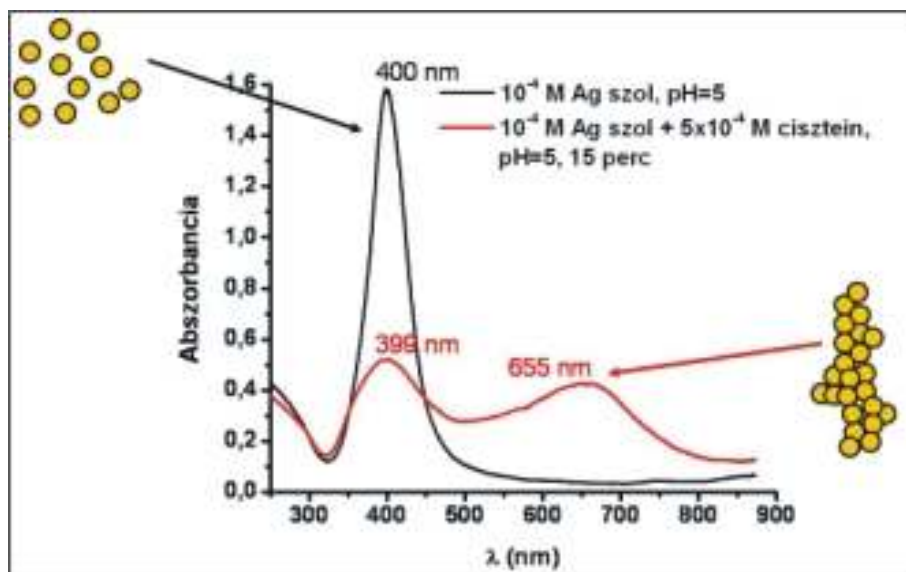
Nanométerű fémek (arany, ezüst) felületére biológiailag aktív anyagok is megkötődnek, amelyek az ún. „bionano” rendszerek tulajdonságainak vizsgálata szempontjából alapvetően fontosak. Ha pl. az arany nanorészecskék aggregációját elektrolittal elősegítjük, akkor az arany nanorészecskékre jellemző ún. plazmon rezonancia maximum helye jelentősen eltolódik a nagyobb hullámhosszak felé.

A ciszteinnel történő felületmódosítás hasonló hatást vált ki, de csak abban a pH tartományban, amelynél létre tud jönni az aggregáció a részecske felületet borító aminosavak közötti elektrosztatikus kölcsönhatások (9.ábra) miatt ($-\text{COO}^-$ - $(+)\text{H}_3\text{N}^+$), amelyet az arany nanorészecskék aggregációjával detektálni tudunk.

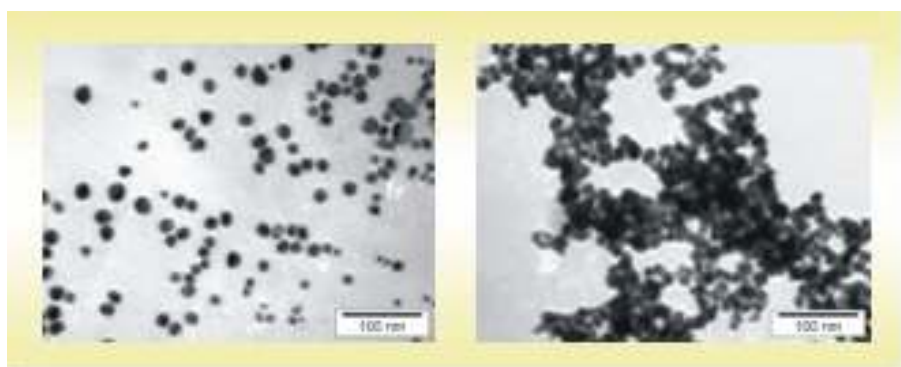


9. ábra: Cisztein molekulákra jellemző elektrosztatikus kölcsönhatások

A 10. ábrán látható, hogy $\text{pH} = 5,0$ értéknél a 400 nm -nél jelentkező kezdeti maximum eltolódik 15 perc reakció idő alatt, míg a 11. ábrán látható TEM képek egyértelműen bizonyítják azt, hogy a cisztein felületi csoportjai közötti kölcsönhatás az arany nanorészecskék aggregációját okozza. Hasonlóképpen kimutatható a ciszteinnel módosított arany felületen a glutation megkötődését, amely szintén szinte összegyűjti az arany nanorészecskéket a diszperzióban és jelentős vörös eltolódást okoz az abszorbancia spektrumban.



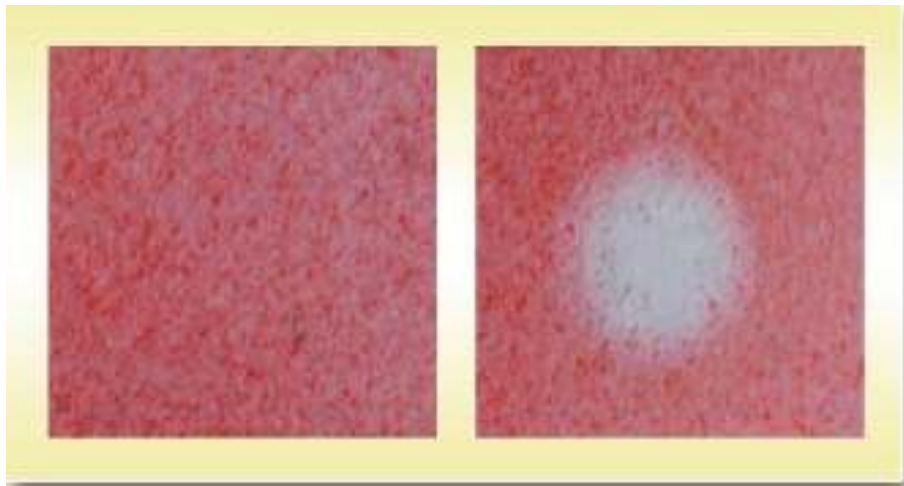
10. ábra: A cisztein sav-bázis kölcsönhatásra jellemző abszorbanca spektrum ciszteinnel funkcionalizált arany nanorészecskéken pH = 5-nél



11. ábra: Arany szol pH = 5-nél a cisztein hozzáadása előtt és utána

A nanoszerkezetű anyagok eddigiekben felsorolt különleges tulajdonságai, valamint a tulajdonságok módosításának lehetősége új utakat nyit a biotechnológiai és az orvostudományi, valamint a gyógyszerészeti kutatásokban. A biológiai rendszerekben lévő inhomogenitások kiterjedése pontosan ebben a mérettartományban van, így ezekben a nanoszerkezetű anyagokkal különböző manipulációkat lehet végrehajtani a nanométeres skálán, és ennek eredményeként a bionanotechnológia új lehetőségeket biztosít a biológia rohamos fejlődésében is.

Külön figyelmet érdemel a nanorészecskék (például: titán-dioxid, cink-oxid) reaktív tulajdonsága. A reaktív nanorészecskék a gyakorlatban azért fontosak, mert megfelelő felületen (hordozón) alkalmasak arra, hogy felszínükön kémiai reakciók játszódjanak le. Ez azt jelenti, hogy kétdimenziós ultravékony szerkezetű nanofilmeket kell létrehozni, amelyekbe reaktív nanorészecskéket építünk be. Ilyenek lehetnek pl. a heterogén fotokatalízisben használt titán-dioxid nanofilmek, amelyek pl. üveg- vagy kerámia felületen kiválóan katalizálnak különböző fotooxidációs folyamatokat. Így pl. megfelelő színezőanyagok (metilénkék, narancs-akridin stb.) lebonthatók (12.a,b ábra) fém-oxid nanofilmekkel, amelyek vastagsága 800-900 nm is lehet.



12.a ábra: Akrilpiros festékekkel színezett titán-dioxid nanofilm ultra-ibolya fénnel történő megvilágítás előtt és után



12.b ábra: Metilénkék festékekkel színezett cirkónium-dioxid/hektorit/titán-dioxid nanofilm ultra-ibolya fénnel történő megvilágítás előtt és után

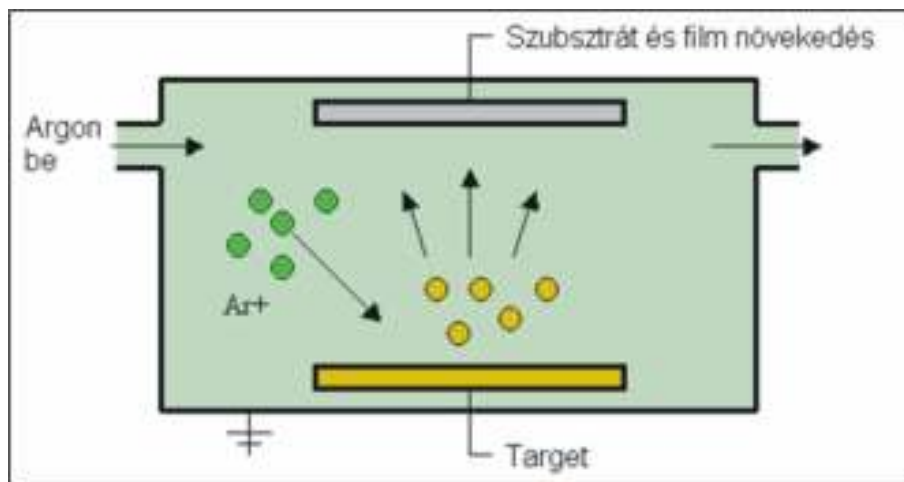
A gyakorlatban azonban elsősorban azon katalizátorok alkalmazására van igény, amelyek nem csak az ultraibolya tartományban gazdag fénnel gerjeszthetők, hanem nagyobb hullámhosszaknál, $\lambda = 400-500$ nm tartományban is alkalmazhatók. Ez azt jelenti, hogy a környezetvédelem elsősorban a

látható fényt részesíti előnyben az élő szervezetre káros UV-sugárzással szemben. Így a kémikus feladata az, hogy megfelelő kolloidkémiai eljárásmóddal olyan fém-oxid nanorészecskéket állítson elő, amelyek a látható fény hullámhosszának tartományában is gerjeszthetők. Példaként a 13. ábrán a cink-oxid nanorészecskék fotolízissel történő előállítása látható.



13. ábra: ZnO nanorészecskék szintézise fotolízissel

Reaktív nanorészecskék készíthetők továbbá ún. rádiófrekvenciás katód porlasztással is, az eljárás vázlatos képét 14. ábra szemlélteti. Ezen eljárásnál a cink-oxid nanorészecskéket és a rögzítő polielektrolitot váltakozva „porlasztják” a felületre.



14. ábra: Nanofilmelek előállítása rádiófrekvenciás katód porlasztással (magnetron sputtering)

Az eljárás során nanoméretű cink-oxid oszlopok keletkeznek a felületen, amelyek fotokatalitikusan aktív tulajdonságokat mutatnak. A cink-oxid megfelelő energiájú gerjesztés hatására fotolumineszcenciára is képes és így pl. indium-ionokkal dotálva In/ZnO nanoszerkezetű részecskék hozhatók létre szol-gél eljárással, amelyek különböző színben világítanak.