

A határfelületi fizikai kémia szerepe az anyagtudományban

Dékány Imre

az MTA r. tagja

A kolloidiktól a nanotechnológiáig – új kihívások, új megoldások a határfelületek, önrendeződő rendszerek, polimerek, nanoszerkezetek

A Kolloidkémiai Munkabizottság megalakulásának 50 éves évfordulója



Budapest, 2016. november 9.



A határfelületi többletek termodinamikája



Wolfgang Ostwald
Buzágh Aladár



Schay Géza



Nagy Lajos György



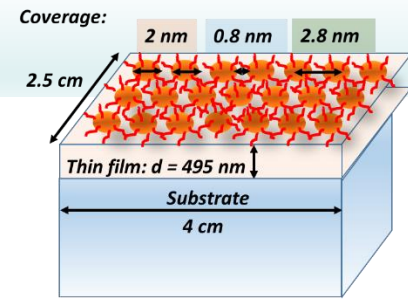
Polányi Mihály

A Kolloidkémiai Munkabizottság alakuló ülése - 1966. február 14

I. Nemzetközi Kolloid- és Felületi Kémiai Konferencia - 1975 Budapest

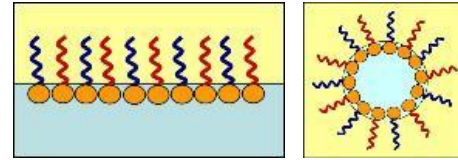
„The meeting offered a unique opportunity for 'coagulating' people working in the field who are otherwise 'dispersed' all over the world.”

Bevezető, tematika



- **S/G** határfelületek: LbL rétegek építése, gázszenzorok fejlesztése

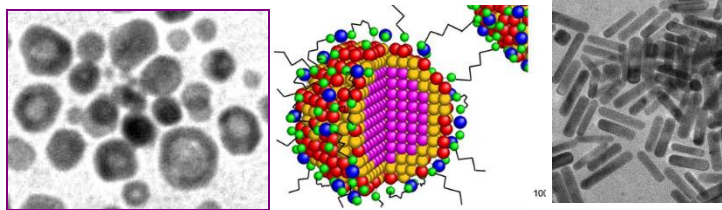
- **L/L** határfelületek: Nanoemulziók



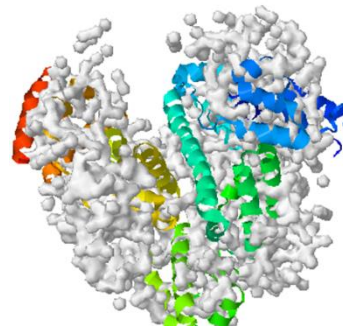
- **S/L** határfelületek:

a) Felületi plazmon rezonancia vizsgálatok modell peptid/kismolekula kölcsönhatás tanulmányozására: kinetika, termodinamika

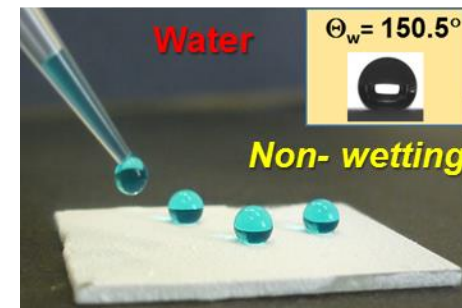
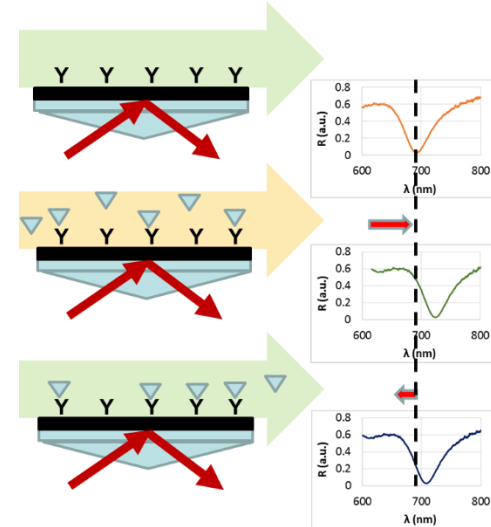
b) Biofunkcionalizált plazmonikus és fluoreszcens arany nanorészecskék/nanoklaszterek



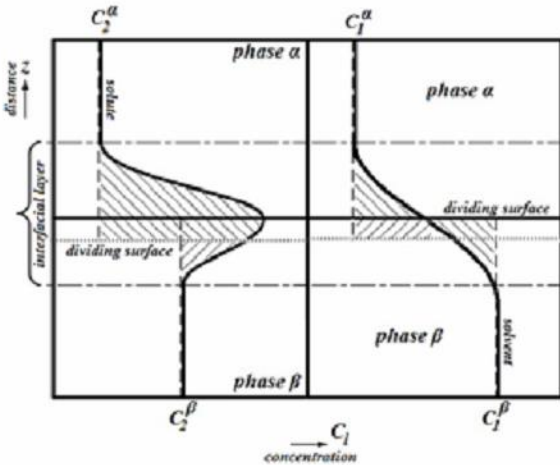
c) Arany/fehérje ill. egyéb nanokompozitok szerkezetazonosítása SAXS technikával



d) Szuperhidrofób és oleofób felületek



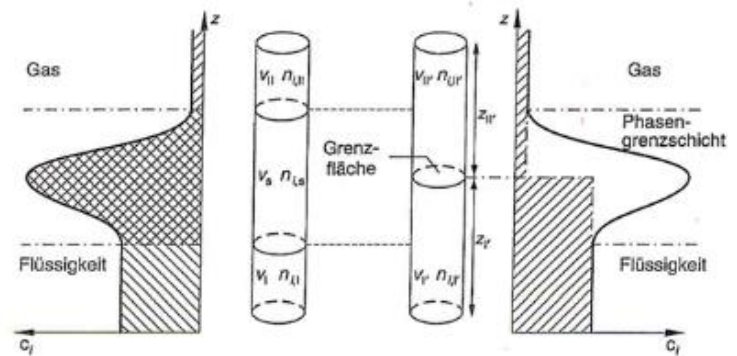
A határfelületi többletek termodinamikája



$$n_i^\sigma = n_i^0 - \lambda^\alpha C_i^\alpha - \lambda^\beta C_i^\beta$$

$$n_1^\sigma + n_2^\sigma = 0$$

$$n_i^{\sigma(n)} = n^0(x_i^0 - x_i)$$



$$S^\sigma dT - V^\sigma dp + Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0$$

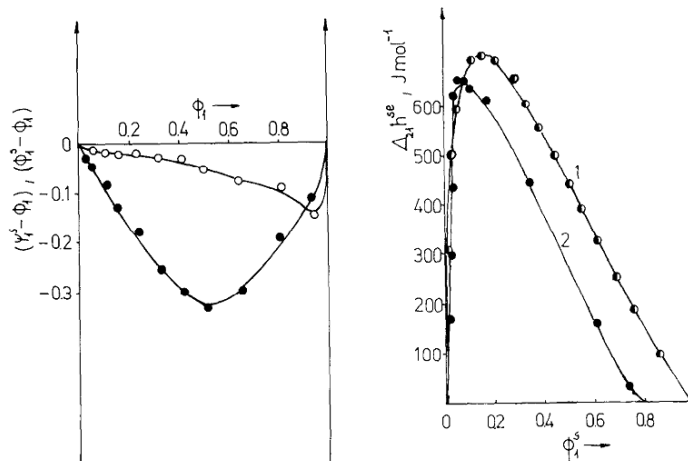
Extenzív állapotfüggvények bevezetése a felületi többletekre

$$X^\sigma = X - X^\alpha x_i^\alpha - X^\beta x_i^\beta$$

$$G^\sigma = G - G^\alpha x_i^\alpha - G^\beta x_i^\beta$$

$$S^\sigma = S - S^\alpha x_i^\alpha - S^\beta x_i^\beta$$

$$n^\sigma = n - n^\alpha x_i^\alpha - n^\beta x_i^\beta$$



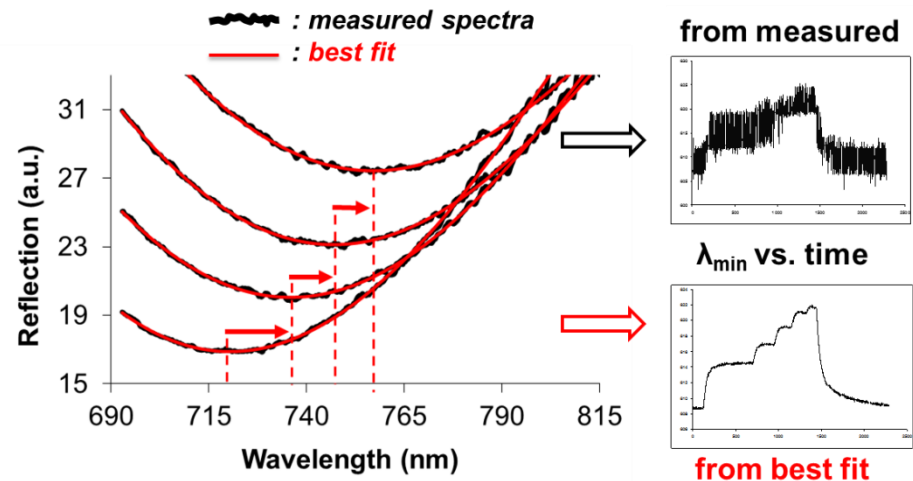
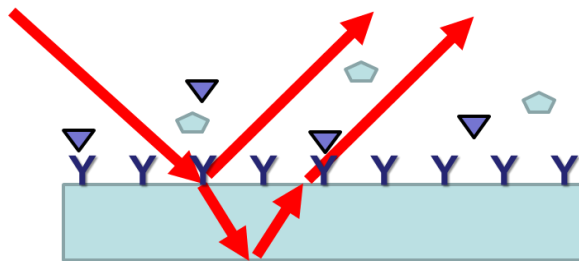
$$dH^\sigma = TdS^\sigma - Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma$$

$$H^\sigma = U^\sigma - \gamma A = TS^\sigma + \sum_i \mu_i n_i^\sigma$$

Reflektometria Interferencia Spektroszkópia

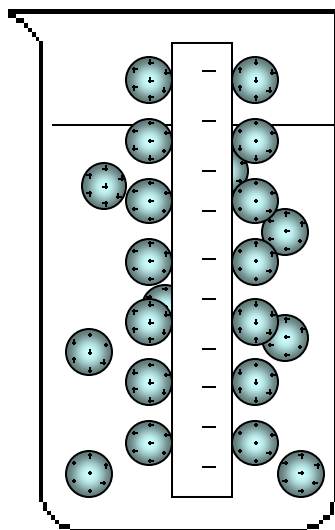
S/G határfelületen - gázszenzorok fejlesztése

- A vékonyréteg alsó és felső határfelületéről visszaverődő fénysugarak interferencia mintázata adszorpció hatására eltolódik
- A szélsőértékhez tartozó hullámhossz monitorozzuk az idő függvényében, a jel javítását polinom illesztéssel végezzük
- A felület funkcionálizálásával az érzékelés szelektívvé tehető



Önszerveződő struktúrák S/G határfelületen - gázszenzorok fejlesztése

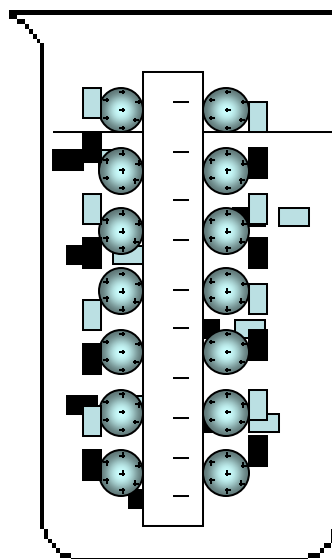
Reflektometria Interferencia Spektroszkópia



Zinc-oxide sol [●]

$t_{adsz}=10$ min

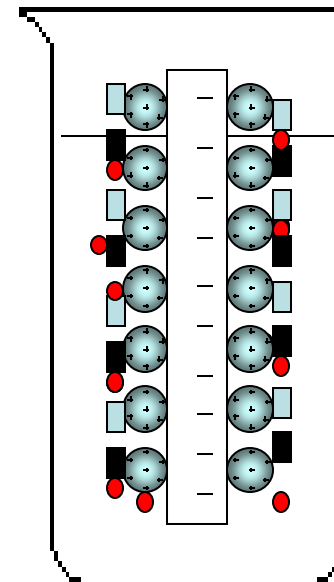
washing



Monomer [■] (NIPAAm, AAm and AAc) - crosslinker [■] (BisAAm) solution

$t_{adsz}=10$ min

washing



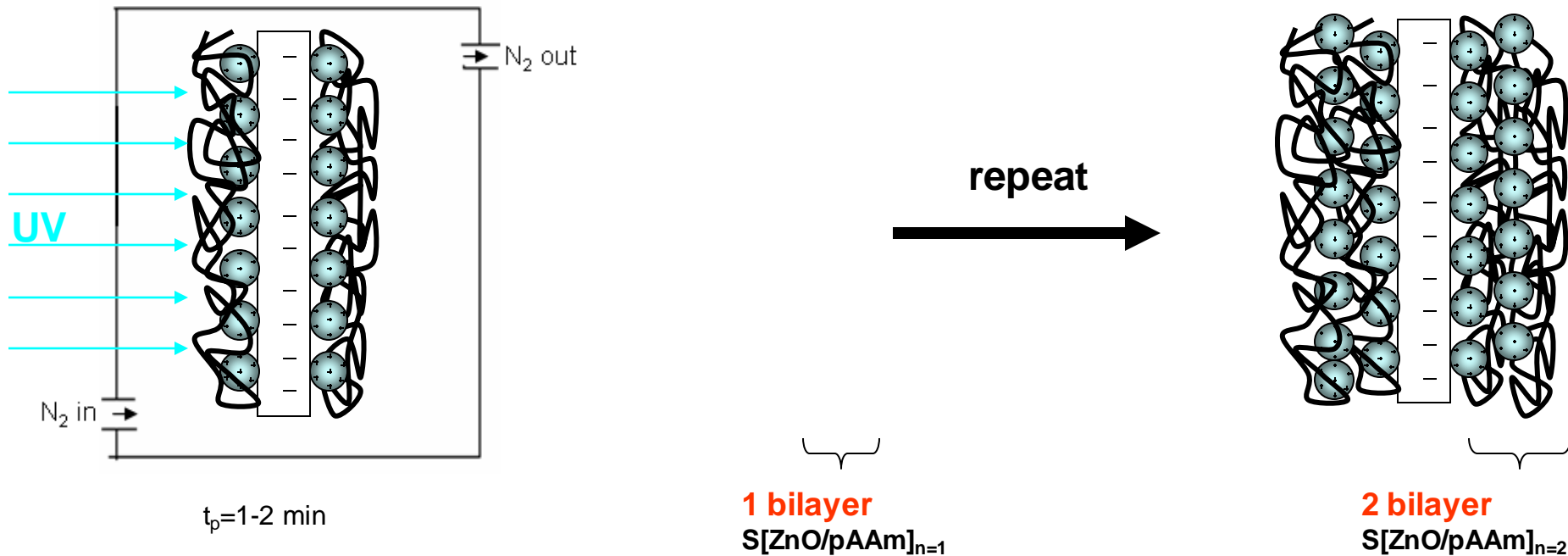
Fotoinitiator [●] solution (Irgacure 651)

$t_{adsz}=10$ min

Hidrogél-alapú vékonyrétegek előállítása LbL technikával

Reflektometria Interferencia Spektroszkópia

S/G határfelületen - gázszenzorok fejlesztése

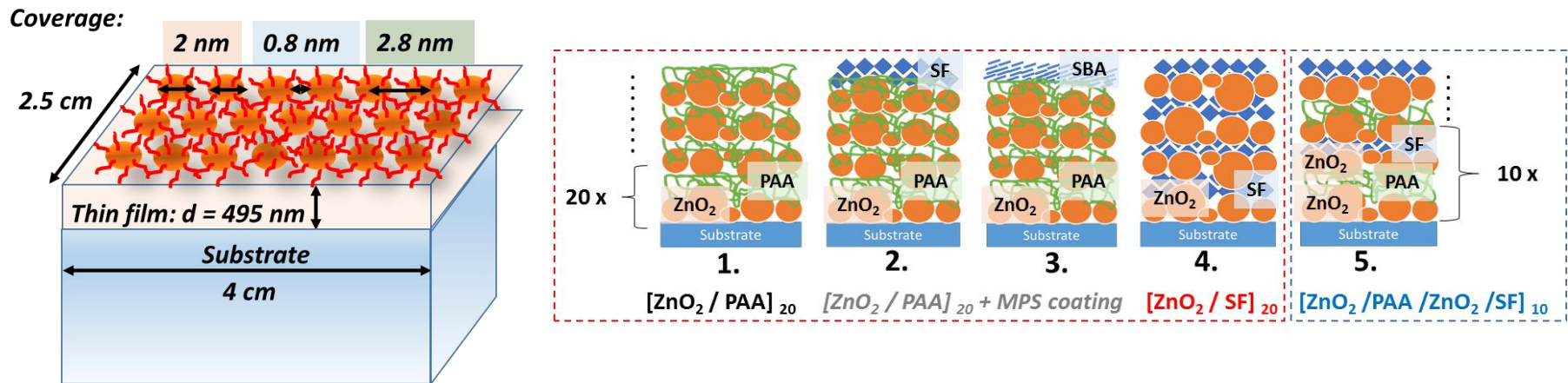


Hidrogél-alapú vékonyrétegek előállítása LbL technikával

Reflektometria Interferencia Spektroszkópia

S/G határfelületen - gázszenzorok fejlesztése

- Az érzékelő felület Layer-by-Layer (LbL) technikával állítható elő
- Rendezett struktúrák építhetők nanorészecskék, polielektrolitok, agyagásványok, mezopórusos anyagok stb. felhasználásával



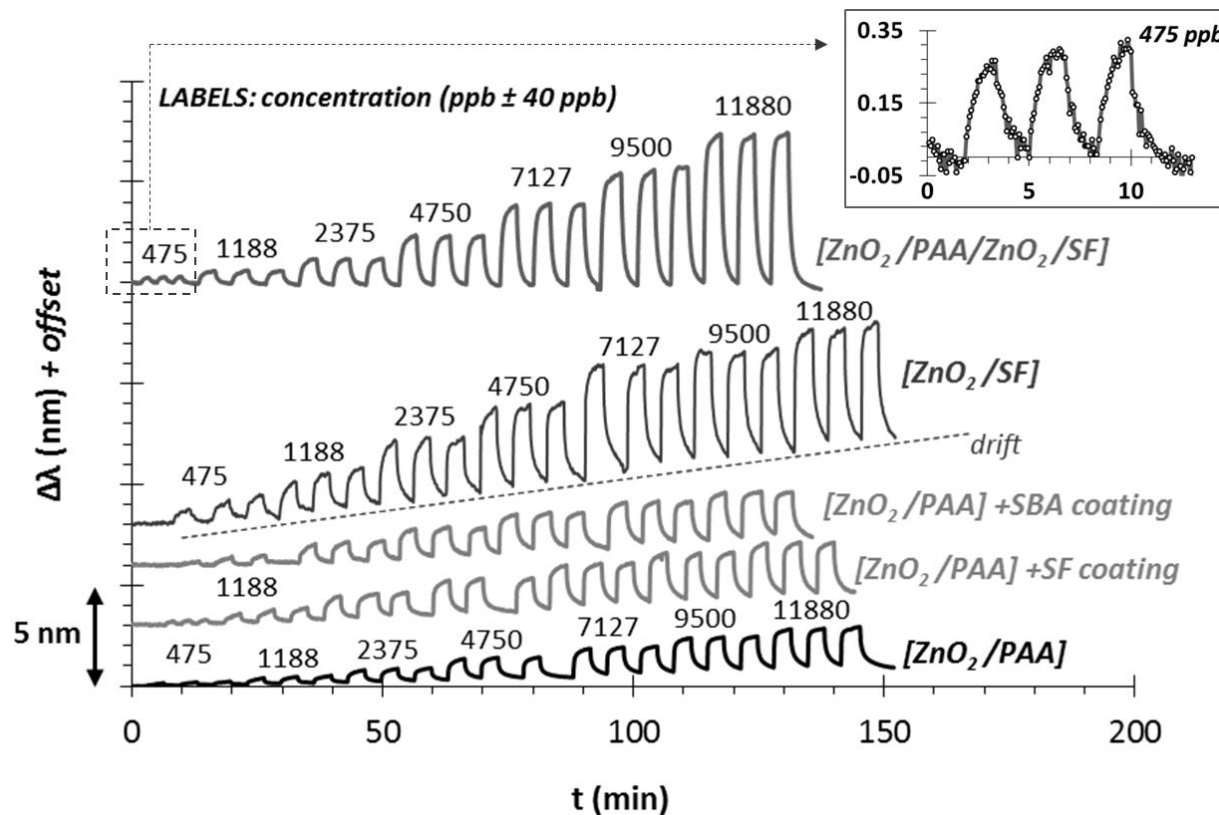
D. Sebők, I. Dékány et al., *Room temperature ethanol sensor with sub-ppm detection limit: improving the optical response by using mesoporous silica foam*, **Sensor. Actuat. B-Chem.** SUBMITTED

D. Sebők, Edit Csapó, Nóra Ábrahám, Imre Dékány, *Reflectometric measurement of n-hexane adsorption on ZnO₂ nanohybrid film modified by hydrophobic gold nanoparticles*, **Appl. Surf. Sci.** 333 (2015) 48–53

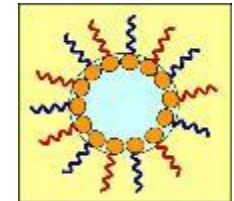
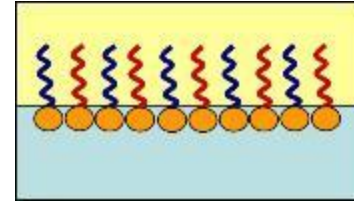
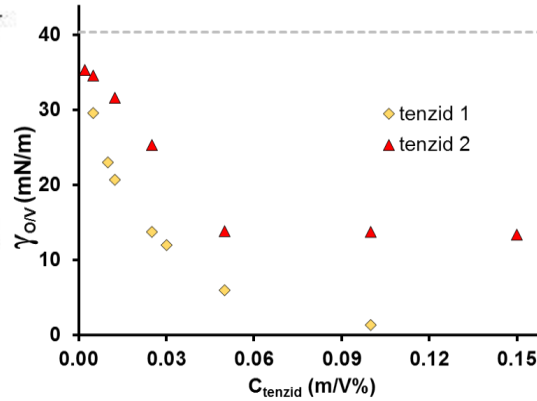
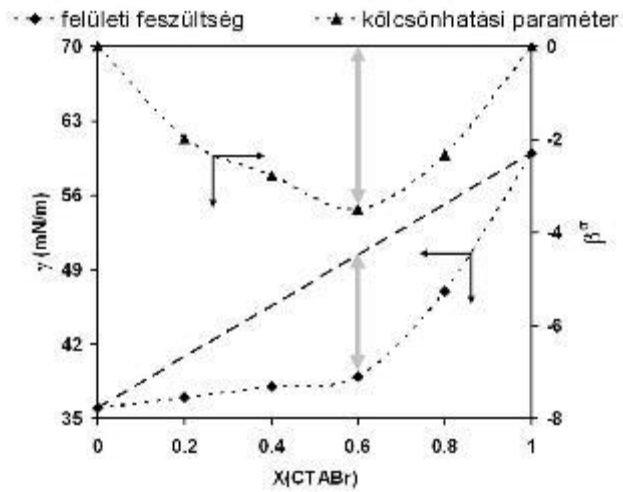
Reflektometria Interferencia Spektroszkópia

S/G határfelületen - gázszenzorok fejlesztése

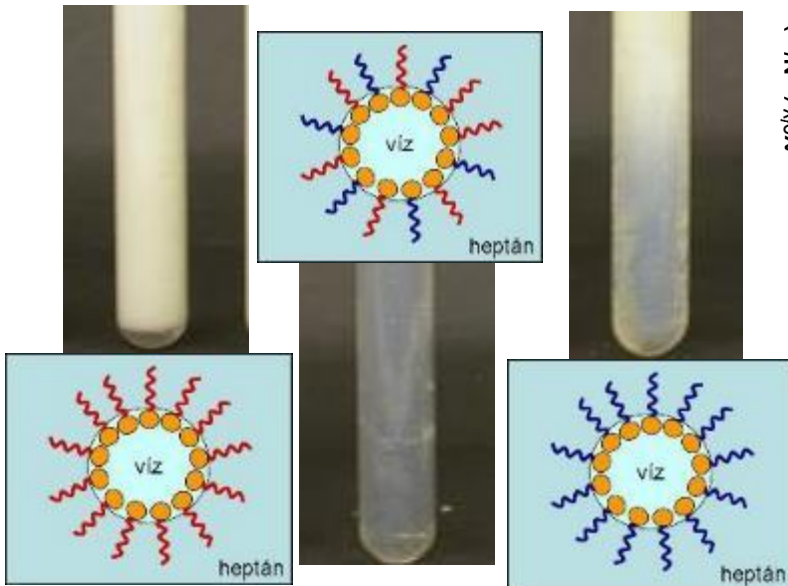
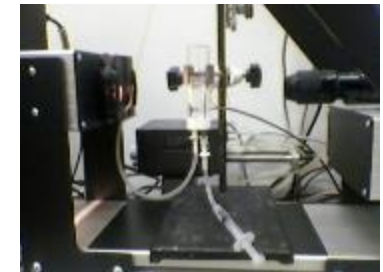
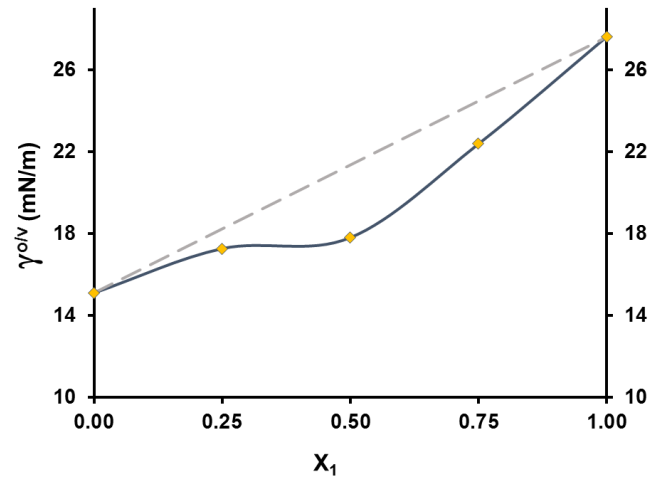
- Szobahőmérsékleten működő etanol szenzor
- Kimutatási határ: ppb tartomány



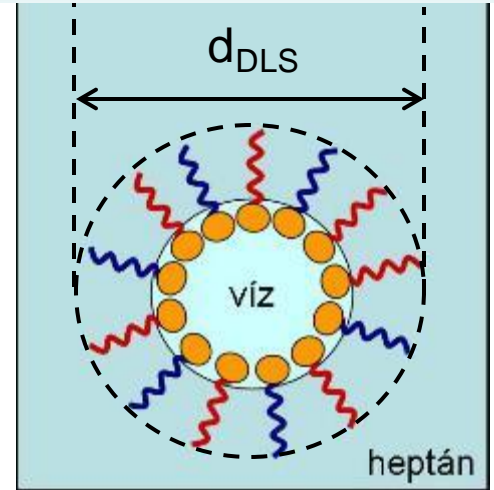
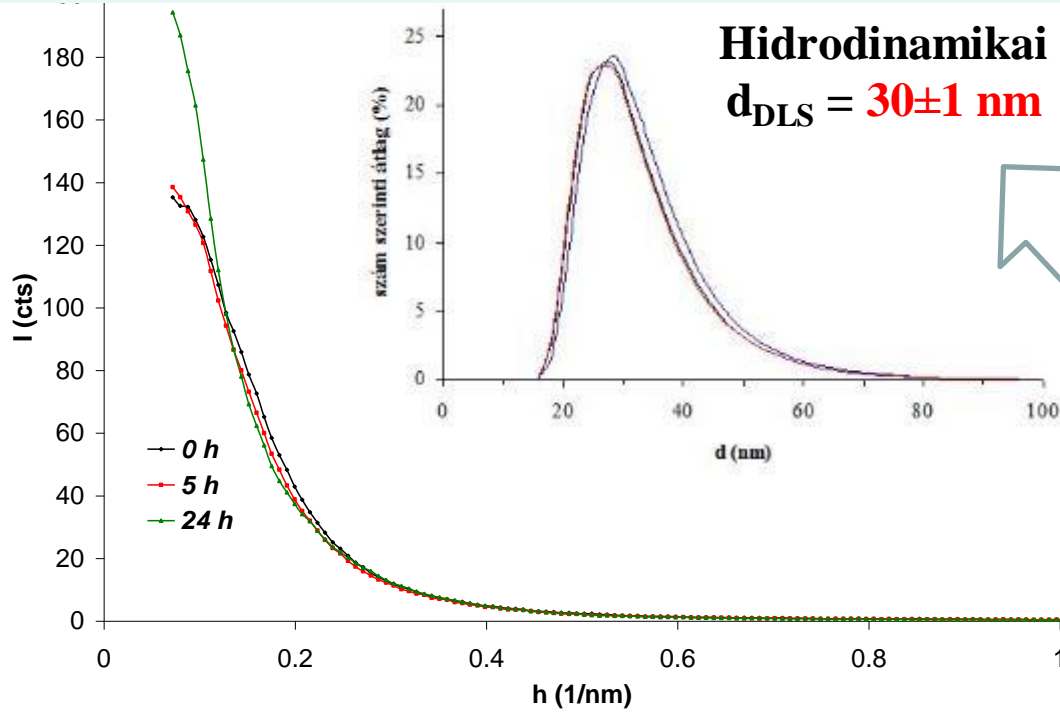
Nanoemulziók - L/L határfelület



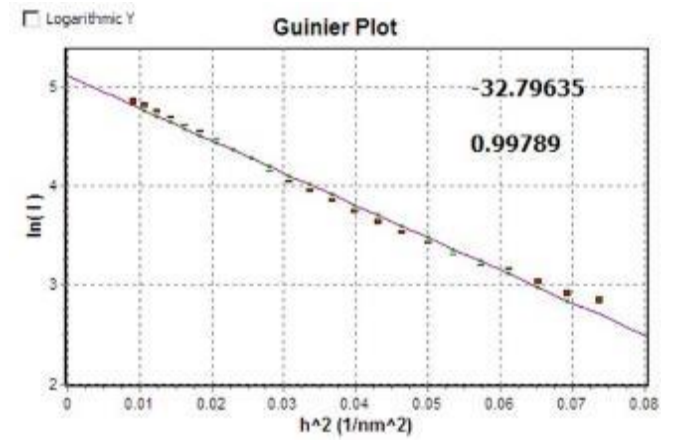
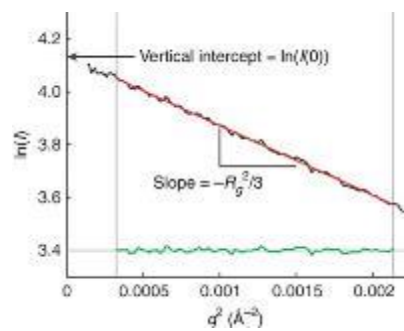
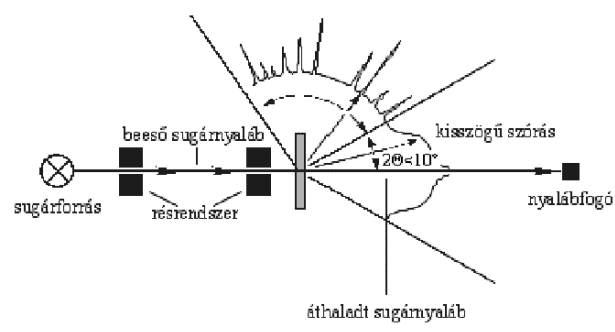
$\beta^\sigma < 0$ szinergizmus



Nanoemulziók

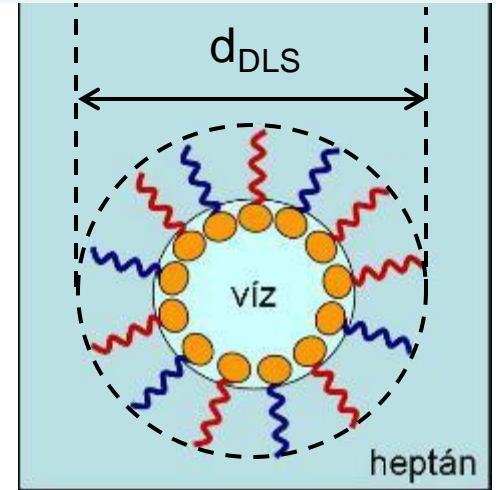
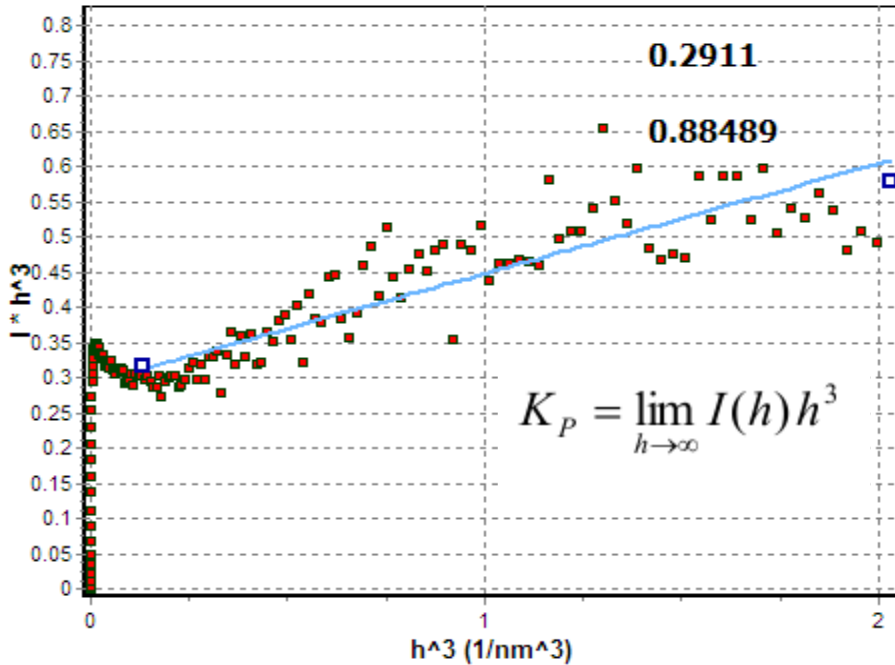


Csepp átmérő: 25,6 nm



Nanoemulziók

Porod Plot



$$\frac{S}{V} = \frac{4r^2\pi}{4r^3\pi/3} = \frac{3}{r} = \frac{3}{15nm} = 0.2 \frac{1}{nm}$$

Porod konstans: $K = 0.2911$

Invariáns:

$$Q = \int_0^{\infty} h^2 I(h) dh = 1.48$$

$$\left. \begin{array}{l} K \\ Q \end{array} \right\} \frac{K}{Q} = \frac{S}{V} = 0.196 \frac{nm^2}{nm^3}$$

a mintában megtalálható egyedi fázisok határfelületének és a

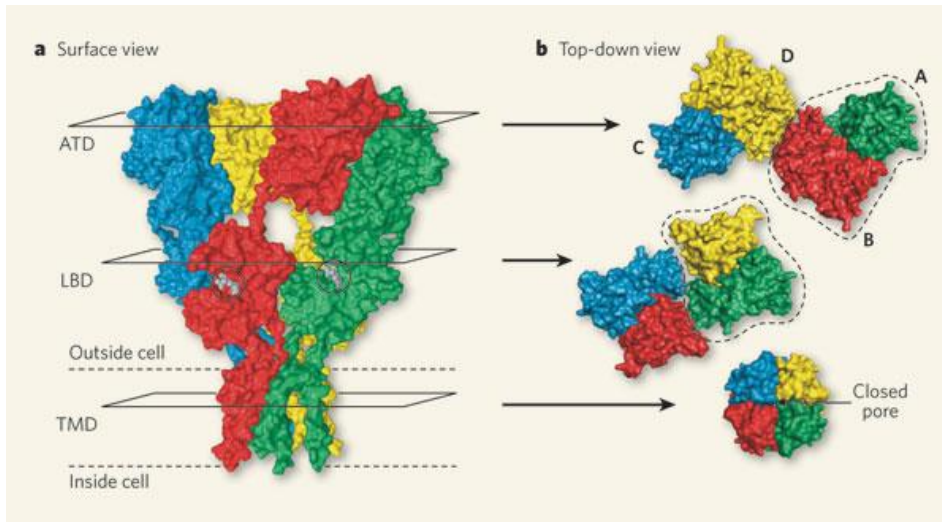
mintában megtalálható egyedi fázisok térfogatának (szórásfüggvény integráljának) aránya

Nanoemulziók – „publikus” eredmények

Az emulziós rétegserkentésre kijelölt segédgázos olajtermelő kút kezeléséhez szükséges **96 m³** nanoemulzió előállítására és besajtolására **2015. novemberében** került sor.



SPR vizsgálatok S/L határfelületen: Kinurénsav kötődése AMPA receptor alegység modell fehérjéhez



AMPA receptor

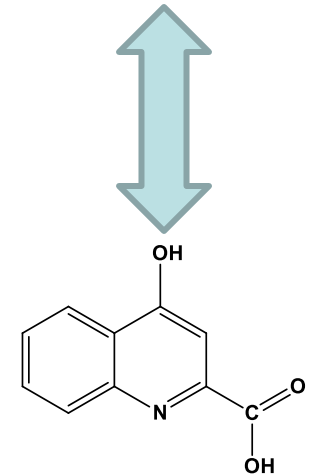
4 alegység:

GluR1 - Human Glutamate Receptor 1 (201-300)

GluR2

GluR3

GluR4



Human Glutamate Receptor 1 (201-300)

VVDCESERLNAILGQIIKLEKNGIGYHYIL ANLGFMDIDLNKFKESGANVTGFQLVNYT

P1: GluR₁₂₀₁₋₂₃₀

DTIPAKIMQQW **KNSDARDHTRVDWKRPKYTSALTYDGVKVM**

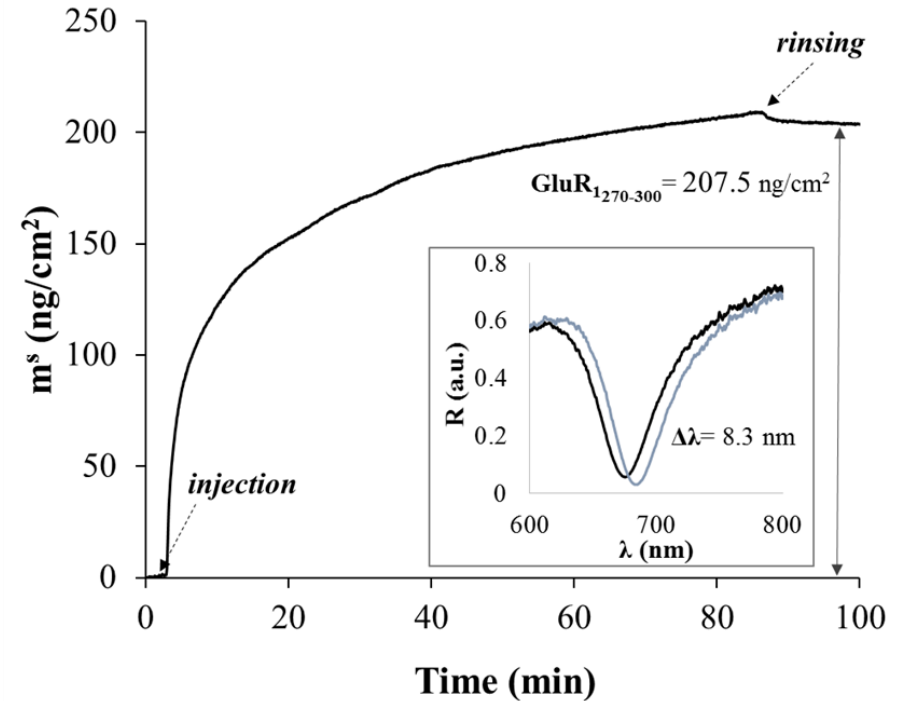
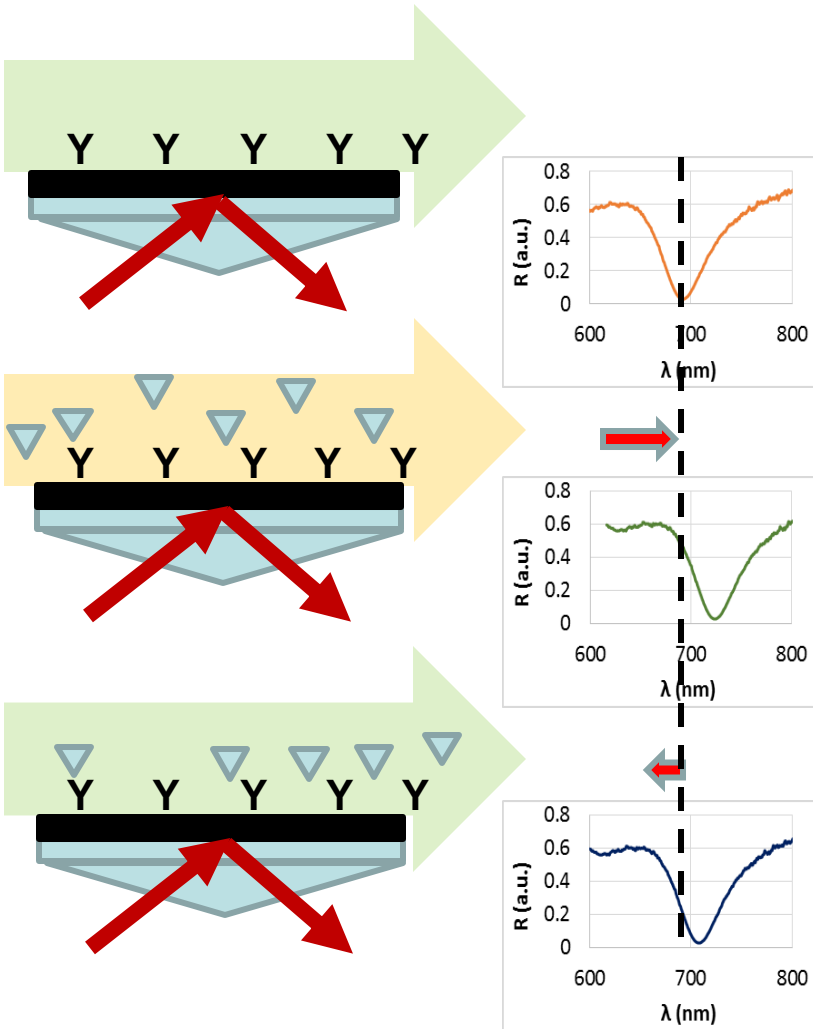
Triptofánt cisztein helyettesíti
A peptid kovalensen köthető az arany felülethez

P2: GluR₁₂₃₁₋₂₅₉

P3: GluR₁₂₇₀₋₃₀₀

Felületi plazmon rezonancia (SPR) spektroszkópia – adszorpiós izotermák illesztése

1. lépés: a peptid immobilizálása a felületre

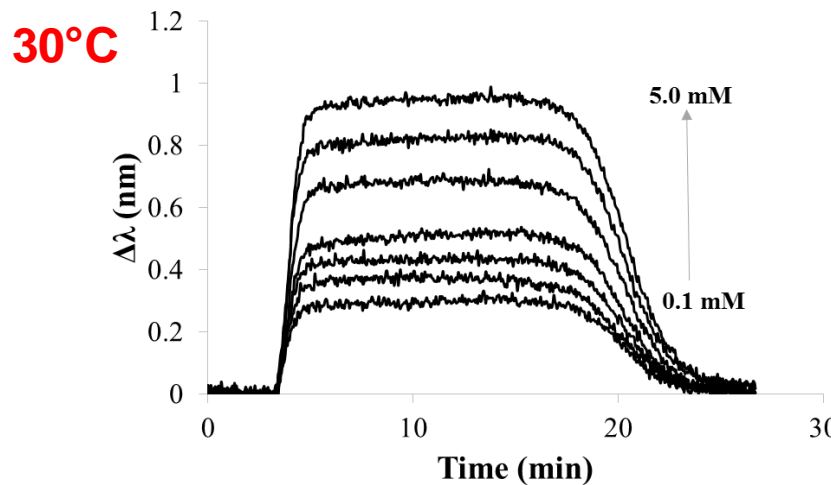
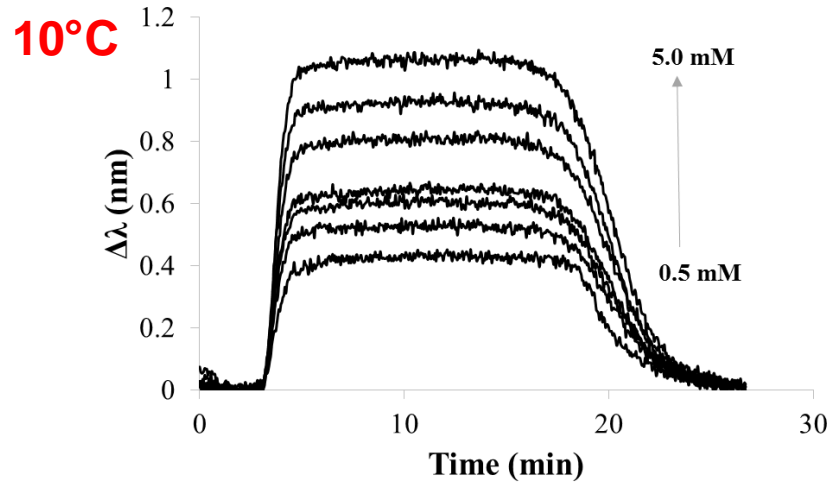


E Csapó, Z Majláth, Á Juhász, B Roósz, A Hetényi, GK Toth, J Tajti, L Vécsei, I Dékány,

Determination of binding capacity and adsorption enthalpy between Human Glutamate Receptor (GluR1) peptide fragments and kynurenic acid by surface plasmon resonance experiments

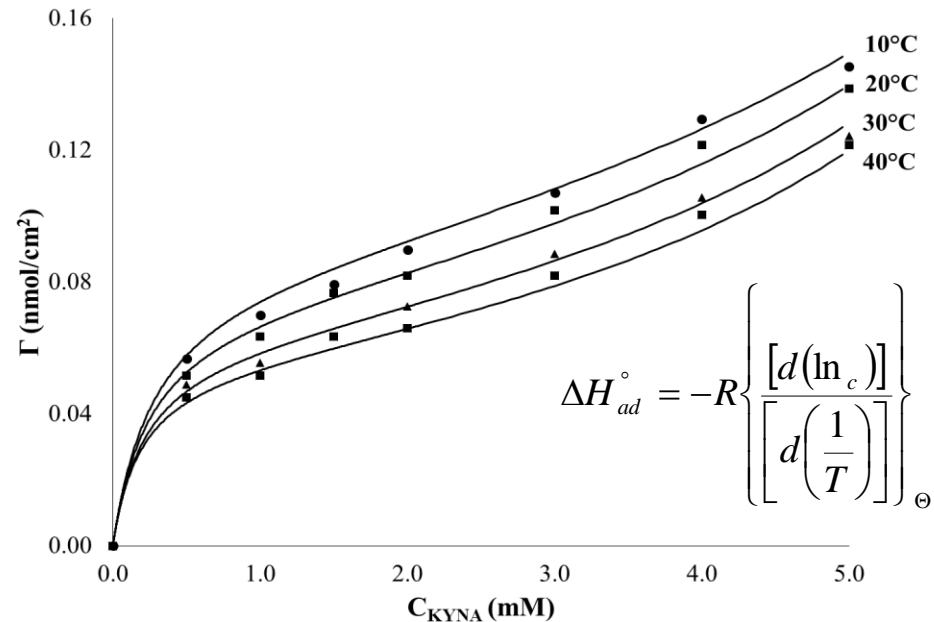
Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 123, 924-929. (2014)

2. lépés: KYNA szorpció



$$\Gamma = \frac{c_e K_B \Gamma_m}{(c_e - c_s) \left\{ 1 + (K_B - 1) \left(\frac{c_e}{c_s} \right) \right\}}$$

*Brunauer-Emmet-Teller (BET)
izoterma egyenlet*



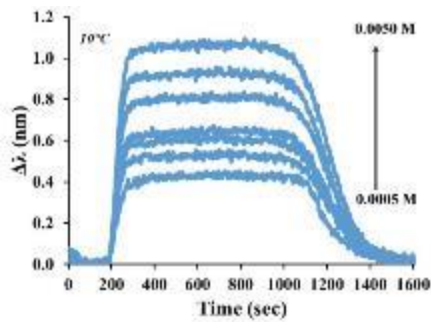
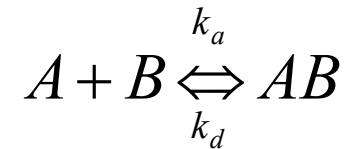
E Csapó, F Bogár, Á Juhász, D Sebők, J Szolomájer, GK Tóth, Z Majláth, L Vécsei, I Dékány,
Determination of binding capacity and adsorption enthalpy between Human Glutamate Receptor (GluR1) peptide fragments and kynurenic acid by surface plasmon resonance experiments. Part 2: Interaction of GluR1 270–300 with KYNA
Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 133, 66-72. (2015)

Felületi plazmon rezonancia (SPR) spektroszkópia- szenzorgramok illesztése kinetikai modellekkel

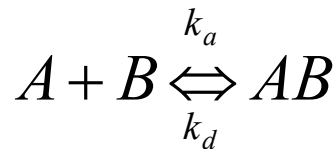
A: kinurénsav (a felülethez kötött peptid feletti oldatfázisban áramlik) – **KYNA**

B: a receptor alegység vizsgált peptid szakasza (arany felülethez kötve) – **PEP3**

AB: a vizsgált peptid szakasz és kinurénsav alkotta asszociátum - **PEP3/KYNA**



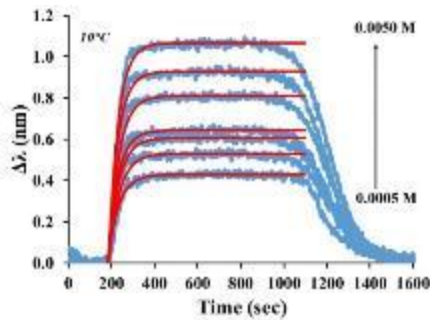
mért szenzorgramok



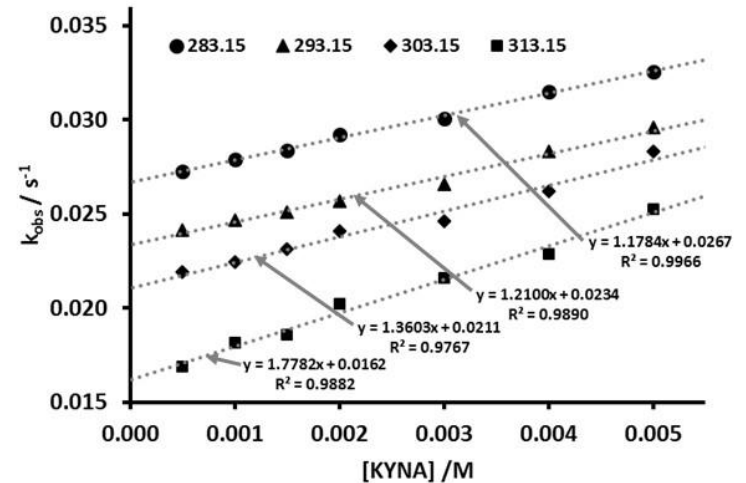
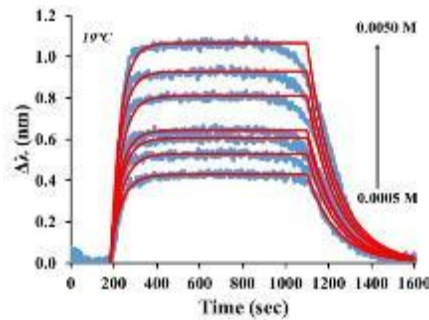
$$\frac{d[AB]}{dt} = k_a[A][B] - k_d[AB]$$

$$\int_{[B]_0}^{[B]} \frac{d[B]}{[B]} = - \int_0^t k_{obs} dt$$

$$[AB] = [B]_0 (1 - e^{-k_{obs}t})$$



illesztett szenzorgramok



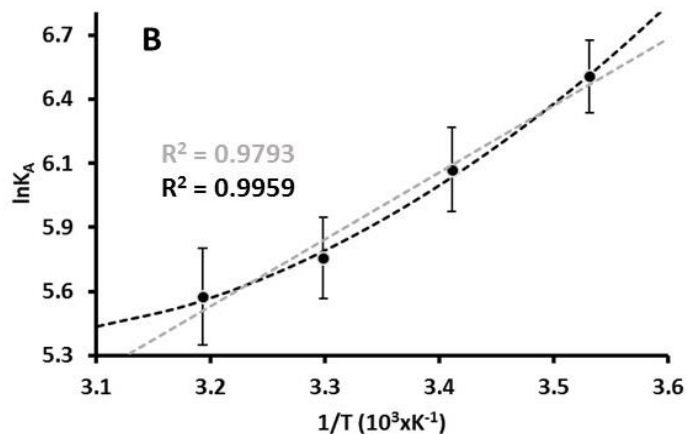
$$k_{obs} = k_a [A] + k_d$$

$$K_A = k_a / k_d$$

Felületi plazmon rezonancia (SPR) spektroszkópia

$$K_A = k_a/k_d$$

$$\Delta G = -RT \ln K_A$$



$$\ln K_A = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} + \frac{\Delta C_p}{R} \left[\left(\frac{T - T^0}{T} \right) - \ln \left(\frac{T}{T^0} \right) \right]$$

Discrete fit kinetic method

T (K)	K_A (M^{-1})	ΔG^0 ($kJ mol^{-1}$)	ΔH^0 ($kJ mol^{-1}$)	ΔS^0 ($kJ mol^{-1}K^{-1}$)	ΔC_p ($kJ mol^{-1}K^{-1}$)
283.15	110 ± 9	-11.06 ± 0.19	-27.91 ± 5.27	-0.06 ± 0.02	-1.28 ± 0.54
293.15	65 ± 7	-10.16 ± 0.25			
303.15	52 ± 7	-9.95 ± 0.32			
313.15	44 ± 3	-9.86 ± 0.18			

Global fit kinetic method

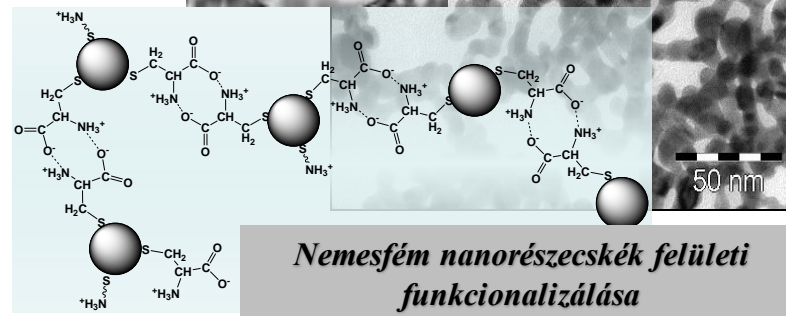
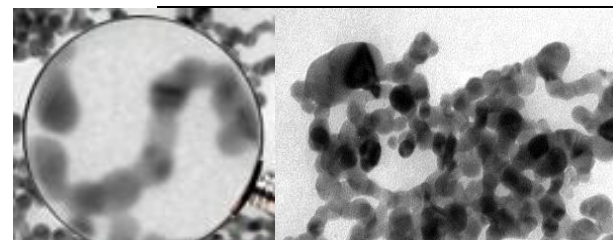
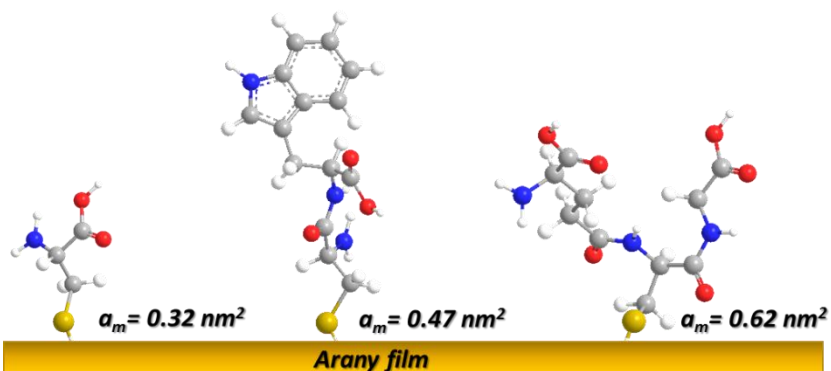
T (K)	K_A (M^{-1})	ΔG^0 ($kJ mol^{-1}$)	ΔH^0 ($kJ mol^{-1}$)	ΔS^0 ($kJ mol^{-1}K^{-1}$)	ΔC_p ($kJ mol^{-1}K^{-1}$)
283.15	679 ± 107	-15.35 ± 0.37	-27.36 ± 4.97	-0.04 ± 0.02	-0.69 ± 0.51
293.15	452 ± 83	-14.90 ± 0.45			
303.15	307 ± 55	-14.43 ± 0.45			
313.15	259 ± 50	-14.47 ± 0.55			

Biofunkcionalizált nemesfém nanorészecskék

SPR mérési eredmények figyelembe vételével kismolekulák, peptidok, fehérjék felületigénye meghatározható arany felületen!

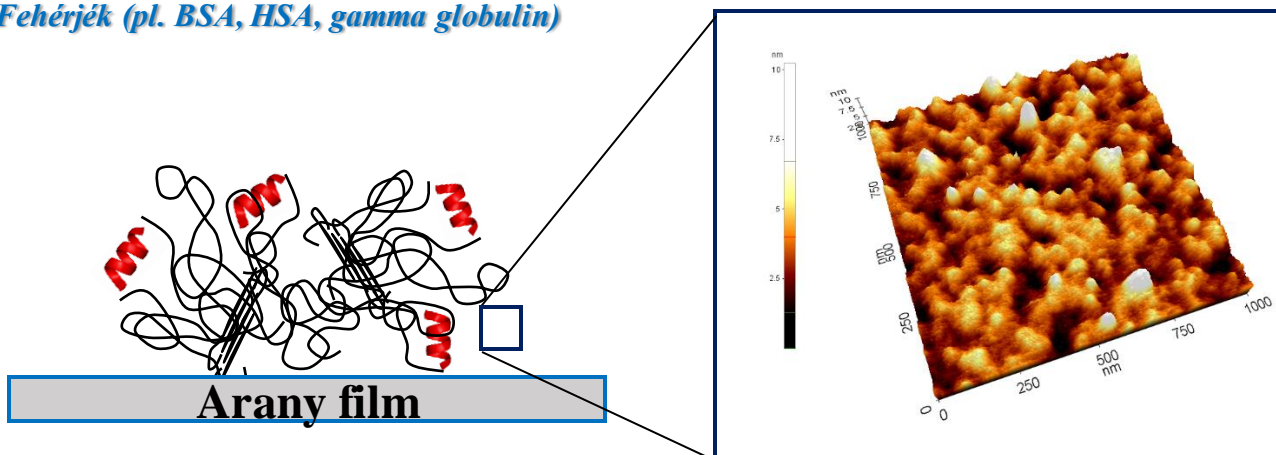
$$a_m (\text{nm}^2) = 0.166 \times \frac{1}{\Gamma_m}$$

- Kismolekulák, peptidok (pl. Cys, Cys-Trp, GSH, GluR1 fragmensek (30-tagú))



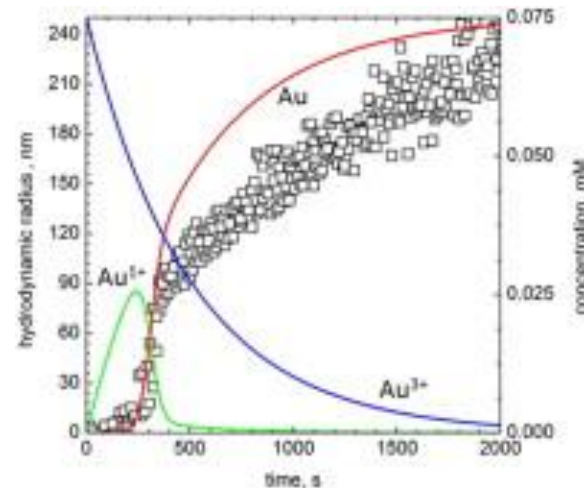
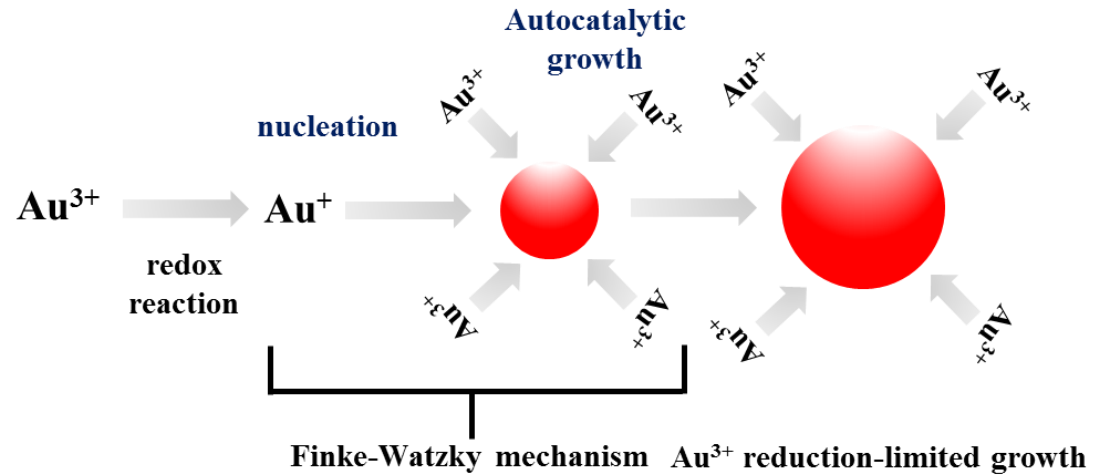
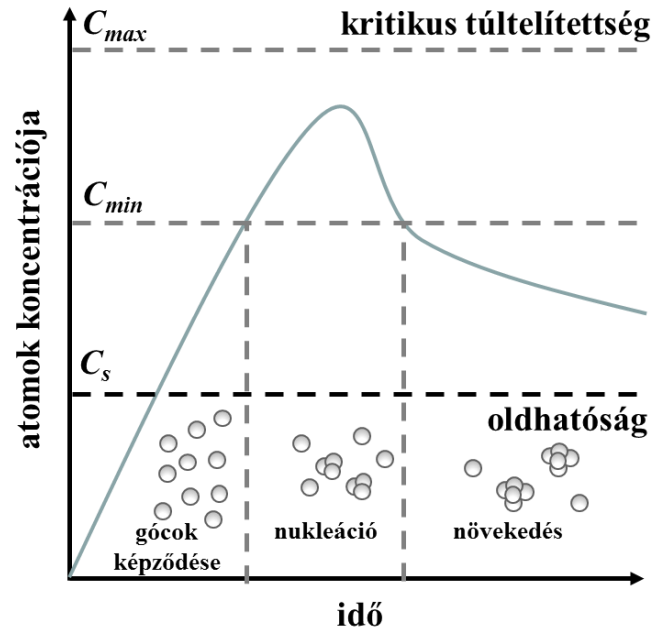
$$n_m^s = \frac{6000}{\rho d A_m N_A} (\text{mol g}^{-1})$$

- Fehérjék (pl. BSA, HSA, gamma globulin)



Nemesfém nanorészecskék boritottsága megtervezhető

Nanorészecskék keletkezése: új határfelület megjelenése, nukleáció és növekedés (S/L határfelület)

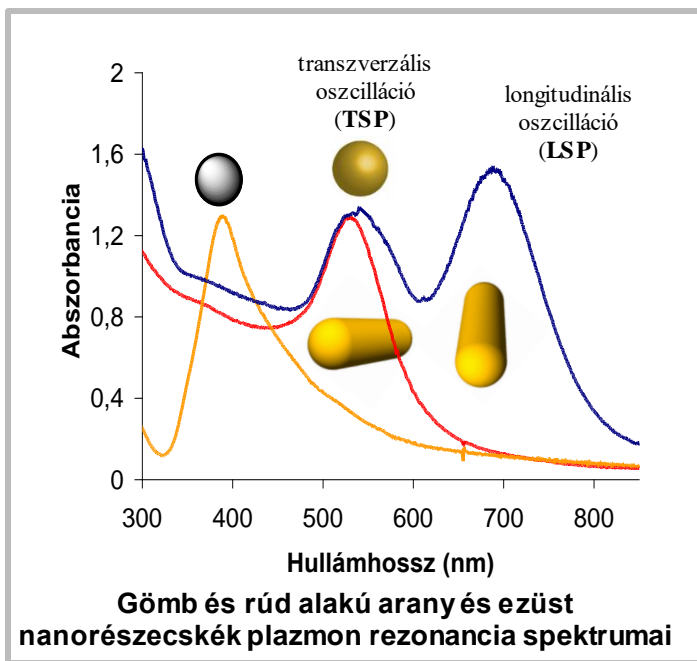
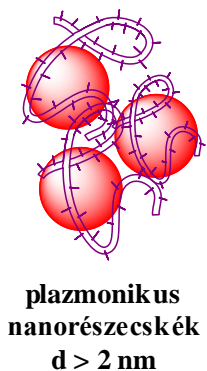


$$RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{r}$$

Biofunkcionalizált nemesfém nanorészecskék

2008-tól

HANGOLHATÓ optikai tulajdonságok



- alakkal, mérettel és összetétellel hangolható **plazmon rezonancia sávok**



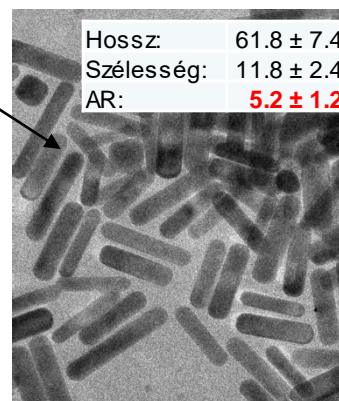
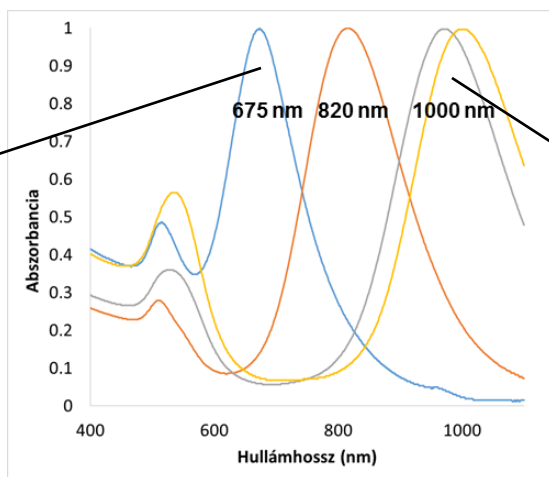
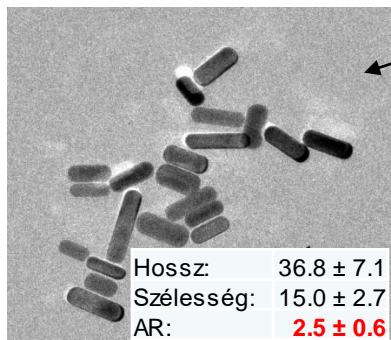
A. Majzik, L. Fülöp, E. Csapó, *et al. Coll. Surf. B*, 81 (2010) 235.

E. Csapó *et al. Coll. Surf. B*, 98 (2012) 43.

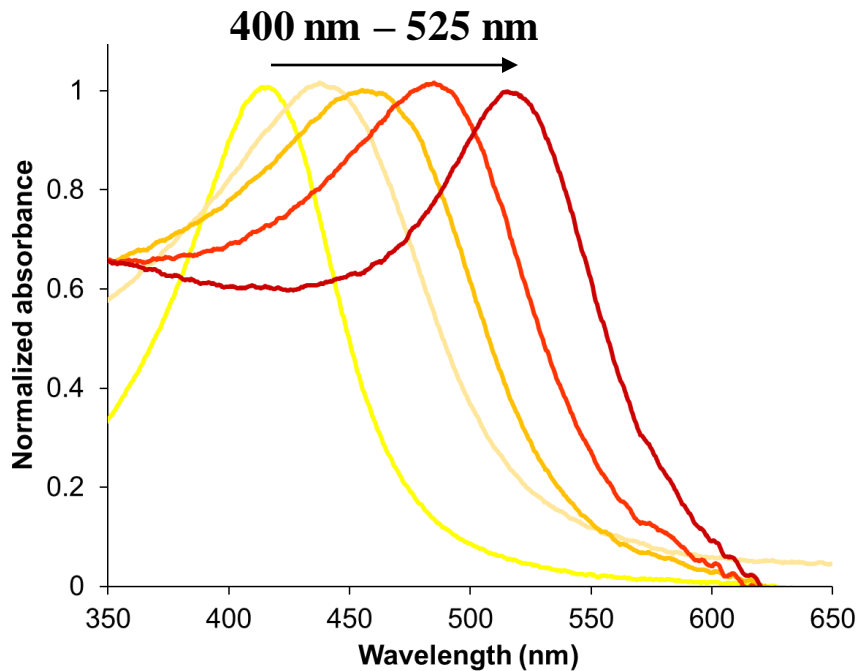
A. Szalai, Á. Sipos, E. Csapó *et al. Plasmonics*, 8 (2013) 53.

M. Csete, A. Szalai, E. Csapó, *et al. J. Phys. Chem C*, 118 (2014) 17940.

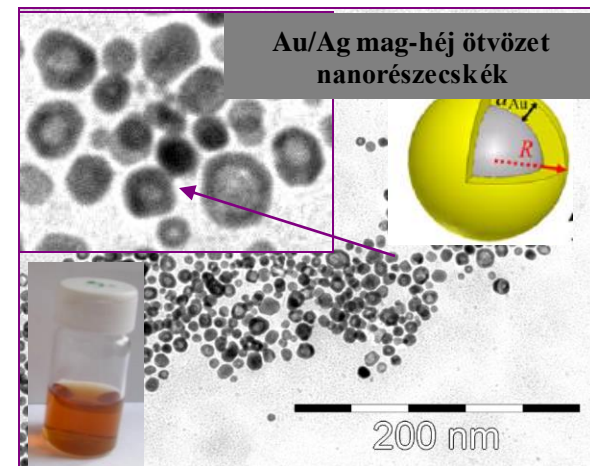
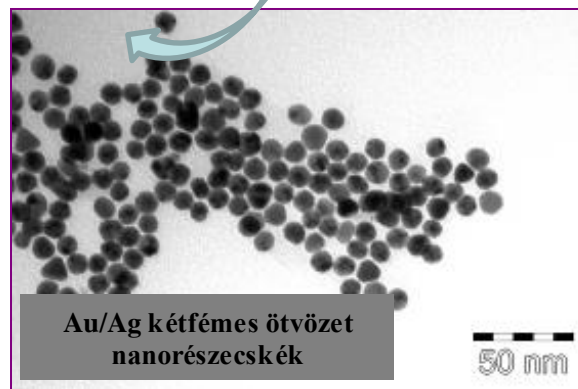
Au nanorudak



Biofunkcionalizált nemesfém nanorészecskék



Összetétellel hangolható plazmon sáv



E. Csapó *et al.* *Coll. Surf. A*, 415 (2012) 281-287

Y. Yang, E. Csapó, Y. Zhang, *et al.* *Plasmonics*, 7 (2012) 99.

Biofunktionalizált nemesfém nanorészecskék

^{197}Au Mössbauer vizsgálatok

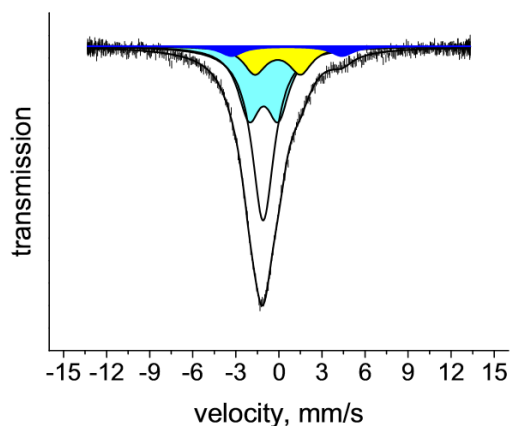


Fig. 6. Decomposition of ^{197}Au Mössbauer spectrum of the butyldithiol stabilized Au NPs recorded at 4.2 K, (central single line: gold, (empty); doublet of bare surface gold: light blue, doublet of Au-S on the surface: yellow, and S-Au(I)-S pulled out of the surface: dark blue). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 504 (2016) 260–266



Contents lists available at ScienceDirect
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and
Engineering Aspects

journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa



Fine structure of gold nanoparticles stabilized by buthyldithiol: Species identified by Mössbauer spectroscopy



E. Kuzmann^{a,b,*}, E. Csapó^{c,*}, S. Stichelutner^d, V.K. Garg^b, A.C. de Oliveira^b, S.W. da Silva^b, L.H. Sing^b, S.S. Pati^b, E.M. Guimaraes^b, A. Lengyel^a, I. Dékány^c, K. Lázár^{d,*}

^a Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University, Pázmány Péter sétány 1/A, Budapest, H-1117, Hungary

^b Institute of Physics, University of Brasília, 70919-970 Brasília DF, Brazil

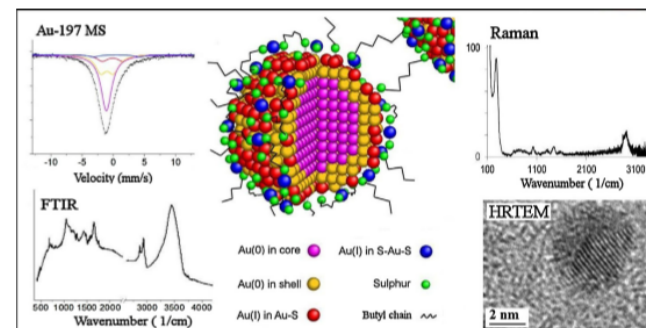
^c MTA-SZTE Supramolecular and Nanostructured Materials Research Group, Department of Medical Chemistry, University of Szeged, Dóm tér 8, Szeged, H-6720, Hungary

^d Centre for Energy Research, MTA, Konkoly Thege út 29-33, Budapest, H-1121, Hungary

HIGHLIGHTS

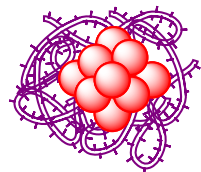
- Various gold species are identified in stabilized 1.3–4 nm nanoparticles.
- Partial coverage of particles with thiol is suggested.
- Partly irregular crystal structure of nanoparticles is evidenced.

GRAPHICAL ABSTRACT



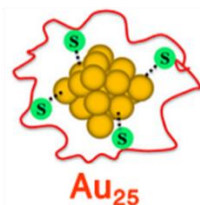
Biofunkcionalizált nemesfém nanoklaszterek

2014-től
HANGOLHATÓ optikai tulajdonságok



fluoreszcens
nanoklaszterek
 $d < 2 \text{ nm}$

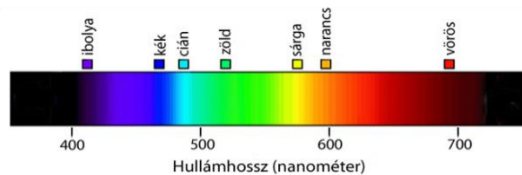
* klasztermérettel és a
funkcionalizáló molekulával
hangolható fluoreszcencia



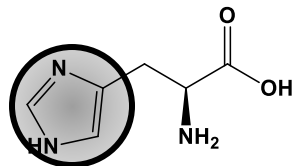
$\lambda \sim 480 \text{ nm}$

$\sim 520 \text{ nm}$

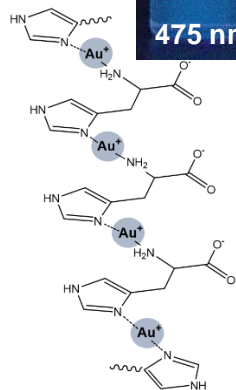
$\sim 650 \text{ nm}$



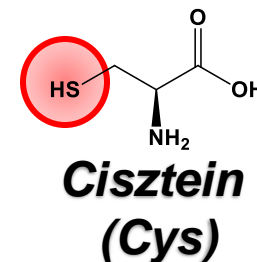
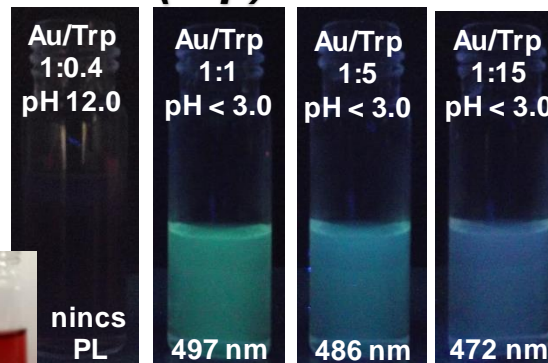
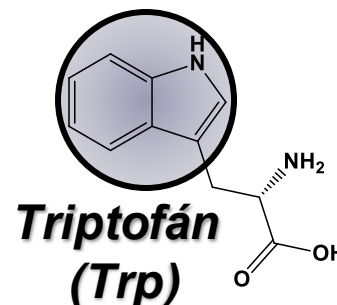
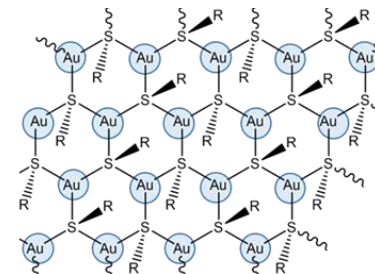
Au(I)-His komplexek



**Hisztidin
(His)**



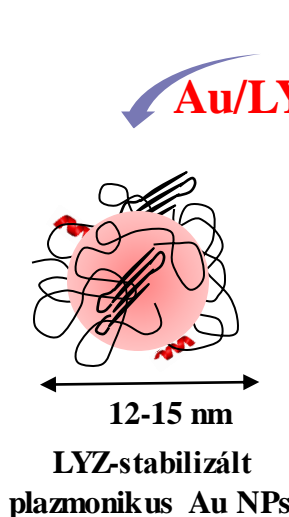
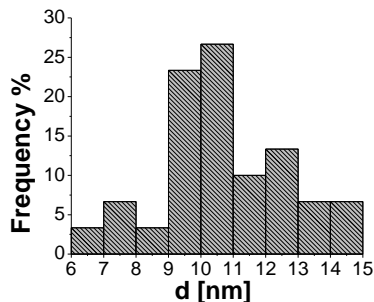
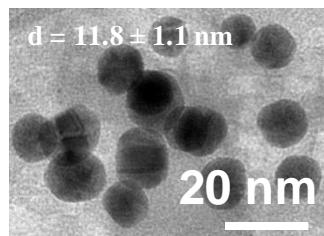
Au(I)-Cys koordinációs polimer szerkezet



Au(0)-Trp nanoklaszterek

Biofunkcionalizált nemesfém nanoklaszterek

Arany/fehérje rendszerek: fehérje mennyiségével szabályozható struktúra



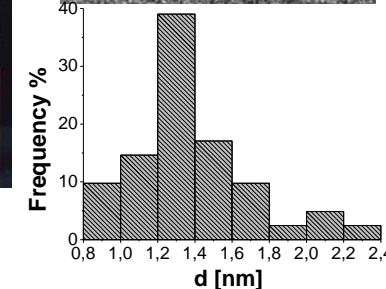
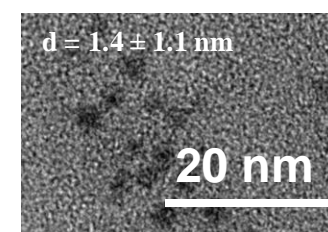
LYZ-stabilizált fluoreszcens Au NCs

5-6 nm

5-6 nm

$d < 2$ nm

$d < 2$ nm



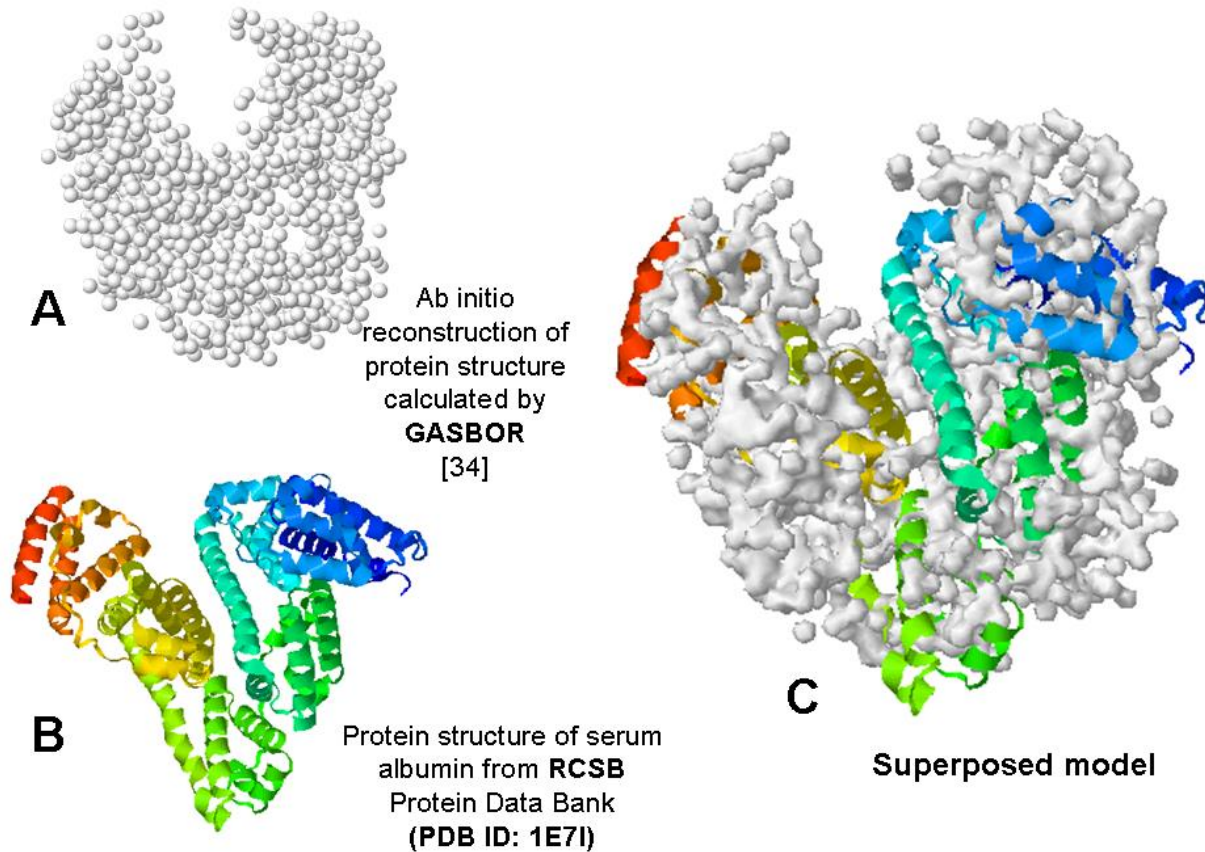
Au NPs ($d > 2$ nm) plazmonikus tulajdonság

Au NCs ($d < 2$ nm) fluoreszcens tulajdonság

A fehérje másodlagos szerkezetében bekövetkező változás pl. kisszögű röntgenszórással (SAXS) követhető/igazolható.

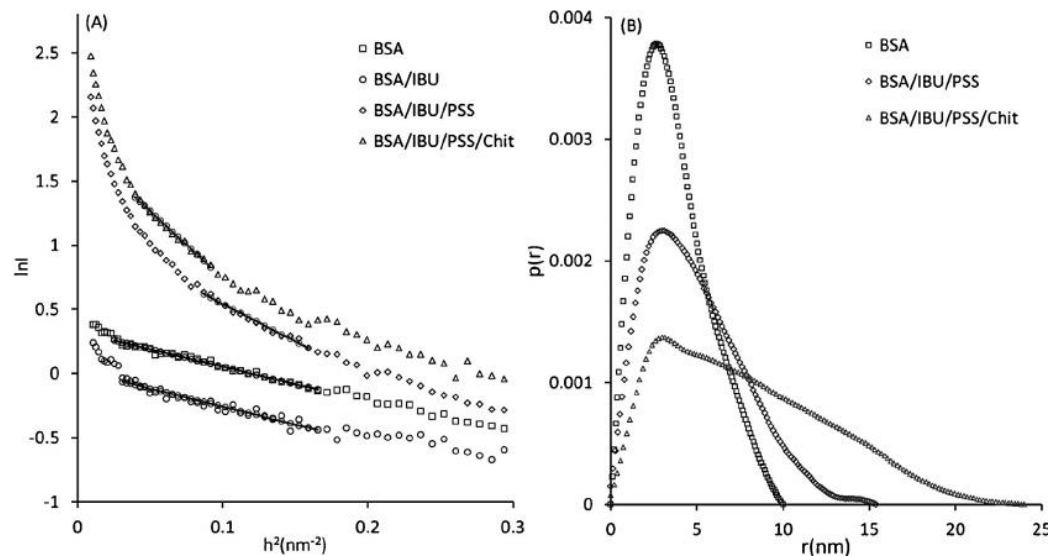
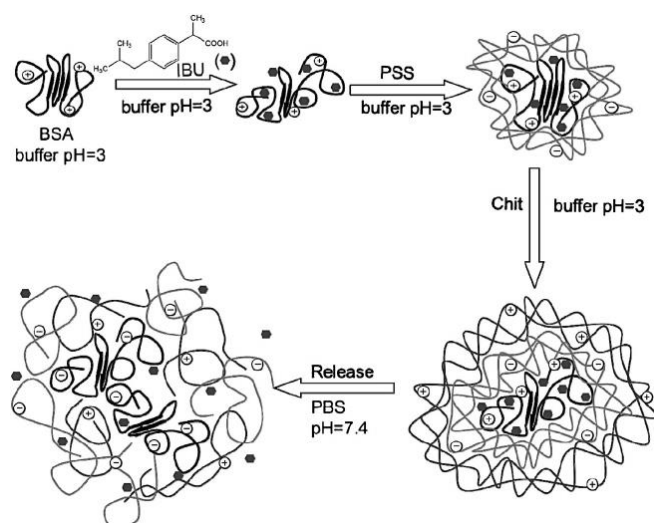
Kisszögű Röntgenszórás, SAXS

- Molekula: BSA



Kisszögű Röntgenszórás, SAXS

- A határfelület megjelenése: BSA/IBU mag-héj szerkezetű nanokompozitok



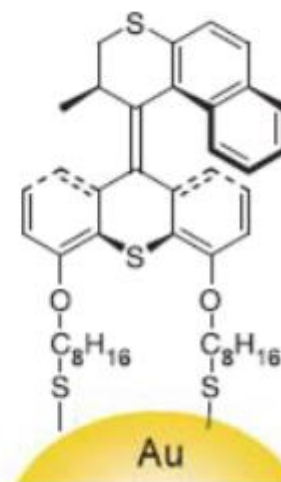
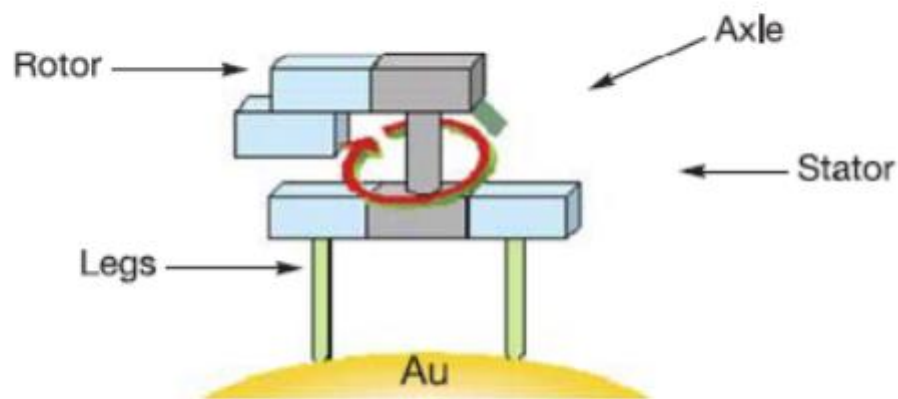
Kémiai Nobel-díj 2016



KUNGL.
VETENSKAPS-
AKADEMIEN

THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES

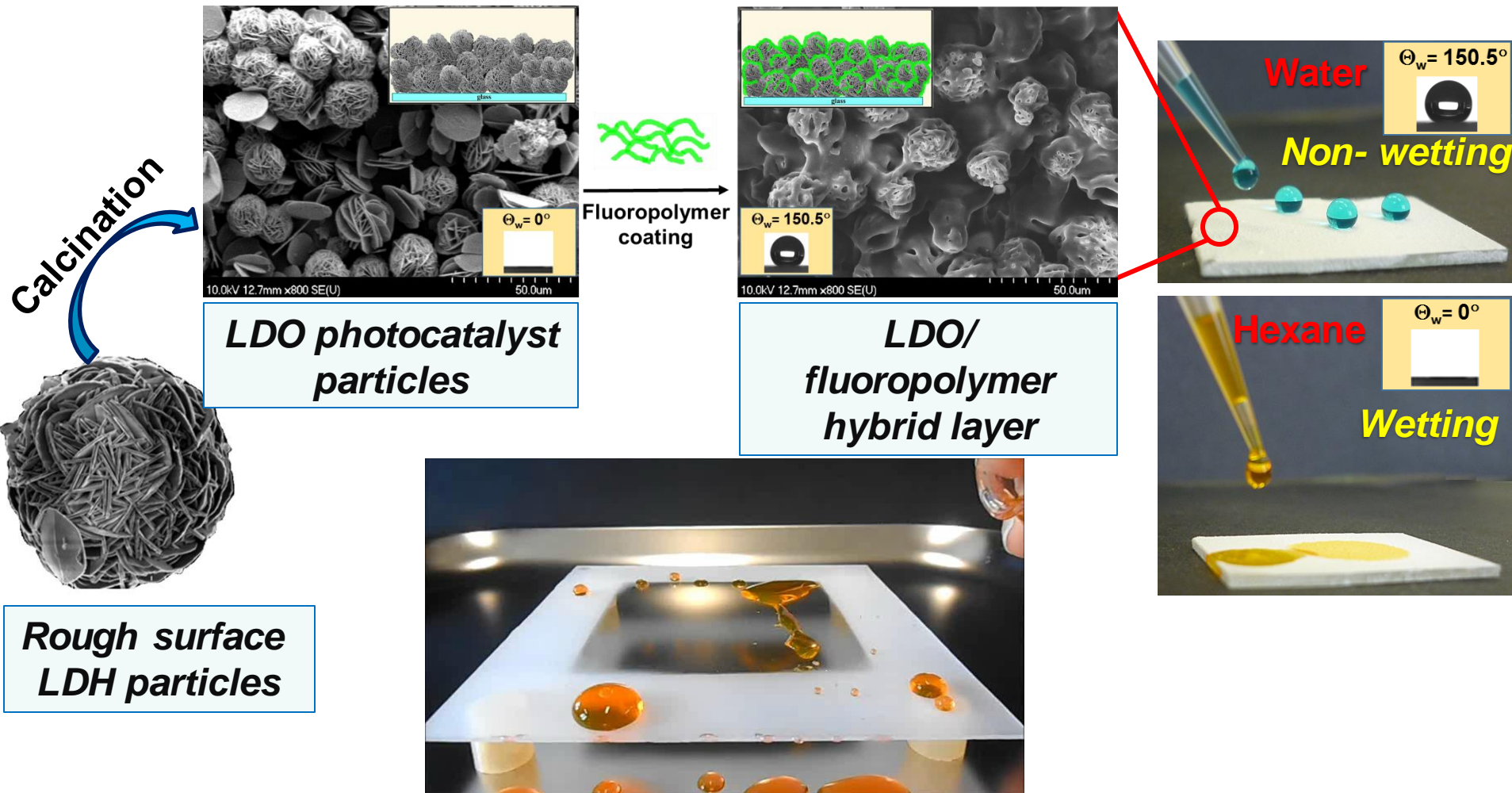
Bernard. L. Feringa



„...the motor construct was mounted on a gold surface, anchoring the stator part of the device, leading to a surface-mounted, light-driven propeller-type function...”

Bifunkcionális vékonyrétegek

Ágota Deák, László Janovák, Edit Csapó, Ditta Ungor, István Pálinkó, Sándor Puskás, Tibor Ördög, Tamás Ricza, Imre Dékány:
Layered double oxide (LDO) particle containing photoreactive hybrid layers with tunable superhydrophobic and photocatalytic properties
Applied Surface Science 389, 294–302 (2016)





HÍREK

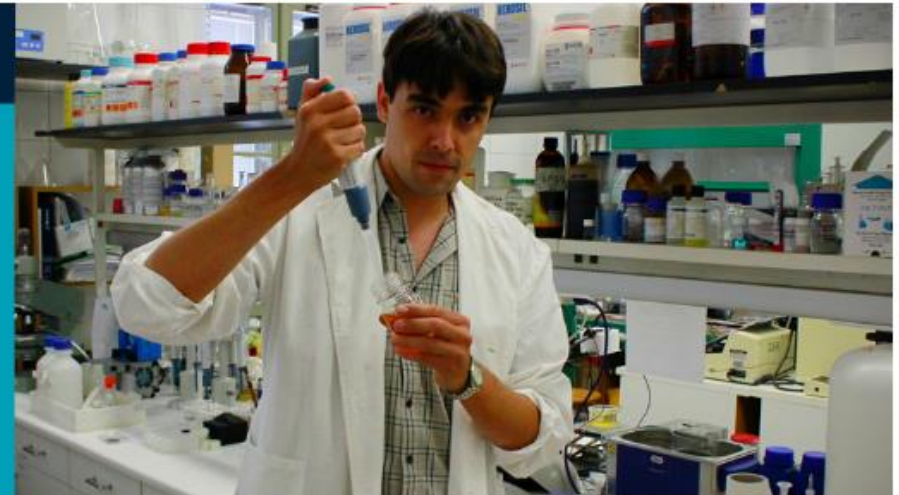
ESEMÉNYEK

SZEM - SZEGEDI EGYETEM MAGAZIN

SAJTÓSZOBA

EGYETEMI FALIÚJSÁG

Hírek, Események > SZTEhírek > Fedezd fel!



A lótuszlevél ihlette a szegedi kutató által fejlesztett vízlepergető és öntisztuló felületet

Az Egyetem neve:

Szegedi Tudományegyetem

Rövidített megnevezése: SZTE

Székhelye: Szeged, Dugonics tér 13.

Postacíme: 6720 Szeged, Dugonics tér 13.

Központi telefonszáma: (62) 544-000

**Köszönöm a
megtisztelő figyelmet!**



SZTE Fizikai Kémiai és Anyagtudományi
Tanszék – Kolloidok és Nanoszerkezetű
Anyagok Kutatócsoport

Dr. Janovák László (adjunktus)
Dr. Sebők Dániel (tud. munkatárs)
Deák Ágota (PhD hallgató)
Tabajdi Réka (PhD hallgató)
Füvesi Hajnalka (tud. segédmunkatárs)
Hőrits Zsuzsanna (technikus)

SZTE Orvosi Vegytani Intézet- MTA-SZTE
Szupramolekuláris és Nanoszerkezetű
Anyagok Kutatócsoport

Dr. Csapó Edit (tud. főmunkatárs)
Ungor Ditta Anita (PhD hallgató)
Juhász Ádám (tud. segédmunkatárs)
Szokolai Hajnalka (tud. segédmunkatárs)