

Tanulmányok

A HATÁRFELÜLETI FIZIKAI KÉMIA SZEREPE AZ ANYAGTUDOMÁNYBAN¹

Dékány Imre

Szegedi Tudományegyetem Általános Orvostudományi Kar Orvosi Vegytani Intézet és Természettudományi és Informatikai Kar
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, Szeged
i.dekany@chem.u-szeged.hu

Kulcsszavak: anyagtudomány, határfelületek, kolloidok, önszerveződő struktúrák, nanotechnológia

BEVEZETÉS

A természetben különböző halmazállapotú fázisok találkozása mentén olyan kölcsönhatások jöhetnek létre, amelyek megismerése számos új alapkutatási feladat megoldását követeli meg. A szilárd, folyadék- és gázfázisok határfelületén létrejövő vékony határfelületi rétegek és diszperz rendszerek – amelyek lényegében már a nanoszerkezetű anyagok világához tartoznak – fizikai-kémiai tulajdonságai alapvetően különböznek a belső (tömb) fázis tulajdonságaitól. Ennek oka a különböző fázisok érintkezésekor jelentkező intermolekuláris kölcsönhatások megjelenése. A fázisok találkozásánál ugyanis a felületi erők fellépése miatt határfelületi rétegek képződnek, és a komponensekből egymástól független diszkontinuitásokat kapunk. Így diszperz rendszereket állíthatunk elő, és az egyik fázisban a másik fázis anyaga eloszlatható, diszpergálható.

A kolloidok a finoman eloszlott anyag egységei, amelyek dimenziói a nanométertől a mikrométer tartományig terjednek, és nagy felület/térfogat arány jellemző rájuk, ezért nagy a felületi energiájuk, ami a határfelületi rétegben az adszorbeálódó molekulák irányított elrendeződését okozza. Az adszorpció és az ezzel járó önszerveződés/-rendeződés a rendszer szabad energiáját csökkenteni fogja, és ezzel növeli a kinetikai állandóságát. Az elmúlt években az anyagtudománnyal foglalkozó kutatók olyan struktúrák előállítását szorgalmazták, amelyeknek keletkezését és növekedését ellenőrizni tudjuk. A nanotudományok olyan speciális tudományterületet jelentenek, amelyek a technológiai fejlődés új szakaszát követelik meg.

¹ A Magyar Tudomány Ünnepeán, a Kolloidkémiai Munkabizottság megalakulásának 50. évfordulója alkalmából szervezett előadóülésen 2016. november 9-én elhangzott előadás szerkesztett változata.

A kolloidok és a határfelületek tudománya elsősorban multidiszciplináris terület, mivel a kémia különböző területein való megjelenésük mellett a fizika és a biológia szakterületét is érintik. Ilyenek például a biomimetikus folyamatok, az önrendeződő szerkezetek, a szenzorok alkalmazása az analitikában és az orvosi diagnosztikában, a mesterséges sejtek, a DNS-chipek konstruálása. Ezeket a gyógyszerészetben, az orvostudományban, az információs és a kémiai technológiában (például a katalízisben), a modern kozmetikában, a korszerű lakk-, festék- és textiliparban, az új építőanyag- és szerkezetanyag-kompozitok gyártásában és a környezetbarát technológiákban vagy a korszerű kőolaj-kitermelésben hasznosítják.

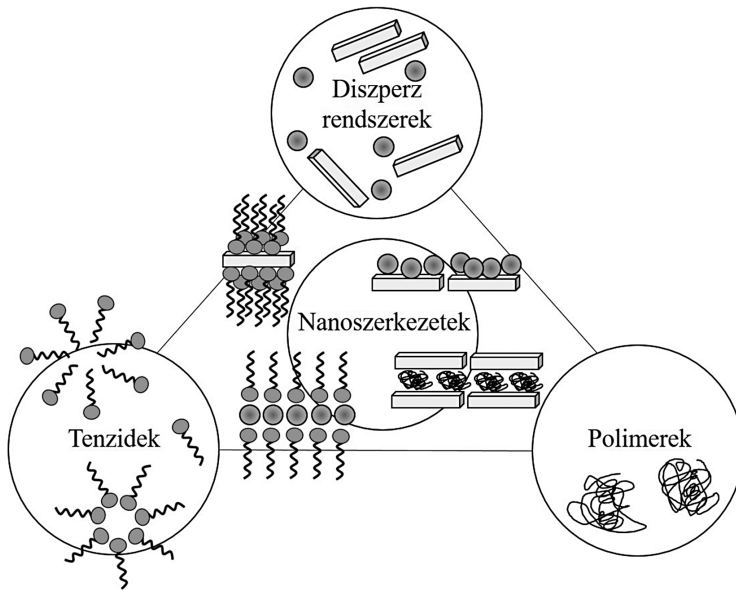
A nanoszerkezetű anyagokat a Wolfgang Ostwald-féle diszperzrendszer-elmélet szerint a kolloid mérettartomány alsó határán találhatjuk. Az európai kolloid-kémia egyik alapítója, Wolfgang Ostwald 1916-ban megjelent, *Az elhanyagolt dimenziók világa* című könyvében hangsúlyozta, hogy a molekuláris méretek és a mikroszkopikusan észlelhető rendszerek között léteznek olyan részecskehalmozatok, amelyek mérete a fény hullámhosszával azonos nagyságrendű. A Richard Zsigmondy által felfedezett ultramikroszkóppal (kémiai Nobel-díj, 1925) már be is bizonyították (például a kolloid arany és ezüst nanorészecskék vizsgálatakor) a szubmikroszkópos diszkontinuitások, vagyis a kolloid részecskék létezését. Az Ostwald-féle definíció szerint a kolloid mérettartomány 1–500 nm között definiálható, de senki sem gondolhatott az 1920-as években arra, hogy ezen mérettartomány alsó határán az anyag eddig nem ismert, új tulajdonságokat mutathat. Mintegy hat évtized telt el ismét, amikor a korszerű fizikai (ultrahagyvakuum-technika és atomerő-mikroszkópia) vizsgálati módszerek lehetővé tették a néhány nanométer átmérőjű részecskék tanulmányozását, amelyekről kiderült, hogy szokatlan mechanikai és fizikai tulajdonságok (például olvadáspont, elektromos vezetés, félvezető, mágnesség stb.) jellemzik őket.

Buzágh Aladár (1946) a diszperziós kolloid rendszerek kinetikai állandóságának magyarázatával már az 1940-es években megfogalmazta az ún. kontinuitás elméletét, amelynek lényege az, hogy a diszperz rendszer annál stabilabb, minél harmonikusabban (kontinuusabban) illeszkedik be adszorpciós rétegével együtt a diszperziós közeg szerkezetébe. Itt a hazai kolloidkémia alapítója már felhívja a figyelmet az adszorpció szerepére a határfelületi rétegekben.

Ha a diszpergálás mértéke – amely energiabefektetéssel jár – jelentős, akkor eljutunk a kolloid diszperz rendszerekre jellemző 1–500 nm-es mérettartományba. Ha ezen belül az 1–100 nm-es tartományban dolgozunk, akkor kifejezetten nanodiszperz rendszereket állíthatunk elő, amelyekben a diszkontinuitások mértéke (például a részecske átmérője, egy vékony réteg vastagsága stb.) új anyagi tulajdonságokat mutat, amely elsősorban az anyag sűrűségében, kristályszerkezetében, elektromos és mágneses tulajdonságaiban jelentkezik, valamint ezen nanostrukturált rendszerek változatos optikai tulajdonságait is megjeleníti (Henglein – Gutierrez, 1983). Ez azt is jelenti, hogy ebben a mérettartományban

egyszerű kémiai, illetve fizikai-kémiai módszerekkel irányítani tudjuk az anyag szerveződését, például önszerveződő, önrendeződő struktúrákat állítunk elő. Az eddig jól ismert anyag olyan új tulajdonságokat is mutathat, amelyek lehetővé teszik a legkorszerűbb csúcstechnológiákban való alkalmazásokat. E kutatások első eredményei a gyógyszeriparban, a hadászati iparban, az olajiparban és az ezekhez kapcsolódó számos alkalmazásban (félvezetőipar, mikroelektronika, nanoelektronika, papíripar, úrkutatás, heterogén katalízis, intelligens anyagok, élelmiszeripar, továbbá számos kémiai technológiai eljárás, például öntisztuló felületek szintézise, napenergia konvertálása elektromos energiává, fotoelektro-kémia stb.) nyilvánulnak meg napjainkban.

A jelenleg ismert kőolajkészletek kb. 35–40%-a a pórusos szerkezetű tárolórétegekben maradt 2-3 km mélységben. A vegyipar számára fontos szénhidrogén-nyersanyag a jövőben kitermelhető lesz a komplex szerkezetű fluidumok alkalmazásával. Az értékes nyersanyag további kitermelése a változatos összetételű és porozitású tárolóközetekből a polimerek, a tenzidek és a nanorészecskék kombinált alkalmazásával lehetséges, az adszorpciós jelenségek ismeretében.



1. ábra. A kolloid háromszög: a különböző kolloid rendszerek (diszperziós kolloidok a makromolekulák és a felületaktív anyagok) kombinációival létrehozható határfelületi rétegek és a felhasználásukkal stabilizálható nanodiszperziók néhány változata

Ebben a munkában röviden arra kívánok rávilágítani, hogy a folyadék–gáz, szilárd–gáz, folyadék–folyadék, szilárd–folyadék határfelületek létrejöttekor milyen

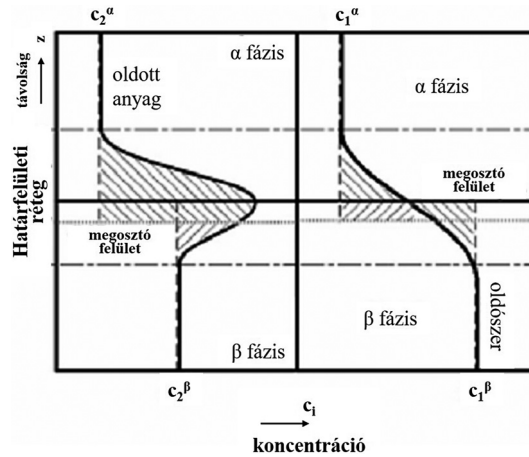
diszperz rendszerek hozhatók létre, mi szükséges az előállított rendszerek kinetikai állandóságának biztosításához, ugyanis termodinamikai állandóságról, a határfelületi rétegek többletenergija miatt nem lehet szó. A területen dolgozó anyagtudós feladata elsősorban az, hogy a határfelületek fizikai-kémiai tulajdonságait kvantitatív módon megismerje, és ezen adatok birtokában új technológiákat adjon meg a nanofázisú diszperziók előállítására. Ehhez szükségünk van olyan – szintén kolloid állapotú – adalékanyagokra, amelyek a létrejövő határfelületi rétegek stabilitását biztosítják, de maguk is kolloid állapotúak, például felületaktív anyagok vagy makromolekulák. Így a diszperz rendszerek, amelyek termodinamikai értelemben nem egyensúlyi rendszerek, és a kolloid anyagok között jól ismert termodinamikai egyensúlyban lévő rendszerek (tenzidek, makromolekulák) kombinációjával kinetikailag állandó és a nanoméretű skálán is stabil rendszereket vagy ultravékony filmeket, vagy nanohibrid rendszereket állíthatunk elő. Az ezek kombinációjával létrehozható rendszerek variációs lehetőségét jól mutatja az 1. ábra.

A HATÁRFELÜLETI RÉTEGEK TERMODINAMIKAI TULAJDONSÁGAI

A folyadék–gáz, a szilárd–gáz és a szilárd–folyadék határfelületek fizikai-kémiai tulajdonságainak leírásánál alapvető szerepe van a felületi feszültségnek, pontosabban a felületi szabad energiának. A termodinamika kiváló lehetőséget nyújt a határfelületi rétegek kvantitatív minősítésére abból adódóan, hogy Josiah Willard Gibbs (1839–1903) amerikai kutató kiváló modellt alkotott a határfelületi rétegek termodinamikájának leírására. Ennek lényege az, hogy a felületen, illetve annak környezetében a koncentrációk távolságfüggése – pontosabban a felület síkjától való koncentrációeloszlási függvény – jelentősen eltér a homogén belső fázistól, tekintettel arra, hogy a határfelületi erők a felszínen nem kiegyensúlyozottak, vagyis az adszorpciós erőterben a kölcsönhatások inhomogének és anizotropok (2. ábra). A tömbfázisban minden részecske/molekula környezete teljesen kiegyenlített erőhatások szempontjából, ugyanez a felszínre nem igaz. Ennek következtében egy α és β fázis találkozásakor ún. felületi adszorpciós többlet definiálható, amelynek lényege az, hogy a Gibbs által bevezetett ún. „megosztó- vagy választófelületig” a homogén fázis kiterjed, és egyszerű matematikai megfontolásból megadható az adszorpciós többlet bármilyen határfelületre az alábbi egyenlet szerint (Schay, 1969):

$$n_i^\sigma = n_i^0 - \lambda^\alpha C_i^\alpha - \lambda^\beta C_i^\beta \quad (1)$$

$$X^\sigma = X - X^\alpha x_i^\alpha - X^\beta x_i^\beta \quad (2)$$



2. ábra. A Gibbs-féle adszorpciós modell és a koncentrációeloszlási függvények határfelületeken

A fenti összefüggés lehetőséget ad arra, hogy minden feltételezéstől mentesen megadható az adszorpciós többlet (n_i^σ), illetve bármilyen extenzív mennyiség (X_i^σ) (például entalpia, szabadentalpia, entrópia stb.), amely a határfelületi rétegre jellemző. Ennek meghatározása egyszerű mérési utasítás, amely lényegében az adott rendszerben az adszorpció előtti kiindulási koncentráció, illetve az egyensúlyi koncentráció pontos meghatározását igényli. A határfelületi energia megjeleníthető a Gibbs–Duhem-egyenletben (Schay, 1969), amely a határfelületi energiát, illetve feszültséget (γ) is tartalmazza:

$$S^\sigma dT - V^\sigma dp + A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (3)$$

A fenti egyenletben μ_i az i -edik komponens kémiai potenciálja adott T hőmérsékleten és p nyomáson, az extenzív többletmennyiségek: az entrópia (S^σ) és a rendszer térfogata (V^σ) és a felület nagysága (A), valamint n_i^σ az i -edik komponens adszorpciós többlete a határfelületi rétegben. Az 1970-es években Schay Géza és Nagy Lajos György a szilárd–folyadék határfelületre vonatkozó elegyadszorpciós termodinamikai kutatási eredményei meghatározóak voltak például a folyadékkromatográfia analitikai alkalmazásában. A fenti összefüggésekből a hőmérsékletfüggés meghatározása után a van't Hoff-egyenlet alapján az entalpia- és szabadenergia-függvények kiszámíthatók. Meg kell jegyezni, hogy a felületen működő gyenge kölcsönhatások ma már nagy érzékenységgű mikrokaloriméterekkel is mérhetők. Ezen kísérleti adatok összevethetők a Gibbs-egyenlet alapján számítható adatokkal (Schay, 1969). A fentiekből kitűnik tehát, hogy a határfelületi rétegben az erőhatások következtében jelentkező koncentrációprofilok lényegében nanométer skálán határozzák meg a nanodiszperziók stabilitásáért felelős, határfelületi rétegek

szerkezetét, összetételét (háromdimenziós rendszerek). Lehetőségünk van arra, hogy határfelületi rétegekben ún. ultravékony filmekben, biológiai membránokban, önszerveződő struktúrák létrehozásában a határfelületi fizikai kémia jelentős segítséget nyújtson. Gyakorlatban ez azt is jelenti, hogy ezen ismeretek birtokában kvantitatív számítások alapján lehetőségünk van szenzorok, biológiai szenzorok, különböző optikai vékonyrétegek, optikai kapcsolók előállítására, amelyek napjainkban egyre inkább elterjedtek. Ugyanígy a biológiai membránok és az önszerveződő struktúrák felépülésében meghatározók az adszorpciós erők, mert ezek döntenek el, hogy egy adott biológiai rendszerben különböző gyógyszerhatóanyagok milyen kölcsönhatásba kerülnek a határfelületi rétegekkel: megkötődnek rajtuk, vagy át is hatolhatnak a biológiai membránokon. A gyógyszeripari lehetőségeket tovább kutatva szintén elterjedtek napjainkban azon gyógyszerhatóanyag-beviteli lehetőségek, amelyek a szabályozott, illetve a célzott hatóanyag-leadás technológiáját lehetővé teszik. Ebben az esetben például egy rákellenes hatóanyag a „nanoméretű” csomagolásban, az ún. nanokapszulában, amelynek hordozója lehet például egy fehérjemolekula is. Bekerülhetnek az élő szervezetbe (véráramba) olyan molekulák, amelyek lokálisan fejtik ki hatásukat, és az adott gyógyszermolekula nem terheli az egész szervezetet. A további felhasználás természetesen jelentősen érinti a szenzorikát, illetve a hozzá kapcsolható félvezetőipart. A vékonyrétegek elterjedése – különösen, ha mágnesezhető nanorészecskéket tudunk rendkívül kis térfogatban rendezetten orientálni – lehetővé teszi a mágneses adattárolást, illetve az ultravékony rétegekből felépített nanohibrid szerkezetekben jelentős mennyiségű elektromos töltés felhalmozását, az pedig a kis térfogatú, de nagy áramsűrűségű elemek által megvalósítható energiatárolást. A környezetvédelemben is már a gyakorlati alkalmazás szintjén működnek az ún. „öntisztuló” felületek, amelyek fény hatására működő katalitikus aktivitásuk, illetve szuperhidrofób tulajdonságuk miatt szintén fontosak mind a hadászati, mind a polgári védelemben. Így napjainkban figyelemre méltó az antibakteriális tulajdonságú felületek elterjedése, lehetővé téve, hogy az egyre inkább rezisztenssé váló baktériumok elszaporodását meg tudjuk akadályozni (Tallósy et al., 2016).

A NANOSZERKEZETŰ ANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSÁNAK LEHETŐSÉGEI

Ha vizsgálatainkat elsősorban az 1–50 nm mérettartományban található nanorészecskékre terjesztjük ki, akkor ebben a mérettartományban jelentős kölcsönhatások működnek a határfelületeken, és a kialakult határrétegek tulajdonságait ismerve juthatunk el a nanoszerkezetű anyagok előállításához és stabilizálásához (Kotov et al., 1995; Dékány et al., 1997). A diszperziós kolloidok előállításánál, a kinetikai állandóság vizsgálatánál nagyon lényeges a stabilizáló határrétegek szerkezete és kiterjedése. Az előállítási lehetőségeket tekintve technikailag az

egyik legegyszerűbb rendszer a szilárd–folyadék, illetve a folyadék–folyadék határfelületet tartalmazó kolloid diszperzió. Mivel az adszorpciós réteg kiterjedése néhány nanométer, felvetődik a kérdés, hogy létrehozhatunk-e nanoszerkezetű anyagokat ezen erőterben, kihasználva azt, hogy az adszorpció révén a legkülönbözőbb anyagok (ionok, molekulák, makromolekulák, tenzidek stb.) feldúsulnak a felületen. Mint a következőkben látni fogjuk, a határfelületeken kiváló lehetőség nyílik az adszorpció miatt az ún. önrendeződő (vagy önszerveződő) struktúrák (ún. kvázi kétdimenziós szerkezetek) szabályozott létrehozására. Természetesen a vizsgált részecskék felületén lévő adszorpciós rétegben is lehetőség van a nanorészecskék előállítására, így a klasszikus értelemben vett diszperz rendszerekben (szolokban és szuszpenziókban) a szilárd–folyadék határfelületi rétegekben mint „nanoreaktorokban” előállíthatók néhány nanométer átmérőjű részecskék (Dékány et al., 1997).

Nanorészecskék előállíthatók folyadék–folyadék határfelületeken is. Ez a méret-tartomány a kolloid rendszerek esetében az ún. nano- és mikroemulziók 100–200 nm-es tartománya. Olyan diszperziókról van szó, amelyekben az egymással nem elegyedő két folyadékfázis a határfelületen adszorbeált tenzidek segítségével csepp formájában diszpergálódott. Az emulziócseppek tehát mint nanoreaktorok teret adnak a megfelelő átmérőjű részecskék szintézisének is. A cseppek átmérője a tenzid–víz aránnyal szinte tetszőlegesen szabályozható. Ezért az előállítani kívánt nanorészecskék mérete is az összetételnek megfelelően változtatható.

ULTRAVÉKONY NANOFILMEK ÉS ÖNSZERVEZŐDŐ KOLLOID RENDSZEREK

Az adszorpciós jelenségek tanulmányozása és a határfelületi rétegek szerkezetének, valamint a részecskék közötti kölcsönhatásoknak a megismerése lehetőséget ad arra, hogy különböző lamellás szerkezetű anyagokból (például agyagásványokból vagy grafit-oxidból) – amelyek vastagsága kb. 1 nm – ultravékony filmeket állítsunk elő. A lamellák az adszorpciós erők hatása miatt önrendeződésre képesek, és a rétegszámtól függően 5–100 nm vastagságú rétegek állíthatók elő sík felületen (Kotov et al., 1995).

Nanofilmek preparálásához nemcsak kolloid részecskéket, hanem makromolekulás kolloidokat is használhatunk. Előnyösen alkalmazhatók az elektromosan töltött polimerek vagy polielektrolitok. Így például kationos polimerekkel lamellás szerkezetű kolloidokból (rétegszilikátokból, grafitzármarzékokból stb.) ultravékony nanofilmeket készíthetünk, amelyek összetételét és szerkezetét tetszőlegesen szabályozhatjuk az adszorpciós egyensúlyok ismeretében. Ez a nanotechnológiai eljárás lehetővé teszi, hogy 20–50 nm vastagságú rendezett nanohibrid filmeket állítsunk elő, amelyek vezetőképessége, mágnesezhetősége vagy számos optikai tulajdonsága szabályozható (Kotov et al., 1995; Dékány et al., 1997).

A különböző félvezető és átmeneti fém nanorészecskék előállítására számos olyan módszer ismert, amelyek a részecskék stabilizálásához és a méret szabályzásához asszociációs kolloidokat (micellákat, mikroemulziókat, Langmuir–Blodgett-filmeket vagy egyéb önrendeződő rendszereket) használnak fel. Az ismert szintézismódszerek között mind organikus, mind vizes közegben lejátszódó reakciók előfordulnak. Az eljárásokban fontos szerepet töltenek be a stabilizálószerkezetek, amelyek a kialakult nanorészecskéket megóvják az aggregációs folyamatoktól, így igen kicsi (néhány nm méretű) részecskék előállítása is elérhetővé válik. A legtöbb esetben polimereket, alkil-ammónium sókat, tenzideket használnak stabilizálószerként, amelyek segítségével kis részecskeméretű szolokat szintetizálnak.

Korábbi munkáinkban a szilárd–folyadék határfelületű adszorpciós réteget mint „nanofázisú reaktort” alkalmaztuk nanokristályos félvezetők (CdS, ZnS, TiO₂) előállítására, illetve az agyagásvánnyal való stabilizálására (Kotov et al., 1995; Dékány et al., 1997). Az eljárás lényege az, hogy a folyadékban diszpergált szilárd részecskék felületén lévő rétegben adszorbeáltatjuk a nanokristályos anyag prekursor ionjait, és a szintézist a megfelelő redukálószer (alkoholok, hidrazin stb.) bevitelével a felületi rétegben hajtjuk végre. A prekursorok oldékonyságát úgy állítjuk be a diszperziós közeg megválasztásával, hogy ebben a prekursor ionok gyakorlatilag ne oldódjanak. Ha az oldékonyság nem jelentős a folyadékfázisban, akkor a prekursor ionok preferáltan adszorbeálódnak a szilárd felületen, és a tömbfázisban koncentrációjuk közel zérus lesz. Ezt az eljárást kontrollált kolloidszintézisnek is tekinthetjük, amely lényegesen különbözik a fémkatalizátorok előállításánál ismert impregnációs technikától. A nanofázisú reaktor alkalmazásának lényege éppen az, hogy a diszperziós közegben mint tömbfázisban nem képződik részecske. Különösen jó lehetőséget biztosítanak a fenti eljárásokhoz a réteges szerkezetű szilikátlamellák, mivel a prekursorok adszorpciója és az azt követő nanorészecske-képződés és -növekedés a lamellák közötti interlamelláris térben szterikus okok miatt is korlátozott.

Vizes közegben makromolekulás stabilizálással is előállítottunk nemesfém nanorészecskéket. Így a prekursorokból homogén nukleációval előállíthatunk néhány nm-es átmérőjű polimerrel stabilizált fém nanorészecskéket. Heterogén nukleációval valamilyen réteges szerkezetű adszorbens felületén, illetve interlamelláris térben szintén előállíthatunk nanorészecske/hordozó kompozitokat. A két módszer kombinációjával viszont rendkívül stabil – az interlamelláris térben polimerrel védett – nemesfém/polimer/rétegszilikát kompozitokat állíthatunk elő. Az előzőekben említett nanohibrid rendszerek előállításánál alapvetően fontos a kísérletező számára a szilárd–folyadék határfelületen az adszorpciós egyensúlyok ismerete, az adszorbeált mennyiség szabályozása és a kölcsönhatások erősségének ismerete. Ezen adatok ismeretében lehetőségünk van – napjainkban már elterjedt gyakorlattá vált – számos nanoszerkezetű kompozit anyag előállítására.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetemet fejezem ki munkatársaimnak, Janovák Lászlónak és Csapó Editnek kiváló tudományos munkájukért, amellyel hozzájárultak a dolgozatban közölt eredményekhez.

IRODALOM

- Buzágh Aladár (1946): *Kolloidika* I., II/2. Budapest: Akadémiai Kiadó
- Dékány Imre – Túri László – Galbács Gébor – Fendler János H. (1997): The Effect of Cadmium Ion Adsorption on the Growth of CdS Nanoparticles at Colloidal Silica Particle Interfaces in Binary Liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*. 195, 307–315. DOI: 10.1006/jcis.1997.5142
- Henglein, Arnim – Gutiérrez, Maritza (1983): Photochemistry of Colloidal Metal Sulfides. 4. Cathodic Dissolution of CdS and Excess Cd²⁺ Reduction. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 87, 6, 474–477. DOI: 10.1002/bbpc.19830870605
- Kotov, Nicholas A.– Dékány Imre – Fendler János H. (1995): Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyelectrolyte-Semiconductor Nanoparticle Composite Films. *The Journal of Physical Chemistry*. 99, 13065–13069. DOI: 10.1021/j100035a005 https://www.researchgate.net/publication/231395676_Layer-by-Layer_Self-Assembly_of_Polyelectrolyte-Semiconductor_Nanoparticle_Composite_Films
- Ostwald, Wolfgang (1916): *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*. Dresden–Leipzig: Verlag von Steinkopf
- Schay Géza (1969): Adsorption from Solutions of Nonelectrolytes. In: Matijević, Egon – Eirich, Frederick Roland (eds.): *Surface and Colloid Science*. London: Wiley, Vol. 2/155.
- Tallósy Szabolcs Péter – Janovák László – Nagy Erzsébet et al. (2016): Adhesion and Inactivation of Gram-negative and Gram-positive Bacteria on Photoreactive TiO₂/polymer and Ag–TiO₂/polymer Nanohybrid Films. *Applied Surface Science*. 371, 139–150. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.02.202 https://www.researchgate.net/profile/Erzsebet_Nagy2