

Mezopórusos szol-gél bevonatok: előállítás, jellemzés, alkalmazás[†]

ALBERT Emőke* és HÓRVÖLGYI Zoltán

*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar,
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Budafoki út 6-8., 1111 Budapest, Magyarország*

1. Bevezetés

Számos technológiai alkalmazás területén egyre nagyobb igény mutatkozik tervezett felületi tulajdonságokkal rendelkező, speciális igényeknek eleget tevő anyagok kialakítására. Ennek egyik lehetséges módja funkcionális felületek kialakítása a felületek bevonatokkal való ellátása révén. A nanoszerkezetű bevonatok alkalmazásával a felületek új és kedvező tulajdonságokkal láthatók el, a hordozó előnyös sajátságainak megőrzése mellett. Viszonylag kis anyagmennyiségek felhasználásával előnyös optikai, mechanikai, mágneses, fotokatalitikus, fotovoltai, elektromos, tapadásgátló, korróziógátló,^{1,2} víztaszító,³ antibakteriális,^{4,5} öntisztuló, stb. tulajdonságok alakíthatók ki különböző szilárd hordozókon a bevonatok létrehozásával. A nedveskémi eljárások közé tartozó szol-gél módszer nagy előnye, hogy az anyag tulajdonságai a kísérleti paraméterek módosításával befolyásolhatók, ezáltal széles határok között, tervezetten változtatható a kialakítandó termékek szerkezete, morfológiája és egyéb tulajdonságai.⁶ A vékonyrétegek előnyös tulajdonságai a bevonat anyagának sajátságai mellett sok esetben azok nanostruktúrált jellegéből adódnak. Megfelelő felületi szerkezetek kialakítása révén pl. szabályozható a felületek nedvesíthetősége (szuperhidrofób felületek), vagy megakadályozható a baktériumok megtapadása, szaporodása az adott felületen. Mezopórusos vékonyrétegek pórusrendszere pedig kiválóan alkalmazható pl. különböző nanorészecskék, korróziós inhibitorok, vagy gyógyszerhatóanyagok molekuláinak tároló-, szállító- és leadó-rendszereként.^{7,8}

A kutatómunka⁹ során különböző alkalmazási területek szempontjából előnyös tulajdonságú mezopórusos és (esetenként, összehasonlítás céljából) kompakt szol-gél bevonatokkal foglalkoztunk. A pórusrendszert Pluronic PE 10300 (*Pluronic*) nemionos, és cetil-trimetilammónium-bromid (*CTAB*) kationos felületaktív anyagok felhasználásával alakítottuk ki. A jellemzően néhány száz nanométer vastagságú bevonatokat a mártásos szol-gél technikával hoztuk létre különböző anyagú szilárd hordozók felületén. A kialakított és tanulmányozott bevonattípusok a célzott funkciók, illetve tulajdonságok szerint három csoportba sorolhatók.

Antibakteriális tulajdonság kialakítására ezüsttartalmú TiO₂-bevonatokat képeztünk üveghordozókon. Vizsgáltuk a hosszú távú antibakteriális hatás és a kialakított kompozit bevonatok szerkezete, az ezüstadalékolás módja, valamint a

kialakuló ezüst nanorészecskék mérete és mennyisége közötti összefüggéseket.¹⁰

Korróziógátló felületeket SiO₂-bevonatok kialakításával hoztunk létre cink-lemezek felületén. Tanulmányoztuk a védőbevonatok kompakt, vagy pórusos mivoltának, a rétegvastagságnak, porozitásnak, a pórusok rendezett, vagy rendezetlen jellegének és a felület hidrofobitásának a bevonatok permeabilitására, ezáltal a korrózió elleni védelem mértékére gyakorolt hatását. Emellett modellvizsgálatokat végeztünk arra vonatkozóan is, hogy a bevonatok pórusrendszere alkalmas-e korróziós inhibitor molekulák felvételére, tárolására és szabályozott leadására.^{11,12}

Periodikus felületi morfológiával rendelkező, mezopórusos SiO₂-bevonatokat Si hordozókon alakítottunk ki. Ilyen szerkezetek mind az antibakteriális, mind a korróziógátló bevonatok területén, illetve további funkcionális felületek kialakítása során nyerhetnek jelentőséget. A felületi struktúrákat a nanogömb litográfia és az ionbesugárzás együttes alkalmazásával hoztuk létre, az átjárható pórusrendszert megőrizve, vagy egymástól kompakt régiók által elkülönített pórusos tartományokat kialakítva. Vizsgálatainkat kiterjesztettük egy, az eddigi munkákban figyelmen kívül hagyott összefüggés, a pórusrendszer eredeti (rendezetlen vagy rendezett) jellege és az ionbesugárzás hatására kialakuló szerkezet közötti kapcsolat tanulmányozására.¹³

2. Eredmények

2.1. Antibakteriális hatású Ag/TiO₂ kompozit bevonatok^{9,10}

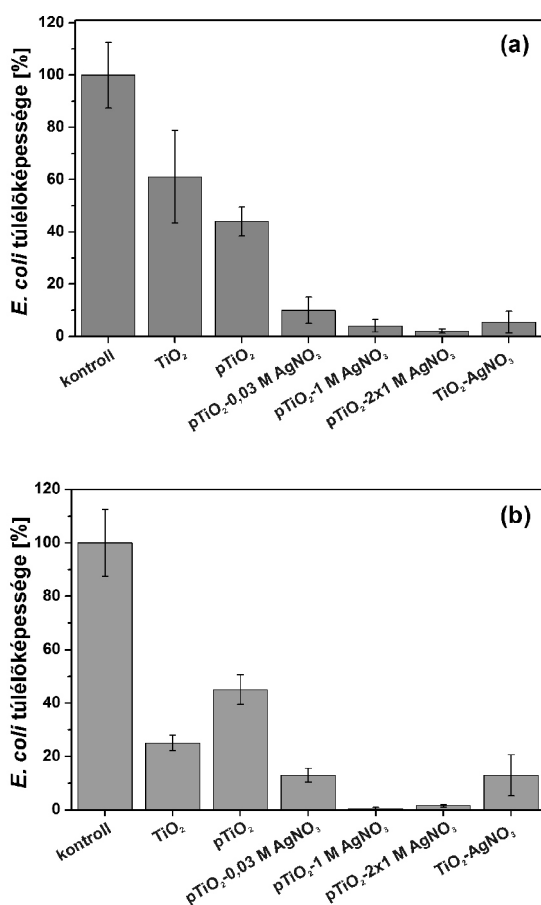
A kutatómunka egyik fő célkitűzése antibakteriális tulajdonságú TiO₂-bevonatok kialakítása volt, melynek során az ezüstadalékolás módjának hatását tanulmányoztuk Ag/TiO₂ kompozit bevonatok antibakteriális aktivitásának időtállóságára. Előállítottunk ezüstöt nem tartalmazó és ezüsttartalmú TiO₂-bevonatokat. Ezüsttartalmú bevonatok kialakítására két eltérő módszert alkalmaztunk: AgNO₃ vizes oldatával impregnáltuk a mezopórusos TiO₂-bevonatokat, illetve AgNO₃-ot adtunk felületaktív anyagot nem tartalmazó TiO₂ prekursor szolhoz. A bevonatok *Escherichia coli* baktériummal szemben mutatott hatását mikrobiológiai módszerekkel tanulmányoztuk. A vizsgálatokat sötétben tartott és látható fénnel bevilágított minták esetén egyaránt elvégeztük. Vizsgáltuk az

[†] Albert Emőke megegyező című PhD dolgozatához kapcsolódó Tézisfüzet alapján készült.

* Tel.: +36-1-463-1111/5772; fax: +36-1-463-3767; e-mail: emokealbert@mail.bme.hu

ezüstadalék jellegének és mennyiségének, valamint a kompozit bevonat szerkezeti jellemzőinek az antibakteriális tulajdonság időtállóságára kifejtett hatását.

Antibakteriális hatás már az ezüstöt nem tartalmazó TiO_2 -bevonatok esetén jelentkezett, ami az adalékolás hatására további, számottevő növekedést mutatott (1. ábra). Kísérleteink során nem találtunk antibakteriális hatásnövekedést a látható fényvel bevilágított minták esetén (vö. 1. (a) és (b) ábrákat). Ez annak tudható be, hogy az ezüsttartalom nagymértékű baktériumgátló hatása elfedi a bevonat fotokatalitikus hozzájárulását az antibakteriális tulajdonsághoz.



1. Ábra. *E. coli* baktériumok telepszámlálási módszerrel meghatározott túlélőképessége (a) sötétben tartott és (b) látható fényvel bevilágított kontroll üveglap, TiO_2 , és CTAB templát alkalmazásával kialakított TiO_2 ($p\text{TiO}_2$) bevonatok, illetve az utóbbi 0,03 M AgNO_3 ($p\text{TiO}_2-0,03 \text{ M AgNO}_3$), 1 M AgNO_3 ($p\text{TiO}_2-1 \text{ M AgNO}_3$) és egymást követően kétszer 1 M AgNO_3 ($p\text{TiO}_2-2 \times 1 \text{ M AgNO}_3$) oldatokkal impregnált változatai, valamint az AgNO_3 tartalmú prekursor szorból készített ($\text{TiO}_2\text{-AgNO}_3$) bevonatok felületén.

A bevonatok ezüsttartalmát Rutherford visszaszórási spektrometriával (RBS) és elméleti úton is meghatároztuk.

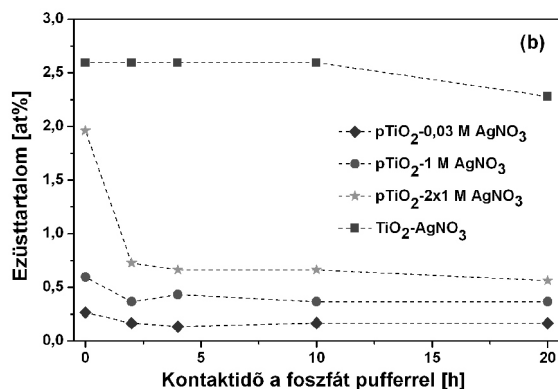
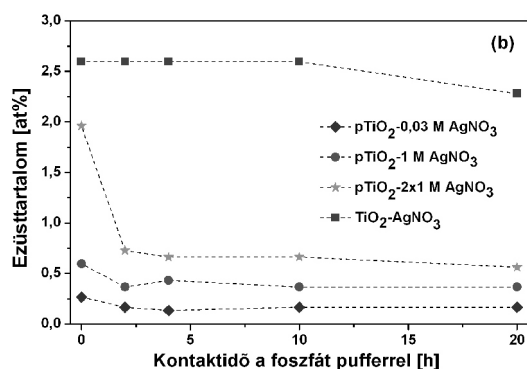
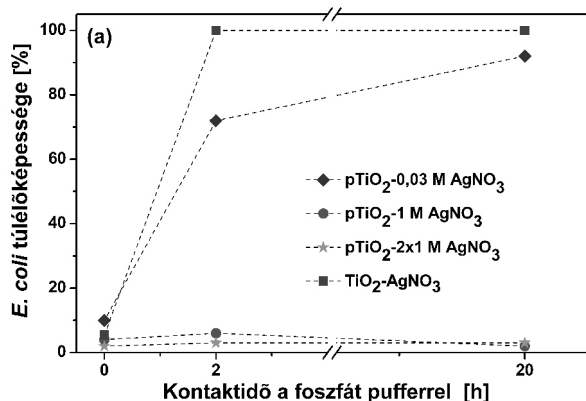
1. Táblázat. 0,03 M AgNO_3 ($p\text{TiO}_2-0,03 \text{ M AgNO}_3$), 1 M AgNO_3 ($p\text{TiO}_2-1 \text{ M AgNO}_3$) és egymást követően kétszer 1 M AgNO_3 ($p\text{TiO}_2-2 \times 1 \text{ M AgNO}_3$) oldatokkal impregnált mezopózusos TiO_2 bevonatok, valamint az AgNO_3 tartalmú prekursor szorból készített ($\text{TiO}_2\text{-AgNO}_3$) bevonat elméletileg becsült és RBS módszerrel meghatározott ezüsttartalma.

Minta jele	Elméletileg becsült ezüsttartalom [at%]	RBS-sel meghatározott ezüsttartalom [at%]
$p\text{TiO}_2-0,03 \text{ M AgNO}_3$	0,007	0,265
$p\text{TiO}_2-1 \text{ M AgNO}_3$	0,229	0,596
$p\text{TiO}_2-2 \times 1 \text{ M AgNO}_3$	0,455	1,961
$\text{TiO}_2\text{-AgNO}_3$	3,282	2,597

Az 1. táblázat a frissen készített minták elméletileg becsült és RBS-sel meghatározott ezüsttartalmát mutatja be. A kísérletileg meghatározott ezüsttartalom megfelelő, nagyságrendi egyezésben van a vártakkal: a legalacsonyabb, illetve legmagasabb ezüsttartalommal a $p\text{TiO}_2-0,03 \text{ M AgNO}_3$ és a $\text{TiO}_2\text{-AgNO}_3$ típusú bevonatok rendelkeznek. A $p\text{TiO}_2-0,03 \text{ M AgNO}_3$ típusú bevonat ezüsttartalma meglepően magasabb, mint a becsült érték, és a másik két impregnált bevonat is magasabb ezüstkoncentrációval rendelkezik, mint azok számított értékei. Ennek oka az ezüstionok adszorpciós eredetű felhalmozódása lehet a pórusrendszerben az impregnálás során.

A $p\text{TiO}_2\text{-AgNO}_3$ típusú bevonatok esetén az antibakteriális hatás összefüggésben volt a pórusrendszerbe impregnálással bejuttatott ezüst mennyiségével (2. (a) és (b) ábrák). Az impregnált minták ezüsttartalma, az ezüstion-leadás következtében, az első antibakteriális teszt során gyors csökkenést mutatott (2. (b) ábra). Ez arra enged következtetni, hogy az ezüst mennyisége jóval meghaladta a legkisebb gátló koncentrációt (323 $\mu\text{g/l}$ AgNO_3 *E.coli* esetén¹⁴) az első felhasználás során. A minták ezüsttartalma ezután egy közel konstans értéket vett fel, kezdeti mennyiségüktől függően. A legkisebb mennyiségű ezüstöt tartalmazó impregnált minta ($p\text{TiO}_2-0,03 \text{ M AgNO}_3$) antibakteriális hatása azonban az első felhasználást követően megszűnt, a maradék ezüsttartalom (0,166 at%) a további vizsgálatok során nem mutatott aktivitást. A magasabb ezüsttartalommal rendelkező minták ($p\text{TiO}_2-1 \text{ M AgNO}_3$ és $p\text{TiO}_2-2 \times 1 \text{ M AgNO}_3$) megőrizték baktériumgátló hatásukat az ismételt felhasználások során, akár 20 óra elteltével is (2. (a) és (b) ábrák). Ezen előnyös tulajdonságok az ezüsttartalom pórusrendszer impregnálása révén kialakult jellegének és a pórusok méretkorlátozó sajátosságának tudható be: az ezüsttartalom a pórusrendszerben eloszlott formában van jelen és hozzáférhetőnek bizonyult az antibakteriális tesztek során.

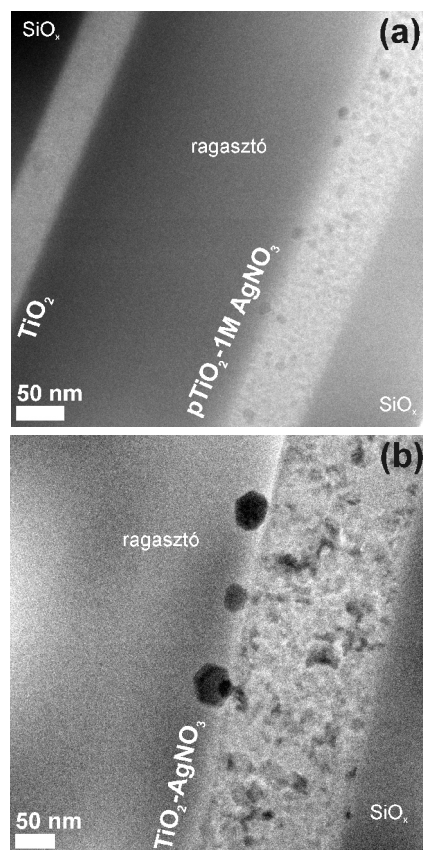
Az ezüstöt a tömbi TiO_2 mátrixban tartalmazó bevonat ($\text{TiO}_2\text{-AgNO}_3$), magasabb ezüsttartalma ellenére, nem mutatott megnövekedett antibakteriális hatást. Ezen minta ezüsttartalma nem változott 20 óra kontaktidő után sem, azonban antibakteriális hatása már az első felhasználást követően megszűnt (2. (a) és (b) ábrák).



2. Ábra. (a) *E. coli* baktériumok túlélőképessége 0,03 M AgNO_3 ($p\text{TiO}_2\text{-0,03 M AgNO}_3$), 1 M AgNO_3 ($p\text{TiO}_2\text{-1 M AgNO}_3$) és egymást követően kétszer 1 M AgNO_3 ($p\text{TiO}_2\text{-2x1 M AgNO}_3$) oldatokkal impregnált mezopórusos TiO_2 -bevonatok, valamint az AgNO_3 tartalmú prekursor szorból készített ($\text{TiO}_2\text{-AgNO}_3$) bevonat esetén és (b) az ugyanolyan típusú minták RBS módszerrel meghatározott ezüsttartalma a foszfát pufferrel való kontaktidő függvényében.

Ennek magyarázatát az ezüsttartalom jellegében találtuk. Míg az impregnálással előállított, $p\text{TiO}_2\text{-1 M AgNO}_3$ típusú bevonat felületén 1020 nm átmérőjű ezüstreszcsek láthatók (3. (a) ábra), a $\text{TiO}_2\text{-AgNO}_3$ típusú bevonat felületén számos kristályos ezüstreszecske található. Ez utóbbi esetben a részecskék jellemző átmérője 100 nm feletti volt, de néhány 50 nm körüli, kisebb részecske is előfordult (3. (b) ábra).

Az irodalom alapján az ezüst nanorészecskék *Escherichia coli* elleni hatásukat 5060 nm alatti átmérő esetén fejtik ki. Ez alapján a $\text{TiO}_2\text{-AgNO}_3$ típusú minta baktériumgátló hatása ezeknek, a bevonatok felületén kis mennyiségben előforduló részecskéknek tudható be. A részecskék az első felhasználás során valószínűleg elhagyják a minta felületét, aminek következtében az ismételt tesztek során nem tapasztalható antibakteriális hatás. Bár a bevonat anyagában jelenlévő ezüstreszcsek dimenziója az 5060 nm határértéknél kisebb, ezek a baktérium számára nem hozzáférhetők. Ezen feltevést az agardiffúziós vizsgálatok is alátámasztották, melyek azt mutatták, hogy a bevonatok ezüstion-leadása egyértelműen gátolt és ezen minták elsősorban közvetlen kontaktus révén fejtik ki baktériumgátló hatásukat.

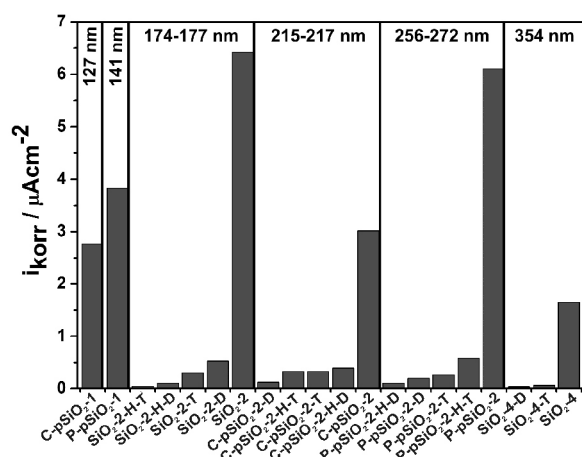


3. Ábra. (a) TiO_2 (bal) és 1 M AgNO_3 oldattal impregnált pórusos TiO_2 (jobb, $p\text{TiO}_2\text{-1 M AgNO}_3$), valamint (b) AgNO_3 tartalmú prekursor szorból készített ($\text{TiO}_2\text{-AgNO}_3$) bevonatok keresztmetszeti elektron energiavesztési spektroszkópiával nyert képei.

2.2. Korróziógátló kompakt és pórusos SiO₂-bevonatok^{9,11,12}

A kutatómunka másik témája különböző típusú, korróziógátló SiO₂-bevonatok előállítása és tulajdonságainak vizsgálata volt, hangsúlyt helyezve az előállítási paraméterek a bevonatok permeabilitására gyakorolt hatásának tanulmányozására. Szubmikrométeres vastagságú, kompakt és mezopórusos SiO₂ szol-gél bevonatokat hoztunk létre Zn-felületeken (bizonyos vizsgálatokhoz üveg- és Si-hordozókon). A mezopórusos bevonatok kialakítására *Pluronic* és *CTAB* típusú felületaktív anyagokat használtunk. A korróziógátló hatás növelésére a bevonatok felületét monofunkciós (trimetil-klórszilán, *TMCISi*), vagy bifunkciós (dimetil-diklórszilán, *DMDClSi*) szililezőszerekkel hidrofobizáltuk. A vékonyrétegek permeabilitását, korróziógátló hatását a rétegvastagság, hidrofobitás és mezopórusos struktúra szempontjából tanulmányoztuk.

Mindegyik vizsgált minta korróziós tulajdonsága számottevően jobbnak bizonyult a bevonat nélküli cinkhordozóénál, a korróziós áramsűrűség-értékek egy, kettő, vagy akár három nagyságrenddel csökkentek a cinklemez esetén mért ($12,15 \pm 0,912 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) értékekhez képest. Az ellenállóképesség a vártnak megfelelően alakult, a vizsgált tartományban (130-350 nm) a bevonatok vastagságával arányosnak adódott (4. ábra).

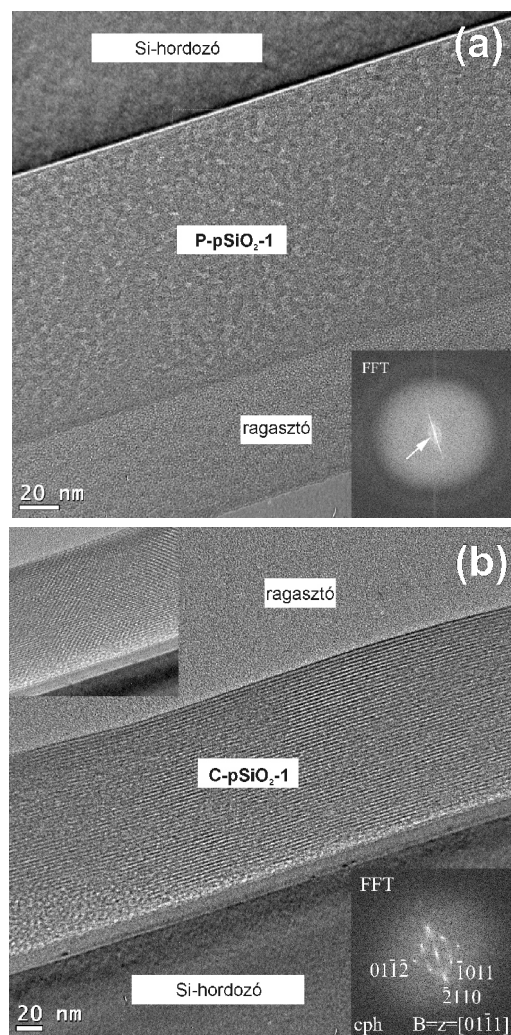


4. Ábra. Polarizációs görbék elemzésével nyert korróziós áramsűrűség-értékek összefoglalója rétegvastagság szerinti csoportosításban (p: pórusos; C: cetil-trimetil-ammonium-bromid; P: Pluronic PE 10300; 1, 2, 4: rétegszám; H: mindegyik rétegeképés után hőkezelt; D: dimetil-diklórszilán; T: trimetil-klórszilán).

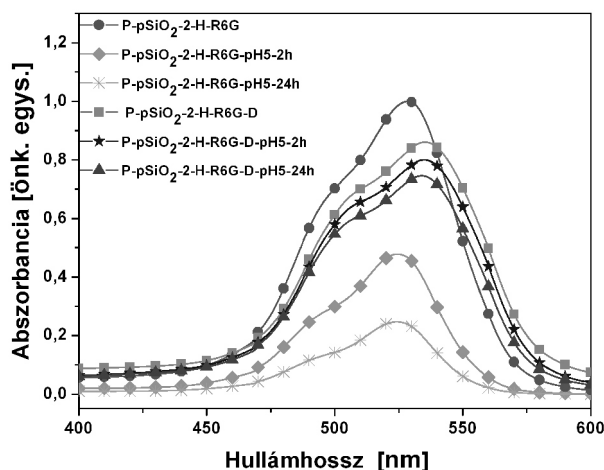
A pórusos bevonatok permeabilitása, illetve védőhatása megközelítőleg azonos volt a kompakt rétegekével, ami a felületaktív anyagot tartalmazó prekursor szolok jobb rétegeképő tulajdonságával, valamint azzal magyarázható, hogy a pórusok a hordozó oldalán nem nyitottak. A nem hidrofobizált, kétrétegű pórusos bevonatok közül valamivel jobb korróziógátló hatást tapasztaltunk a *CTAB*-val kialakított pórusrendszerű mintáknál (4. ábra). Ennek háttérben a kétrétegű pórusos bevonatok különböző pórusrendszerük és folyadékfelvételük képessége áll.

A szorpciós izotermák jellege és a nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos (*HRTEM*) felvételek (5. ábra) alapján megállapítható, hogy *CTAB* templát alkalmazásával részlegesen rendezett, a felülettel párhuzamosan orientálódott, hengeres pórusok, míg *Pluronic* templát alkalmazásakor rendezetlen szerkezetű, szabálytalan alakú pórusok képződtek. Megjegyzendő, hogy a Rodamin 6G színezéssel, mint modellinhibitorral végzett kísérletek során csupán a *Pluronic* típusú bevonatok pórusrendszere bizonyult hozzáférhetőnek a színezékmolekulák számára.

A minták felületének bármelyik szililezőszerrel végzett hidrofobizálása révén a korróziós áramsűrűség-értékek további egy, vagy két nagyságrenddel csökkentek, mind a kompakt, mind a pórusos bevonatok esetén (4. ábra). Elmondható tehát, hogy a szililezés előnyös hatása kettős: amellett, hogy javítja a korrózióval szembeni ellenállóképességet, képes megvédeni a pórusrendszer vízdoldható inhibitor tartalmát a pórusokból való gyors kioldódás ellen, mint ahogy azt a színezékleadás vizsgálati eredményei mutatják (6. ábra). Ezáltal az így létrehozott rétegszerkezetek lehetőséget nyújtanak öngyógyító korróziógátló bevonatok kialakítására.



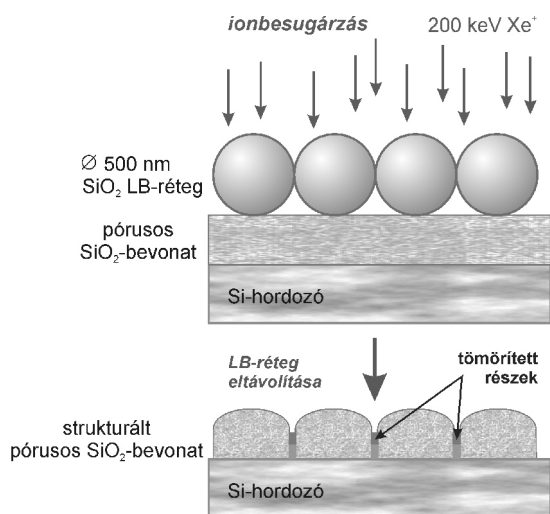
5. Ábra. Egyrétegű (a) Pluronic típusú (*P-pSiO₂-1*) és (b) *CTAB* típusú (*C-pSiO₂-1*) pórusos SiO₂-bevonatok keresztmetszeti HRTEM képei.



6. Ábra. Rodamin 6G (R6G) színezéket tartalmazó, kétrétegű (2), Pluronic (P) típusú pórusos (p) SiO₂-bevonatok abszorbancia spektrumai: a frissen impregnált bevonatok, az impregnálás után szililezett (D) bevonatok és ezek nátrium-szulfát oldatban (pH = 5,0) 2 órás és 24 órás áztatás után. A bevonatokat mindkét réteg kialakítása után hőkezeltük (H).

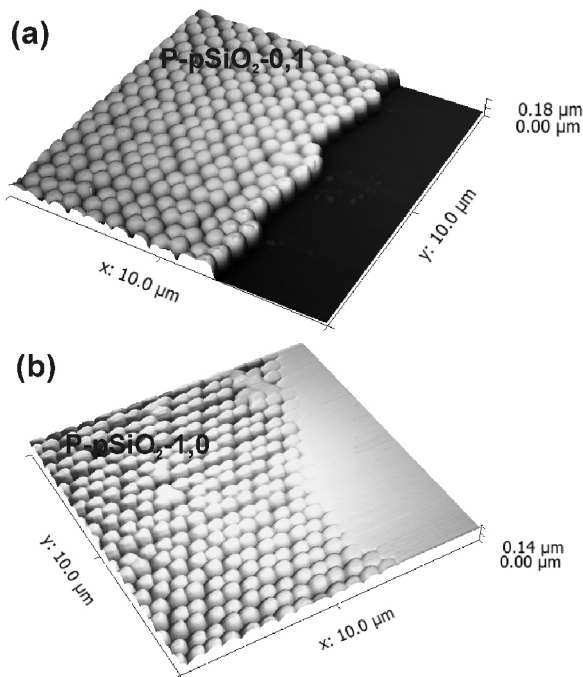
2.3. Nanostrukturált felületű mezopórusos SiO₂-bevonatok^{9,13}

A munka harmadik fő célkitűzése a mezopórusos jelleg és a szubmikrométeres léptékű felületi morfológia előnyös tulajdonságait egyesítő, speciális szol-gél bevonatok kialakítása volt. Rendszeretlen és rendezett pórusrendszerű mezopórusos SiO₂-bevonatokat alakítottunk ki *Pluronic* és *CTAB* templátokkal. A pórusos bevonatok felületére SiO₂ nanorészecskék hexagonális elrendeződésű Langmuir-Blodgett-típusú filmjeit képeztük, melyeket maszkként használtuk a morfológia kialakítására alkalmazott Xe⁺ ionbesugárzással szemben. A felületi morfológia az ionbombázás tömörítő hatására alakult ki, azaz az ionok tömörítették a szol-gél bevonatot ott, ahol a részecskékből felépülő maszk nyílásain keresztül elérték a mezopórusos bevonat felületét (7. ábra).



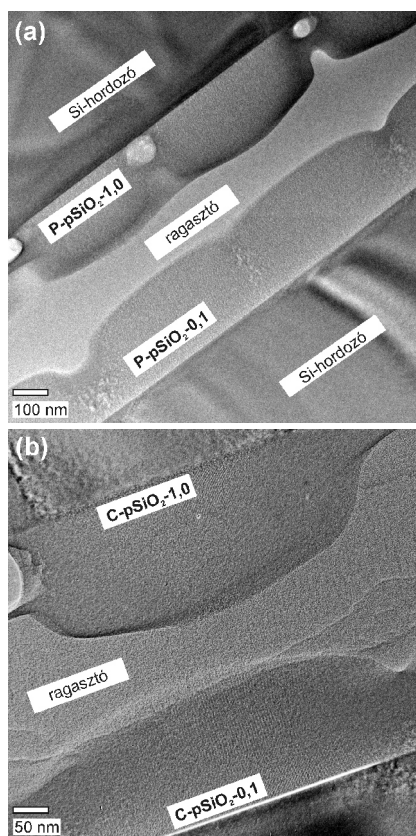
7. Ábra. A mintakészítés sématisma: 200 keV Xe⁺ ionbesugárzás rendezett, nanoméretű SiO₂-részecskék monorétegén keresztül, majd a részecskékből felépülő maszk mechanikai eltávolítása.

A keletkezett morfológia méretarányai nagynak mutatkoztak, a kialakított felületi struktúrák az alkalmazott templáttól és ionbombázás dózistól függetlenül nagyon hasonlóak voltak (8. ábra). Mindkét típusú pórusos SiO₂-bevonat már a legalacsonyabb dózis mellett elérte a tömörödésének közel maximumát. A tömörödés mértéke a *CTAB* típusú bevonatok esetén számottevően nagyobb volt, mint a *Pluronic* típusúaknál (9. ábra).



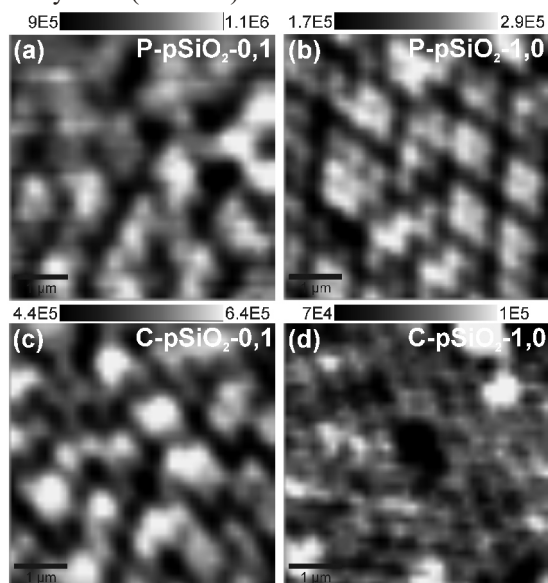
8. Ábra. Pluronic típusú SiO₂-bevonat felületi morfológiájának atomerő mikroszkóppal mért 3D-s megjelenítése (a) $0,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ($P\text{-pSiO}_2\text{-0,1}$) és (b) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ($P\text{-pSiO}_2\text{-1,0}$) dózisú ionbesugárzás és a részecskékből felépülő maszk eltávolítása után. A méréseket (a) a nanoméretű részecskékből felépülő LB-maszk peremének helyén és (b) az LB-maszk besugárzott és nem besugárzott régióinak határán végeztük (a jobb oldalon egy további fémlap is maszkként szolgált).

A HRTEM vizsgálatok kimutatták, hogy azokon a helyeken, ahol a részecskékből felépülő maszk nem transzparens a bombázó ionokkal szemben, a pórusszerkezet sértetlen maradt (9. ábra). A *Pluronic* típusú, rendszeretlen pórusrendszerrel rendelkező bevonatok esetén a legkisebb dózis alkalmazásakor a pórusszerkezet átjárható maradt a szilíciumhordozó felülete mentén (9. (a) ábra). Ezzel szemben, a legnagyobb dózis alkalmazása esetén a sértetlen pórusos oszlopokat övező régiók teljes mértékben tömörödtek, így módon kompakt határoló tartományokat képezve (9. (a) ábra). A pórusrendszer átjárható, vagy elkülönített jellege tehát az ionbesugárzás dóziséval szabályozható, alapvetően azonos felületi morfológia kialakítása mellett. A rendezett pórusszerkezettel rendelkező *CTAB* típusú bevonatok esetén nyert eredmények ehhez hasonlóak (9. (b) ábra). A tömörített régiók vastagabbak, míg a sértetlen pórusos tartományok vékonyabbak, mint az ugyanolyan dózissal besugárzott *Pluronic* típusú mintáknál. A két különböző molekuláris templátot összehasonlítva, a *Pluronic* típusú, rendszeretlen pórusszerkezet sokkal ellenállóbbnak bizonyult a Xe⁺ ionbesugárzással szemben, mint a *CTAB* típusú, rendezett pórusszerkezet (9. (A) és (b) ábrák).



9. Ábra. $0,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ($P\text{-pSiO}_2\text{-}0,1$; $C\text{-pSiO}_2\text{-}0,1$) és $1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ($P\text{-pSiO}_2\text{-}1,0$; $C\text{-pSiO}_2\text{-}1,0$) dózisú Xe^+ ionokkal besugárzott (a) Pluronic típusú ($P\text{-pSiO}_2\text{-}0,1$ és $P\text{-pSiO}_2\text{-}1,0$), illetve (b) CTAB típusú ($C\text{-pSiO}_2\text{-}0,1$ és $C\text{-pSiO}_2\text{-}1,0$) bevonatok HRTEM képei. A besugárzás nanoméretű SiO_2 részecskékből felépülő maszkon keresztül történt.

A strukturált pórusszerkezet átjárhatóságának vizsgálata céljából a strukturált mezopórusos bevonatokat Rodamin 6G színezék vizes oldatával impregnáltuk, majd konfokális fluoreszcens vizsgálatokkal minősítettük azokat. A legnagyobb dózissal besugárzott Pluronic típusú, és a legkisebb dózissal kezelt CTAB típusú minták a hasonló mértékű tömörödés következtében hasonló kontrasztot és intenzitást mutattak, ami jó egyezésben van a HRTEM eredményekkel (10. ábra).



10. Ábra. (a, c) $0,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ és (b, d) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ dózisú Xe^+ ionbesugárzással kialakított, 10^{-4} M R6G oldattal impregnált (a, b) Pluronic és (c, d) CTAB típusú nanostrukturált SiO_2 -bevonatok konfokális fluoreszcens képei. A felső skála a CCD beütésszámokat mutatja.

2. Táblázat. $0,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ($P\text{-pSiO}_2\text{-}0,1$ és $C\text{-pSiO}_2\text{-}0,1$) és $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ($P\text{-pSiO}_2\text{-}1,0$ és $C\text{-pSiO}_2\text{-}1,0$) dózisú Xe^+ ionbesugárzással strukturált Pluronic és CTAB típusú bevonatok ellipszometriai porozimetriával meghatározott porozitásértékei.

Minta jele	Porozitás
P-pSiO ₂ -0,1	37,9
P-pSiO ₂ -1,0	14,2
C-pSiO ₂ -0,1	20,5
C-pSiO ₂ -1,0	7,9

A nanostrukturált pórusos szilikabevonatokat ellipszometriai porozimetriával minősítettük, az ionbesugárzás után hozzáférhető pórusok arányának számszerűsítése és a pórusrendszer jellemzése céljából. Az eredmények megerősítették, hogy a sértetlen tartományokban a pórusrendszer érintetlenül megmaradt, míg a besugárzott részeken teljes mértékben tömörödött. A legkisebb alkalmazott dózis esetén az átmeneti zónák hozzájárulása a porozitáshoz hiányzik, vagy elhanyagolható. A porozitásváltozás tendenciája az elvárásoknak megfelelően alakult: a mért porozitásértékek (2. táblázat) alátámasztották, hogy a legalacsonyabb dózis esetén a pórustérfogat nagy része összefüggő, hozzáférhető pórusrendszerként megőrizhető a felületi mintázat létrehozása mellett. Magasabb dózisok alkalmazása esetén pedig egymástól elkülönített, pórusos tartományok alakíthatók ki a teljes pórustérfogat rovására.

3. Összefoglalás

A doktori munka eredményeinek tézisszerűen megfogalmazott összefoglalója:

Különböző módon előállított, ezüsttartalmú TiO_2 -bevonatok antibakteriális hatását tanulmányoztuk és hasonlítottuk össze. Megállapítottuk, hogy a bevonatok jelentős antibakteriális hatása kizárólag a bevonatból kilépő ezüst mennyiségének függvénye. A bevonatok fotoaktivitásának szerepe az antibakteriális hatás szempontjából elhanyagolható, ezért a bevonatok világosban és sötétben egyaránt hatásosak.

A különböző módon előállított TiO_2 -bevonatok ezüsttartalmát Rutherford visszaszórási spektrometriával jellemeztük. Megmutattuk, hogy a mezopórusos bevonatok impregnálásával megfelelő mennyiségű ezüst juttatható a pórusok belsejébe az antibakteriális hatás biztosításához. Kimutattuk, hogy az ezüst az impregnáló oldat töménységét jelentősen meghaladó mértékben felhalmozódik a pórusokban, ami magyarázatot ad a bevonatok *Escherichia coli* baktériumokkal szemben mutatott tartós antibakteriális hatására.^{9,10}

Mezopórusos SiO_2 szol-gél bevonatok permeabilitását elektrokémiai módszerekkel tanulmányoztuk. Megállapítottuk, hogy a polírozott cinkfelületeken kialakított bevonatok

szigetelő hatása eléri a tömör (nem mezopórusos) szilika bevonatokét, mely számottevő korróziót gátló hatásban is megmutatkozik. A jelentős korrózióvédő hatás a pórusos bevonatok prekursor szoljainak jobb filmképző tulajdonságával magyarázható.

Új eljárást dolgoztunk ki vízdoldható korróziós inhibitoranyagok mezopórusos SiO_2 szol-gél bevonatokban való tárolására. Az így előállított bevonatokból vizes közegben csak a bevonatok sérülése esetén áramolhat ki a hatóanyag, mely öngyógyító hatást eredményezhet.

Kísérletileg megmutattuk, hogy az eljárás részeként alkalmazott felületi hidrofobizálás két szempontból is előnyös: javítja a korrózióval szembeni ellenállóképességet és megvédi a pórusrendszer vízdoldható inhibitor tartalmát a korrózióval való kioldódással szemben a sértetlen bevonatból.^{9,11,12}

Új eljárást dolgoztunk ki mezopórusos SiO_2 szol-gél bevonatok felületének periodikus strukturálására a mikrométer alatti mérettartományban. 500 nm átmérőjű szilikarészecskék egyrétegű rendezett Langmuir–Blodgett-típusú filmjét használtuk maszkként 200 keV energiájú Xe^+ ionbesugárzás során. A felületi morfológia annak eredményeként alakult ki, hogy az ionok tömörítették a mezopórusos szol-gél bevonatot ott, ahol a részecskékből felépülő maszk nyílásain keresztül elérték a bevonat felületét.

Megmutattuk, hogy a Pluronic PE 10300 molekuláris templáttal készült pórusos SiO_2 -rétegek rendezetlen pórusszerkezete jóval ellenállóbb a 200 keV energiájú Xe^+ ionbesugárzással szemben, mint a cetil-trimetil-ammónium-bromid templát alkalmazásával kialakuló rendezett pórusszerkezet.

Kísérletileg bizonyítottuk, hogy mezopórusos SiO_2 -bevonatok szabályozott felületi morfológiája kialakítható a Xe^+ ionbesugárzás dózisének megfelelő megválasztásával a pórusrendszer átjárhatóságát megőrizve, vagy kompakt régiók által elkülönített mezopórusos tartományok kialakítása mellett.^{9,13}

4. Kísérleti rész

4.1. Bevonatok előállítása

A szilárd hordozós TiO_2 és SiO_2 szol-gél bevonatok előállításához különböző prekursor szolokat szintetizáltunk. A prekursor szolok szintézise Ti- vagy Si-alkoxid prekursor anyagok alkoholos közegű, kontrollált, savkatalizált hidrolízisen és polikondenzációján alapult. Mindkét esetben létrehoztunk felületaktív anyagot nem tartalmazó, illetve felületaktív anyag (Pluronic PE 10300, cetil-trimetil-ammónium-bromid) tartalmú prekursor szolokat. A felületaktív anyag tartalmú prekursor szolokat pórusos vékonyrétegek kialakítására használtuk. A félvezető TiO_2 esetén ezüsttartalmú prekursor szolt is előállítottunk.

A szol-gél bevonatokat mártásos (*dip-coating*) technikával alakítottuk ki üveg-, cink- és szilíciumhordozók felületén. Réteggépzés után a mintákat magas hőmérsékletű (410 °C, illetve 450 °C) kezeléssel kondicionáltuk.

4.2. Bevonatok utókezelése

A TiO_2 -bevonatok esetén az ezüsttartalmú prekursor szol alkalmazása mellett AgNO_3 -tal impregnált pórusos vékonyrétegeket is kialakítottunk. Az impregnálást a réteghúzó berendezéssel végeztük 0,03 M és 1,0 M koncentrációjú vizes közegű AgNO_3 -oldatokat alkalmazva. Az Ag^+ ionok fémmezüstté történő redukálása céljából az ezüsttel impregnált mintákat hőkezeltük.

A SiO_2 -bevonatok egy részét kémiai felületmódosítással hidrofobizáltuk. Erre a célra dimetil-diklórszilán, illetve trimetil-klórszilán 1 V/V%-os hexános oldatait használtuk. A mintákat 1 órán át tartottuk a szililezőszer oldatában, majd 150 °C-on szárítószekrényben kondicionáltuk azokat.

Annak érdekében, hogy információt nyerjünk a különböző típusú mezopórusos SiO_2 -bevonatok pórusainak hozzáférhetőségéről, modellvizsgálatokat végeztünk: Rodamin 6G színezék 10^{-3} M-os vizes oldatával impregnáltuk az üveghordozón kialakított, különböző típusú és vastagságú pórusos SiO_2 -bevonatokat. Az impregnálásra a réteghúzó készüléket használtuk. Megvizsgáltuk, védelmet jelent-e a felület hidrofobizálása a vízdoldható korróziós inhibitor korrózió közegbe oldódása ellen. Erre a célra színezékleadási vizsgálatokat végeztünk a színezékkel impregnált és az impregnálás után hidrofobizált minták esetén pH = 6,5; pH = 5,0 és pH = 2,0 vizes oldatokat használva.

Nanostrukturált felületi morfológiájú pórusos SiO_2 -bevonatok kialakítása céljából az 500 nm átmérőjű SiO_2 -részecskékkal maszkolt, különböző típusú pórusos bevonatokat 200 keV-os Xe^+ ionokkal sugároztuk be $0,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $0,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ és $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ dózisokban.

A strukturált pórusrendszer átjárhatóságának vizsgálatára a különböző pórusrendszerű és felületi morfológiával rendelkező SiO_2 -bevonatokat – a nanoméretű részecskékből képzett maszk eltávolítása után – Rodamin 6G színezék 10^{-4} M-os vizes oldatával impregnáltuk.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak Dr. Pierre-Antoine Albouynak, Dr. André Ayrálnak, Dr. Basa Péternek, Dr. Nicoleta Cotelannak, Dr. Csík Gabriellának, Dr. Deák Andrásnak, Dr. Liana-Maria Mureşannak, Dr. Nagy Norbertnek, Dr. Németh Attilának, Dr. Osváth Zoltánnak, Dr. Sáfrán Györgynek, Dr. Suhajda Ágnesnek, Dr. Szabó Gabriellának és Dr. Zolnai Zsoltnak a kutatómunkához nyújtott segítségükért, támogatásukért.

A kutatómunka anyagi támogatásáért köszönet illeti az alábbi szervezeteket és pályázatokat: BME VBK Pungor Ernő doktorjelölti pályázata, Országos Tudományos Kutatási Alapprogram (OTKA CK 78629), Nemzeti Fejlesztési Ügynökség (magyar-francia bilaterális TÉT pályázat, PHONOSEL, Tét_11-2-2012-0008 és magyar-román bilaterális TÉT pályázat, Tét_12_RO-1-2013-0011). Albert Emőke publikációt megalapozó kutatása a TÁMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001 Nemzeti Kiválóság Program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg. A kutatómunka a "BME K+F+I stratégia" projektjének keretében készült, megvalósítását a TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 program támogatta.

Hivatkozások

1. Metroke, T. L.; Parkhill, R. L.; Knobbe, E. T. *Prog. Org. Coat.* **2001**, *41*, 233–238. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00134-5](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00134-5)
2. Wang, D.; Bierwagen, G. P. *Prog. Org. Coat.* **2009**, *64*, 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>
3. Fedel, M.; Druart, M. E.; Olivier, M.; Poelman, M.; Deflorian, F.; Rossi, S. *Prog. Org. Coat.* **2010**, *69*, 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.04.003>
4. Li, M.; Noriega-Trevino, M. E.; Nino-Martinez, N.; Maramba-Jones, C.; Wang, J.; Damoiseaux, R.; Ruiz, F.; Hoek, E. M. V. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 8989–8995. <https://doi.org/10.1021/es201675m>
5. Hendry, A. T.; Stewart, I. O. *Can. J. Microbiol.* **1979**, *25*, 915–921. <https://doi.org/10.1139/m79-136>
6. Ciriminna, R.; Fidalgo, A.; Pandarus, V.; Béland, F.; Ilharco, L. M.; Pagliaro, M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 65926620.
7. Liu, Y.; Wang, X.; Yang, F.; Yang, X. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2008**, *114*, 431–439. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.032>
8. Dabóczi, M.; Albert, E.; Agócs, E.; KabaiFaix, M.; Hórvölgyi, Z. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *136*, 137145.
9. Albert, E. *Mezopórusos szol-gél bevonatok: előállítás, jellemzés, alkalmazás*, PhD értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2015.
10. Albert, E.; Albouy, P. A.; Ayrál, A.; Basa, P.; Csík, G.; Nagy, N.; Roualdès, S.; Rouessac, V.; Sáfrán, Gy.; Suhajda, Á.; Zolnai, Zs.; Hórvölgyi, Z. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 5907059081.
11. Albert, E.; Cotelan, N.; Nagy, N.; Sáfrán, Gy.; Szabó, G.; Mureşan, L. M.; Hórvölgyi, Z. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2015**, *206*, 102113.
12. Volentiru, E.; Nyári, M.; Szabó, G.; Hórvölgyi, Z.; Mureşan, L. M. *Period. Polytech. Chem.* **2014**, *58*, 6166.
13. Albert, E.; Basa, P.; Deák, A.; Németh, A.; Osváth, Z.; Sáfrán, Gy.; Zolnai, Zs.; Hórvölgyi, Z.; Nagy, N. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 6004160053.
14. Lok, C.; Ho, C.; Chen, R.; He, Q.; Yu, W.; Sun, H.; Tam, P. K.; Chiu, J.; Che, C. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, *12*, 527–534. <https://doi.org/10.1007/s00775-007-0208-z>

Mesoporous sol-gel coatings: preparation, characterization, application[†]

The importance of materials with designed surface properties has recently increased. It can be achieved by applying functional coatings on the surfaces. Novel advantageous surface properties can be obtained by utilizing nanostructured coatings – preserving the beneficial character of the substrate material. Special coatings are intensively researched with designed optical, electrical, and mechanical properties, as well as with photocatalytic, photovoltaic, non-sticky, anti-corrosion,^{1,2} water repellent,³ antibacterial,^{4,5} self-cleaning behaviour. The sol-gel process has the advantage that the structure, morphology, and physicochemical properties of the coatings can be tuned in wide range by varying the experimental parameters.⁶ The pore system of mesoporous thin films can be utilized for delivery of different nanoparticles, corrosion inhibitors, and drug molecules.^{7,8}

The main aim of the work was the preparation and investigation of mesoporous and (in some cases for comparison) compact sol-gel coatings with antibacterial and anti-corrosion properties. Furthermore, we aimed the development of a novel method for combining the advantageous properties of mesoporous character and periodic surface morphology. Mesoporous coatings were prepared by using two different (Pluronic PE 10300 and cetyltrimethylammonium bromide) surfactants. Coatings with thicknesses of some hundred nanometers were deposited onto different solid substrates by the dip-coating sol-gel technique.⁹

Surfaces with antibacterial properties were prepared from silver containing TiO₂ coatings on glass substrates. The effect of the coating's structure, silver-doping method, size and amount of the resulted silver nanoparticles on the

long-lasting antibacterial behaviour was studied. We demonstrated that the antibacterial effect of the coatings only depends on the amount of released silver. The role of photoactivity of the coatings is negligible, hence the coatings are active both in the dark and under illumination (*Figure 1*). The silver content of the TiO₂ coatings prepared by different methods was determined by Rutherford backscattering spectrometry (*Table 1*). It was shown that appropriate amount of silver can be impregnated into the pore system of the mesoporous coatings to ensure the antibacterial behaviour of the coatings. We confirmed that the silver content accumulates in the pores above the concentration of the impregnating solution resulting in the long-lasting antibacterial behaviour of the coatings against *Escherichia coli*.^{9,10}

Anti-corrosion SiO₂ coatings were prepared on zinc plates. The influence of layer thickness, porosity, ordered or disordered character of the pore structure, and hydrophobicity was investigated on the permeability and the anti-corrosion behaviour of the coatings. Furthermore, the availability of the pore structure for storage and controlled release of model corrosion inhibitor molecules was also investigated. The permeability of mesoporous SiO₂ sol-gel coatings was studied by electrochemical methods (*Figure 4*). We established that the insulator property of the mesoporous coatings deposited onto polished zinc surfaces reaches that of compact SiO₂ coatings. It results also in significant anticorrosion behaviour. The significant anticorrosion property was explained with the better coating ability of the surfactant containing precursor sols. We developed a new method for the storage of water-soluble corrosion inhibitor materials in mesoporous SiO₂ sol-gel coatings. The release of the inhibitor molecules occurs only in case of damage of

[†] Prepared on the basis of PhD Theses belonging to Emőke Albert's PhD dissertation.

the coating thereby it can result in self-healing property. It was demonstrated experimentally that rendering the surfaces hydrophobic has double advantage: it improves the anticorrosion behaviour and protects the water-soluble inhibitor content of the pore system against the dissolution into the corrosive media from the intact coating (see *Figure 4* and *Figure 6*).^{9,11,12}

A novel method was developed for combining the advantageous properties of mesoporous character and periodic surface morphology. Introducing surface patterns in mesoporous SiO₂ thin films can have importance in the field of functional coatings, also in antibacterial and anti-corrosion surfaces. The surface morphology at the sub-micrometer scale was prepared by the application of nanosphere lithography together with ion irradiation. For this purpose we applied the ordered Langmuir–Blodgett film of 500 nm silica particles as mask against Xe⁺ ion irradiation

with 200 keV energy. The ions compacted the mesoporous SiO₂ coatings where they could get through the openings of the particulate mask, thereby this resulted in evolving surface morphology (*Figure 7*). The effect of the original nature (ordered or disordered) of the pore system on the modified structure of the samples – a feature yet disregarded – was also studied. We demonstrated that the disordered pore system of the porous SiO₂ coatings prepared with the Pluronic PE 10300 molecular template is more resistant against the 200 keV Xe⁺ ion irradiation than the ordered pore structure of sol-gel coatings prepared with cetyltrimethylammonium bromide (*Figure 9* and *Figure 10*). We proved experimentally that besides creating surface morphology, the character of the pore system of SiO₂ coatings can be tailored to be interconnected or separated by controlling the ion fluence of the Xe⁺ ion bombardment (*Figure 9* and *Figure 10*).^{9,13}