

Zárójelentés – OTKA T037643

Funkcionális nanoszerkezetű bevonatok

Célkitűzésünk szerint molekulák önszerveződésével, kolloidkémiai és elektrokémiai eljárásokkal kialakított határfelületi rétegek tulajdonságainak alapkutató szintű vizsgálatával és a kifejlesztett eljárásokon alapuló funkcionális anyagok előállításának lehetőségével foglalkoztunk. A projekt keretében különböző funkciós csoportú molekulák önszerveződési folyamatát vizsgáltuk arany, csillám, vas és alumínium felületeken. Az így módon előállított felületi rétegek számos alkalmazási lehetősége közül különös figyelmet szenteltünk korrózióvédelmi és szenzorikai alkalmazásukra. A kutatói program keretében foglalkoztunk funkcionális mágneses fém nanoporok előállításával és jellemzésével is. Vizsgáltuk a mágneses Fe nanoporok előállításának lehetőségeit, valamint foglalkoztunk ezen anyagok fotoaktív és szigetelő ZnO nanoréteggel történő bevonásával. Vizsgáltuk továbbá a szabályozott szerkezetű rétegek előállításának lehetőségeit, valamint új modellanyagok preparálásával és jellemzésével is foglalkoztunk. Nanoszerkezetű Ni bevonatokat állítottunk elő pulzáló elektrokémiai eljárással Watt' s típusú elektrolitból fémes és nemfémes hordozóra. Kísérleteinkben szisztematikusan vizsgáltuk az elektrolit összetételének, a fürdő adalékanyagainak a nikkell szemcseméretére gyakorolt hatását, valamint az impulzus paraméterei és a szemcseméret közötti összefüggést.

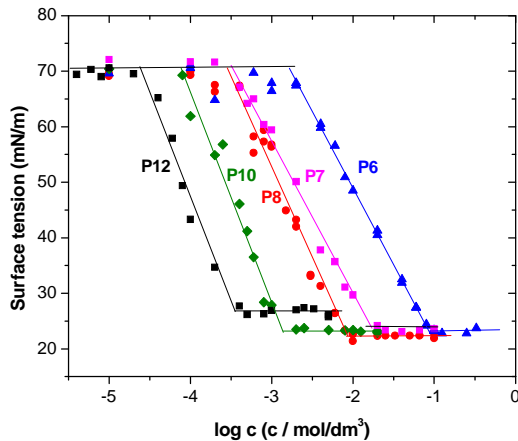
Az eredményekről nemzetközileg referált, tudományos folyóiratokban és hazai, valamint külföldön rendezett előadásokban számoltunk be, illetve számos eredmény publikálása folyamatban van.

Szerves határfelületek modellezése önszerveződött monorétegekkel – új típusú korrózióvédő bevonatok

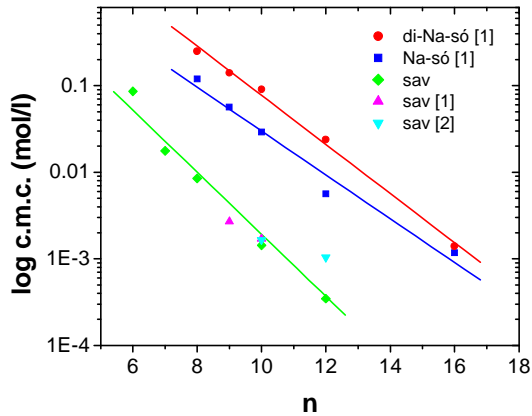
A kutatói téma keretében tanulmányoztuk az alkil-foszfónátok és kalixarén típusú vegyületek szilárd felületen történő önszerveződését, és a kialakult rétegek korrózióvédő hatását. A foszfónát-vegyületeket laboratóriumunkban állítottuk elő a Michaelis-Arbusov módszer alapján, brómszármazékokból kiindulva. A kalixarén származékokat a BME Szerves Kémia Tanszéken állították elő.

Alkil-foszfonsavak micellaképző tulajdonságai

Felületi feszültség méréssel meghatároztuk az alkilfoszfonsavak homológ sorának ($n = 6-12$) kritikus micellaképződési koncentrációját (c.m.c.). Az 1. ábrán a foszfonsav oldatok felületi feszültség koncentráció függését tüntettük fel. Az alkil-foszfonsavak az amfifil molekulákra jellemző klasszikus viselkedést mutatják. A c.m.c. csökken a szénhidrogénlánc hosszának növelésével, (2. ábra), a $\log(c.m.c.)$ és n (szénatomszám) között lineáris összefüggés áll fenn, ahol az egyenes meredeksége egy metilénecsoport micellaképződési járuléka. Ez a meredekség általában független a funkciós csoporttól, és értéke $-0,3$ körüli. A foszfonsavak c.m.c. értékeit összehasonlítva az irodalomban található mono- és dinátriumsóinak c.m.c. értékeivel (2. ábra), megállapíthatjuk, hogy a foszfonsocsoport egy hidrogénjének nátriumra cserélése a c.m.c. értékét kb. egy nagyságrenddel növeli.



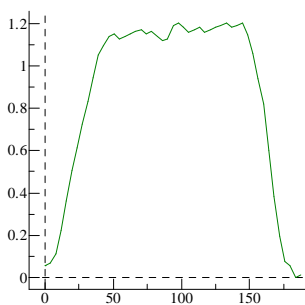
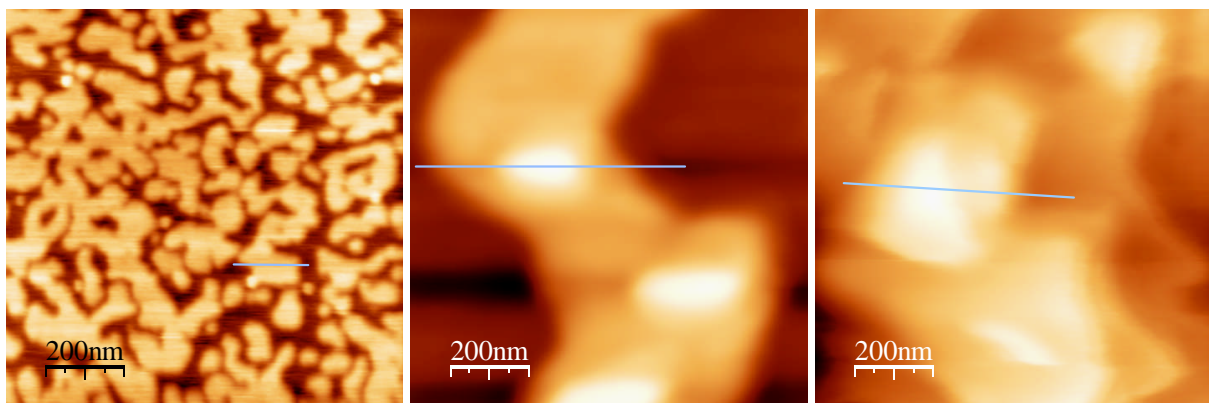
1. ábra. Alkil-foszfonsavak felületi feszültség – log koncentráció összefüggései



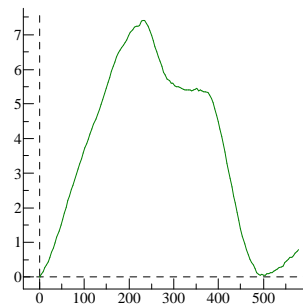
2. ábra. Alkil-foszfonsavak illetve mono- és dinátriumsóinak log c.m.c. – n összefüggése (1. Demchenko, Yaroshenko, Kolloid Zh., 1972, 2. Schultz et al, Langmuir, 1996)

Szerves határfelületek modellezése

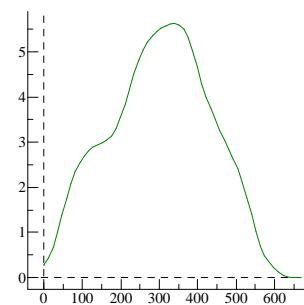
Csillámon, mint atomos sík felületen végeztünk modellkísérleteket. Ennek során különböző alkil-foszfónatok etanos illetve vizes oldatából kialakuló monomolekuláris rétegének szerkezetét tanulmányoztuk atomi erő mikroszkópos (AFM) vizsgálatokkal. Megállapítottuk, hogy a foszfónatok adszorpciója során teraszos szerkezet alakul ki (3. ábra), a szerkezet függ az adszorpció időtől, a metilencsoport számától, valamint az oldószertől. Bizonyítottuk, hogy az önszerveződés vizes oldatból is lejátszódik (4. ábra).



5 perc

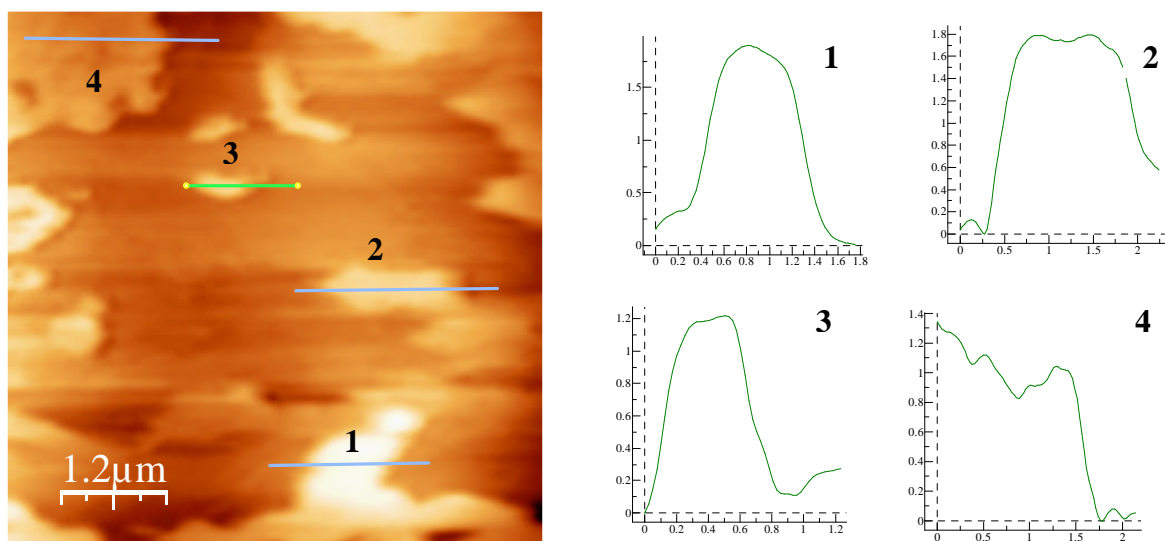


30 perc

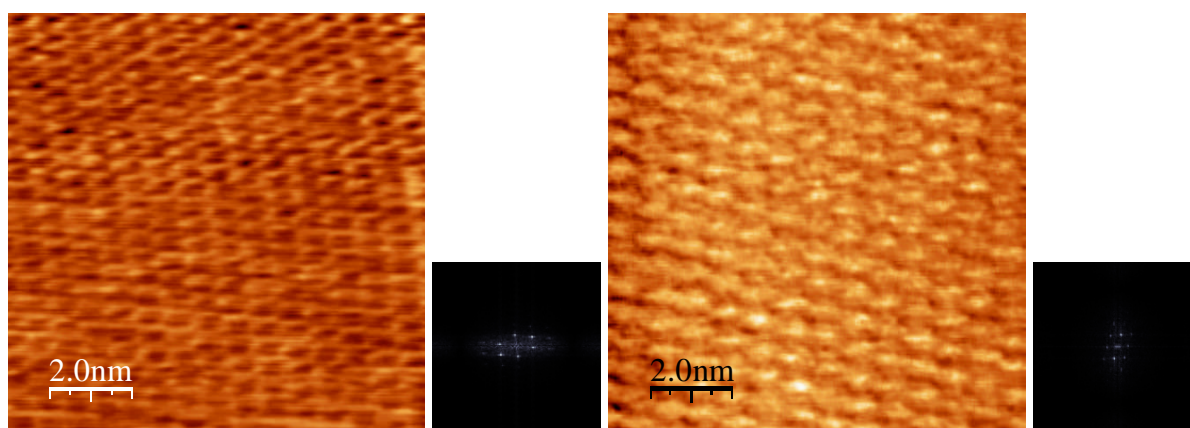


120 perc

3. ábra. Oktadecilfoszfonsav önszerveződése csillám felületen (10^{-3} M etanol oldatból)



4. ábra. Oktilfoszfonsav önszerveződése csillám felületen vizes oldatból (pH7, 18 h)



Csillám

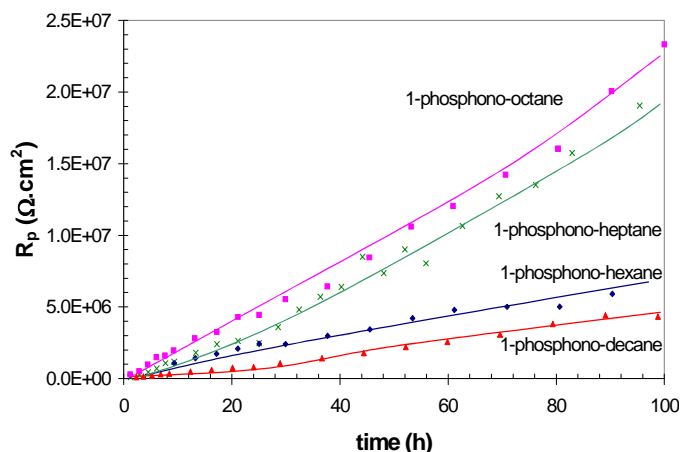
Foszfono-oktán réteg csillám felületen

1 mM 24 h pH7

5. ábra. Atomi felbontású AFM felvételek csillám és foszfono-oktán réteggel borított csillám felületen

Önszerveződésen alapuló, új típusú korrózióvédő bevonatok

Megállapítottuk, hogy a monofoszfónátok tömör szerkezetű hidrofób tulajdonságú védőréteget alakítanak ki az aktív vas felületén vizes oldatban. A rétegnövekedést in situ elektrokémiai impedancia spektroszkópia vizsgálatokkal követtük nyomon, ahol a polarizációs ellenállás növekedése a rétegben lejátszódó rendeződésre utal. (6. ábra). A szénatomszám függvényében a korrózióvédő hatás maximumos görbét ír le, legjobb védőhatást az 1-foszfono-oktán esetében tapasztaltunk.



6. ábra Armco-vas polarizációs ellenállásának időfüggése különböző szénláncos foszfonát oldatában ($c=10^{-3}$ M, $pH=7$)

A monofoszfonátok gyors adszorpcióját egy nagyságrenddel lassabb rendeződés követi, mely során a molekulák rendeződésével párhuzamosan az adszorpciós rétegben hidratált vízmolekulák kiszorulása játszódik le. Megállapítottuk, hogy az adszorpciót Langmuir típusú kinetika jellemzi. A rendeződéses folyamat összetett kinetikájú, ahol a molekulák közötti intermolekuláris kölcsönhatást is figyelembe vesszük.

A foszfonátok a disszociált foszfonocsoportok oxigén atomjain keresztül kötődnek a fémfelülethez, ennek következtében az oldat pH-ja igen fontos szerepet játszik a védőréteg kialakulásában. A legjobb védőhatás közel semleges oldatokban érhető el.

Megállapítottuk, hogy a foszfonát-rétegek korrózióvédő mechanizmusa anódos típusú. A védőrétegek inhibíciós hatása elsősorban blokkoló tulajdonságában jelentkezik, az aktív fémoldódás sebessége jelentős mértékben csökken. A foszfonát védőrétegeknek nincs jelentős hatása a katódos oxigénredukcióra. A fenti tapasztalatok alapján módszert dolgoztunk ki a foszfonát-rétegek minőségének impedancia spektroszkópiával történő jellemzésére, melyben feltételeztük, hogy a fémoldódás a rétegek pórusain keresztül játszódik le.

Demonstráltuk, hogy a foszfonátok nem csak önszerveződő, hanem ún. "öngyógyító" tulajdonsággal is rendelkeznek. A felületet aktiválva – mechanikai karcollással – a foszfonát-réteg a sérült helyen újból kialakul.

Tanulmányoztuk továbbá a foszfonátok passzív vas felületen lejátszódó önszerveződését. A vas elektródot előzetesen borát pufferban potenciosztatikus körülmények között passziváltuk különböző potenciálon. Megállapítottuk, hogy minél magasabb volt a passziválás során alkalmazott potenciál, annál nagyobb védőhatással rendelkezik a felületén kialakuló foszfonát réteg. A passzív oxidréteg morfológiáját AFM-el vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a vas felületén kialakuló passzív réteg nanokristályos szerkezetű, melynek szemcseméretét a passziválás során alkalmazott potenciál határozza meg. Megállapítottuk továbbá, hogy a foszfonátos felületkezelés az oxidréteg szerkezetének stabilizálását eredményezi.

A kísérleti körülmények optimalizálása, gyakorlati alkalmazásra irányuló vizsgálatok

A foszfonát rétegek gyakorlati alkalmazása céljából optimalizáltuk a rétegek kialakítás kísérleti körülményeit. Korróziós szempontból aktív fémek (mint pl. vas, szénacél) felületén vizes oldatból történő önszerveződött réteg kialakítása során a rétegek képződésével párhuzamosan

korróziós folyamat is lejátszódhat. Ennek következtében igen fontos feladat olyan kísérleti körülmények kidolgozása, mely során a korrózió gátolt.

Az oldószer szerepe: megállapítottuk, hogy szerves oldószerben (etanol) a vizsgált foszfonovegyületek adszorpciója során csak kis mértékű borítottság érhető el, ennek megfelelően a kialakult réteg korrózióvédő hatása is kicsi, míg vizes oldatban teljes borítottság érhető el, mely során kiváló korrózióvédő tulajdonságokkal rendelkező réteg alakul ki.

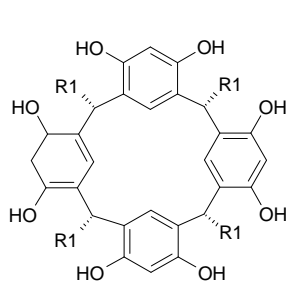
A hőmérséklet hatása: megállapítottuk, hogy az általunk vizsgált rendszerekben a hőmérséklet emelése kedvezőtlen a rétegeképződés folyamatára, ellentétben az inert felületen történő önszerveződéssel. Ennek oka, hogy a hőmérséklet emelése nem csak a rétegeképződés sebességét növeli, hanem a fémfelület korrózióját is. A foszfonátok vizes közegű adszorpciója során alkalmazható maximális hőmérséklet 30 °C.

A koncentráció hatása: megállapítottuk, hogy a foszfonátok védőréteg képződéséhez egy un küszöbkoncentráció ($4 \cdot 10^{-4}$ M) szükséges, e koncentráció felett széles koncentrációtartományban a védőréteg képződés kinetikája a koncentrációtól függetlennek bizonyult.

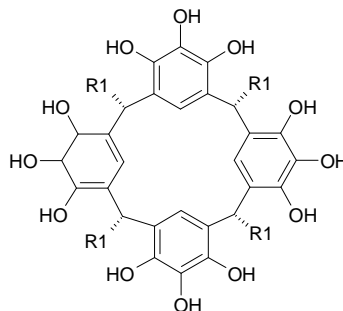
Korrozív vizes oldatban a rétegek jó korrózióvédő hatással rendelkeznek ($M\Omega \cdot cm^2$ nagyságrendű polarizációs ellenállás), mely lényegesen meghaladja a referenciaként vizsgált foszfátrétegek korrózióvédő hatását. A foszfonátrétegek magas korrózióvédő hatása azonban csak rövidebb ideig (néhány óra) érvényesül, a vékonyréteg ezután áttörik, és megindul a lokális korrózió.

Vizsgálatokat végeztünk mono- és difoszfonát-rétegek vizes bázisú lakkal való összeférhetőségének tanulmányozására. A kísérletekhez vizes alapú „Domex” alkidgyanta lakkot használtunk. A laboratóriumi alapkutatási kísérletek során optimalizált körülmények között kialakított foszfonátrétegek a hatását vizsgáltuk a lakk alatti korrózióra. Megállapítottuk, hogy mind a mono- mind a difoszfonát-réteg, mint alapozó réteg, igen magas korrózióvédő hatást eredményez. A foszfonátok magas korrózióvédő hatása a réteg rendezett szerkezetének következménye. Kimutattuk, hogy a foszfonátos kezelés nagy mértékben lecsökkentette mind a vizes bázisú lakk száradása során fellépő korróziós károsodást, mind pedig a fém/foszfonát/lakk hármas rendszeren mérhető korróziót agresszív közegben. Megállapítottuk, hogy difoszfonátok esetében a rétegeknek nem csak korrózióvédő tulajdonsága, hanem tapadásnövelő hatása is jelentős.

Kalixarén típusú vegyületek alkalmazása



A: Rezorcín alapú vegyületek



B: Pirogallol alapú vegyületek

Tanulmányoztuk kalixarén típusú vegyületek toluol oldatból történő adszorpcióját alumínium felületen. Ezen vegyületek a 8 illetve 12 hidroxil-csoporton keresztül oxidál borított fémfelülethez kötődve igen stabil monomolekuláris réteget képesek kialakítani. Megállapítottuk, hogy a kialakult hidrofób rétegek jó korrózióvédő hatással

rendelkezik. Minél több hidroxil-csoport található a molekulában, annál erősebb kötés érhető el a fénoxid és a molekula között. Kimutattuk, hogy a toluol oldatban kialakult adszorpciós réteg szerkezete vizes oldatban átrendeződik.

Nanoszerkezetű nikkell bevonatok előállítása

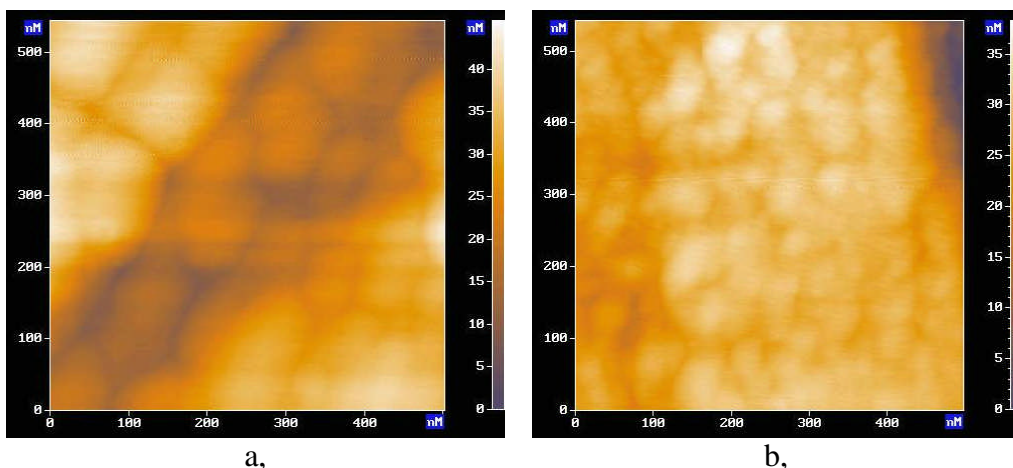
Nanoszerkezetű Ni bevonatokat állítottunk elő pulzáló elektrokémiai eljárással Watt' s típusú elektrolitból fémes és nem fémes hordozón. Utóbbi esetben a Ni réteg leválasztása vagy kémiai nikkellel bevont kerámiára, vagy üveg felületre vákuum gőzöléssel felvitt ezüst rétegre történt.

Kísérleteinkben szisztematikusan vizsgáltuk az elektrolit összetételének, a fürdő adalékanyagainak a nikkell szemcseméretére gyakorolt hatását, valamint az impulzus paraméterei és a szemcseméret közötti összefüggést.

Az *impulzus paramétereit* változtatva megállapítottuk, hogy az áramsűrűséget 1 A cm^{-2} -ről $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ -re változtatva konstans relaxációs időnél (250 ms) és impulzus időnél (1ms) a szemcseméret csökken. Az áramsűrűség ($J= 0,5 \text{ A cm}^{-2}$) és az impulzus idő nagyságát állandó értéken tartva a relaxációs idő 250 ms-ról 100 ms-ra változtatása a szemcseméret további finomodását eredményezte.

Adalékanyagok hatása. Az atomi erő mikroszkópos (AFM) vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy Watt's típusú fürdőből 300 nm szemcseméretű rétegek választhatóak le. Ugyanazon impulzusparaméterek mellett a nedvesítőszer (Nátrium-lauryl-szulfát) Watt's típusú fürdőben a szemcseméret 250-100 nm tartományba való csökkentését teszi lehetővé, valamint javítja a fürdő mélyszóró képességét. Ha a fürdő a galvántechnikában a Ni leválasztásához használt Schlötter inhibitor (Max6) is tartalmazta a szemcseméret 70nm alá csökkent.

Az alábbi AFM felvételek az impulzus paramétereknek a bevonatok szemcseméretére gyakorolt hatását mutatják (7. ábra).



7. ábra. PED technikával leválasztott Ni bevonatok. Az impulzus paramétereit $J= 0,5 \text{ A cm}^{-2}$ a, $t_{\text{off}} = 250\text{ms}$; b, $t_{\text{off}} = 100\text{ms}$

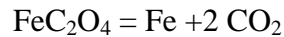
Vas nanorészecskék és nanokompozitjainak előállítása

Célkitűzésünk szerint funkcionális mágneses fém nanoporok előállításával és jellemzésével foglalkoztunk a projekt keretében. Munkánk alapvetően két részből állt. Egyrészt vizsgáltuk a

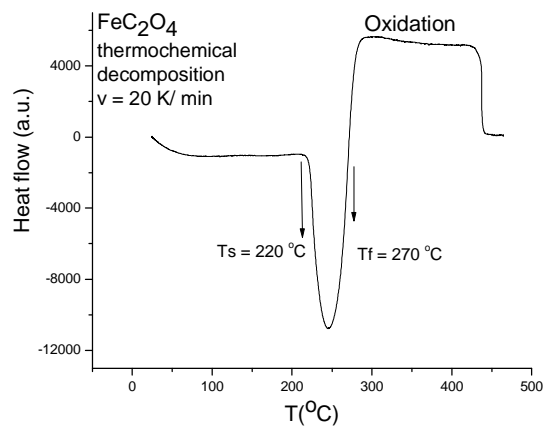
mágneses Fe nanoporok előállításának lehetőségeit, valamint foglalkoztunk ezen anyagok fotoaktív és szigetelő ZnO nanoréteggel történő bevonásának lehetőségeivel.

1) Vas nanorészecskéket állítottunk elő a vasoxalát termikus bontásával.

A termokémiai folyamat az alábbi egyenlet szerint zajlik le 220 °C –től kezdődően, ahogy a 8. ábra mutatja:



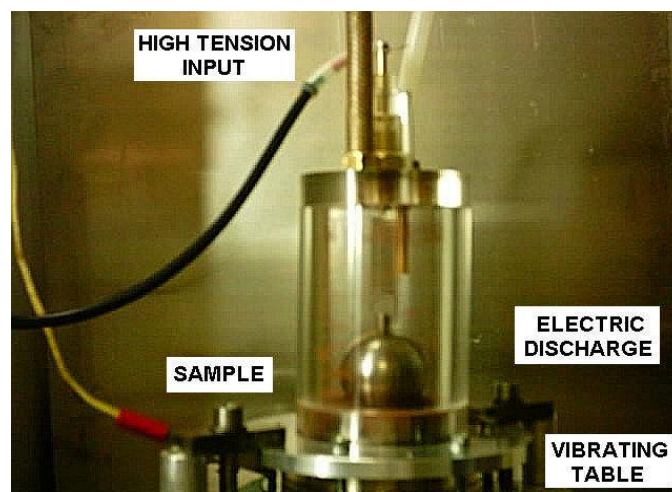
A keletkezett vaspapor olyan finom szemcsészettségű, hogy a levegőn spontán elég. Az oxidáció végbemegy magában a DSC berendezésben is az Ar védőgázban nyomokban fellelhető oxigén hatására, csak száraz boxban kezelhető.



8.ábra. A vasoxalát termikus bomlásának követése DSC módszerrel

2) Bebizonyítottuk, hogy a vasoxalát mechanikai őrléssel is bontható, ha az őrlés során elektromos kisülést alkalmazunk a rázóasztal és a golyó között, ahogy a 9. ábra mutatja:

A rázóasztalon ugráló golyóhoz magasfeszültséget vezetünk egy spirál rugón keresztül, míg az asztalt földeljük. A golyó alatti minta rövid idejű és változó helyű ívkisülésben vesz részt, ami elősegíti a bomlást. Sajnos a keletkezett vaspapor ismét eloxidálódott az őrlés során használt védőgáz szennyezettsége miatt.



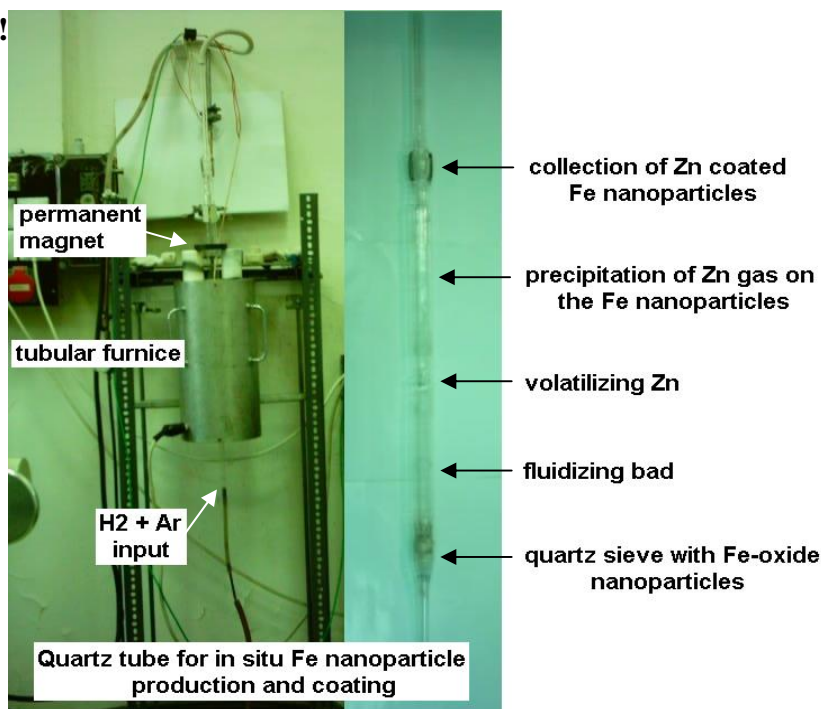
9.ábra. Mechanikai őrlés elektromos kisülés alatti rázóasztalon.

3) A vas nanorészecskéket in situ állítottuk elő és vontuk be zinkkel hogy elkerüljük a spontán oxidációt. A kiinduló nanoméretű vasoxidot magunk állítottuk elő a vasszulfát és NaOH reakciója útján. A vasoxidot H_2 -ben redukáltuk. A hidrogénezés $450\text{ }^\circ\text{C}$ -on történt 8 órán át lebegető ágyban, ami a 10. ábrán bemutatott retortában lett kialakítva. A továbbiakban a hidrogént fokozatosan Ar-ra cserélve, a lebegtetés Ar védőgázban folytatódott, miközben a hőmérséklet $600\text{ }^\circ\text{C}$ -re lett fölemelve, a Zn elhelyezkedésének környékében (lásd a 10. ábra). Az elpárolgó Zn kicsapódott a lebegő Fe nanorészecskékre, amelyek ezen a hőmérsékleten még mágnesesek, így a retortán kívüli állandó mágnesekkel kihuzhatóak a reakciótérből, a retorta hideg felső részébe. Az így összegyűjtött Zn-el bevont Fe nanoszemcséket fokozatosan tettük ki a levegő oxidáló hatásának, aminek következtében ZnO keletkezett a vas szemcse felszínén. Ez a ZnO réteg megvédi az alatta levő vasat az oxidációtól.

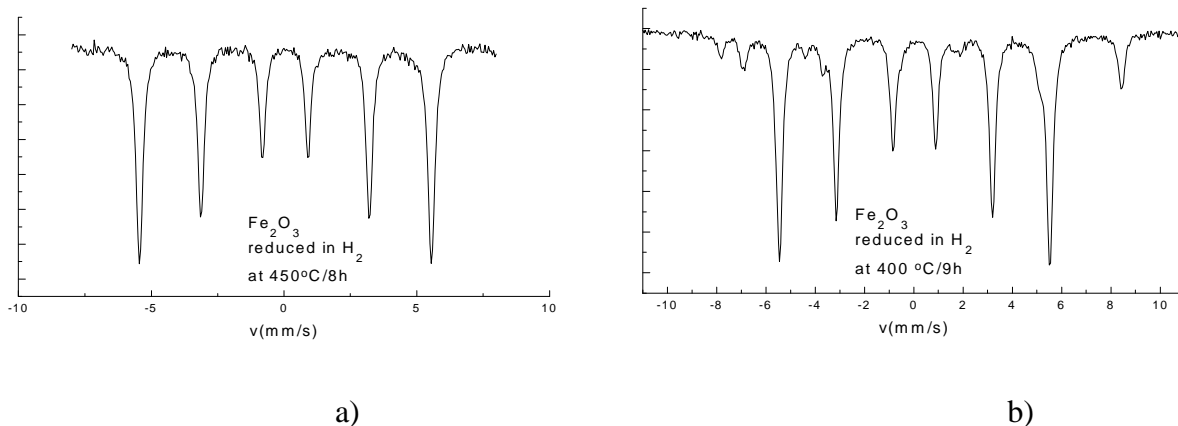
A redukció sikeres végbemenetelét Mössbauer spektroszkópiával ellenőriztük, aminek az eredményét a 11. ábrán mutatjuk be. $450\text{ }^\circ\text{C}$ -on teljes a redukció míg $400\text{ }^\circ\text{C}$ -on maradnak nyomokban vasoxid szemcsék.

A ZnO -dal bevont mágneses nanorészecske multifunkcionális anyag mert külső mágneses térrel szállítható az emberi testben és ugyanakkor a ZnO bevonat fotoaktivitása kihasználható, például, szinglett állapotú O_2 keltésére, aminek az oxidációs képessége több nagyságrenddel nagyobb a természetben előforduló tripllett oxigénhez képest.

Hiba!

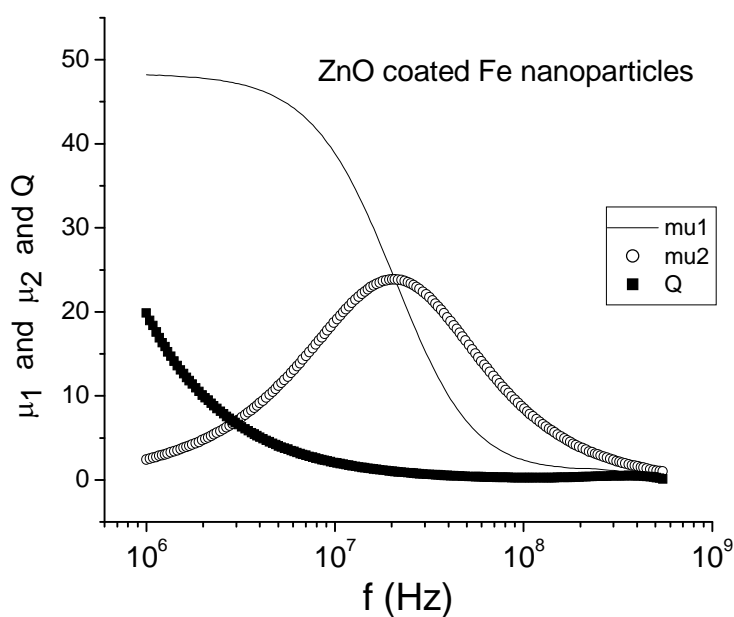


10. ábra: ZnO réteggel védett Fe nanorészecskék előállítására szolgáló berendezés.



11. ábra. A vas redukciójának ellenőrzése Mossbauer spektroskópiával
450 (a) és 400°C -on (b)

A mágneses tulajdonságok minősítését a permeabilitás frekvencia függésének mérésén keresztül végeztük el. Az eredményt a 12. ábrán mutatjuk be.



12. ábra: A permeabilitás valós és képzetes részeinek, valamint a jósági tényezőnek (Q) a frekvenciafüggése ZnO-val bevont nanovas kompozit vasmagon.

A határfrekvenciát (a permeabilitás képzetes részének a maximum helye) sikerült 20 MHz-ig kiterjeszteni, de még mindig egy nagyságrenddel kisebb értéket kaptunk az elméletileg várt értékhez képest. Ez arra mutat, hogy a ZnO bevonat sérül a tömörítés során és az örvényáramú veszteség nem elhanyagolható, bár nagymértékben lecsökkentettük az ismert vas alapú porvasmagokhoz képest.

Funkcionális vékonyrétegek előállításának nanorészecskékből LB technikával

Célkitűzésünk szerint funkcionális nanorétegek előállításával és jellemzésével foglalkoztunk a projekt keretében. Munkánk alapvetően két részből állt. Egyrészt vizsgáltuk a szabályozott szerkezetű rétegek előállításának lehetőségeit (1), valamint új modellanyagok preparálásával és jellemzésével is foglalkoztunk (2).

1) Nanorészecskék egy- és többrétegű filmjeit állítottuk elő szilárd hordozókon nedves kolloidkémiai eljárással.

Első lépésben a részecskék vízfelszíni, monorétegű filmjeit alakítottuk ki filmmérlegben (Langmuir filmek). A Langmuir filmek szerkezetét az oldalnyomás-terület izotermákból meghatározott paraméterekkel, valamint lézeroptikai módszerekkel jellemeztük, ill. tanulmányoztuk. Ennek során lézeroptikai és számítógép szimulációs módszert dolgoztunk ki vízfelszíni nanorészecskék kontakt nedvesedésének jellemzésére. Ennek eredményeképpen megállapítottuk, hogy az irodalomban eddig elfogadott, a nanorészecskék Langmuir filmjeinek filmmérleges mérésén alapuló módszer elvileg hibás, és felülbecsüli a nanorészecskék nedvesedési szögét.

A megfelelően komprimált Langmuir filmeket a Langmuir-Blodgett technika alkalmazásával szilárd hordozóra vittük fel (LB-filmek) egy-, ill. több rétegben is. Tanulmányoztuk és jellemeztük az LB-filmek optikai tulajdonságait, meghatároztuk a filmek effektív törésmutatóját és vastagságát. Az optikai spektroszkópiai vizsgálatok eredményeképpen úgy találtuk, hogy a Langmuir-Blodgett technikával létrehozott filmekben az egyedi részecskék közelítőleg maximális térkitöltést megvalósítva rendeződnek. Megállapítottuk, hogy az általunk alkalmazott előállítási módszer alkalmas antireflexiós bevonatok előállítására (különböző méretű SiO_2 nanorészecskékből), valamint az antireflexiós hatás szabályozására. A nanostrukturált és többfázisú vékonyrétegek jelentősége antireflexiós bevonatok kialakítása szempontjából abban áll, hogy a különböző törésmutatójú összetevők arányának megfelelő befolyásolásával optimális optikai tulajdonságokat lehet elérni.

Félvezető (ZnO) nanorészecskékből kialakított filmek esetén kimutattuk, hogy a mintegy 4-5 nm-es részecskék az egy- és többrétegű LB-filmekben is megőrzik méretkvantált tulajdonságaikat, így előnyös alkalmazásra nyílik lehetőség pl. nanokristályos napelemekben.

2a), Mikroemulziós eljárást adaptáltunk, ill. fejlesztettünk tovább szilikával bevont, méretkvantált vas nanorészecskék előállítására. A kompozit nanorészecskék jellemzése különböző módszerekkel (transzmissziós elektronmikroszkópia, röntgendiffrakció, valamint kisszögű röntgenszórás) jellemeztük. A mikroemulziós eljárással készült vas nanorészecskék összetételét Mössbauer-spektroszkópiával tanulmányoztuk. Megállapítottuk, hogy a nanorészecskék mérete megfelel a kívánatos "single domain" méretnek (kisebbek mint 15 nm), és túlnyomórészt vasból állnak. Megoldottuk a vas nanorészecskék organikus (paraffin) mátrixba való diszpergálását. Jövőbeli feladat, a vas részecskék védelme az oxidációval szemben. Felmerül annak lehetősége, hogy olyan polimer mátrixban diszpergáljuk őket, amely meggátolja az oxidációt, és egyben alkalmas a célkitűzéseknek megfelelő mágneses felhasználásokra.

2b), Francia-magyar együttműködés keretében organikus közegű, méretkvantált ZnO nanorészecskéket állítottunk elő, melyekből az ún. Langmuir-Blodgett technikával mono- és polirétegű nanostrukturált filmeket állítottunk elő különböző szilárd hordozókon. Jellemeztük a nanorészecskék méretét (TEM, SAX), kristályos állapotát (XRD), valamint az ún. tiltott sávzélesség energiáját optikai spektroszkópiai vizsgálatok révén. Továbbá, tanulmányoztuk a szolok öregedését.

2c), Előkísérleteket végeztünk nanoméretű TiO_2 -részecskék előállítására is. A félvezető tulajdonságú részecskéket ugyancsak LB-típusú funkcionális és rezponzív filmek előállítására kívánjuk a jövőben alkalmazni.

Új típusú analitikai szenzorok – Az atomi erő mikroszkóp szondájának módosítása

Atomi erő mikroszkóp érzékelők kétrétegű fémes bevonását (5 nm króm, majd 50nm arany réteggel) vákuumpárolgatással végeztük el a MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet Vékonyréteg és Nanorendszerek Laboratóriumának segítségével.

A felületi aranyréteg, valamint a fémréteggel módosított atomi erőmikroszkóp érzékelők minőségi vizsgálata után a következő, csak végcsoportjukban különböző vegyületeket adszorbeáltattuk az érzékelők aranyozott felületén:

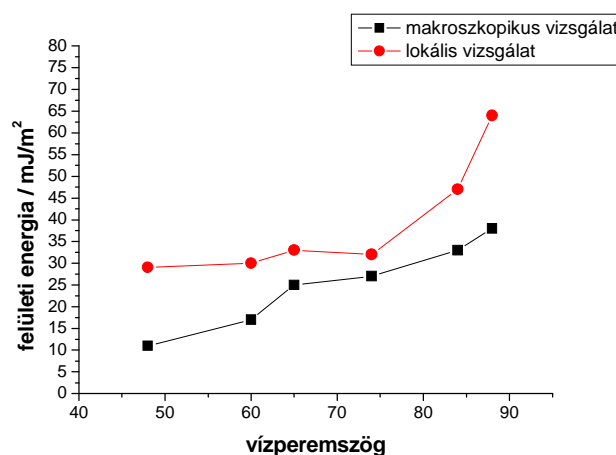
11-merkaptó-1-undekanol

1-undekántiol

11-merkaptó-undekánsav

E vegyületek tiol-csoportja kemisorbeálódik az arany felületen, a hidrofób tizenegy szénatomos szénlánc szoros illeszkedése miatt a vegyületek önszerveződő monomolekuláris réteget alkotnak a felületen. A tiol-csoport kemisorpciója meghatározza a molekulák orientációját, így kísérleteink során definiált felületi tulajdonságokkal rendelkező hidrofób és hidrofil $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ végcsoport módosítású atomi erő mikroszkóp érzékelőket hoztunk létre.

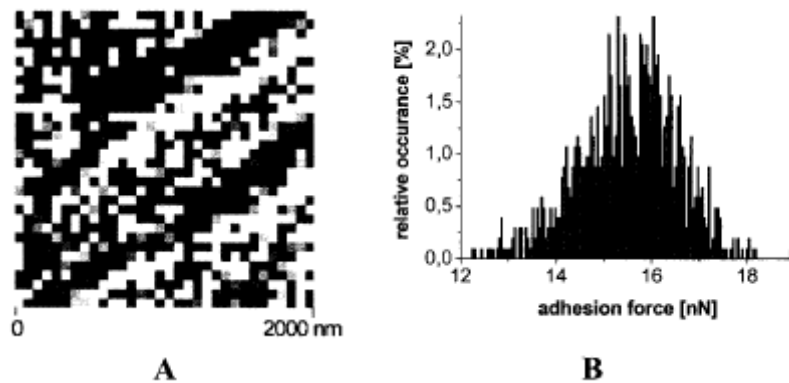
Az így előállított AFM szenzor segítségével az atomi erő mikroszkópia módszerén alapuló lokális felületi energia meghatározás egy új metodikáját dolgoztuk ki és alkalmaztuk különböző felületi energiájú modellfelületek minősítésére. Ennek során különböző minőségű folyadék (víz, etanol) közegben meghatároztuk a szonda és a vizsgált felület között kialakuló adhéziós erő nagyságát a felület különböző pontjain. A mért eredményeket értékelve meghatároztuk a lokális adhéziós erő illetve az ebből származtatható határfelületi energia eloszlását. A kapott eredményeket összehasonlítottuk a nedvesedési vizsgálatok eredményein alapuló „makroszkopikus” felületi energia értékekkel, lásd 13. ábra. Meghatároztuk a módszer alkalmazhatóságának korlátait illetve az alkalmazás szükséges kísérleti feltételeit.



13. ábra: az üveg modellfelületeken meghatározott lokális és makroszkopikus felületi energia értékek az egyes felületeken mért vízperemszögek függvényében.

A módszerhez kifejlesztett speciális szoftver segítségével meghatároztuk az AFM laprugójának rugóállandóját valamint a “Force volume” képben az egyes erőgörbék kiértékelését és adheziós térképként valamint adheziós erő-eloszlásként való megjelenítését.

A kidolgozott módszert validálás után alkalmaztuk hidrophil felületek nanoszerkezetű, hidrophób korrózióvédő bevonatokkal való fedettségének jellemzésére. A 14. ábra egy “Force volume” képet illetve adheziós erő-eloszlás hisztogramot mutat a ZrO₂ nanostrukturált rétegen.



14. ábra: Az adhéziós erő analízis eredményei. A) “Force volume” kép, B) az adhéziós erő eloszlás hisztogramja

Szililezőszerek alkalmazásával folyadékfázisú felületmódosító eljárást fejlesztettünk ki kontrollált nedvesedési tulajdonságú modellfelületek előállítására. Az ily módon előállított modellfelületeket használtuk fel az AFM-mel végzett lokális felületi energia mérésekhez.

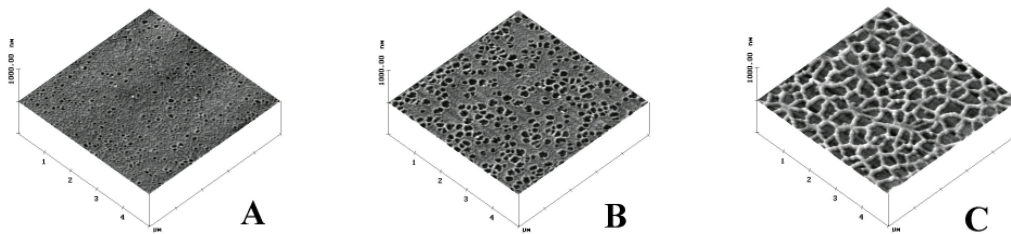
A módszer trimetil-klórszilán szilanizáló ágens kloroformos oldatának alkalmazásán alapul. Előzetesen piranha oldattal tisztított üvegfelületeket különböző koncentrációjú (0.01-1 tf.%) oldatba azonos ideig, 30 percig áztatva a frissen készített oldatban, jól definiált, reprodukálhatóan előállítható hidrofobizált felületeket kaptunk. A felületmódosítás az üveg felületén található szilanol (- Si - OH) csoportoknak hidrophób, trimetil-szilil csoportokra való cseréjének következménye, amely a szilanizáló vegyülettel való kémiai reakció eredménye.

A felületmódosítás sikerességét illetve hatékonyságát dinamikus kontaktszög méréssel ellenőriztük. Az alábbi táblázatban közöljük az alkalmazott koncentráció függvényében az egyes modellfelületeken tapasztalt haladó kontaktszög értékeket.

Trimetil-klórszilán koncentráció	Haladó kontaktszög értéke
0,01	48°
0,05	60°
0,1	65°
0,2	74°
0,5	84°
1	88°

1. táblázat: Az alkalmazott trimetil-klórszilán koncentráció függvényében az egyes modellfelületeken tapasztalt haladó kontaktszög értékeket

A módosított tulajdonságú AFM szondák segítségével biomolekulák adszorpciós rétegeiből kialakított felületek sajátosságait tanulmányoztuk. Az alábbi AFM felvételeken (15. ábra) polisztirol felületen létrehozott, különböző felületi fedettséget eredményező kollagén rétegek láthatóak.

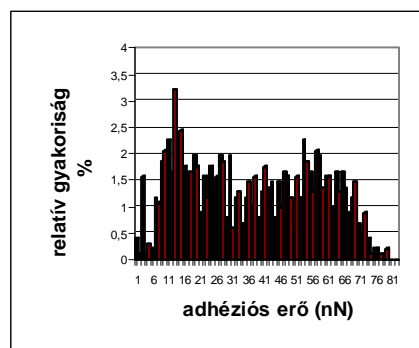


15. ábra: Polisztirol felületen létrehozott különböző felületi fedettséget eredményező kollagén rétegek

Minta	Felületi fedettség	Statikus kontaktszög értéke
A	93%	33°
B	75%	33°
C	37%	82°

2. táblázat: A 15. ábrához tartozó felületi fedettségek esetén mérhető statikus kontaktszög értékek

A statikus kontaktszög értékek nem adnak minden esetben értékelhető információt a felületek heterogenitásáról, a módosított tulajdonságú AFM tűk segítségével a lokális felületi energia meghatározáson alapuló módszer azonban jobb közelítést adja a felületi minőség meghatározásának.



16. ábra: 15/C ábra esetében hidrofóbizált AFM szondával mért adhéziós erő eloszlás