



SZÉKFOGLALÓ ELŐADÁSOK A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIÁN

Dékány Imre

A KOLLOIDKÉMIÁBÓL  
A NANOTECHOLÓGIÁBA



Terintetes Nagy 97

szemléltető szabályainak 32. és a legy szót:  
újra újonnan választott tag, a külsőt kivétel  
szabályába tartozó dolgozat felolvasásáért,  
kézenfekvő megnevezés esetén beüldö  
legkelebb egy év alatt széklet foglalt; külsőben meg-  
száza megnevezésűen."

Lehetetlen esetek, melyekben kivált vidéken la-  
gátolhatatlan a határidőt megtartani: de hallgat-  
elűzni a szabály meg nem tartatását, amelyet  
mint összes szabályzatunkat szőlőseink tekintetén  
kivételre emelne figyelemre kellene J. Aladár  
székségtelen.

Indoklásba hozatik tehát, hogy egyelőre az  
1861. ig választott székfoglalás által meg nem emel-  
tek <sup>rendes</sup> tagok nevei a hivatalból kitöröltesse, az 1861-  
1865-ig választottak a szabályokra emeltesse, jö-  
vőre pedig a titoknoki hivatal oda utasítsa, hogy  
evidenciában tartás végett az újon választottakat,  
míg széklet nem foglaltak, a sorozatba fel ne vegye."

853  
1865

Jan. 26. 1865.  
Zollner Mór  
Lugany Béla  
Hollán Ernő

Kemény László  
Königsberg László  
Jóshörményi  
r. tag Jolly János utca  
Gyöngyösi utca 3

Dékány Imre

# A KOLLOIDKÉMIÁBÓL A NANOTECHNOLÓGIÁBA

SZÉKFOGLALÓK  
A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIAÁN

A 2007. május 7-én megválasztott  
akadémikusok székfoglalói

Dékány Imre

A KOLLOIDKÉMIÁBÓL  
A NANOTECHNOLÓGIÁBA



Magyar Tudományos Akadémia • 2014

Az előadás elhangzott 2007. december 11-én

Sorozatszerkesztő: Bertók Krisztina

Olvasószerkesztő: Laczkó Krisztina

Borító és tipográfia: Auri Grafika

ISSN 1419-8959

ISBN 978-963-508-687-0

© Dékány Imre

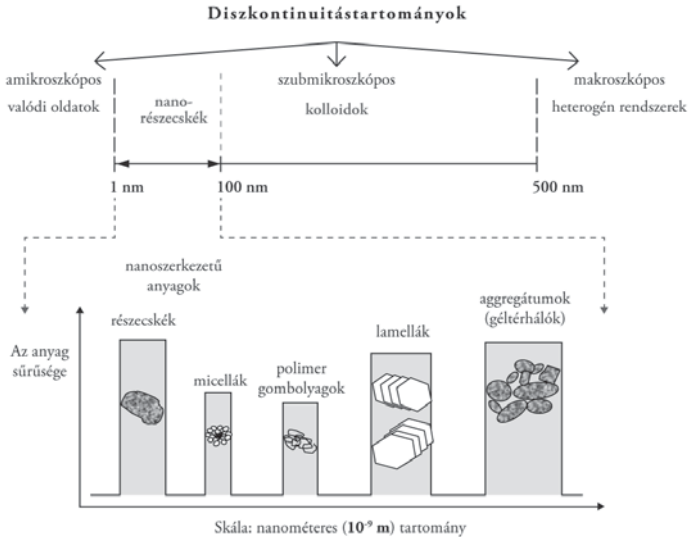
Kiadja a Magyar Tudományos Akadémia  
Kiadásért felel: Lovász László, az MTA elnöke  
Felelős szerkesztő: Kindert Judit  
Nyomdai munkálatok: Kódex Könyvgyártó Kft.

A nanométeres tartományban található diszperz rendszerek létéről M. Faraday, Wo. Ostwald és R. Zsigmondy alapvető megállapításokat adtak a kémiai tudománynak arról, hogy bármilyen anyag diszpergált állapota elérheti a milliméter milliomod részét. Az anyag kolloidállapotáról Wo. Ostwald „Az elhanyagolt dimenziók világa” című – először 1912-ben megjelent könyvében – már részletesen is írt [1]. Ez a könyv alapozta meg a kolloidkémia tudományát, és 1944-ig tizenkét kiadást ért meg. A fizikai vizsgálati módszerek rohamos fejlődése és R. Feynman jelentős előadása az Amerikai Kémiai Társaság (ACS) 1959-ben megtartott ülésén a kutatók figyelmét azonban az úgynevezett nanovilág felé fordította [2]. Míg Wo. Ostwald a kolloidok mérettartományát 1–500 nm között definiálta, és R. Zsigmondy ultramikroszkópos mérései alapján bizonyította az Avogadro-állandó helyes értékét, hét-nyolc évtized kellett ahhoz, hogy a korszerű anyagvizsgálati módszerek bebizonyítsák, hogy a kolloidméretek alsó tartományában 1–100 nm az anyag között új fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkezik (1. ábra). Így más lesz a sűrűsége, a kristályszerkezete, az olvadáspontja, az elektromos vezetőképessége, a mágnesezhetősége, az optikai tulajdonságok, a félvezetők elektronszerkezete stb. Az 1990-es évektől a fizikában és az anyagtudományban alapvető felfedezéseket tettek, és bevezették a méretkvantálás fogalmát [3–5]. Ezek szerint például a félvezetők úgynevezett tiltottsáv-energiája, optikai tulajdonsága függ a nanorészecske méretétől. L. E. Brus alapvető cikkében megadta azt az összefüggést, amellyel kimutatható, hogy a kémikus a méret változtatásával hogyan „hangolja” például a CdS, a ZnO, a TiO<sub>2</sub>, az SnO<sub>2</sub> félvezetők tiltottsáv-energiáját [6]. Miután az anyagtudomány a 90-es évektől szintén nagy fejlődésnek indult, megállapították, hogy a kolloidrezecskék (elsősorban a lamellás rendszerek) méretét

növelve cirka 80–100 nm átmérőig új tulajdonságokkal rendelkező úgynevezett nanokompozit anyagok (pl. polimer-nanokompozitok) állíthatók elő. Ha a részecskék kiterjedése az említett tartományban van, még mindig jelentősen nagy az úgynevezett felület-térfogat arány, vagyis nagy a nanorészecskék fajlagos felülete és ennek következtében a felületi energiája. Ebből következik, hogy a nanorészecskék például szabályozott katalitikus tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek szerepe alapvetően fontos a heterogén katalízist alkalmazó iparágakban is [7–10]. A kutatók érdeklődése elsősorban a nemesfémek (arany, ezüst, platina, palládium) felé fordult, és szabályozott méretű katalizátor-nanoszemcséket preparáltak különböző hordozók felületén [11–15]. A fémek kolloiddiszperzióinak (ma gyakoribb elnevezés szerint nanodiszperzióinak) vizsgálata jelenleg azért került az érdeklődés előterébe, mert belőlük nyomtatható (maszkolás nélküli) áramkörök készíthetők, amelyek lényegesen olcsóbbak a jelenleg használt vákuumtechnikai háttérrel igénylő eljárásoknál [16–17]. A biotechnológia és az orvostudomány, valamint a gyógyszerészet rohamos fejlődését szintén támogatják a nanoszerkezetű anyagok kutatásában elért eredmények, mivel a biológiai rendszerekben lévő inhomogenitások kiterjedése pontosan ebben a mérettartományban van. Így a biológiai rendszerekben a nanoszerkezetű anyagokkal különböző manipulációkat tudunk végrehajtani a nanométeres skálán, és ennek eredményeként a bionanotechnológia új lehetőségeket biztosít a biológia rohamos fejlődésében is [18–21].

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



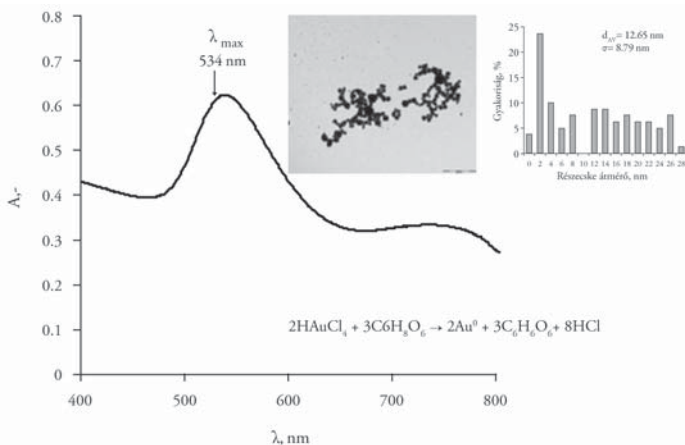


1. ábra. A nanoszerkezetű anyagok és a diszperz rendszerek mérettartományai: a szubmikroszkopikus diszkontinuitásokat a különböző kolloidrendszereknél szemléltetjük

## 1. Nemesfém nanorészecskék optikai tulajdonságainak méretfüggése

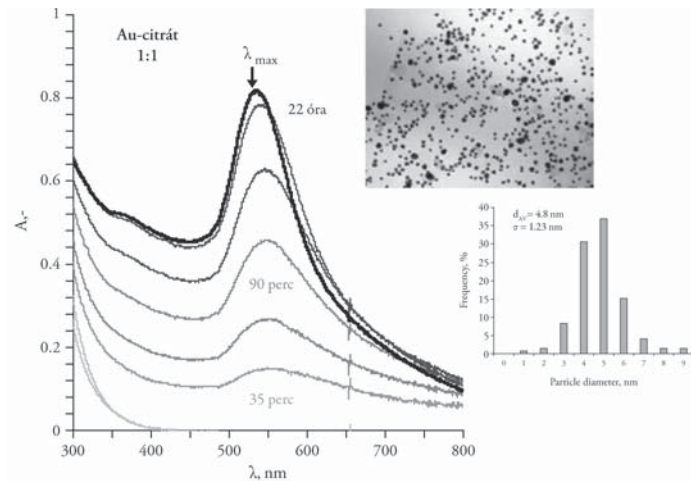
Az arany-nanorészecskéket 1–10 nm tartományban különböző módszerekkel állíthatjuk elő. A legegyszerűbb módszer a vizes közegű fémdiszperziók előállítás, így például az M. Faraday által előállított aranyszol is vizes közegű fém-nanodiszperzió [22]. Általában arany-hidroklorid vegyületet használnak prekuzorként, majd például nátrium-citrát hozzáadásával 80–90 C° hőmérsékleten néhány óra alatt arany-nanorészecskék keletkeznek. A redukció szobahőmérsékleten is néhány perc alatt végbemegy, és bíborvörös színű aranyszolt kapunk, ha redukálószerként aszkorbinsavat alkalmazunk. Ez utóbbi módszer azért nem terjedt el, mert a keletkezett részecskék méreteloszlása széles tartományban (5–250 nm) változik, ezért a méretszabályozás nem biztosítható.

A 2. ábrán láthatjuk, hogy az aszkorbinsavval történt redukció esetén az Au nanodiszperzió polidiszperz lesz. A nátrium-citráttal történt redukció viszont



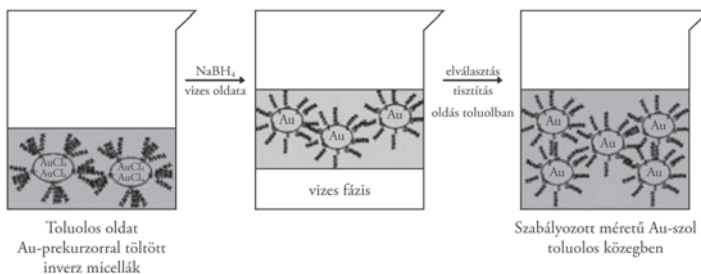
2. ábra. Arany-nanorészecskék előállítása aszkorbinsav-vas redukcióval: a látható fény hullámhossztartományában  $\lambda = 534$  nm-nél úgynevezett plazmon-rezonanciamaximum észlelhető. Az arany-nanorészecskék polidiszperzitására a TEM-kép és a méreteloszlási függvény jellemző

már szűkebb mérettartományban lévő arany nanorészecskéket eredményez (3. ábra). A nátrium-citrát jó stabilizáló hatást fejt ki a nanorészecskékre, ezért ezek az aranyszolok stabilak, évekig nem ülepednek, vagyis a részecskék nem aggregálódnak [23–24]. A részecskeméret tovább csökkenthető, ha az úgynevezett reverz micellás szintézis módszerét alkalmazzuk, amikor először egy kationos tenzid (tetraalkil-ammóniumsók) toluolos oldatának micelláiban szintetizáljuk az aranyrészecskéket, majd azokat alkil-tiol vegyületekkel stabilizáljuk. Így úgynevezett funkcionizált felületű arany-nanorészecskéket hozunk létre, amelyek organikus közegben is igen stabilak [25] (4. ábra). Ha az arany elektronszerkezete kölcsönhatásba kerül a fény fotonjaival, akkor a fény mint elektromágneses hullám rezgésbe hozza az arany szabad elektronjait, és egy adott hullámhossznál rezonancia alakul ki. Ezen rezonancia maximumértéke

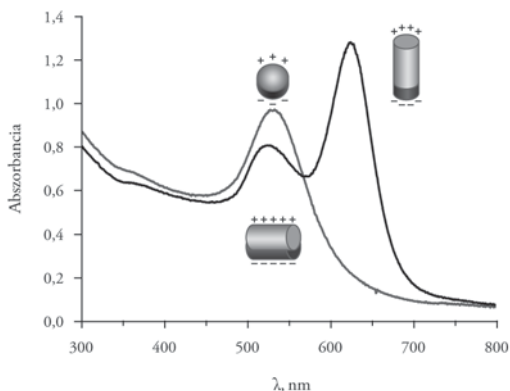


3. ábra. A nátrium-citráttal redukált és stabilizált arany-nanodiszperziók plazmon-rezonanciaspektrumainak változása a redukció idejével. A TEM-felvétel és az eloszlási függvény a 22 óra reakcióidő után készült mintát mutatja, átlagos átmérő: 4,8 nm

méret- és alakfüggő [26–27]. Az 5. ábrán láthatjuk, hogy a gömb alakú részecskék más úgynevezett plazmon-rezonanciamaximummal rendelkeznek, mivel a szabad vezető elektronok kollektív transzverzális és longitudinális oszcillációja

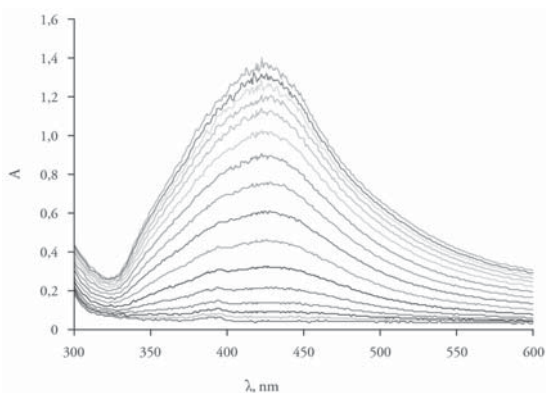


4. ábra. Az arany-nanorészecskék előállítása inverz micellákban



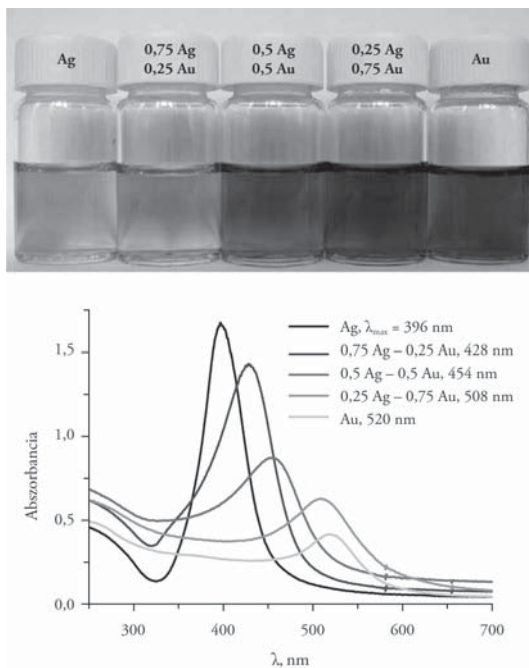
5. ábra. Az elektromágneses hullámok kölcsönhatása különböző geometriával rendelkező arany-nanorészecskéikkel: a szabadvezető elektronok kollektív oszcillációja a beeső elektromágneses sugárzás hatására jön létre

két különböző hullámhossznál jelentkezik a rúd alakú arany-nanorészecskék esetében [28]. A redukálószer, illetve a prekursor koncentrációjától függően különböző méretű ezüstrészecskék szintén kolloidállapotban előállíthatók [29–30]. A 6. ábrán bemutatott ezüst-nanorészecskéket  $\text{NaBH}_4$ -gyel redukál-



6. ábra. Az ezüst-nanorészecskék keletkezésére (nukleációjára és növekedésére) jellemző UV-VIS-spektrumok. A reakcióidő az  $A = 1,4$  abszorbanciamaximum eléréséig 30 perc

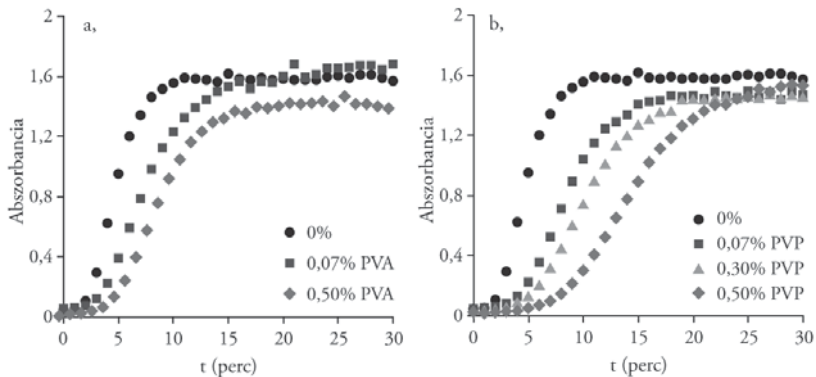
tuk. Látható, hogy az ezüst is rendelkezik plazmon-rezonanciamaximummal, ennek értéke  $\lambda_{\max} = 485$  nm. Az ezüst koncentrációjától függően különböző színű ezüstitémszolok állíthatók elő a méretnagyságnak megfelelően [31–32]. Felmerül a kérdés, hogy az optikai tulajdonságok szabályozhatók-e, ha arany-ezüst ötvözeteket hozunk létre. A 7. ábrán láthatjuk, hogy a teljes színskála létrehozható elvileg, ha megfelelő arányban ötvözzük a két nemesfém.



7. ábra. Az Ag–Au nanorészecske ötvözetekre jellemző abszorbanca vs. hullámhosszfüggvények és fényképfelvételeik. Az Ag–Au arány 0,25, 0,5, 0,75

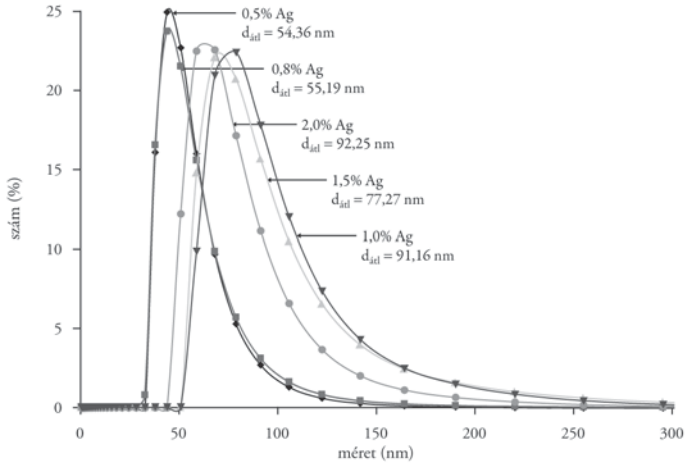
Vizes közegben polimerekkel stabilizált ezüst-nanodiszperziókat állíthatunk elő például ezüst-nitrát prekursorból szobahőmérsékleten, ha redukálószerként  $\text{NaBH}_4$ -et vagy hidrazint alkalmazunk. A reakció ideje

a polimerstabilizáló szer mennyiségével szabályozható. A 8. ábrán látható, hogy a PVP-polimer-koncentráció megfelelő kiválasztásával elérhető a kívánt stabi-



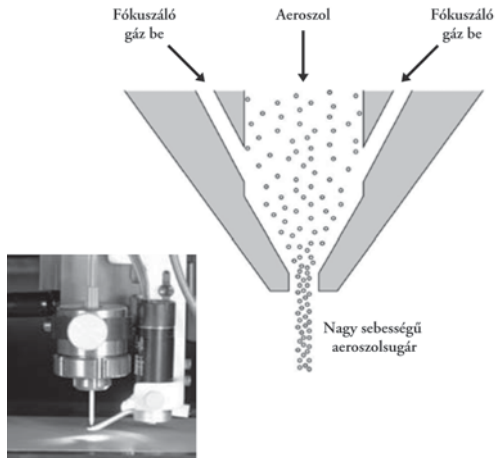
8. ábra. Ezüst-nanorészecskék abszorbanciájának időfüggése  $\lambda = 420$  nm-nél:  
 (a) a polimerkoncentráció befolyása a növekedés kinetikájára a poli-vinilalkohol (PVA)  
 és (b) a poli-vinilpirolidon (PVP) stabilizáló lineáris polimerek alkalmazásával

litás, amelyre jellemző látszólagos sebességi állandó a kinetikai függvényekből számítható. Az ezüst-nitrát-koncentráció növelésével növelhető a részecskeméret, és nyomtatási eljárásra alkalmas fémdiszperziót 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 úgynevezett „maszk nélküli” (Maskless Mesoscale Material Deposition) M<sup>3</sup>D-nyomtatásban, amelynek a működésére vonatkozó részletét a 10. ábrán mutatjuk be. A diszperziót egy ultrahang-generátorral tartják homogén eloszlásban a mintatartóban, amelyből nitrogéngázzal egy 500 nm átmérőjű fúvókán – a nitrogén párhuzamos bevezetése mellett – áramoltatják a mintázandó felületre (pl. szilikonlapra, üvegre, kerámiára, polimerfilmre stb.) a nanodiszperziót. A diszperziós közeg a hőkezelés hatására elpárolog, és az ezüst-nanorészecskékből például a 11. ábrán

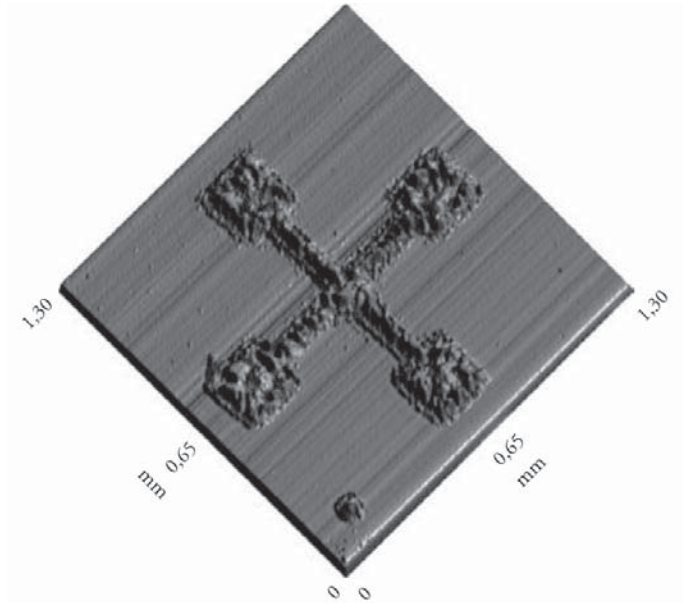


9. ábra. A PVP vizes oldatában stabilizált ezüst-nanodiszperziók részecskeméret-eloszlásának változása különböző ezüstprekursor-koncentrációk esetén (cPVP = 0,4% és cAg=0,2–2,0%).

A részecskeméret-eloszlás meghatározása dinamikus fényszórásméréssel történt



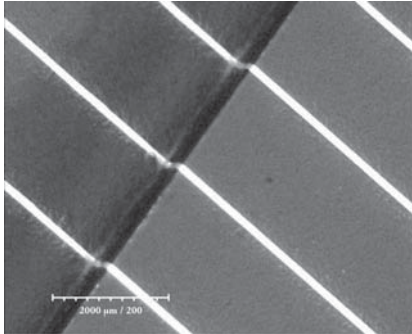
10. ábra. A maszk nélküli mezoskálás anyagdepozíció működési elvének vázlatos sémája: az aeroszolsugár-nyomatási technika során alkalmazott nyomtatófej fényképe és sematikus működési elve



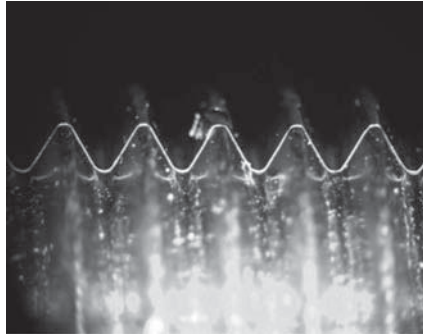
11. ábra. Ezüst-nanodiszperziókból nyomtatott „máltai kereszt” topográfiai jellemzése: a kolloidméretű (átmérő ca. 200 nm) PVP-vel stabilizált ezüst-nanorészecskékből készített elektromosan vezető mintázat fényképe (a kereszt átmérője: 1 mm)

látható mintázat alakítható ki [33]. A 12. *a–c ábrákon* a különböző mintákat láthatjuk, amelyeket a Fraunhofer Institut IFAM (Bréma) intézetben állítottunk elő a Szegedi Tudományegyetemmel kötött együttműködési szerződés keretében. A technológia a jövőre nézve nagyon ígéretes, mivel a csúcstechnológia több ágazata igényt tart rá. Így például a mikroelektronika, a gépkocsigyártás, az űrkutatás és a szenzorok gyártása területén kívánják használni, de jelenleg néhány gyártó már az árucikkek biztonsági címkéit is ezzel a technológiával készíti [33].

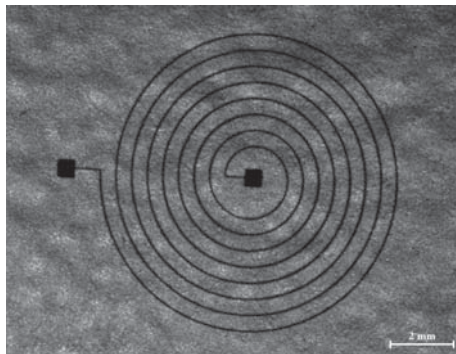




12a ábra. Ezüst-nanorészecskék felhasználásával, aeroszolsugár-nyomatási technikával készített mintázat nem sík geometriájú hordozó felszínén (lásd  $2 \times 900$ -os törés a hordozó síkjában)



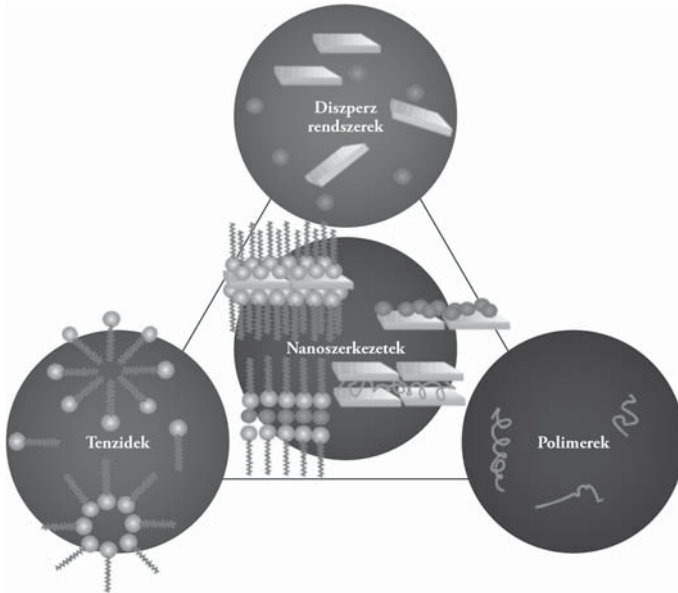
12b ábra. Ezüst-nanorészecskék felhasználásával, aeroszolsugár-nyomatási technikával készített komplex szerkezetű mintázat (spirálantenna)



12c ábra. Ezüst-nanorészecskék felhasználásával, aeroszolsugár-nyomatási technikával készített mintázat nem sík geometriájú hordozó felszínén (lásd csavarmenet-felület)

## 2. A kolloidok mint önrendeződő tulajdonságú anyagok

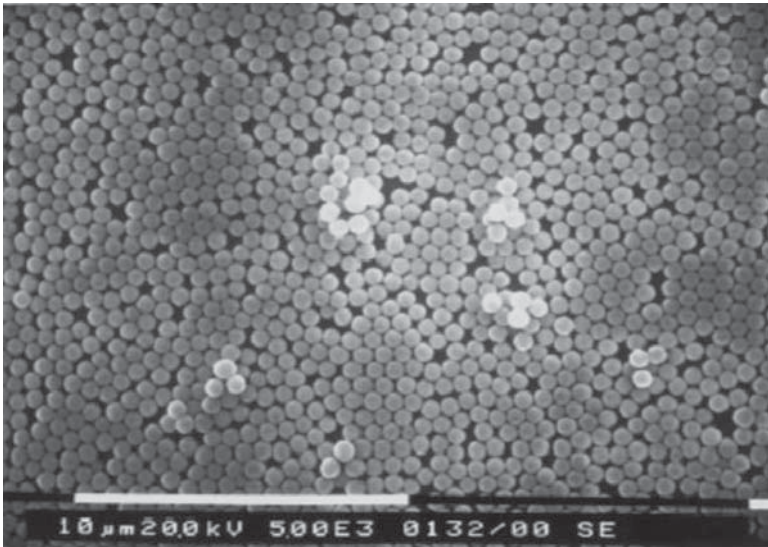
A kolloidrendszerek mintegy évszázaddal ezelőtt megállapított (pl. az Ostwald–Buzágh-féle) csoportosítása szerint három fő csoportot különíthetünk el. Az asszociációs kolloidok, amelyek felületaktív anyagokból (tenzidekből) épülnek fel, termodinamikai értelemben egyensúlyi rendszerek. Adott tenzidkoncentrációt alkalmazva különböző méretű és alakú úgynevezett micellákat képezhetünk [34–35]. Az önrendeződés (micellaképződés) egy adott koncentrációnál (az úgynevezett kritikus micellaképzési koncentrációnál) következik be. A micella képződése egy asszociációs egyensúlyi folyamat eredménye [36–37]. A kolloidrendszerek másik csoportját alkotó polimeroldatok szintén termodinamikai egyensúlyban lévő rendszerek. A különböző oldószerekben oldódó lineáris makromolekulák jól oldódnak, és úgynevezett statisztikus gombolyagot képeznek, amelyek statisztikus mérete a molekulatömegtől és az oldószer szolvatóló képességétől függ. Kiterjedésük néhány tíz nanométertől több száz nanométerig terjedhet. A harmadik csoportot alkotó diszperziós kolloidok, amelyek határfelülettel rendelkeznek, az előző fejezetben már említett kolloid-diszperzrendszerek. Mivel felületük a részecskék tömegéhez (térfogatához) viszonyítva nagy, ezért felületükön az előző két, egyensúlyban lévő rendszerektől úgy tenzideket, mint polimereket képesek megkötni. Ez az adszorpciós folyamat a határfelületi energia csökkenésével jár, ezért önként megy végbe, eljuttatva a képződött összetett rendszert egy termodinamikai értelemben is stabil állapotba. Az önrendeződés alapja tehát a szilárd/folyadék, illetve a szilárd/gáz határfelületen történő adszorpció, amely a tenzidek és a polimerek vonatkozásában általában fizikai adszorpcióval lehetséges. Ha a tenzidek elektromos töltéssel rendelkeznek, vagy a makromolekulás oldatok polielektrolitok, akkor a diszperziós kolloidrészecskék felületén elektrosztatikus kötések jöhetnek létre, amelyek rendkívül stabil és összetett (úgynevezett hidrid) rendszereket hozhatnak létre. A 13. ábrán az úgynevezett „kolloidháromszögben” mutatjuk be a háromszög csúcsain jelzett három rendszer közötti kölcsönhatások lehetősé-



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

geit. Az ábrán bemutatott diszperz rendszereknél érdemes felhívni a figyelmet az anizometrikus nanorészecskékre, amelyek lamellás vagy fibrillás szerkezetű egységek, és legalább a tér egy irányában a nanorészecskék mérettartományába esnek. Ha az említett anizometrikus részecskéket (pl. rétegszilikátokat, kettős hidroxidokat vagy nanocsöveket) az adszorpciós erők a felülethez kapcsolják, akkor az önrendeződés jól rendezett és a felülettel párhuzamosan rendeződő lamellás vagy fibrillás szerkezetet képez. Ilyen szerkezettel természetes anyagok és élőlények (pl. kagylók) is rendelkeznek, illetve képződésük (növekedésük) során éppen az önszerveződő képesség alapján fejlődnek. Az említett hibrid szerkezetek általában kétdimenziós kiterjedéssel rendelkeznek, ezért ezeket ultravékony (10–500 nm vastagságú) filmeknek is nevezik. A kétdimen-

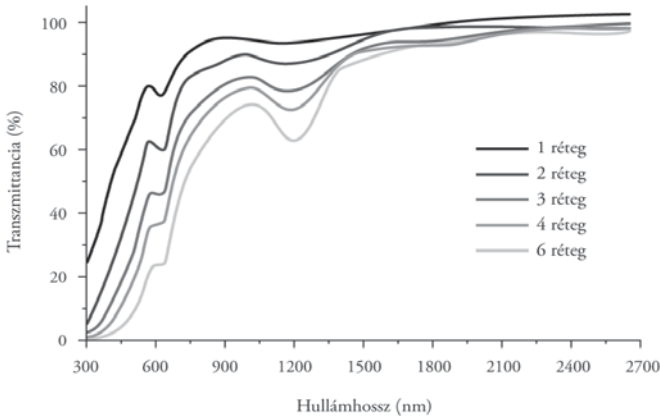
ziós rétegek létrehozhatók kényszerített rendeződéssel is, amely a jól ismert Langmuir-féle kísérlethez tartozik. Ebben az esetben szférikus részecskékből is létrehozható kétdimenziós vékony film, amely például az opál tulajdonságaival rendelkezik, mivel a látható fényt a hullámhossz függvényben eltérő módon elhajlítja. A fényelhajlás (diffrakció) hasonlóképpen történik, mint a röntgensugarak elhajlása az atomokon, ezért ezen ultravékony rétegek transzmissziója függ a beeső fény hullámhosszától is. A 14. ábrán az úgynevezett Langmuir–Blodgett-módszerrel előállított monodiszperz szilikagömbökből készített réteget mutatjuk be [38]. A rétegek vastagságát a filmek ismételt felvitelével



14. ábra. Metoxilált szilika-monodiszperznanorészecskék hexagonális illeszkedése monorétegen. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvétel

növeltük, és több réteget is sikerült egymásra rétegezni, amely növeli az úgynevezett Langmuir–Blodgett-film (LB-film) optikai kapcsolóanyagként való alkalmazási lehetőségét. A 15. ábrán látható, hogy a transzmittanciában mér-

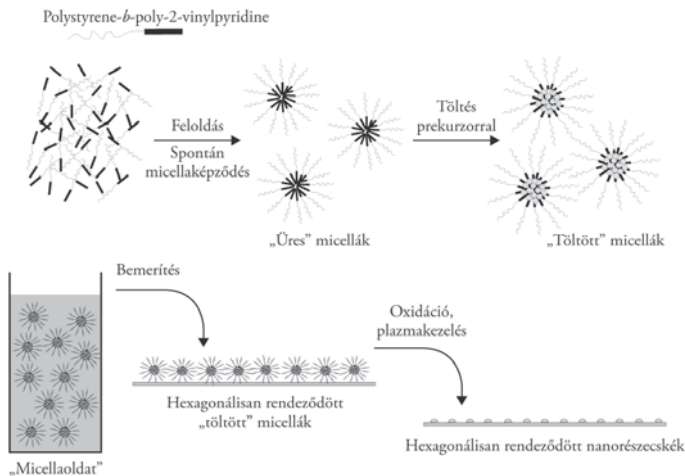
hető hullámhosszminimum ( $\lambda = 900 \text{ nm}$ ) a rétegszám növelésével növekszik [38]. Ezen rendezett struktúrával rendelkeznek egyes lepkefajok is, amelyek szárnyán a fény különböző hullámhosszú komponensei eltérő mértékben elhajlanak, ezért láthatjuk őket pompázó színekben.



15. ábra. A transzmisszió hullámhosszfüggése: a minimumértékek helye az optikai „tiltott sáv” tulajdonságokat mutatja az  $l = 1200 \text{ nm}$  tartományban

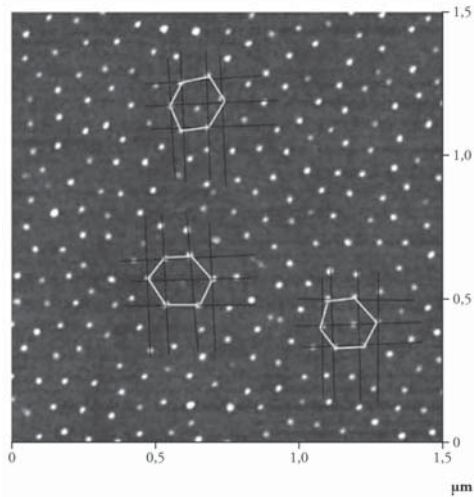
A rendezett nanorészecske-szerkezet előállítható egyréteges változatban is, ha például diblokk-kopolimerekből önszerveződő micellákat állítunk elő, amelyek belsejében fém- vagy fém-oxid-nanorészecskéket tudunk preparálni. A diblokk-kopolimer micellában való előállítási módszerének lényege az, hogy az organikus közegben (pl. toluolban, ciklohexánban, heptánban) rendeződő micella belsejében lévő úgynevezett „vízmagban” oldjuk fel a nanorészecskék prekursorionjait. Ez azt jelenti, hogy diffúziós úton feltöltjük a micella belsejét prekursorionokkal, és ezt az oldatot egy szilíciumlap felületére cseppentjük. A felcseppentés után a szerves oldószer elpárolog, és a micellák egymástól szabályosan megadott távolságban többnyire hexagonális illeszkedésben, orientál-

tan helyezkednek el. Ezúton módunk nyílik arra, hogy a micellamagokban lévő fémek vagy fém-oxidok távolságát a diblokk-kopolimer lánc hosszával szabályozni tudjuk. Ennek következtében a kémiai szerkezet változtatásával lehetőségünk van úgynevezett „mintázott felületi” struktúra kialakítására. A mintázatot létrehozását szemléltető 16. ábrán azt mutatjuk be, hogy a micellák felületi elrendeződése után az adott fémprekurzorból például oxidációs eljárással



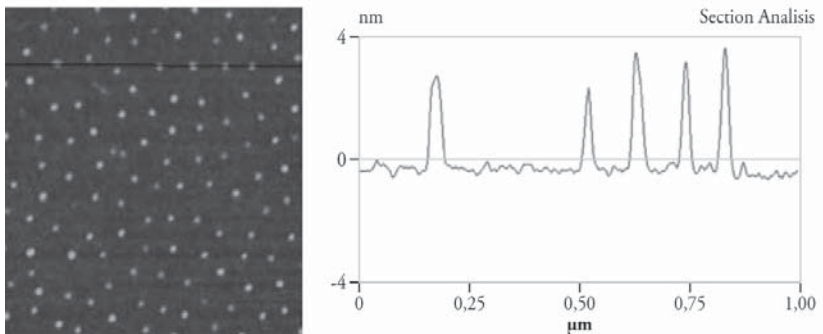
16. ábra. A hexagonális elrendeződésű mintázatot létrehozásának sémája: diblokk-kopolimerekben szintetizált nanorészecskék előállítása és hexagonális rendeződése sík felületen

alakítunk ki cink-oxid-nanorészecskéket, amelyek annak következtében jönnek létre a felületen, hogy a szilíciumlemez egy úgynevezett plazma- vagy ózonos kezelésnek vetjük alá. A 17. ábra egy cink-oxid-nanorészecskéket tartalmazó atomi erőmikroszkóppal vizsgált felületi szerkezetet mutat be, ahol jól láthatjuk a részecskék hexagonális elrendeződését, a részecskék távolságát, amely az ábrán bemutatott rendszer esetében 96 nm, illetve meghatározható a nanorészecskék átmérője, valamint magassága is.



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

A 18. ábrán a fenti technikával egy kobalt-platina mágnesezhető nanorészecskékkal mintázott szilíciumlap felületet mutatjuk be szintén atomi erőmikroszkópos felvételen.

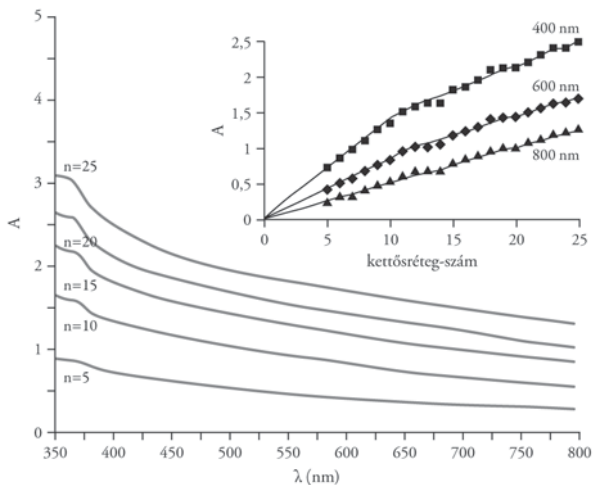


18. ábra. Co-Pt mágnesezhető nanorészecskék atomi erőmikroszkóppal meghatározott keresztmetszet-analízise

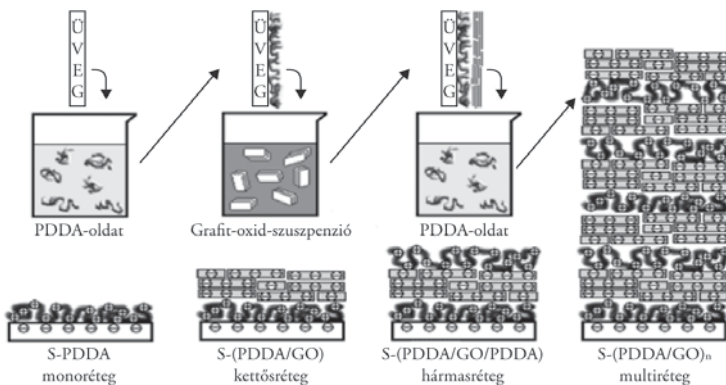
### 3. Anizometrikus lamellás rendszerek mint önszerveződő struktúrák

Az anizometrikus kolloidrészecskék között nagyon gyakoriak azok a lamellás rendszerek, amelyeknél az egyik dimenzióban – ez éppen a lamella vastagsága – tudjuk biztosítani a nanoskálán lévő méretet. Például az agyagásványok esetén ez közel 1 nm, míg grafit-oxidok esetén 0,6 nm. Ugyanakkor a lamellák kiterjedése másik irányban gyakorlatilag azonos a kolloid-mérettartomány felső határával, mert kiterjedésük 400–500 nm is lehet. Először a grafitból erős oxidációs eljárással előállított grafit-oxid-nanolamellák önszerveződő tulajdonságait mutatjuk be. A grafit réteges szerkezetét a belőle előállított grafit-oxid megtartja azzal a lényeges különbséggel, hogy az oxidációs folyamatok következtében az eredetileg hidrofób lamellák tökéletesen hidrofíllé alakíthatók. Ez azt jelenti, hogy a grafit-oxid felületén kialakuló karboxil- és hidroxilcsoportok, valamint a -C-O-C- epoxigyűrűk jelenléte miatt vízben tökéletesen hidratálható felület jön létre. A grafit-oxid felülete különböző pH-értékeknel változó mértékben disszociál protonokat, ezért felületi töltéssel is rendelkezik. A felületi töltések biztosítják azt, hogy elektrosztatikus erőterben a lamellák kiválóan tudjanak rendeződni, és ezzel a módszerrel polielektrolitokkal ultravékony nanofilmelek állíthatók elő [39–41]. Így például a 19. ábrán láthatjuk a negatív felületi töltéssel rendelkező grafit-oxidból kationos polielektrolittal (polidialilammónium-kloriddal, PDDA) előállított szendvicsszerkezetről készült fényabszorbancia-spektrumokat, illetve a spektrumok alapján azt, hogy az adott hullámhossznál ( $\lambda = 400, 600$  és  $800$  nm) mérhető abszorbancia (A) hogyan változik a bemerítési ciklusok számának a növekedésével. Mivel ebben az esetben az önszerveződő film a 20. ábra szerint egyszerű immerziós technikával állítható elő, láthatjuk, hogy ezen eljárás  $n = 20\text{--}30$  rétegszámig szabályozott orientált szerkezetű, ultravékony hibrid nanofilmet hoz létre. A lamellák közé természetesen 2–5 nm átmérőjű nanorészecskéket is bezárhatunk, ha gondoskodunk az önszerveződő technika alkalmazása során arról, hogy az egymáshoz





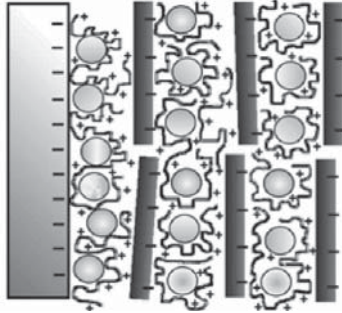
19. ábra. Grafit-oxid polimer-nanohibridfilmek felépítésére jellemző UV–VIS-spektrumok és az abszorbancia változása a rétegszámmal különböző hullámhossz- ( $\lambda = 400, 600$  és  $800$  nm) értékeknél



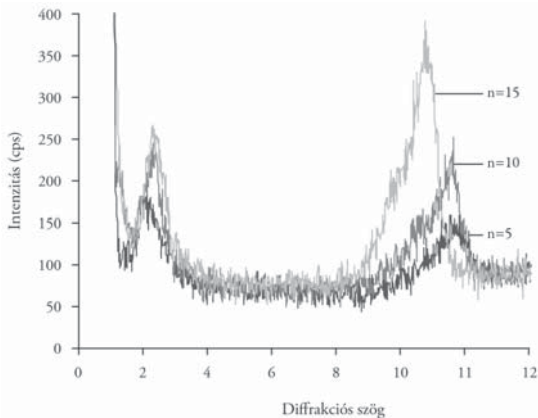
20. ábra. Grafit-oxid filmek szerkezete és AFM-felvétele.

A grafit-oxid filmet kationos polielektrolittal (PDDA) stabilizáltuk

épülő filmekben a nanorészecskék töltése mindig egymással ellentétes legyen. Így a 21. ábrán már egy grafit-oxid/PDDA/CdS hibridfilm-szerkezetet láthatunk. Ezen rendszerek rendezett struktúráját röntgendiffrakciós vizsgálatokkal is bizonyíthatjuk, amelyek a 22. ábrán láthatók.

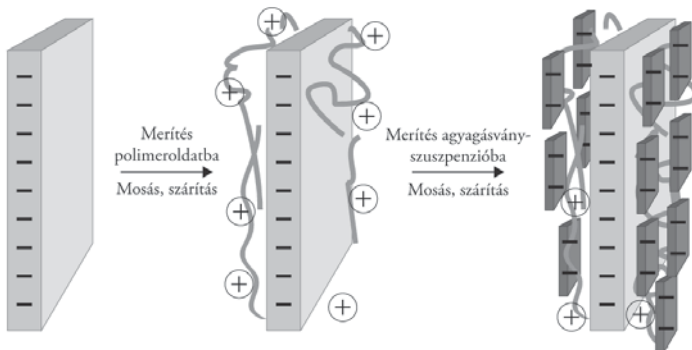


21a ábra. Kationos polimerrel és negatív töltésű lamellákkal stabilizált reaktív nanorészecskéket (CdS) tartalmazó hibrid nanofilm szerkezete



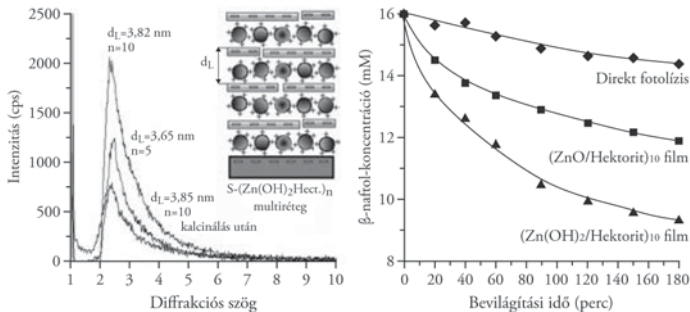
21b ábra. A különböző rétegszámú ( $n = 5, 10, 15$ ) hibrid nanofilmek (PDDA/GO/CdS) röntgendiffrakciós felvétele. A Bragg-reflexió a GO-lamellák közé beépült CdS-nanorészecskék rendezett rétegeire utal a  $2Q = 2,5-2,70$  szögtartományban. A  $2Q = 11,0-11,50$  tartományban jelentkező csúcs a GO/PDDA rétegekre jellemző távolság

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



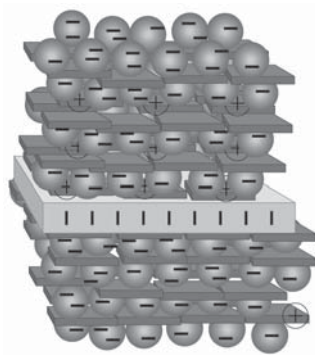
22. ábra. Ultravékony hibrid film előállítása kationos polimerből és negatív felületi töltésű agyagásványból

ható, hogy a kationos polimer szintén rendezi a szilikátlamellákat, és 10–30 bemerítési ciklusban rendezett szerkezetű hibrid nanofilm állítható elő. Ha az elektrosztatikus kölcsönhatásokat tekintjük alapvetően meghatározónak a hibrid struktúrák képződésénél, akkor az ellenkező töltésű szeretlen kolloidok is alkalmasak hibrid nanofilmek előállítására. A 23. ábrán így a pozitív töltésű cink-oxid-nanorészecskékből negatív töltésű hektorittal készítettünk önrendező filmet, amely egyébként fotokatalizátorként is jól alkalmazható [42–43]. További variációs lehetőséget jelent, hogy – megváltoztatva a réteges szerkezetű anizometrikus lamella töltését – például pozitív töltésű kettős hidroxidokat (LDH) is alkalmazni tudunk hibrid rétegek előállítására. Ebben az esetben természetesen anionos polimer (polisztirol-szulfonát, PSS) alkalmas a pozitív



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

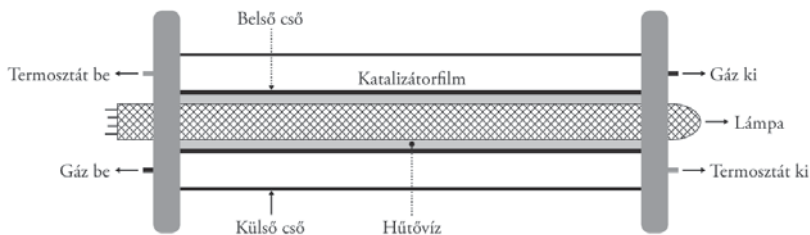
töltésű LDH-lamellák önszerveződésére [44–46]. Ugyanerre a rendszerre kiváló kötőanyagnak bizonyul a negatív töltésű szilikaszol, amely képes az LDH-lamellák között kötést létesíteni, és mintegy négy rétegszámú hibrid szerkezetet tudunk létrehozni, amelyet a 24. ábrán mutatunk be.



24. ábra. Kettős hidroxidból és szilikaszolból felépülő hibrid szerkezet (négyréteges) tüveglemezen

## 4. Reaktív nanorészecskék

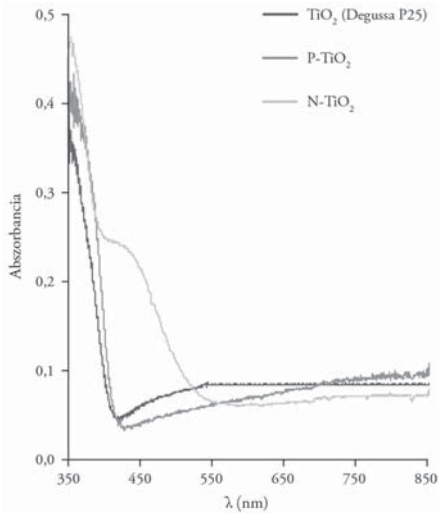
A reaktív nanorészecskék a gyakorlatban azért fontosak, mert megfelelő felületen (hordozón) alkalmasak arra, hogy felszínükön katalitikus reakciók játszódjanak le. Ez azt jelenti, hogy kvázi-kétdimenziós szerkezetű nanofilmeket kell létrehozni, amelyekbe reaktív nanorészecskéket építünk be. Ilyenek lehetnek például a heterogén fotokatalízisben használt titán-dioxid-nanofilmek, amelyek például üvegfelületen kiválóan katalizálnak különböző fotooxidációs folyamatokat. Így például megfelelő színezőanyagok (metilénkék, narancsakridin 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 kü-



25. ábra. Áramlásos rendszerű fotoreaktor, amelynek belső üveghenger-felületén található a katalizátorfilm. A fényforrás okozta hőfejlődés miatt a reaktort termosztálni kell

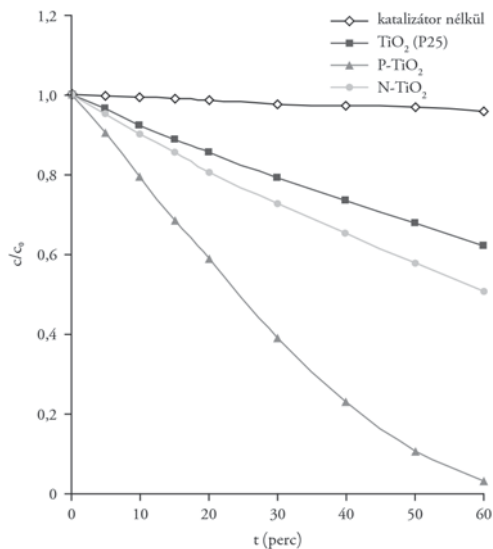
lönböző hullámhosszú fényvel való besugárzás hatására fotooxidációs folyamatok játszódnak le. A gyakorlatban azonban elsősorban azon katalizátorok alkalmazására van igény, amelyek nemcsak az ultrabolya-tartományban gazdag fényvel gerjeszthetők, hanem nagyobb hullámhosszaknál,  $\lambda = 400\text{--}500\text{ nm}$  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 (úgynevezett szol-gél technológiával) olyan titán-dioxid-, cink-oxid-nanorészecskéket állítson elő, amelyek a látható fény hullámhosszának tartományában is gerjeszthetők. A szol-gél technológiával ezért olyan titán-dioxid-nanorészecskéket állítottunk elő foszforral és nitrogénnel történő felületi funkcionálizálással és ezüst-nanorészecskékkal történő dotálással, amely a látható fény hullámhossztartományában jelentős mértékben képes abszorbeálni a fotonokat, ezáltal el tudja indítani azokat a fotokatalitikus reakciókat, amelyek a tiszta titán-dioxid esetében csak az ultraibolya fény hullámhossztartományában gerjeszthetők. A 26. ábrán bemutatott diffúz reflexiós spektrumokból jól



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

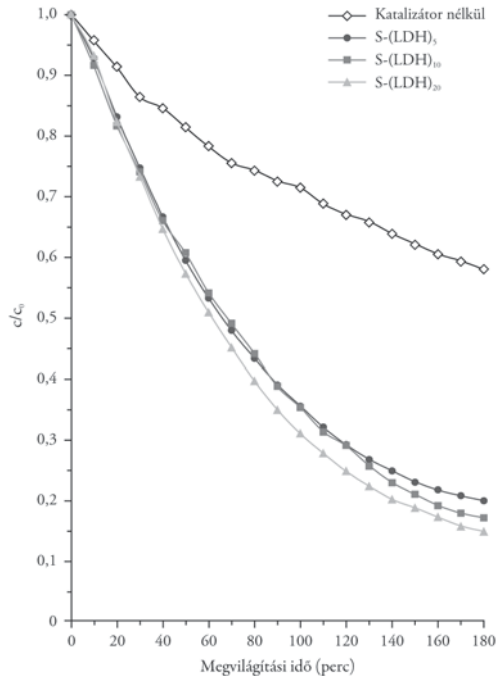
látható, hogy  $\lambda = 450\text{--}550$  nm tartományban még kiváló fényabszorpcióra van lehetőségünk, ezáltal a fotooxidációs folyamat kisebb gerjesztési energiánál is végrehajtható. Erre vonatkozóan egy példát az etanolgőz fotokatalitikus bontására mutatunk be, amelyből kitűnik, hogy ha látható fényt alkalmazunk,



26b ábra. Az etanol fotooxidációjára jellemző kinetikai függvények szilárd/gáz határfelületen. Az ábrából kitűnik, hogy a foszfor- és a nitrogénatomokkal történt felületi funkcionálás a reakció sebességét gyorsítja

akkor a foszforral és a nitrogénnel módosított (funkcionalizált) titán-dioxid-felületen a fotokatalitikus folyamat sebessége nagyobb, mint az eredeti titán-dioxid-fotokatalizátor felszínén.

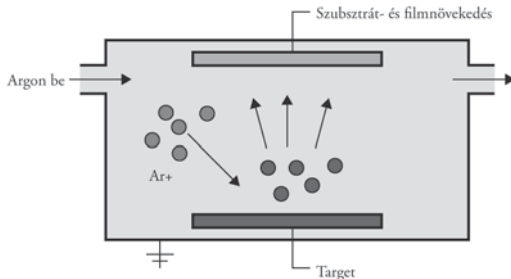
A korábbiakban említett kettős hidroxidokból szintén ultravékony fotokatalizátor-filmeket állíthatunk elő, amelyeket első lépésben kettős hidroxidként szintetizálunk. Így, ha cink-alumínium kettős hidroxidot állítunk elő (ZnAl-LDH) és azt önszerveződő technikával hordozó felületén stabilizáljuk, akkor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



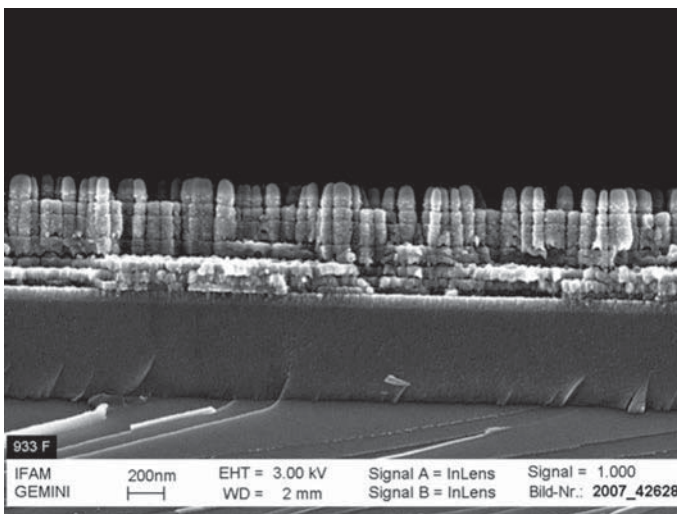
26c ábra. Különböző rétegszámú ( $n = 5, 10, 20$ ) bemeztési ciklussal, LbL-technikával, Zn:Al réteges kettős hidroxidból készített ultravékony filmek fotokatalitikus hatékonyságának vizsgálata narancsakridin lebontásával szilárd/folyadék határfelületen

Reaktív nanorészecskék készíthetők úgynevezett rádiófrekvenciás katódporlasztással is, ezt vázlatosan a 27. ábra mutatja be. Ezen eljárásnál a cink-oxid-nanorészecskéket és a rögzítő polielektrolitot váltakozva „porlasztjuk” a felületre, amelyről a pásztázó elektronmikroszkópos képet a 28. ábrán mutatjuk be. Látható, hogy a részecskék növekedése a ciklusok számával arányos, és az eredetileg anizometrikus részecskékhez képest nanoméretű cink-oxid-oszlopok keletkeznek a felületen, amely fotokatalitikusan aktív tulajdonságokat mutat. A cink-oxid megfelelő energiájú gerjesztés hatására fotolumineszcenciára



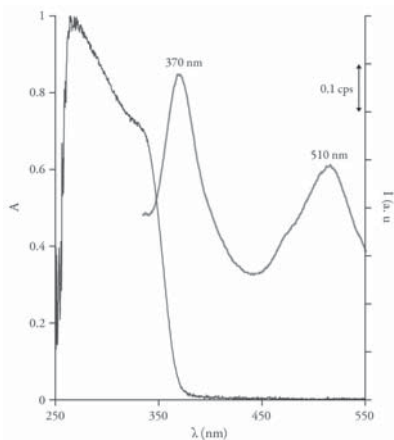


27. ábra. A rádiófrekvenciás porlasztás elve ultravékony hibrid nanofilmek előállításához

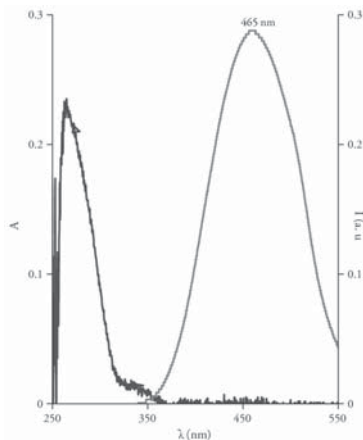


28. ábra. Tízréteges cink-oxid/poliakrilsv ultravékony film pásztázó elektronmikroszkópos felvétele.  
A rétegvastagság 750 nm

is képes, és így például indiumionokkal dotálva In/ZnO nanoszerkezetű részecskék hozhatók létre szol-gél eljárással [49]. Az indiumionokkal dotált cink-oxid-nanorészecskék fotolumineszcenciás tulajdonságait a 29–30. *ábrák*

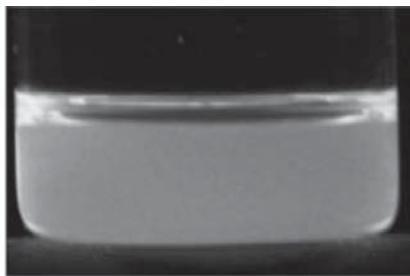
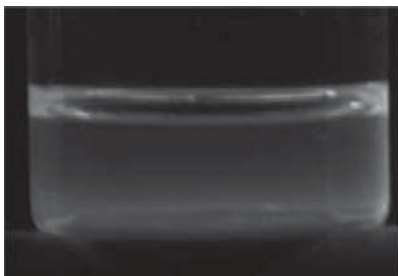


29. ábra. Indiummal módosított cink-oxid-nanorészecskék abszorbanca- és fluoreszcenciaspektruma ( $c_{Zn^{2+}} = 0,01$  mol/l, indium/cink arány: 0,01)



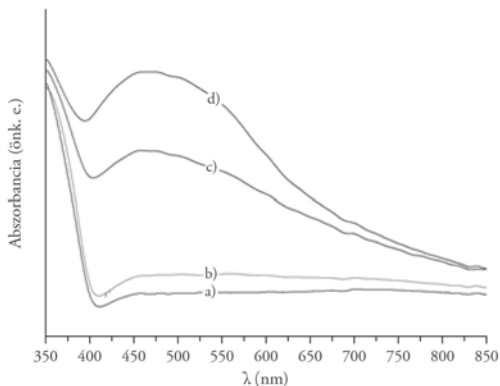
30. ábra. Indiummal módosított cink-oxid-nanorészecskék abszorbanca- és fluoreszcenciaspektruma ( $c_{Zn^{2+}} = 0,1$  mol/l, indium/cink arány: 0,01)

szemléltetik, amelyekből világosan kitűnik, hogy az indiumionok hatására a fotolumineszcencia emissziós maximuma jelentős mértékben eltolódik, vagyis a megfelelő In/ZnO nanorészecskék diszperziói különböző színnel világítanak (31. ábra).



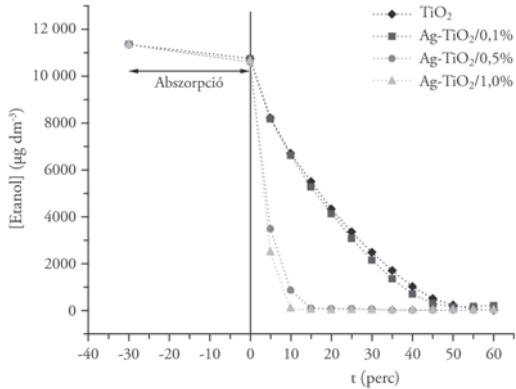
31. ábra. Indiummal módosított cink-oxid-nanorészecskék fotolumineszcencia-képei

A reaktivitás nagymértékben növelhető, ha nemesfémeket vagy átmeneti fémeket viszünk fel a nanorészecske felületére. Kiválóan bizonyult az ezüsttel való dotálás, ez azt jelenti, hogy 0,05–0,1% mennyiségben elegendő az ezüst felvitele a felületre, amelyet fotoredukcióval hajtunk végre például titán-dioxid felületén. Az erről készült spektrumokat a 32. ábrán mutatjuk be, amelyből kitűnik, hogy az ezüsttel való dotálás – amely önmagában már megszínezi a



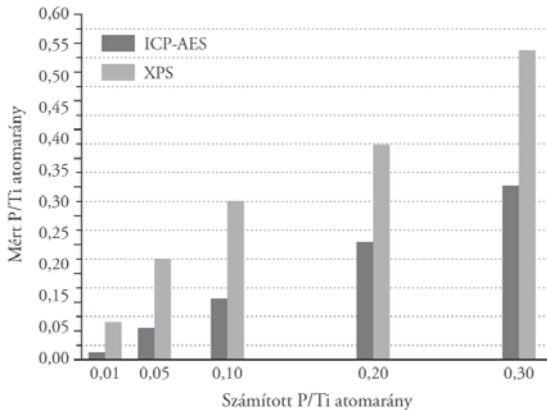
32. ábra. (a) TiO<sub>2</sub> és különböző ezüsttartalmú Ag–TiO<sub>2</sub> diffúz reflexiós UV–VIS-spektrumai: (b) 0,1%; (c) 0,5%; (d) 1,0%

titán-dioxid felületét a keletkező ezüst-oxid-nanorészecskék miatt – jelentősen megnöveli a látható fény hullámhossztartományában a fotonok abszorbanciáját, ezáltal kiváló fotokatalizátort állíthatunk elő. Erről tanúskodik a 33. ábra, ahol az etanolgőz fotokatalitikus oxidációjára vonatkozó kísérletek azt mutatják, hogy az ezüsttel módosított katalizátor hatékonyabb, mint az eredeti titán-dioxid [50–51]. Lényegében a felület szerkezete döntő abban a vonatkozásban, hogy a felületi dotálás vagy funkcionálizálás milyen mértékben változtatja meg a fotokatalizátor tulajdonságait. Ezt kiválóan tudjuk minősíteni röntgenfotoelektron-spektroszkópiás vizsgálatokkal (XPS), amelyekből megállapítható a felszínen lévő kémiai összetétel. Így például a foszforral funkcionálizált titán-



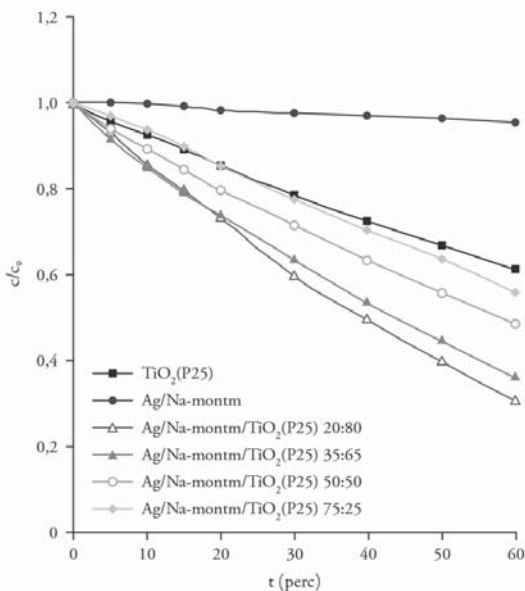
33. ábra. Az etanol fotooxidációja módosítatlan TiO<sub>2</sub>-n és különböző mértékben dotált ezüst-nanorészecskék hatására

dioxid-felületekről megállapítottuk, hogy a foszforvegyületek a felszíni régiókban feldúsulnak, és jóval nagyobb a koncentrációjuk, mint a réteg belsejében (34. ábra) [52–53].

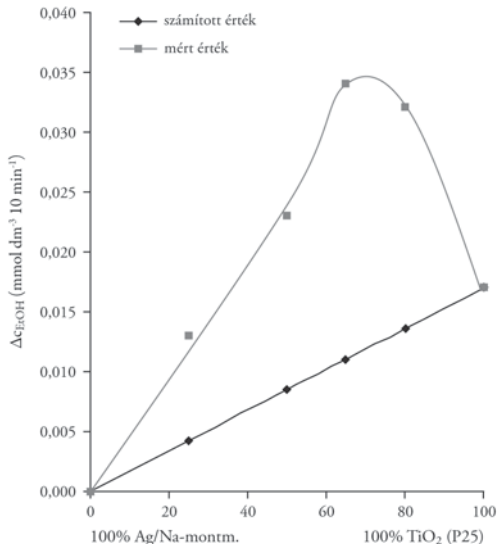


34. ábra. A foszfáttal módosított felületű titán-dioxid-fotokatalizátor felületi és tömbi összetételének változása a P/Ti atomarány függvényében

A továbbiakban egy olyan nanorészecske-felületmódosítási eljárást dolgoztunk ki, amelynél nem közvetlenül a fotokatalizátor felületére választjuk le például fotoredukcióval az ezüst-nanorészecskéket, hanem az ezüstöt ionos formában a katalizátorhordozó felületére, például rétegszilikát-felületen mint katalizátorhordozón, adszorbeáltatjuk. Ez azt jelenti, hogy első lépésként egy ioncsere-reakcióval a dotációhoz szükséges fémet a hordozó felületén kötjük meg, majd az ily módon átalakított fémrétegszilikáton (pl. ezüst-montmorilloniton) elektrosztatikus erővel, például heterokoagulációs folyamatban megkötjük a titán-dioxid-nanorészecskéket. Így előállítunk egy olyan ezüst-montmorillonit/ $\text{TiO}_2$ -nanokompozitot, amely kiváló fotokatalitikus aktivitással rendelkezik [54–55]. Az erre vonatkozó eredményeket a 35. ábrán mutatjuk be. Az ábrá-

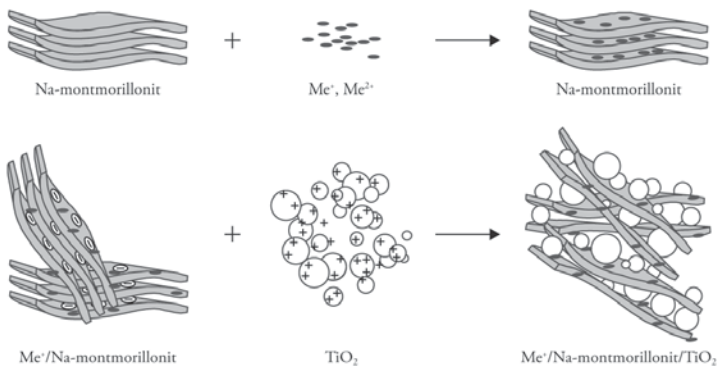


35a ábra. Az etanolgőz fotooxidációs bontása Ag/Na-montmorillonit /  $\text{TiO}_2$ -fotokatalizátor-kompozitokon látható fényben ( $\lambda \geq 436 \text{ nm}$ ). Látható, hogy a 20% Ag-montmorillonitot tartalmazó  $\text{TiO}_2$ -kompozit a legaktívabb hatást biztosítja látható fényvel történő gerjesztésnél

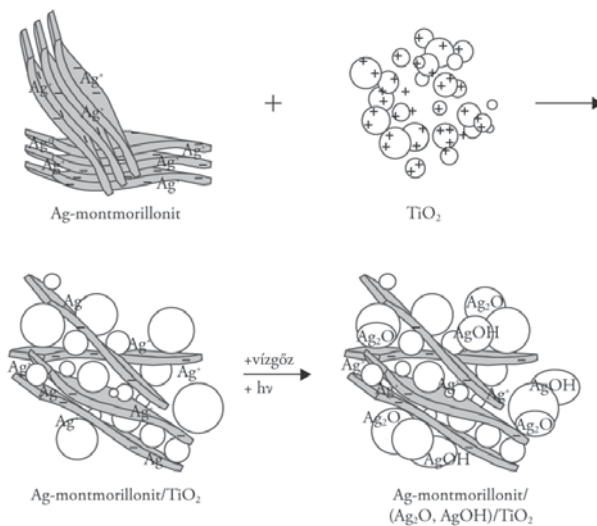


35b ábra. A 10 perces lebontási időnél regisztrált elbontott etanol koncentrációjának változása az Ag/Na-montmorillonit és TiO<sub>2</sub>-összetétel függvényében. Az ábrán jól látszik, hogy a szinergikus hatás 60–80%-os TiO<sub>2</sub>-összetételnél maximális

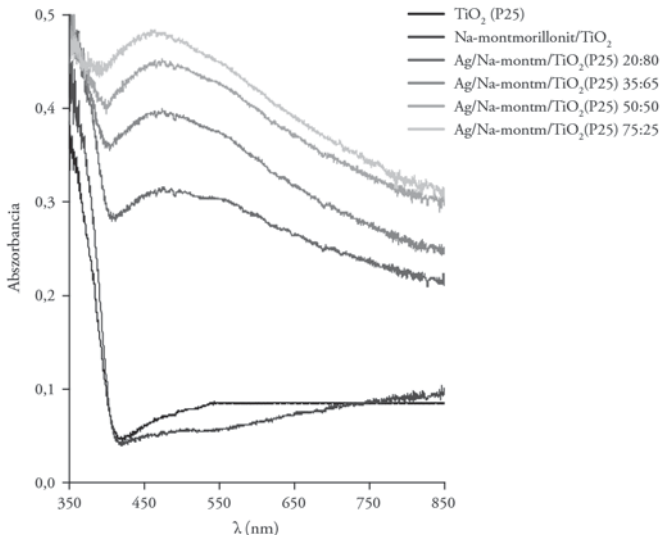
ból kitűnik, hogy az ezüst-montmorillonit jelenléte nagymértékben gyorsítja a fotooxidációs lebontási folyamatot, amelynek oka az, hogy egyrészt a lebontandó szerves anyag jól adszorbeálódik a hordozó felületén, ezáltal mint adszorptívum felhalmozódik a fotokatalizátor környezetében, másrészt a montmorillonit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



36a ábra. Reaktív hibrid nanofilmek előállításának a sémája



36b ábra. Ezüstionok migrációja a szilikátlamellák felületén a hibrid nanofilmekben

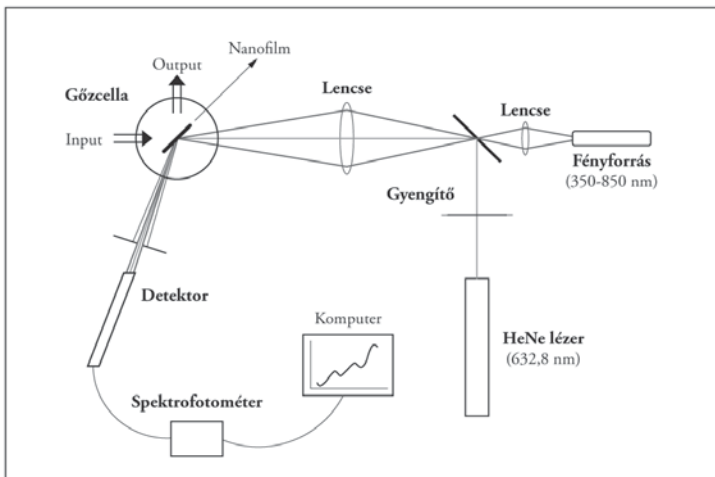


36c ábra. Az ezüst/rétegszilikát/TiO<sub>2</sub> hibrid filmek diffúz reflexiós spektrumai

## 5. Hibrid nanofilmek optikaiinterferencia-tulajdonságai, a rétegvastagság meghatározási lehetőségei

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





37. ábra. A hibrid nanofilmek optikaiinterferencia-tulajdonságait mérő berendezés sematikus vázlata

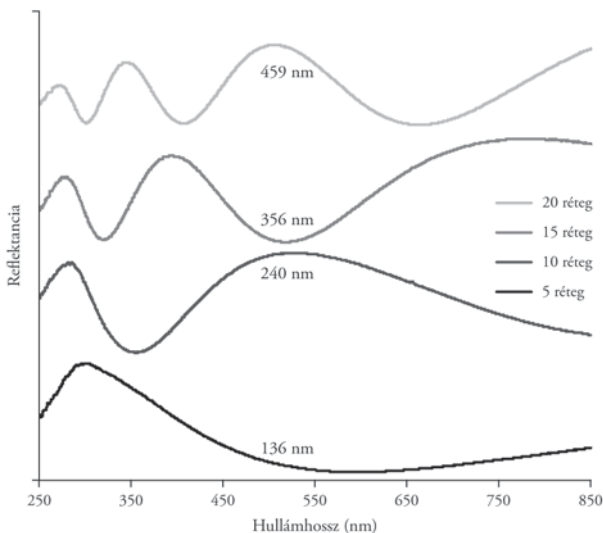
Mivel a hibrid nanorétegek szerkezeti felépítésénél legalább két különböző törésmutatójú anyaggal kell számolnunk, az adott hullámhosszú fény reflexiójára vonatkozó összefüggés az alábbiak szerint használható a réteg vastagságának a számítására [56]:

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

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

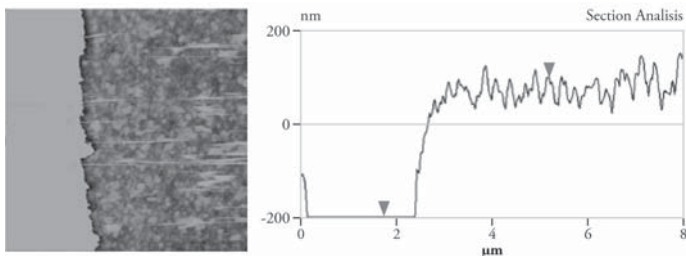
ahol  $d$  a rétegvastagság,  $n(\lambda)$  a törésmutató,  $\alpha$  a beesési szög,  $m$  pedig az interferencia rendje.

Az erre vonatkozó reflexiós spektrumok a 38. ábrán láthatók, ahol a cink-oxid/PSS szendvicsszerkezetek számának növekedésével egyre több reflexiós maximum észlelhető, amelyek pozíciójából kiszámítható az általunk preparált



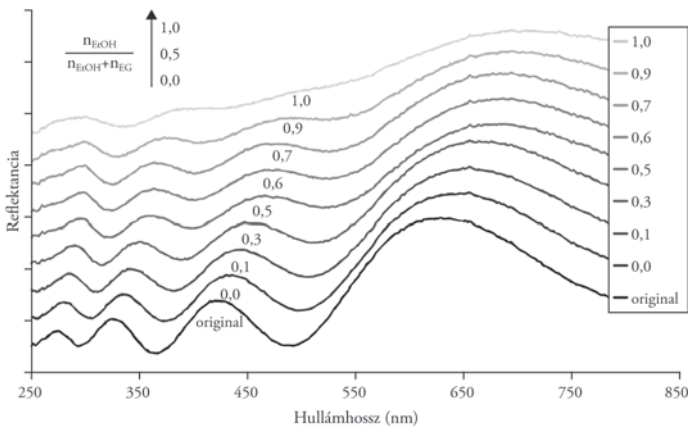
38a ábra. Az  $n = 5, 10, 15, 20$  rétegű ZnO/PSS nanofilmek reflexiói és a számított rétegvastagságok

hibrid nanofilmek vastagsága. Ezen számítások szerint a rétegvastagság  $t = 136\text{--}459$  nm között változik a bemerítési ciklusok számától függően. Számításainkat ellenőrizni tudjuk atomi erőmikroszkópiával oly módon, hogy egy mechanikai vágás következtében meg tudjuk mérni azon „lépcsőmagasságát”, amely a film vastagságának felel meg. A 38. ábrán ilyen AFM-felvételt látha-



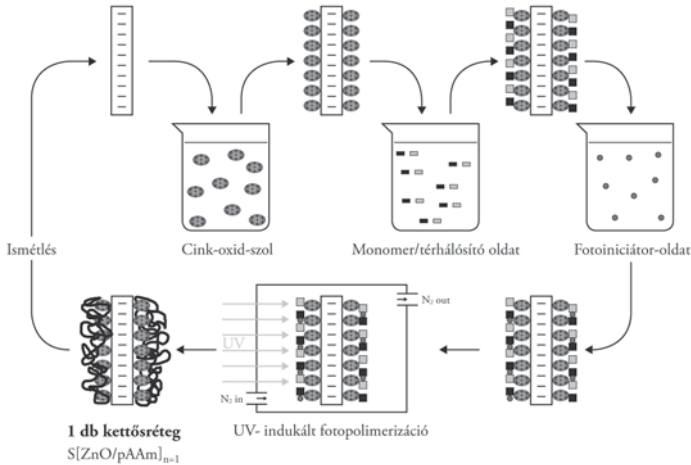
38b ábra. Az  $n = 20$  rétegű ZnO/PSS nanofilm rétegvastagságának meghatározása AFM-méréssel történő keresztmetszet-analízissel ( $d = 443$  nm)

tünk, ezzel igazolható, hogy az optikai módszerrel meghatározott rétegvastagság-számításunk helyesnek bizonyult. Ha ezen felületekre például vízgőzt vagy alkoholgőzt adszorbeáltatunk, a rétegvastagság-növekedés és a törésmutató megváltozása miatt az interferenciaspektrumokban színeltolódás tapasztalható, amelyet a 39. ábrán láthatunk. Az ábrából kitűnik, hogy a növekvő relatív gőznyomás függvényében a reflexió maximum hullámhossza  $\Delta\lambda = 50$  nm-rel változik. Ezen adatsorból tulajdonképpen az adszorbeált gőzök mennyiségére tudunk következtetni az optikai interferencia mérésével.



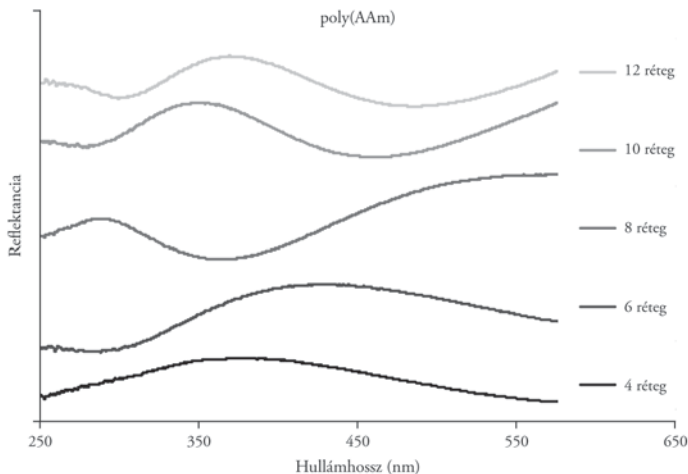
39. ábra. A reflexióspektrumok eltolódása a törésmutató-növekedés következtében az alkoholgőz adszorpciójának hatására

Az önszerveződő nanofilmeket nemcsak polimerekkel és lamellás anyagokkal vagy polimerekkel és valamilyen szférikus félvezető oxiddal (titán-dioxiddal, cink-oxid) állíthatjuk elő, hanem a polimert az önszerveződő folyamatban közvetlenül a monomerből történő fotopolimerizációval is előállíthatjuk. Az erre vonatkozó sematikus ábrán (40. ábra) jól látható, hogy először a negatív töltésű üvegfelületen megkötődnek a pozitív töltésű cink-oxid-nanorészecskék, erre a rétegre egy akrilamid-monomer kerül, majd újabb



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

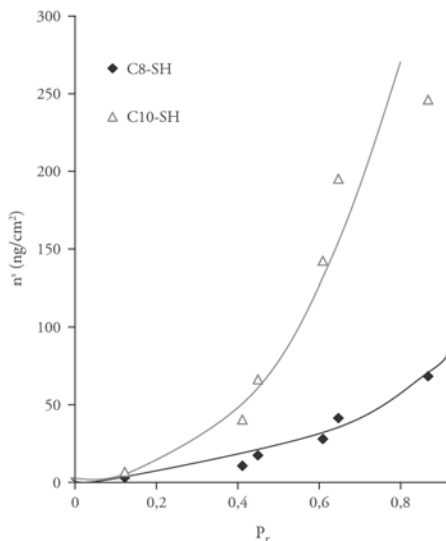
bemerítéssel a polimerizációhoz szükséges iniciátor (Irgacure 651; 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenon) és térhálósító (N,N-metilén-bisz-akrilamid; BisAAm) is. A fotopolimerizáció ezután xenonlámpával történő UV-besugárzás hatására 2–3 perc alatt végbemegy, majd ezután következhet egy újabb cink-oxid-nanorészecske-réteg felvitele a felületre. Ily módon számos réteg építhető egymásra tökéletes rendezettségben, amelyről a 41. ábrán bemutatott reflexiós spektrumok tanúskodnak. Ezzel az eljárással  $t = 30\text{--}1000$  nm vastag hibrid nanofilmekek állíthatók elő, amelyekről a visszaverődő fény interferenciaszíneinek összetettsége és az interferenciarendek száma a rétegszám növekedésével folyamatosan növekszik. A rétegszám növekedésével az interferencia minimumokhoz, illetve -maximumokhoz tartozó hullámhosszak értéke lineárisan változik, ez azzal magyarázható, hogy (1), illetve (2) egyenletekben a hullámhossz a  $d$  rétegvastagsággal lineárisan skálázódik.



41. ábra. Poli akrilsav/cink-oxid nanohibridfilmek reflexiós spektrumainak változása a rétegszám növekedésével

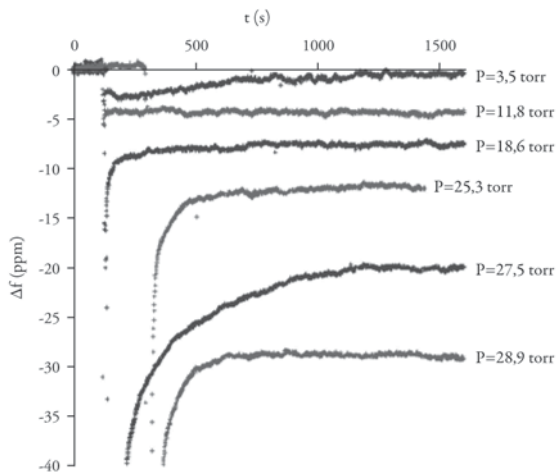
## 6. A funkcionizált arany-nanorészecskék és filmek tulajdonságai

Az arany-nanorészecskék felülete különböző lánc hosszúságú alkiltiol-származékokkal módosítható, ennek következtében ha az arany-nanorészecskékből tömör filmet hozunk létre, ezekbe a filmekbe a környezetben lévő organikus gőzök behatolnak, illetve adszorbeálódnak. Ennek az az oka, hogy a felületi funkcionizálás következtében hidrofóbbá vált arany felületén az organikus gőzök (toluol, szén-tetraklorid) megkötődnek [57–60]. Az adszorpció kvantitatív meghatározása lehetséges sík arany felszínén, nevezetesen abban az esetben, ha a rezgő kvarckristály felületét arannyal borítjuk, és ezen aranyfilm felszínét az előbb említett alkiltiol-származékokkal funkcionizáljuk [23–26]. A 42. ábrán az oktán-, illetve dekán-tiollal módosított arany felületén meghatározott adszorpciós izotermákat láthatjuk, amelyekből kitűnik, hogy kis relatív gőznyomásoknál az adszorpció mértéke csekély, vagyis a BET-osztályozás

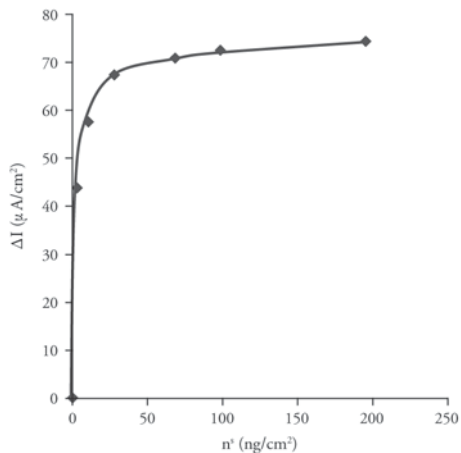


4.2. ábra. A QCM-mérleggel meghatározott adszorbeált toluol mennyiségének változása a relatív gőznyomás függvényében oktán-tiollal és dekán-tiollal funkcionizált aranyfilm felületén

szerint III. típusú izotermákat kapunk. Az adszorpciós izotermák adatait kvarckristály mikromérleglen mérve számítottuk a rezgési frekvencia csökkenésének ( $\Delta f$ ) a mértékéből (43. ábra). Az adszorpciós mérésekkel párhuzamosan ugyanazon tiolszármazékokkal 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 kismértékben növekszik, ennek következtében a rendszer ellenállása jelentősen növekedni fog, és ez a mérési adatokat tekintve az áramerősség csökkenését jelenti. A 44. ábrán látható az áramerősség változása a különböző gőznyomású organikus gőzökkel való expozíció következményeként. Ezekből az áramerősség-csökkenésekből számított adatokat összevetettük az adszorpciós izotermákból kapott eredményekkel, és megállapítottuk a kapcsolat létét

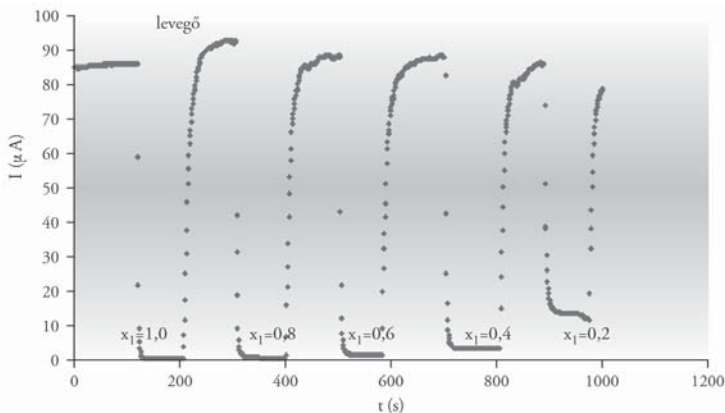


43. ábra. A toluolgőzök adszorpciójának mérése oktán-tiollal módosított aranyfelületen QCM-technika alkalmazásával. A rezgési frekvencia eltolódásának ( $\Delta f$ ) változása különböző parciális nyomásoknál



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

és jellegét az adszorbeált anyagmennyiség és a mérhető áramerősség-változás között. A 45. ábrából világosan kitévnik, hogy igen kis mennyiség adszorpciója

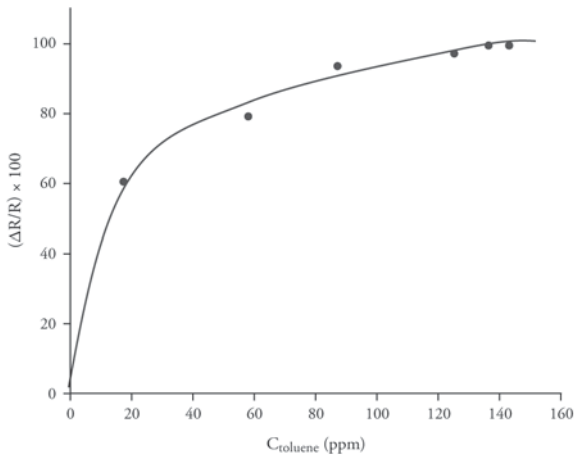


45. ábra. Az áramerősség változása funkcionizált arany-nanorészecskéken toluolgőz adszorpciójának hatására a QCM-mel meghatározott adszorbeált mennyiség függvényében

jelentős áramerősség-változást eredményez, és ez arra utal, hogy az általunk előállított arany-nanorészecskékből készült szenzorréteg kifejezetten csak a kis nyomástartományokban érzékeny, hiszen ezen nyomásnál még nem értük el a monomolekulás borítottságot az adszorpció rétegben. Amennyiben további adszorpció 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 adszorpció rétegek jelenléte már nem befolyásolja a szenzor elektromos vezetőképességét. Ez azt jelenti, hogy az általunk előállított és interdigitális mikroelektrod-felületén létrehozott rétegben a funkcionizált arany-nanorészecskék egymás közötti távolságát az adszorbeált szerves gőz mennyisége a monomolekulás borítottság alatti tartományban érzékenyen befolyásolja, ezért a bemutatott szenzor kis mennyiségű organikus gőzök levegőben való kimutatására alkalmas. Az interdigitális mikroelektrod felületén

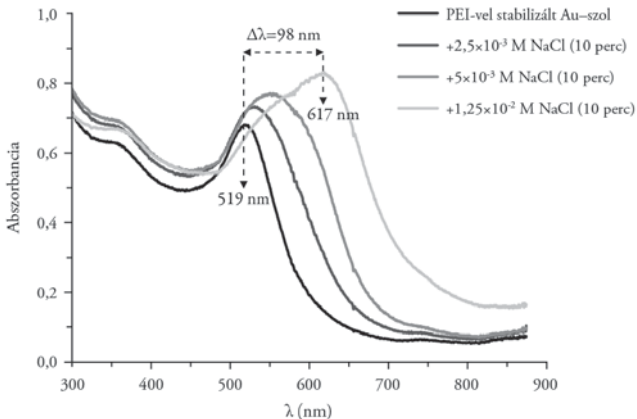


preparált aranszenzorok érzékenysége látható a 46. ábrán, amelyből kiderül, hogy a relatív ellenállás változása szintén a kis gőznyomástartományban jelentős.



46. ábra. Az interdigitális mikroelektród-aranszenzorok relatív érzékenysége különböző toluolgőznyomásoknál

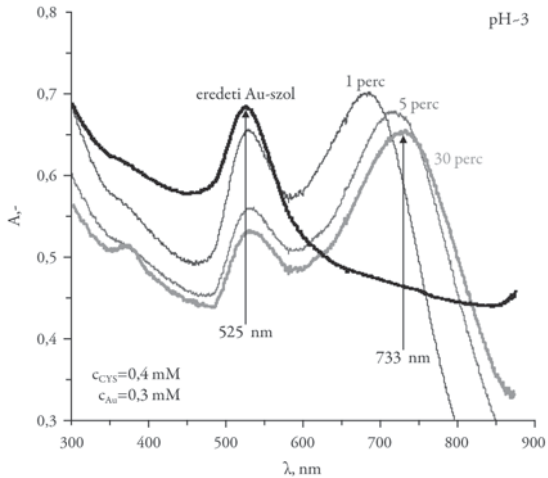
Az arany felületére biológiailag aktív anyagok is megköthetők, amelyek az úgynevezett „bionano”-rendszerek tulajdonságainak vizsgálata szempontjából alapvetően fontosak. Ha például az arany-nanorészecskék aggregációját elektrolittal elősegítjük, akkor az arany-nanorészecskékre jellemző úgynevezett plazmonrezonancia-maximum helye jelentősen eltolódik a nagyobb hullámhosszak felé (lásd a 47. ábrán). A ciszteinnel történő felületmódosítás hasonló hatást vált ki, de csak abban a pH-tartományban, amelynél létre tud jönni az aggregáció a részecskefelületet borító aminosavak közötti elektrosztatikus kölcsönhatások miatt ( $-\text{COO}^-$  -  $^+\text{H}_3\text{N}-$ ), amelyet az arany-nanorészecskék aggregációjával detektálni tudunk. A 48. ábrán látható, hogy pH = 3,0 értéknél az 525 nm-nél jelentkező kezdeti maximum 733 nm-re vándorol 30 perc



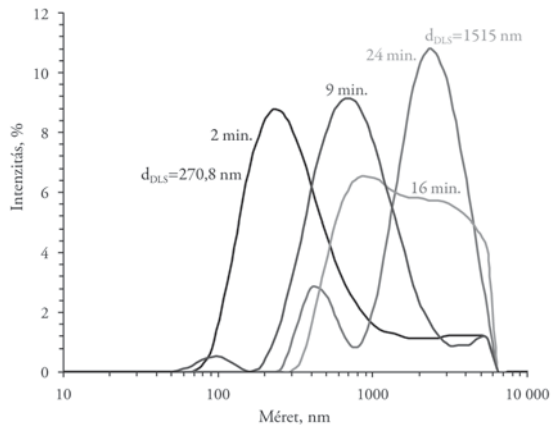
47. ábra. A poli(etilén-imin)-nel stabilizált arany-nanorészecskék aggregációja különböző elektrolitkoncentrációknál 10 perces várakozási idő után

reakcióidő alatt. Ezen idő közben a részecskék aggregációját dinamikus fényszórásméréssel is tudtuk követni (lásd a 49. ábrán). Megállapítottuk, hogy a részecske aggregációja a kezdeti  $d = 270$  nm átmérőről 30 perc után  $d = 1515$  nm értékre változik, ez egyértelműen bizonyítja azt, hogy a cisztein felületi csoportjai közötti kölcsönhatás az arany-nanorészecskék aggregációját okozza. Hasonlóképpen ki tudjuk mutatni a ciszteinnel módosított aranyfelületen a glutation megkötődését, amely ugyancsak szinte összegyűjti az arany-nanorészecskéket a diszperzióban, és jelentős vörös eltolódást okoz az abszorbanciaspektrumban (lásd a 48. és a 49. ábrákat). Abban az esetben, ha a közeg pH = 10,0, akkor láthatjuk, hogy a rendszerben semmilyen változás nem történik, mivel ezen lúgos tartományban nem tudnak kialakulni a peptidek közötti kötések, amelyek az aggregációért felelősek.

A biológiailag aktív anyagok felületi megkötését két dimenzióban is meg tudjuk valósítani, ha egy üveglemez felszínét 3-merkaptopropil-trimetoxiszilánnal módosítjuk, majd ehhez a felülethez arany-nanorészecskéket

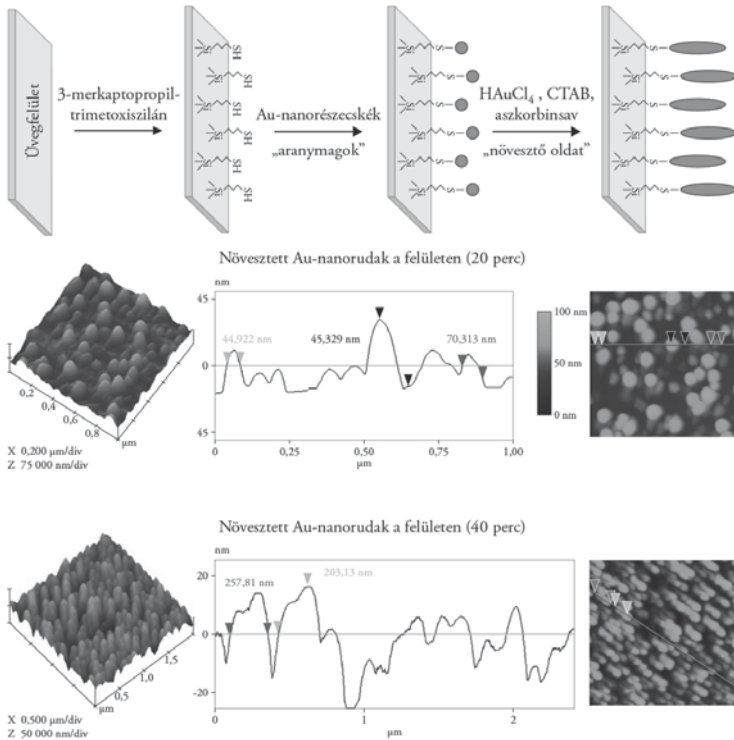


48. ábra. A cisztein sav-bázis kölcsönhatásra jellemző abszorbanciaspektrum bemutatása ciszteinnel funkcionálizált arany-nanorészecskéken pH = 3 értéken



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

kapcsolunk. Az arany-nanorészecskéken további aranyprekursor-adagolással aranynanorudakat tudunk növeszteni, amelyek 40 perc után akár 100–200 nm hosszúságot is elérnek (50. ábra). Ezen a felületen megkötött



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

aranynanorudakra az előzőekhez hasonlóan tudunk kapcsolni felületmódosítással ciszteinmolekulákat, amelyek a glutationnal kölcsönhatásba kerülnek, és így megvalósítható a kétdimenziós rendszerben a biológiailag aktív anyagok, aminosavak és peptidok kimutatása (51. ábra).



notechológia irányába állítani, ehhez rendkívül nagy segítséget nyújtottak az alábbi munkatársak, akik több éven keresztül dolgoztak nálam: Regdon Ibolya PhD, Turi László, Haraszi Tamás PhD, Szűcs Anna PhD, Pernyeszi Tímea PhD, Mogyorósi Károly PhD, Németh József PhD, Patakfalvi Rita PhD, Papp Szilvia PhD, Kun Róbert PhD, Körösi László PhD, Hornok Viktória, Aradi Tamás, Molnár Nikoletta, Pál Edit, Majzik Andrea PhD, Szalmáné Ménesi Judit, Sebők Daniel, Janovák László.

Köszönettel tartozom a tanszéki kollégáknak: Tombácz Etelka egyetemi tanárnak, Király Zoltán egyetemi docensnek, Szekeres Márta egyetemi adjunktusnak, Patzkó Ágnes egyetemi adjunktusnak és Szabó Tamás egyetemi tanársegédnek. Kutatómunkámat 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 család-fő jelenlétét.

## Irodalomjegyzék

- [1] W. Ostwald: *Die Welt der Vernachlässigten Dimensionen*. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1916.
- [2] R. Feynman: There's Plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field of physics. *Eng. Sci.*, 1960, February Issue.
- [3] Y. Wang, N. Herron: Nanometer-Sized Semiconductor Clusters: Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical Properties. *J. Phys. Chem.*, 95, 525–532, 1991.
- [4] A. J. Nozik, F. Williams, M. T. Nenadovic, T. Rajh, O. I. Micic: Size quantization in small semiconductor particles. *J. Phys. Chem.*, 89, 397–399, 1985.
- [5] R. Rossetti, R. Hull, J. M. Gibson, L. E. Brus: Excited electronic states and optical spectra of ZnS and CdS crystallites in the  $\approx 15$  to 50 Å size range: Evolution from molecular to bulk semiconducting properties. *J. Chem. Phys.*, 82, 552–559, 1985.
- [6] L. Brus: Electronic wave functions in semiconductor clusters – experiment and theory. *J. Phys. Chem.*, 90, 2355–2560, 1986.
- [7] A. Horváth, A. Beck, A. Sárkány, Zs. Koppány, A. Szűcs, I. Dékány, Z. E. Horváth, L. Guzzi: Effect of different treatments on Aerosil silica-supported Pd nanoparticles produced by 'controlled colloidal synthesis'. *Solid State Ionics*, 141–142, 147–152, 2001.
- [8] Gy. Szöllösi, I. Kun, Á. Mastalir, M. Bartók, I. Dékány: Preparation, characterization and application of palladium catalysts immobilized on clays. *Solid State Ionics*, 141–142, 273–278, 2001.
- [9] Á. Mastalir, Z. Király, I. Dékány, M. Bartók: Microcalorimetric Investigation of the Sorption of Hydrogen on Transition Metal Nanoparticles Intercalated in Graphite. *Coll. Surf. A*, 141, 397–403, 1998.
- [10] S. Papp, J. Szél, A. Oszkó, I. Dékány: Synthesis of polymer stabilized rhodium nanoparticles in the interlayer space of layer silicates. *Chem. Mater.*, 16, 1674–1685, 2004.
- [11] K. Mogyorósi, I. Dékány, J. H. Fendler: Preparation and characterization of clay mineral intercalated titanium dioxide nanoparticles. *Langmuir*, 19, 2938–2946, 2003.
- [12] Á. Mastalir, L. Turi, Z. Király, I. Dékány, M. Bartók: Preparation of transition metal and semiconductor nanocrystallites in the interlayer space of layer silicates. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 311, 333–338, 1998.
- [13] A. Szűcs, F. Berger, I. Dékány: Preparation and structural properties of Pd nanoparticles in layered silicate. *Coll. Surf. A*, 174, 387–402, 2000.
- [14] S. Papp, I. Dékány: Structural properties of palladium nanoparticles embedded in inverse microemulsions. *Coll. Polym. Sci.*, 279, 449–458, 2001.
- [15] K. Mogyorósi, J. Németh, I. Dékány, J. H. Fendler: Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles supported by layer silicates. *Prog. Coll. Polym. Sci.*, 117, 88–93, 2001.
- [16] S. Dobrin, K. R. Harikumar, T. B. Lim, L. Leung, I. R. McNab, J. C. Polanyi, P. A. Sloan, Z. Waqar, J. Yang, S. Ayissi, W. A. Hofer: Maskless nanopatterning and formation of

- nanocorrals and switches for haloalkanes at Si(111)-7x7. *Nanotechnology*, 18, Article Number: 044012, 2007.
- [17] T. Homma, N. Kubo, T. Osaka: Maskless and electroless fabrication of patterned metal nanostructures on silicon wafers by controlling local surface activities. *Electrochimica Acta*, 48, 3115–3122, 2003.
- [18] Z. Ma, H. Han: One-step synthesis of cysteine-coated gold nanoparticles in aqueous solution. *Coll. Surf. A*, 317, 229–233, 2008.
- [19] M. Cheng, G. Cuda, Y. L. Bunimovich, M. Gaspari, J. R. Heath, H. D. Hill, C. A. Mirkin, A. J. Nijdam, R. Terracciano, T. Thundat, M. Ferrari: Nanotechnologies for biomolecular detection and medical diagnostics. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 10, 11–19, 2006.
- [20] Z. Zhong, S. Patskovsky, P. Bouvrette, J. Luong, A. Gedanken: The surface chemistry of Au colloids and their interactions with functional amino acids. *J. Phys. Chem. B*, 108, 4046–4052, 2004.
- [21] F. Porta, G. Speranza, Z. Krpetic, V. Dal Santo, P. Francescato, G. Scari: Gold nanoparticles capped by peptides. *Mat. Sci. Eng. B*, 140, 187–194, 2007.
- [22] M. Faraday: Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. *Phil. Trans.*, 147, 145–181, 1857.
- [23] M. Brust, J. Fink, D. Betheld, D. J. Schiffrin, C. Kiely: Synthesis and reactions of functionalized gold nanoparticles. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 16, 1655–1656, 1995.
- [24] M. Brust, M. Walker, D. Betheld, D. J. Schiffrin, R. Whyman: Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 7, 801–802, 1994.
- [25] W. Xu, W. Liu, D. Zhang, Y. Xu, T. Wang, D. Zhu: Synthesis, characterization and chemical oxidation of 5-(N-pyrrolyl)pentanethiol protected gold nanoparticles. *Coll. Surf. A*, 204, 201–209, 2002.
- [26] P. Mulvaney, J. P. Juste, L. M. Liz-Marzán, C. Pecharromán, M. Giersing: Drastic surface plasmon mode shifts in gold nanorods due to electron charging. *Plasmonics*, 1, 61–66, 2006.
- [27] L. M. Liz-Marzán: Nanomaterials: formation and color. *Mater. Today*, 26–31, 2004.
- [28] J. P. Juste, I. P. Santos, L. M. L. Marzán, P. Mulvaney: Gold nanorods, Synthesis, characterization and applications. *Coord. Chem. Rev.*, 249, 1870–1901, 2005.
- [29] A. Hanglein, M. Giersig: Formation of colloidal silver nanoparticles: Capping action of citrate. *J. Phys. Chem. B*, 103, 9533–9539, 1999.
- [30] Sz. Papp, R. Patakfalvi, I. Dékány: Formation and stabilization of noble metal nanoparticles. *Croatia Chemica Acta*, 80, 493–502, 2007.
- [31] R. Patakfalvi, Sz. Papp, I. Dékány: The kinetics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles stabilized by polymers. *J. Nanopart. Res.*, 9, 353–364, 2007.
- [32] M. M. Oliveira, D. Ugarte, D. Zanchet, A. J. G. Zarbin: Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles. *J. Coll. Int. Sci.*, 292, 429–435, 2005.



- [33] S. Jeong, D. Kim, J. Moon: Ink-jet-printed organic-inorganic hybrid dielectrics for organic thin-film transistors. *J. Phys. Chem. C*, 112, 5245–5249, 2008.
- [34] Z. Király, I. Dékány: A thermometric titration study on the micelle formation of sodium *n*-decyl sulfate in water. *J. Coll. Int. Sci.*, 242, 214–219, 2001.
- [35] Z. Király, R. H. K. Borner, G. H. Findenegg: Adsorption and aggregation of  $C_8E_4$  and  $C_8G_1$  nonionic surfactants on hydrophilic silica studied by calorimetry. *Langmuir*; 13, 3308–3315, 1997.
- [36] Z. Király, G. H. Findenegg, E. Klumpp, H. Schlimper, I. Dékány: Adsorption calorimetric study of the organization of sodium *n*-decyl sulfate at the graphite/solution interface. *Langmuir*; 17, 2420–2425, 2001.
- [37] A. B. Páhi, D. Varga, Z. Király, Á. Mastalir: Thermodynamics of micelle formation of the ephedrine-based chiral cationic surfactant DMEB in water, and the intercalation of DMEB in montmorillonite. *Coll. Surf. A*, 319, 77–83, 2008.
- [38] M. Szekeres, O. Kamalin, R. A. Schoonheydt, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, I. Dékány: Ordering and optical properties of monolayers and multilayers of silica spheres deposited by the Langmuir-Blodgett method. *J. Mater. Chem.*, 12, 3268–3274, 2002.
- [39] N. A. Kotov, I. Dékány, J. H. Fendler: *J. Phys. Chem.*, 99, 13065–13069, 1995.
- [40] N. A. Kotov, T. Haraszti, L. Túri, G. Zavala, R. E. Geer, I. Dékány, J. H. Fendler: *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 6821–6832, 1997.
- [41] I. Dékány, L. Nagy, L. Turi, Z. Király, N. A. Kotov, J. H. Fendler: *Langmuir*, 12, 3709–3715, 1996.
- [42] T. Szabó, A. Szeri, I. Dékány: Composite graphitic nanolayers prepared by self-assembly between finely dispersed graphite oxide and a cationic polymer. *Carbon*, 43, 87–94, 2005.
- [43] T. Szabó, J. Németh, I. Dékány: Zinc oxide nanoparticles incorporated in ultrathin layer silicate films and their photocatalytic properties. *Coll. Surf. A*, 230, 23–35, 2003.
- [44] V. Hornok, A. Erdőhelyi, I. Dékány: Preparation of ultrathin membranes by layer-by-layer deposition of layered double hydroxide (LDH) and polystyrene sulfonate (PSS). *Coll. Polym. Sci.*, 283, 1050–1055, 2005.
- [45] V. Hornok, A. Erdőhelyi, I. Dékány: Preparation of ultrathin membranes by layer-by-layer (LBL) deposition of oppositely charged inorganic colloids. *Coll. Polym. Sci.*, 284, 611–619, 2006.
- [46] T. Aradi, V. Hornok, I. Dékány: Layered double hydroxides for ultrathin hybrid film preparation using layer-by-layer and spin-coating methods. *Coll. Surf. A*, Article in Press, 2007.
- [47] Á. Patzkó, R. Kun, V. Hornok, T. Engelhardt, N. Schall: ZnAl-layer double hydroxides as photocatalysts for oxidation of phenol in aqueous solution. *Coll. Surf. A*, 265, 64–72, 2005.
- [48] R. Kun, M. Balázs, I. Dékány: Photooxidation of organic dye molecules on  $TiO_2$  and zinc-aluminum layered double hydroxide ultrathin multilayers. *Coll. Surf. A*, 265, 155–162, 2005.
- [49] E. Pál, I. Dékány: Structural, optical and photoelectric properties of indium-doped zinc oxide nanoparticles prepared in dimethyl sulphoxide. *Coll. Surf. A*, 318, 141–150, 2008.

- [50] L. Kőrösi, Sz. Papp, J. Ménesi, E. Illés, V. Zöllmer, A. Richardt, I. Dékány: Photocatalytic activity of silver-modified titanium dioxide at solid–liquid and solid–gas interfaces. *Coll. Surf. A*, Article in press, 2008.
- [51] L. Kőrösi, I. Dékány: Preparation and investigation of structural and photocatalytic properties of phosphate modified titanium dioxide. *Coll. Surf. A*, 280, 146–154, 2006.
- [52] L. Kőrösi, A. Oszkó, G. Galbács, A. Richardt, V. Zöllmer, I. Dékány: Structural properties and photocatalytic behaviour of phosphate-modified nanocrystalline titania films. *Appl. Catal. B*, 77, 175–183, 2007.
- [53] L. Kőrösi, Sz. Papp, I. Bertóti, I. Dékány: Surface and bulk composition, structure and photocatalytic activity of phosphate-modified  $\text{TiO}_2$ . *Chem. Mater.*, 19, 4811–4819, 2007.
- [54] J. Ménesi, L. Kőrösi, É. Bazsó, V. Zöllmer, A. Richardt, I. Dékány: Photocatalytic oxidation of organic pollutants on titania-clay composites. *Chemosphere*, 70, 538–542, 2008.
- [55] J. Ménesi, R. Kékesi, L. Kőrösi, V. Zöllmer, A. Richardt, I. Dékány: The effect of transition metal doping on the photooxidation process of titania-clay composites. *Int. J. Photoenergy*, Article in press, 2008.
- [56] D. Sebők, K. Szendrei, T. Szabó, I. Dékány: Optical properties of zinc oxide ultrathin hybrid films on silicon wafer prepared by layer-by-layer method. *Thin Solid Films*, 516, 3009–3014, 2008.
- [57] R. Patakfalvi, I. Dékány: Synthesis and intercalation of silver nanoparticles in kaolinite/DMSO complexes. *Appl. Clay Sci.*, 25, 149–159, 2004.
- [58] R. Patakfalvi, Z. Virányi, I. Dékány: Kinetics of silver nanoparticle growth in aqueous polymer solutions. *Coll. Polym. Sci.*, 283, 299–305, 2004.
- [59] R. Patakfalvi, I. Dékány: Nucleation and growth of silver nanoparticles under control of titration microcalorimetric experiment. *J. Thermal Anal. Calorimetry*, 79, 587–594, 2005.
- [60] R. Patakfalvi, S. Papp, I. Dékány: The kinetics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles stabilized by polymers. *J. Nanoparticle Res.*, 9, 353–364, 2007.

Erdy János  
Bochtovich Ruffözse

Wenzel Gusztáv

Jábiar Gabon

Nagy János

Terintetes Nagygyűlés! Arany János

Minia felemelő szabályainak 32. §-a egy szót.  
Mindem sijnomon választott tag, a külső kövétel  
lével, osztályába tartozó dolgotat felolvasásával,  
vagy személyes meg nem jelenhetős esetén beüldé  
sével, legfeljebb egy év alatt sörét foglat; külsőben meg  
választása meg nem működően.

Tehetnek esetek, melyekben kivált vidéken la  
kolé gátolhatatlan a határidőt megtartani: de hallga  
tag elvérsni e szabály meg nem tartatását, amlyet  
tesz, mint örves szabályzatunkat erőlkönnel terintetes  
át söröségteleu. figyelmezzé lemin a T. Akadém  
Judithányba koratit tehát, hogy egyelőre a  
határidőt s sörfoglalás által meg nem  
határidőket, az 186

Terület

szabályainak 32. §-a egy szövegszerűen változtatott tag, a kútszabályok szabályába tartozó dolgokat felolvasásában helyes meg nem jelenhetős esetén beütközött egy újat az új foglalt; különben meg

szabályainak 32. §-a egy szövegszerűen változtatott tag, a kútszabályok szabályába tartozó dolgokat felolvasásában helyes meg nem jelenhetős esetén beütközött egy újat az új foglalt; különben meg

szabályainak 32. §-a egy szövegszerűen változtatott tag, a kútszabályok szabályába tartozó dolgokat felolvasásában helyes meg nem jelenhetős esetén beütközött egy újat az új foglalt; különben meg

Jan. 26. 1865.  
Zsoltai Mór  
Lőwényi Zsolt  
Kollár Ernő

853  
1865

Kencsey Ligónd  
Kontner Lissly  
Földy János  
Kontner Lissly

