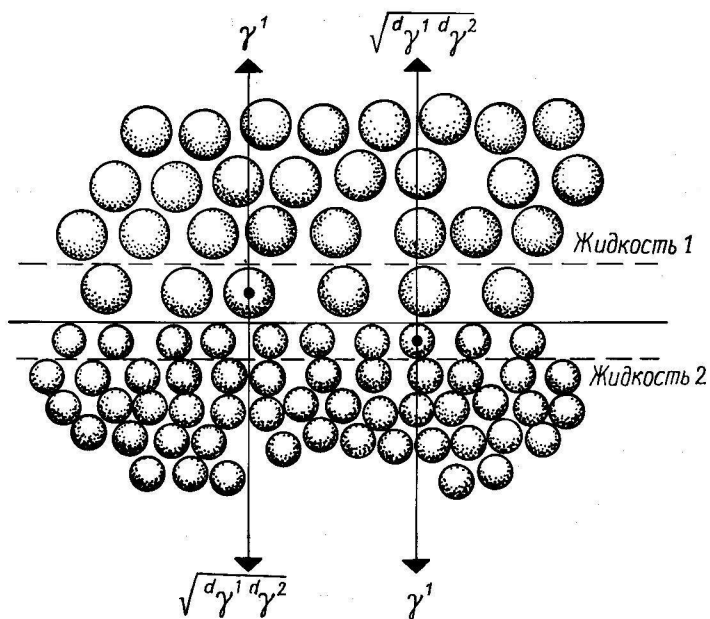


Лекция 14.

СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА
ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ –
ЖИДКОСТЬ И ЖИДКОСТЬ - ВОЗДУХ.
МЕТОД ЛЕНГМЮРА – БЛОДЖЕТТ

Схема строения границ раздела двух жидкостей



γ — поверхностное натяжение

Границы раздела двух жидкостей обладают уникальными свойствами, такими как, плотность и вязкость. Область неомогенности переходного слоя имеет толщину в несколько нанометров. Граница раздела не является резкой и всегда есть незначительная растворимость одной жидкости в другой.

На границе раздела таких жидкостей существует возможность синтеза наночастиц неорганических соединений, отдельные компоненты которых растворимы в каждой из жидкостей. При этом, образовавшийся слой наночастиц, как правило, блокирует рост частиц крупного размера.

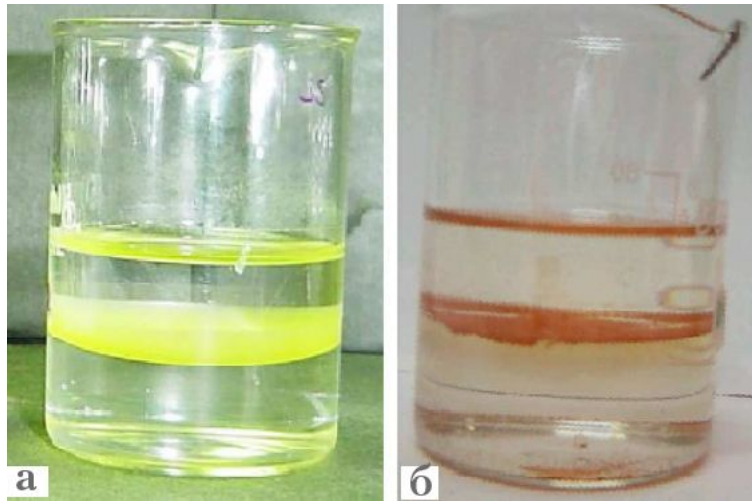
Далее рассмотрим несколько примеров таких синтезов.

Слои **CdS** (а) и гамма-**Fe₂O₃** (б), сформированные на границе раздела толуол-вода

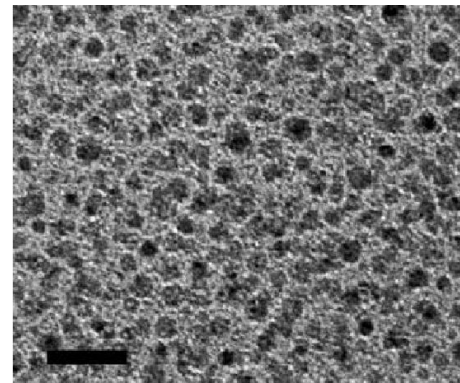
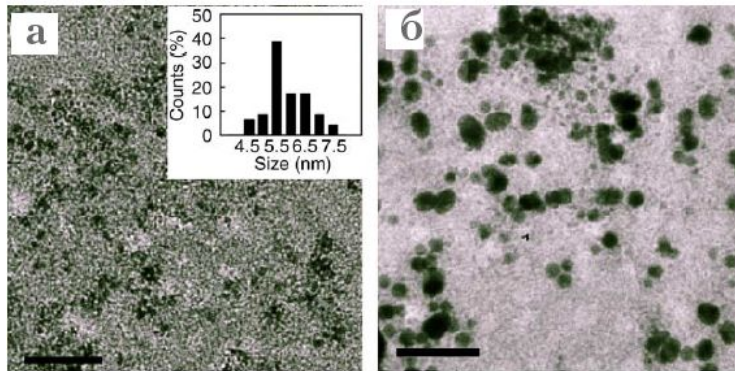
$\text{Cd}(\text{cup})_2$ в толуоле + Na_2S (или NaOH) в воде \rightarrow CdS (Fe_2O_3)



Как показывают эксперименты, размер наночастиц, сформированных на границе, контролируется концентрацией и составом реагентов, температурой, вязкостью растворов и временем реакции.



ТЕМ изображения слоев **CdS**, полученных в результате реакции в течение 12 часов 1 mM раствора $\text{Cd}(\text{cup})_2$ и 2 mM р-ра Na_2S (а) и 2,5 mM р-ра Cd стеарата и 5 mM р-ра Na_2S (б).

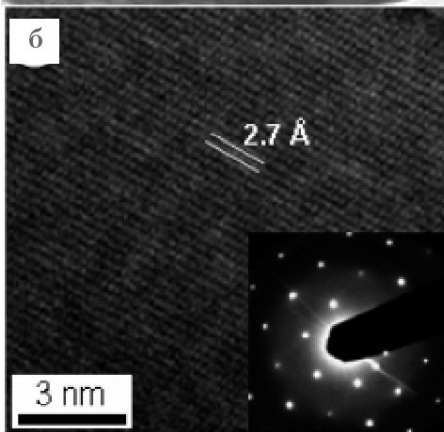
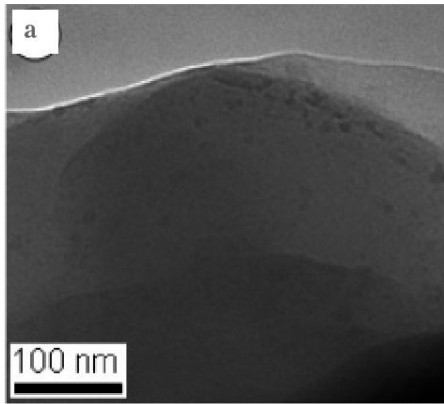


ТЕМ изображение слоя гамма- Fe_2O_3 , полученного при комнатной температуре с использованием 0,17 mM раствора $\text{Fe}(\text{cup})_3$ в толуоле и 4 N раствора NaOH . Шкала - 10 нм.

3

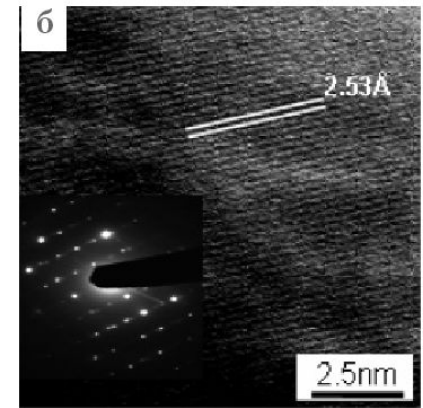
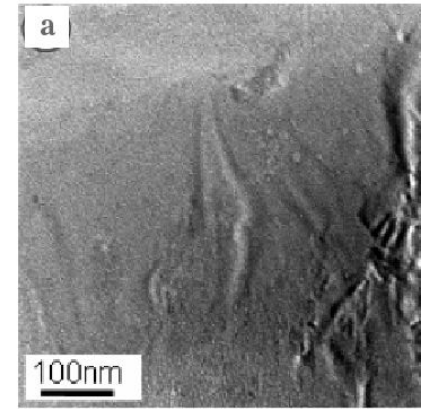
СИНТЕЗ СЛОЕВ МОНОКРИСТАЛЛОВ CuO и CuS НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ

$\text{Cu}(\text{sur})_2$ в толуоле + Na_2S (или NaOH) в воде \rightarrow CuS (CuO)



После 1 часа реакции на границе раздела слои были аморфные, а после 12 часов - кристаллические. Степень “кристалличности” увеличивается также с возрастанием концентрации реагентов.

Толщина пленки на границе раздела составляла 40 - 60 нм.



ТЕМ изображение слоя CuS , полученного на границе 0,12 mM раствора $\text{Cu}(\text{sur})_2$ и 0,5 mM раствора Na_2S , $t = 25^\circ\text{C}$.

ТЕМ изображение слоя CuO , полученного на границе 0,18 mM раствора $\text{Cu}(\text{sur})_2$ и 0,75 N раствора NaOH , $t = 70^\circ\text{C}$.

Одной из проблем получения нанослоев на границе раздела двух сред является их перемещение после реакции на границе на поверхность подложки. Один из вариантов такого перемещения основан на методе Ленгмюра - Блоджетт.

- В начале 30-х годов К. Блоджетт осуществила перенос мономолекулярных пленок нерастворимых жирных кислот на поверхность твердой подложки, получив таким образом мультислойные пленки.
- Подход Блоджетт, основанный на методике Ленгмюра, получил название технологии Ленгмюра-Блоджетт, а полученные таким способом пленки – пленки Ленгмюра-Блоджетт.
- Особенностью метода Ленгмюра-Блоджетт является то, что сплошной упорядоченный мономолекулярный слой предварительно формируется на поверхности жидкости и впоследствии переносится на поверхность подложки

Фазовое состояние локализованного на границе раздела монослоя

зависит от:

- природы вещества
- строения его молекул
- температуры
- состава.

С увеличением
температуры значение
поверхностного
натяжения границы
раздела “газ-жидкость”
уменьшается

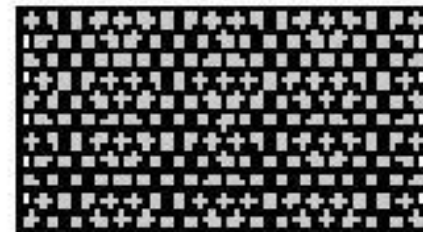
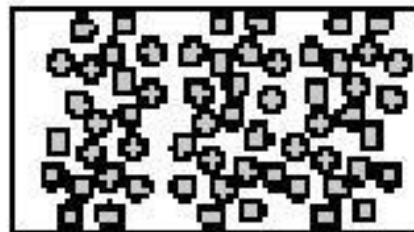
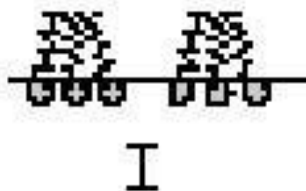
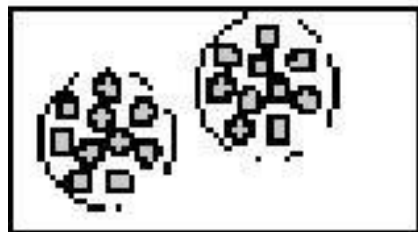
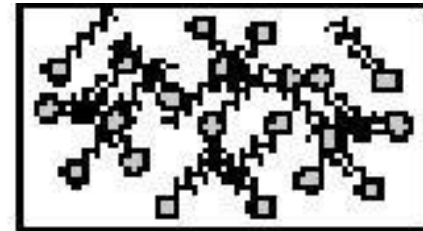
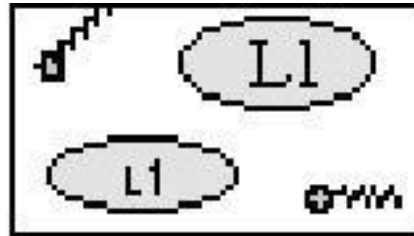
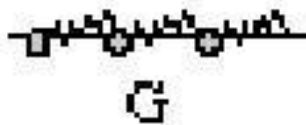
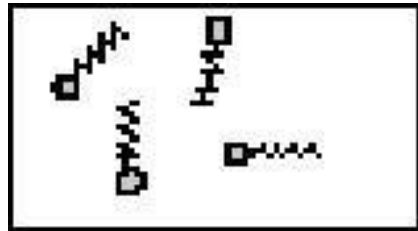
поверхностное натяжение
– удельная свободная
поверхностная энергия
Гиббса.

$$dG = \sigma dS,$$

где σ – поверхностное
натяжение

$$\sigma = (G/S), \quad T, p, n = \text{const}$$

НЕРАСТВОРИМОЕ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ.



ПАВ – вещества, присутствие которых на границе раздела приводит к уменьшению поверхностного натяжения

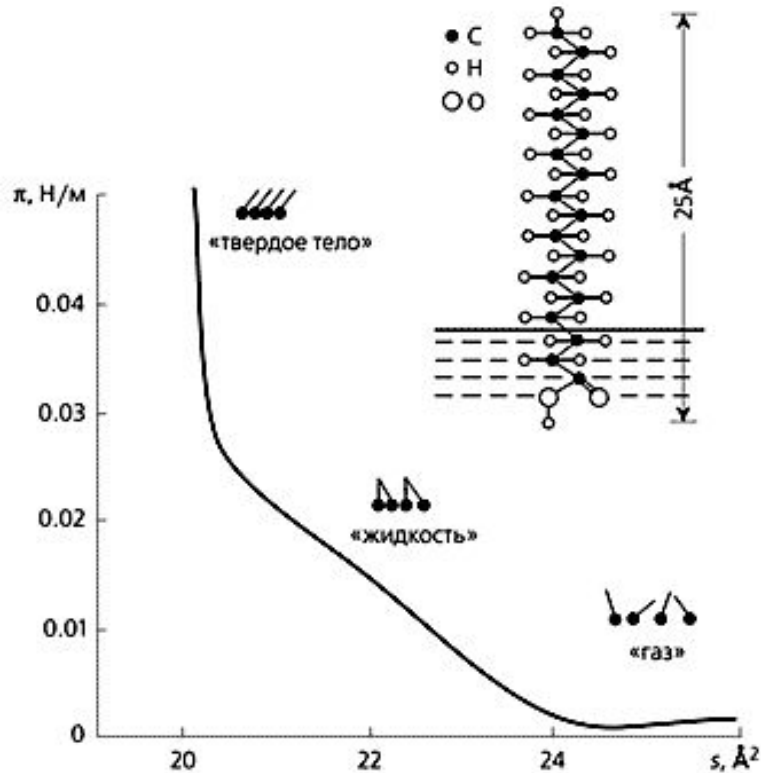
Строение молекулы

- ПАВ имеют несимметричное строение молекулы, которая состоит из полярных и неполярных групп.
- Полярная группа обладает дипольным моментом и имеет сродство к полярной фазе. Полярными свойствами обладают группы $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CHO}$ и др.
- Неполярная часть молекулы ПАВ представляет собой гидрофобную углеводородную цепь (радикал).

Молекулы ПАВ самопроизвольно образуют ориентированный монослой на поверхности раздела фаз в соответствии с условием уменьшения энергии Гиббса системы: полярные группы располагаются в водной (полярной) фазе, а гидрофобные радикалы вытесняются из водной среды и переходят в менее полярную фазу – воздух.

ИЗМЕНЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ В СЛОЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПЛОТНОСТИ РАСПОЛОЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ.

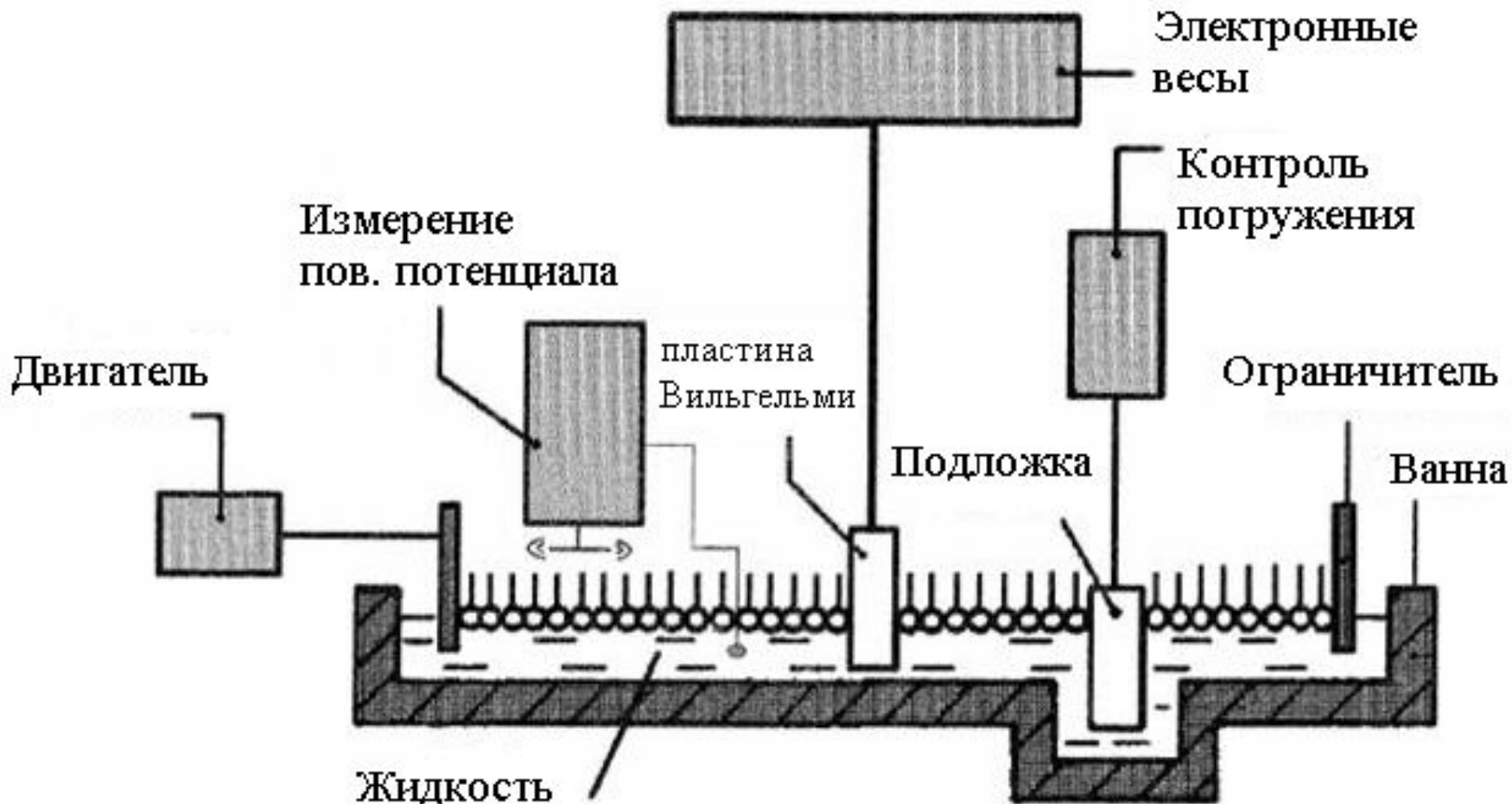
На оси x показана площадь, приходящаяся на одну молекулу



Когезия - притяжение со стороны окружающих молекул, которое испытывают молекулы жидкости, находясь в объеме фазы со стороны окружающих молекул. Эти силы уравнивают друг друга и равнодействующая их равна нулю. Молекулы, находящиеся на поверхности раздела «воздух-вода», испытывают со стороны граничащих фаз действие разных по величине сил. Сила притяжения единицы объема жидкости много больше, чем единицы объема воздуха. Таким образом, равнодействующая сила, действующая на молекулу на поверхности жидкости, направлена внутрь объема жидкой фазы, сокращая площадь поверхности до минимально возможного значения при данных условиях.

Для увеличения поверхности жидкости нужно совершить определенную работу по преодолению внутреннего давления жидкости.

БЛОК-СХЕМА УСТАНОВКИ ДЛЯ СИНТЕЗА СЛОЕВ МЕТОДОМ Л.-Б.



Особенности установки для синтеза

Основные блоки установки:

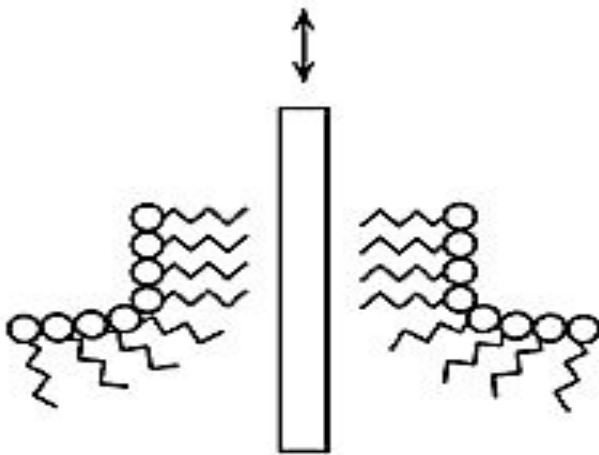
1. емкость - ванна,
2. поверхностные барьеры, движущиеся встречно согласованно по краям ванны,
3. электронные весы Вильгельми для измерения величины поверхностного давления в монослое,
4. устройство перемещения подложки.

- Термостабилизация осуществляется циркуляцией воды по системе каналов находящихся под дном ванны.
- Установка располагается на виброзащитном основании в специализированном помещении
- Для измерения поверхностного давления в монослое в современных установках Ленгмюра-Блоджетт используется датчик поверхностного давления – электронные весы Вильгельми.
- Действие датчика основано на принципе измерения усилия необходимого для компенсации воздействия на пластинку Вильгельми силы поверхностного давления в монослое на границе раздела “жидкость-газ”

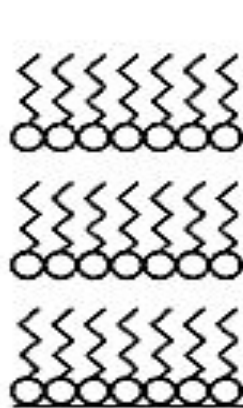
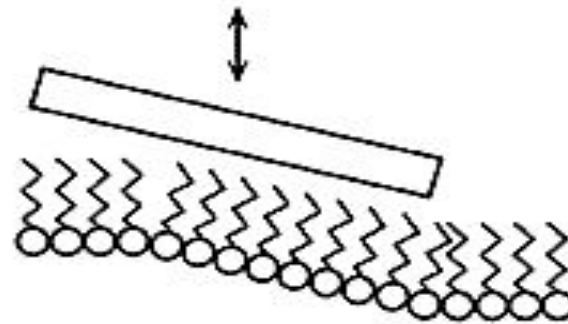
СПОСОБЫ ПЕРЕНЕСЕНИЯ СЛОЯ ПАВ С ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ-ЖИДКОСТЬ НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОДЛОЖКИ

A - ПУТЕМ ВЕРТИКАЛЬНОГО ПОЛНОГО ПОГРУЖЕНИЯ ПОДЛОЖКИ,
B – МЕТОДОМ ЧАСТИЧНОГО ПОГРУЖЕНИЯ ПРИ НАКЛОННОМ УГЛЕ

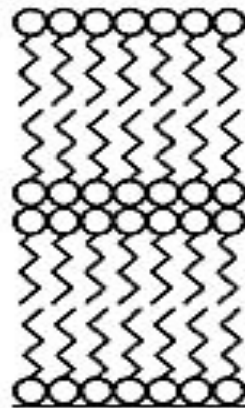
A



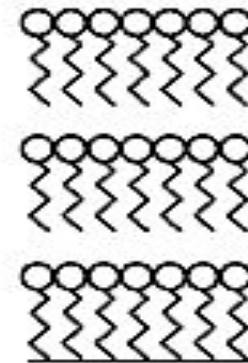
B



X-тип

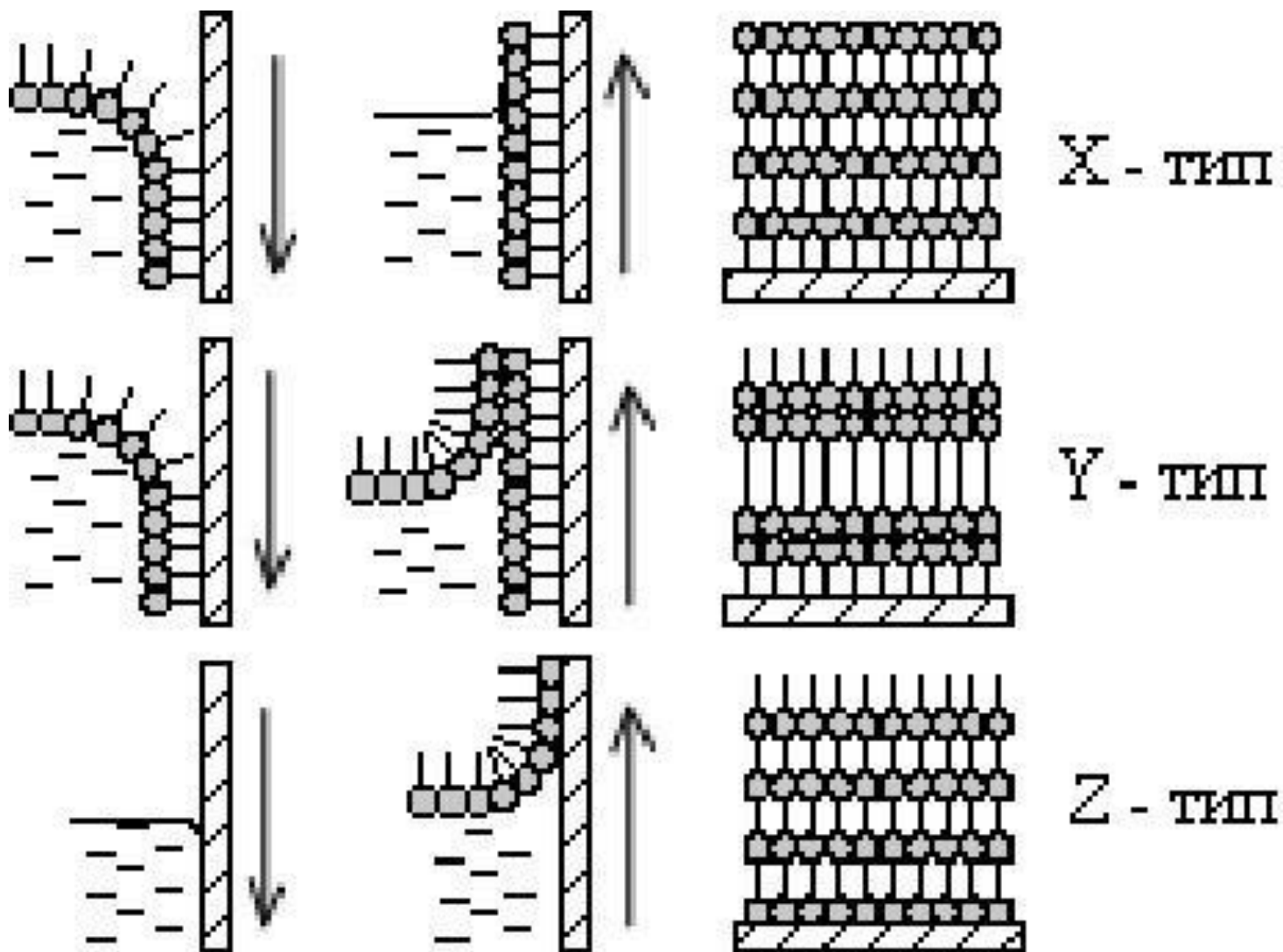


Y-тип



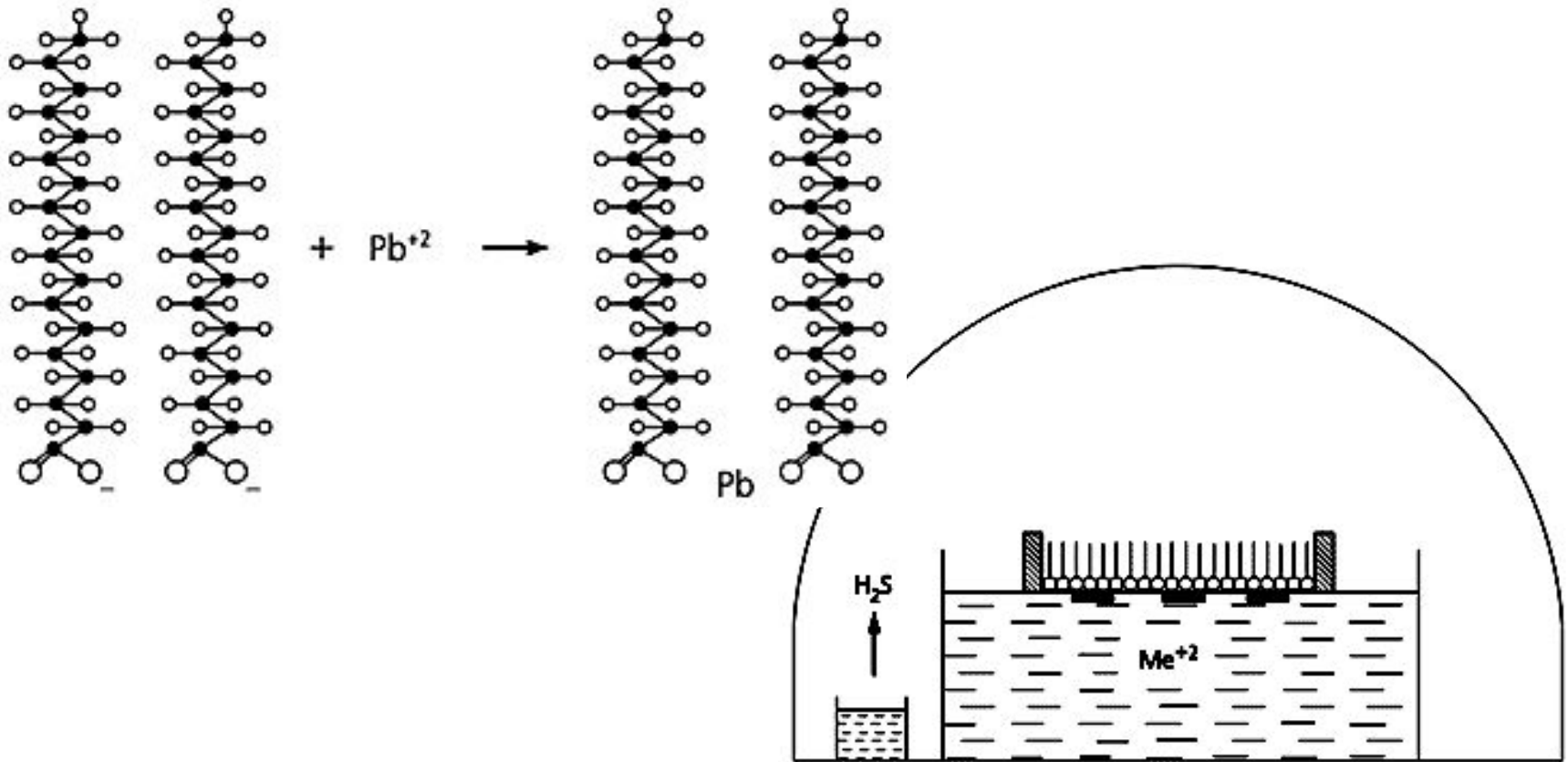
Z-тип

ТРИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПА ПЛЕНОК Л.-Б.

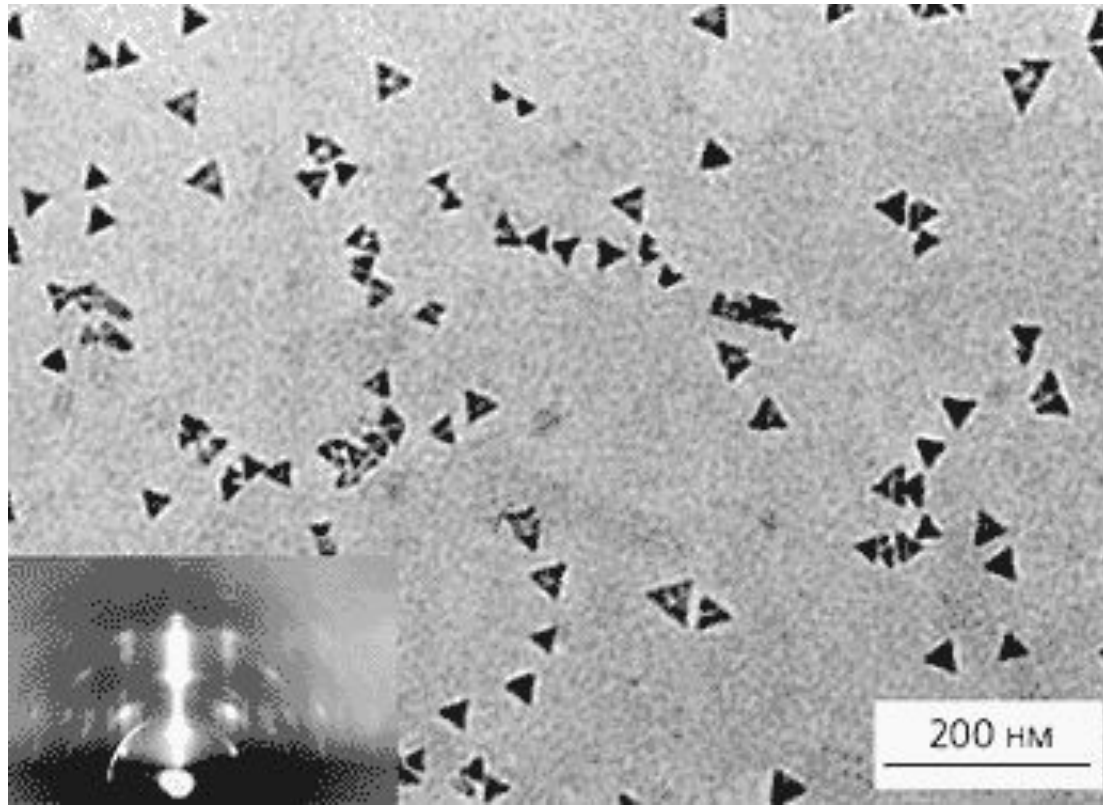


СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ Л.-Б.

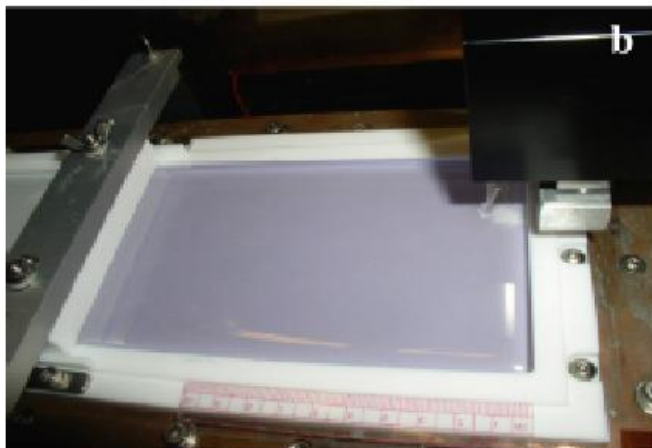
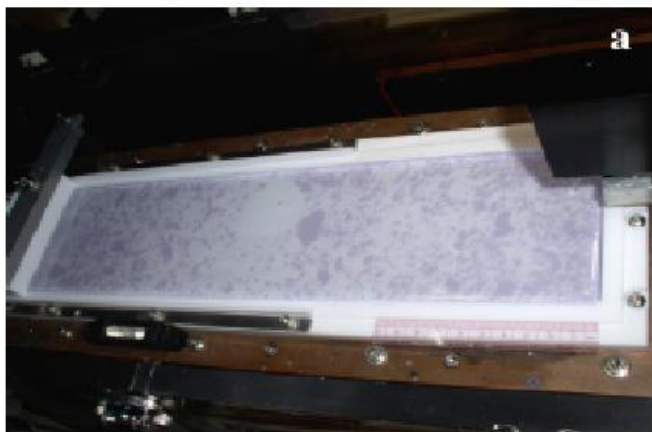
Соль металла растворяют в воде, в процессе синтеза растущий на поверхности слой обрабатывают газообразным H_2S



Изображение наночастиц PbS, полученное методом ПЭМ

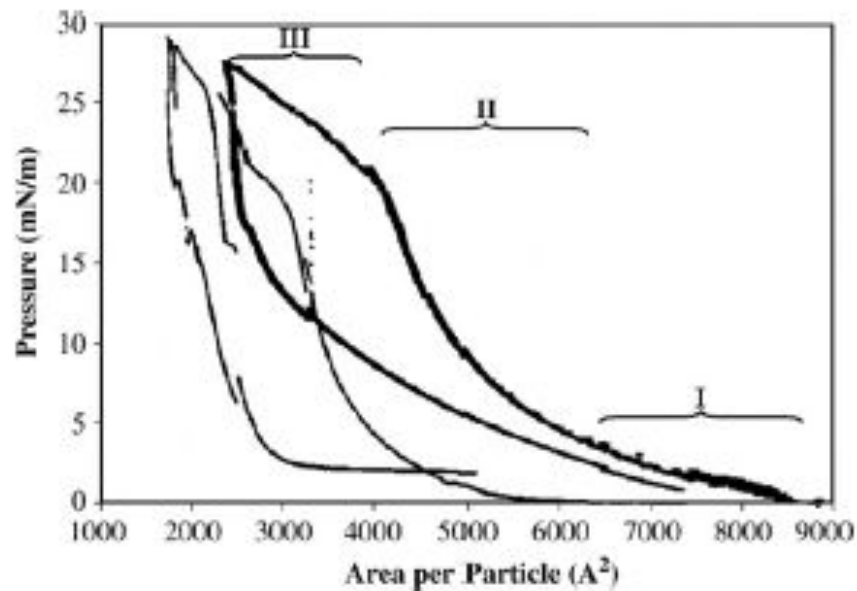


ИЗОБРАЖЕНИЕ ВАННЫ Л.-Б. С НАНЕСЕННЫМ НА ПОВЕРХНОСТЬ ВОДЫ СЛОЕМ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ЗОЛОТА, МОДИФ. ДОДЕКАНТИОЛОМ



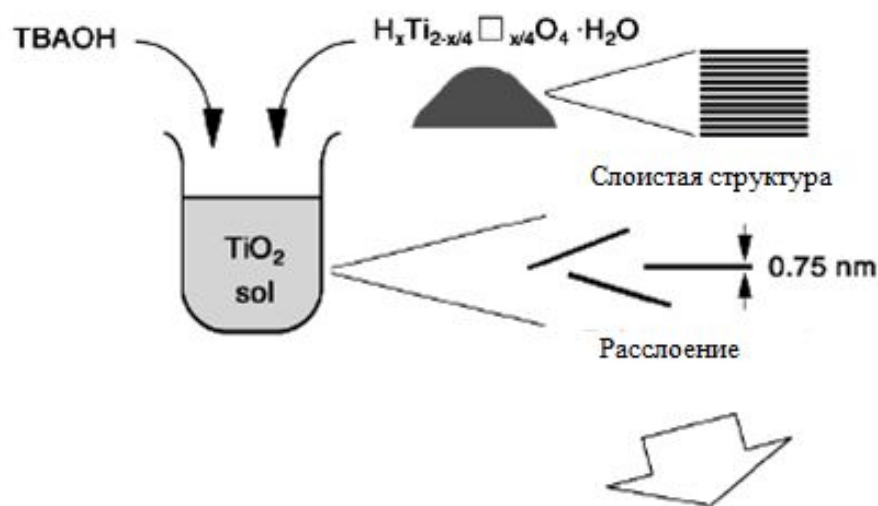
a - сразу после нанесения,
b - после смещения подвижного барьера

Изменение давления в слое в зависимости от его плотности

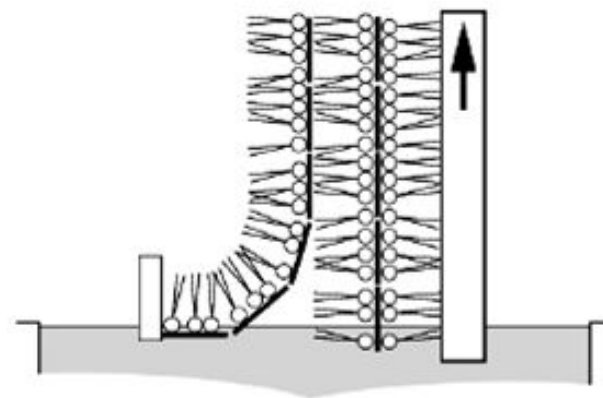


НАНОКОМПОЗИТ, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ Л.-Б. ИЗ ПАВ (DODAB) И КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА НАНОПЛОСКОСТЕЙ $H_xTiO_y \cdot nH_2O$

Шаг 1. Получение суспензии



Шаг 3. Л.-Б. осаждение



Шаг 2. Комплексаия плоскостей с DODAB на границе раздела воздух - вода и сжатие

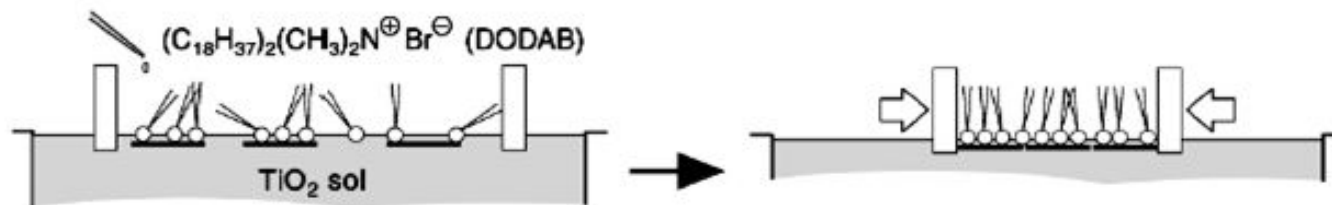
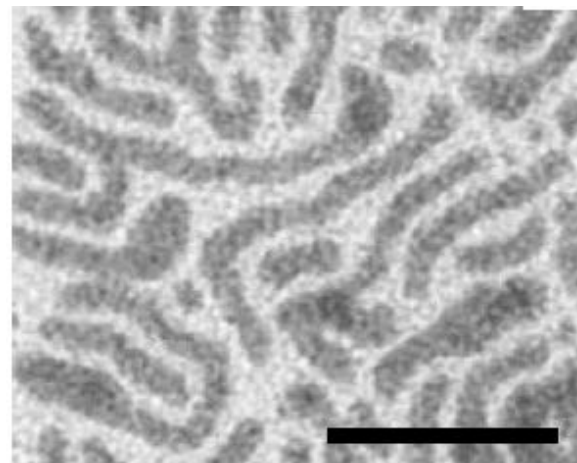
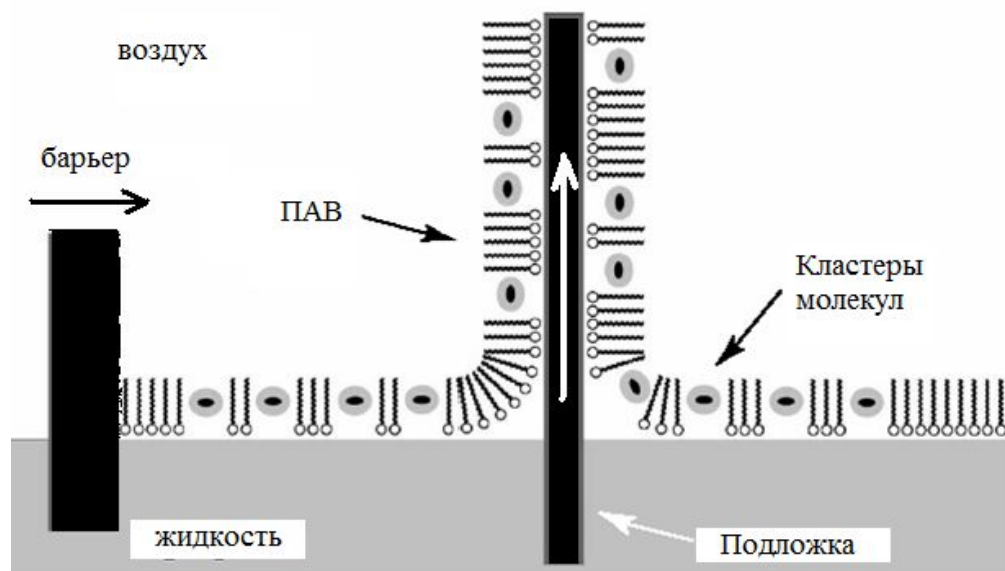


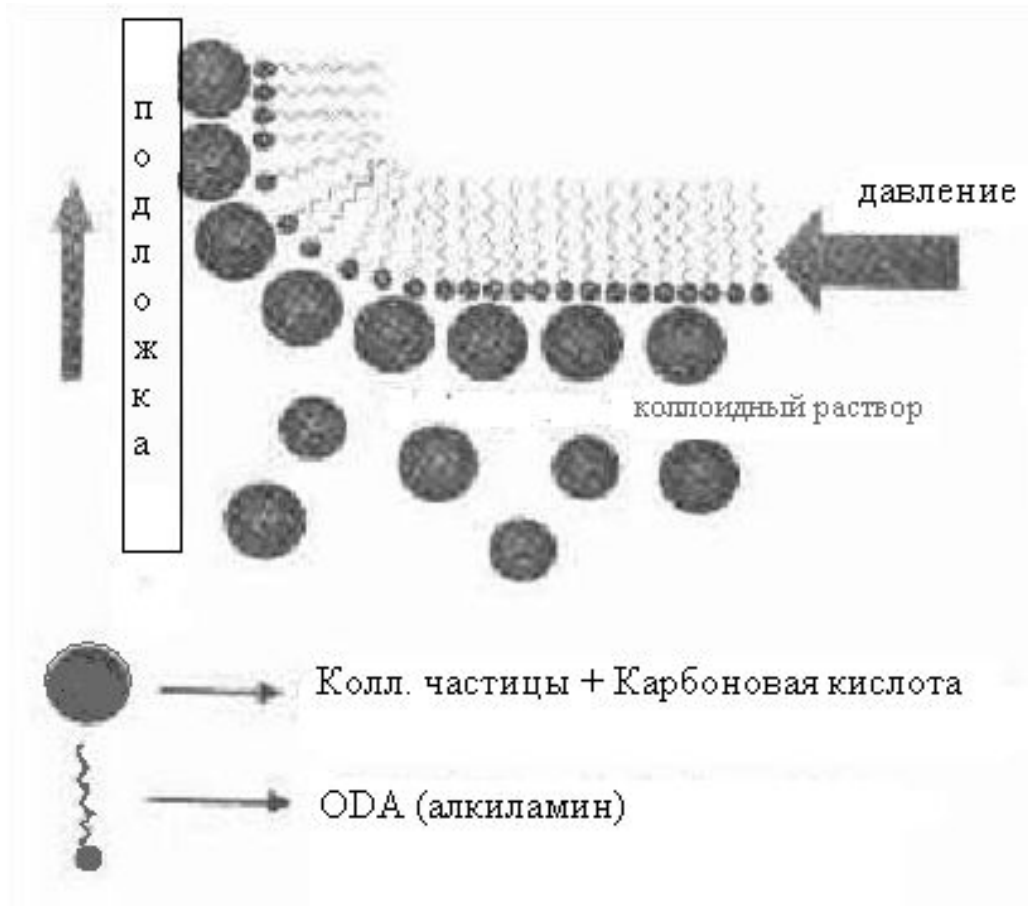
СХЕМА СИНТЕЗА МЕТОДОМ Л.-Б. СЛОЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ЛИГАНД - СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ КЛАСТЕРЫ МЕТАЛЛОВ



Шкала
70 нм

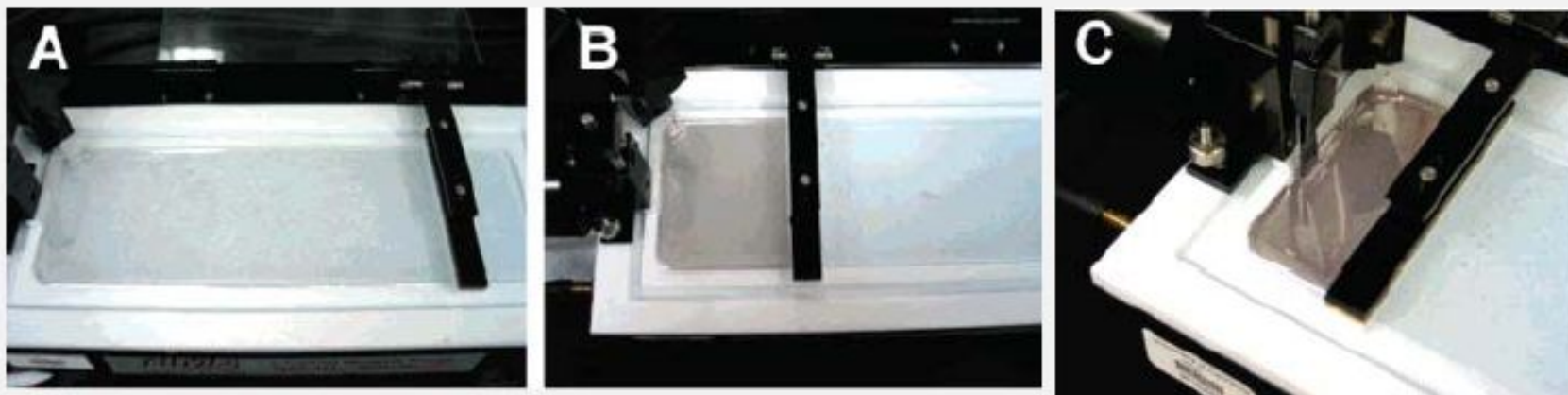
ПЭМ изображение монослоя,
синтезированного методом Л.-Б. на
поверхности 0,001М р-ра NaBH_4 с
участием $\text{Pd}(\text{Ac})_2$ и октадециламина в
хлороформе

СХЕМА, ПОКАЗЫВАЮЩАЯ ПЕРЕХОД КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ РАСТВОРА НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОДЛОЖКИ В ХОДЕ ЕЕ ИЗВЛечения ЧЕРЕЗ ГРАНИЦУ РАЗДЕЛА СО СЛОЕМ ПАВ (ODA)



При модификации коллоидной частицы карбоновой кислотой уменьшается ее электростатическая подвижность на границе раздела вода – воздух с положительно заряженными ODA молекулами и, вследствие этого, происходит перенос наночастиц на подложку

СТАДИИ НАНЕСЕНИЯ НА ПОДЛОЖКУ МЕТОДОМ Л.-Б. СЛОЕВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ НАНОПРОВОЛОК СЕРЕБРА



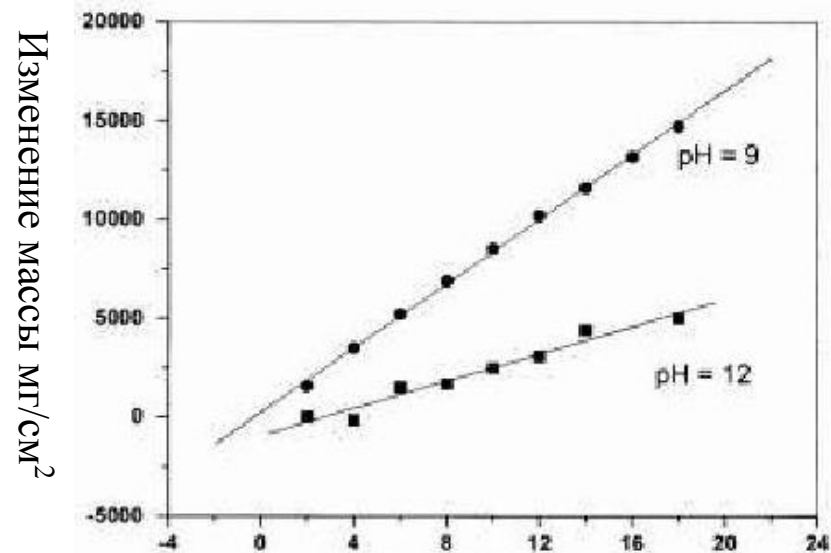
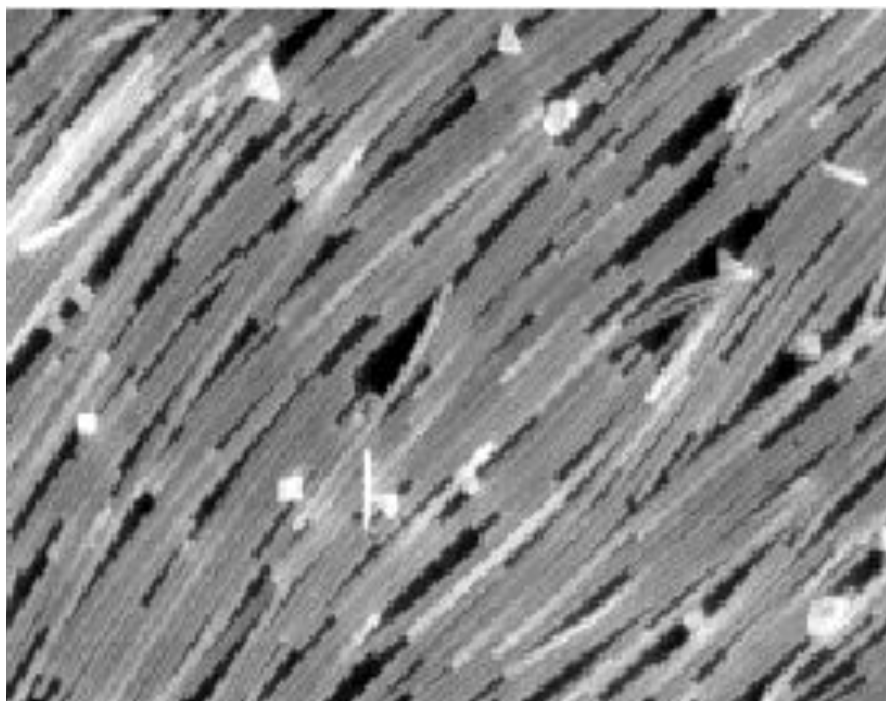
A – На поверхность нанесена суспензия нанопроволок серебра в CCl_4 ,

B – При смещении барьера на поверхности воды образован плотный слой,

C – Монослой переносится на подложку

Синтез монослоев серебра методом Л.-Б.

Изображение монослоя нанопроволок Ag

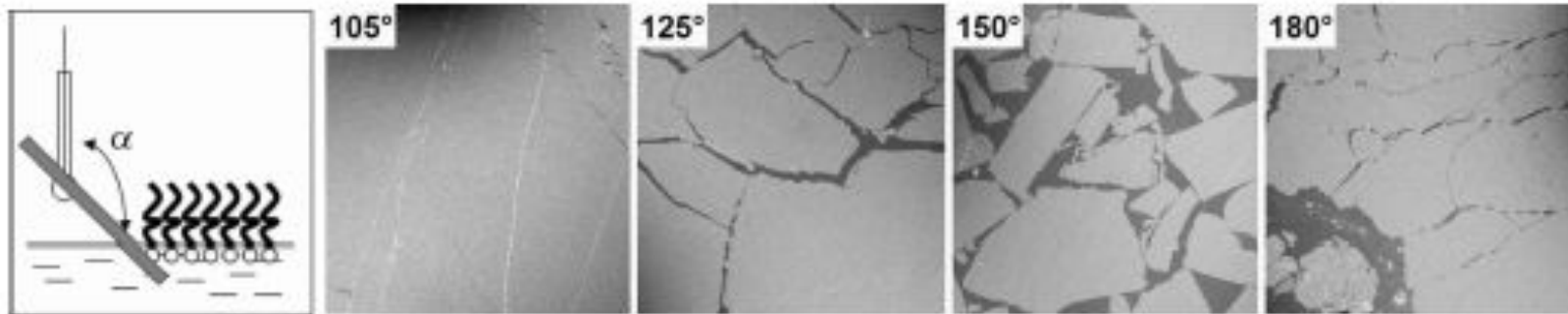


Количество монослоев

Морфология слоев, полученных методом Л.-Б. зависит от условий синтеза:

- От угла наклона подложки
- От температуры раствора и среды
- От давления
- От состава и pH растворов

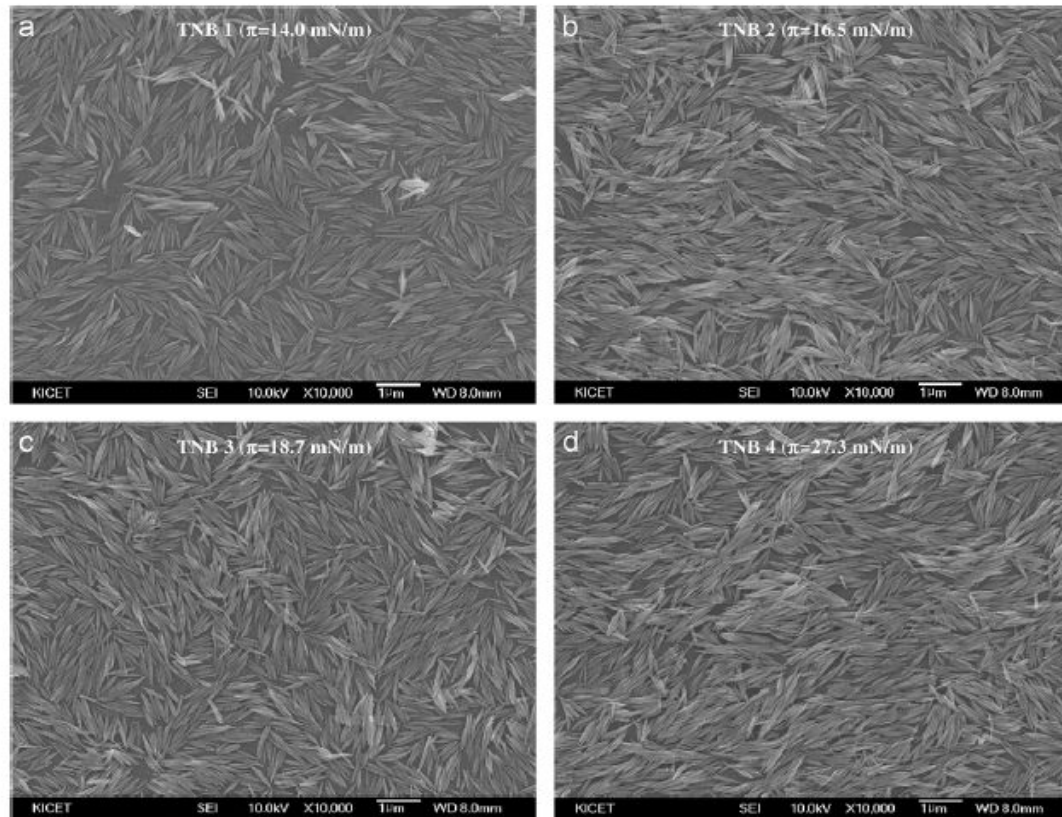
МОРФОЛОГИЯ СЛОЕВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ, ЗАВИСИТ ОТ УГЛА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОДЛОЖКИ ИЗ ВОДЫ



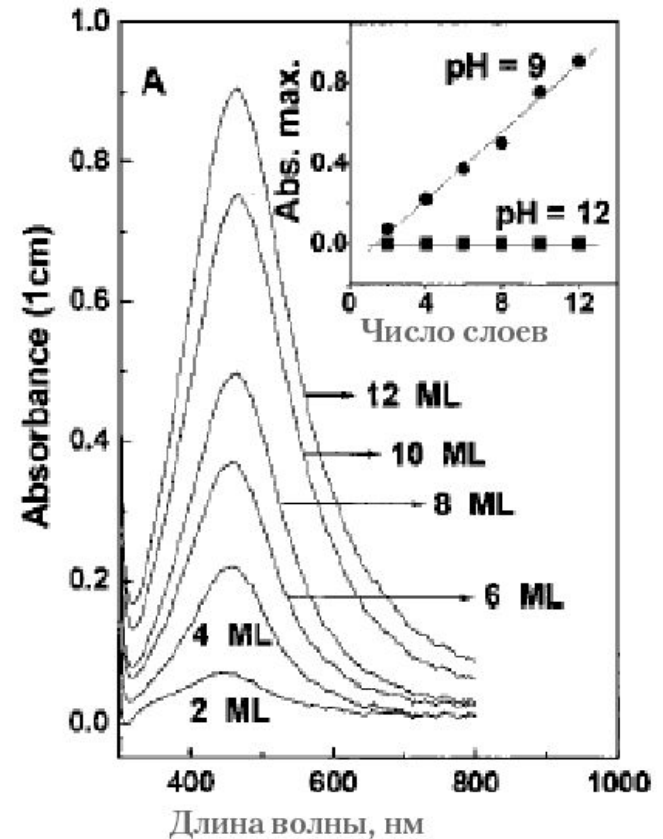
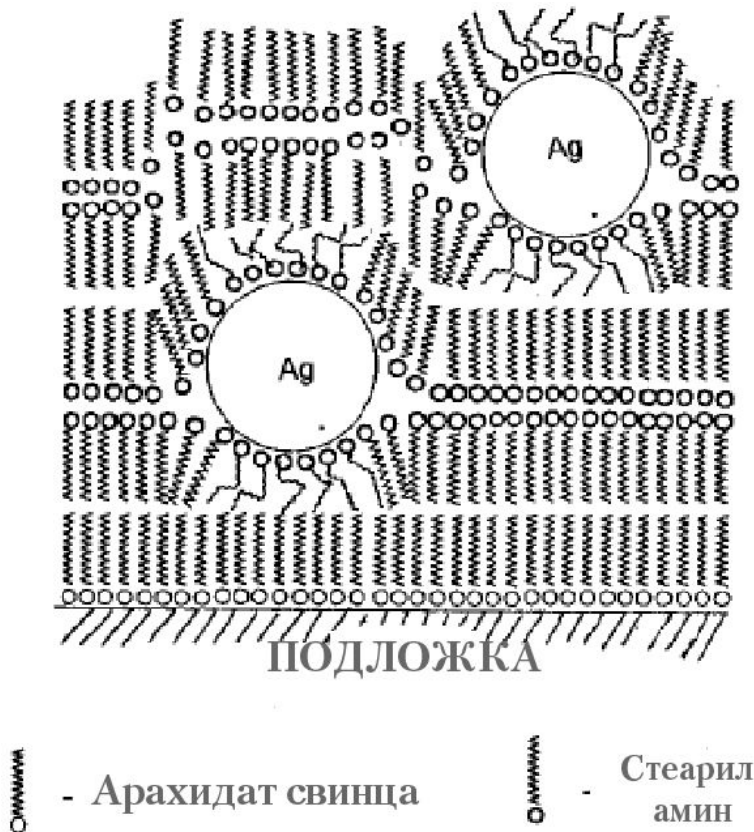
Монослой Co-Pt наночастиц, полученных на поверхности монокристаллического Si при различных углах наклона подложки

ИЗОБРАЖЕНИЯ СЛОЕВ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ WO_3 НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ СЖАТИЯ СЛОЕВ

a- $\pi = 14,0 \text{ mN/m}$, *b* - 16,5, *c* - 18,7, *d* - 27,3 mN/m

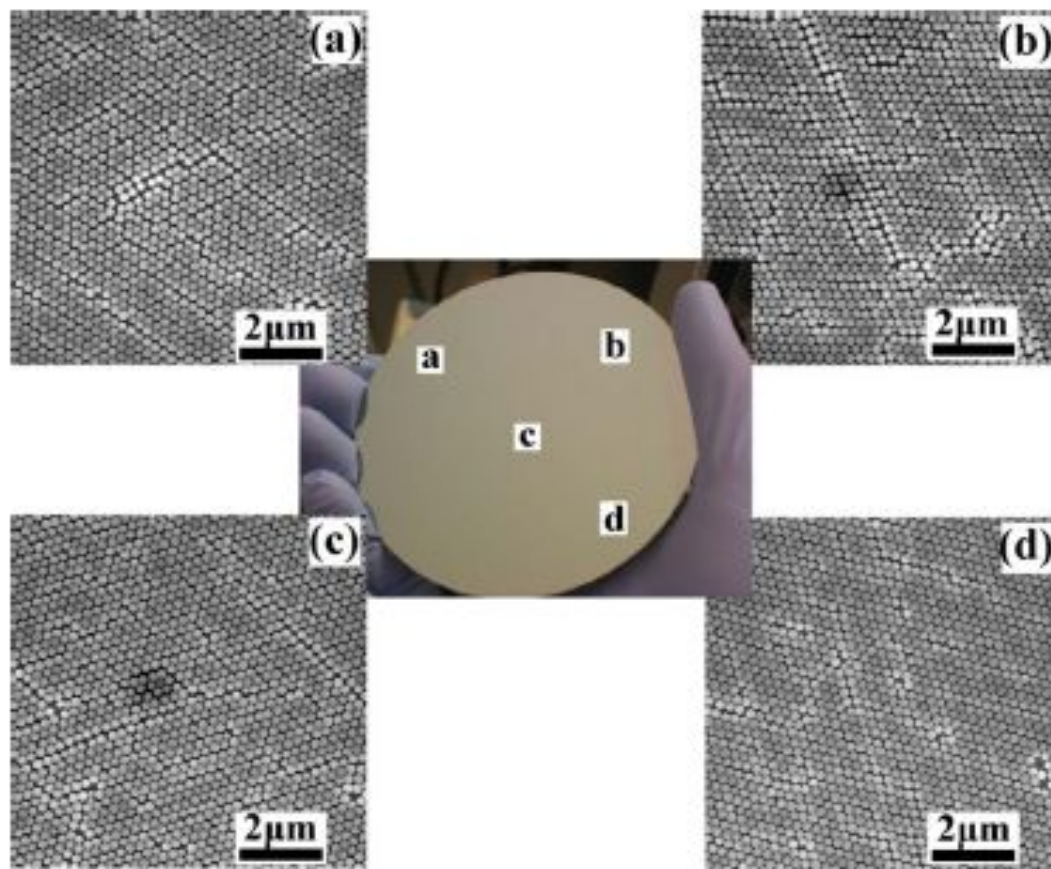


Синтез гибридного мультислоя методом Ленгмюра - Блоджетт



ПРИМЕР СИНТЕЗА МУЛЬТИСЛОЯ, СОДЕРЖАЩЕГО СТЕАРИЛ АМИН, АРАХИДАТ СВИНЦА И НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА

СЛОЙ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ SiO_2 , ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ Л.-Б. НА ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ ИЗ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ



Одно из
важнейших
преимуществ
метода
Ленгмюра –
Блоджетт –
возможность
получения
однородных
пленок

СИНТЕЗ СЛОЯ CdS С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ СТАВ И ДОДЕКАНТИОЛА

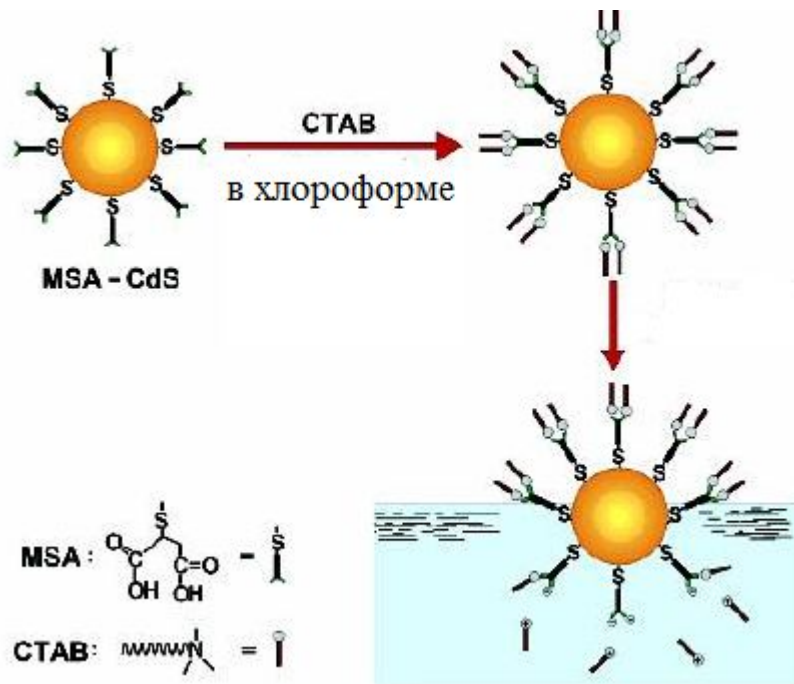
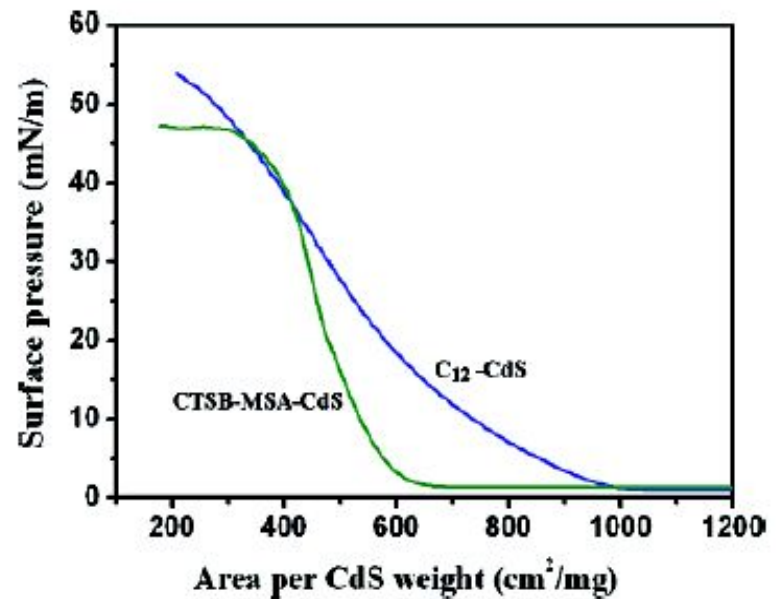


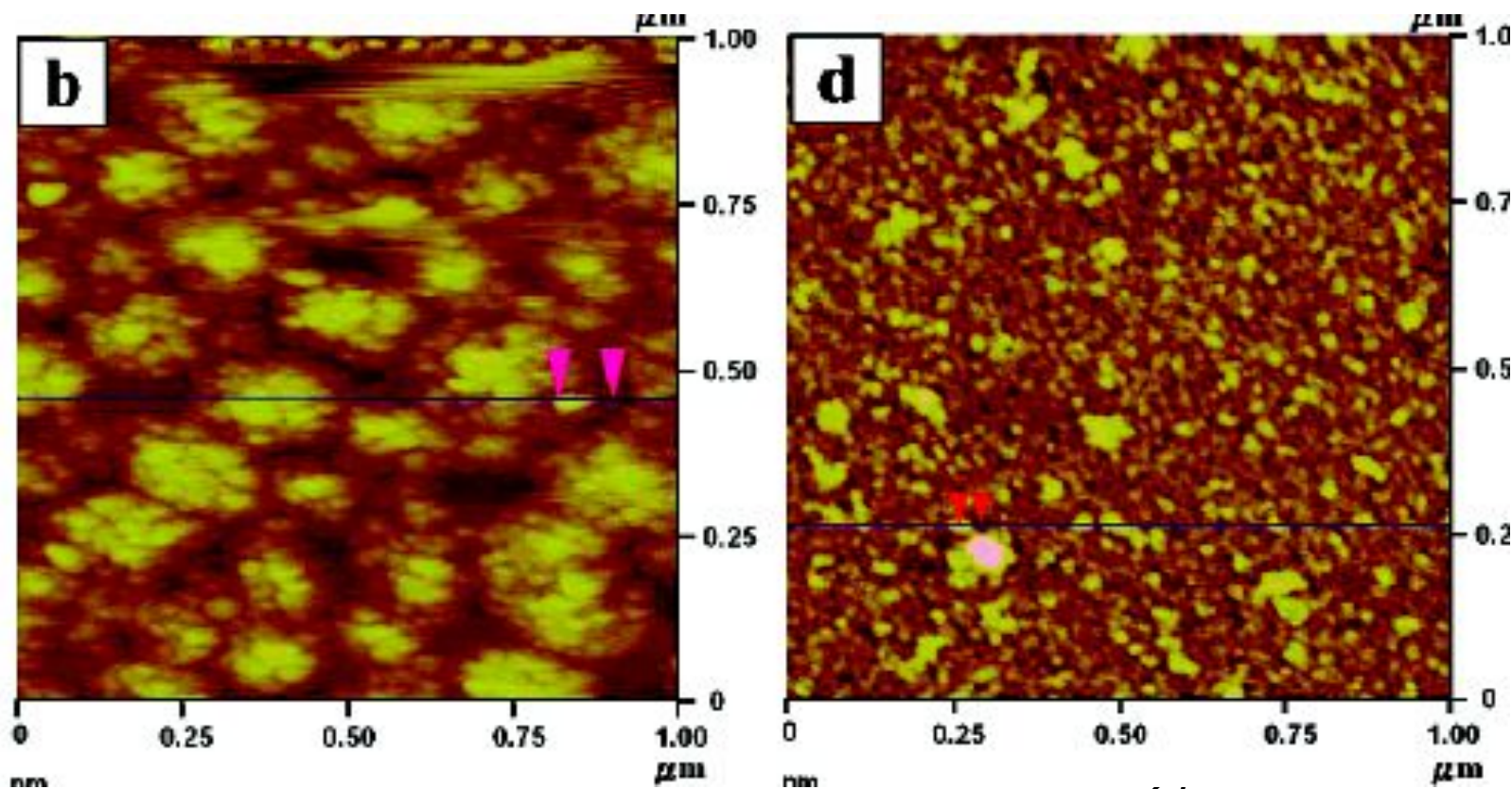
Схема адсорбции молекулы СТАВ на MSA – покрытой частице CdS и разложение СТАВ на границе раздела жидкость - воздух

Изотермы давление – площадь (S/W) монослоев CdS: C₁₂-CdS и MSA-CdS



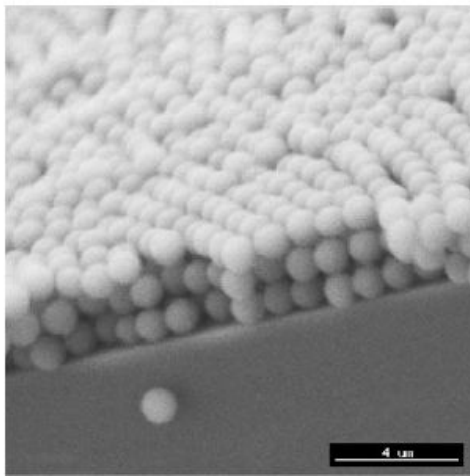
C₁₂- додекантиол

АСМ изображение слоя CdS с
функциональными группами додекантиола
(*b*) и MSA-СТАВ (*d*)

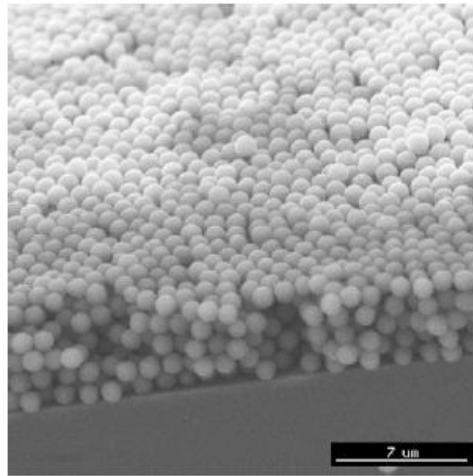


СИНТЕЗ 3D КОЛЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ SiO₂

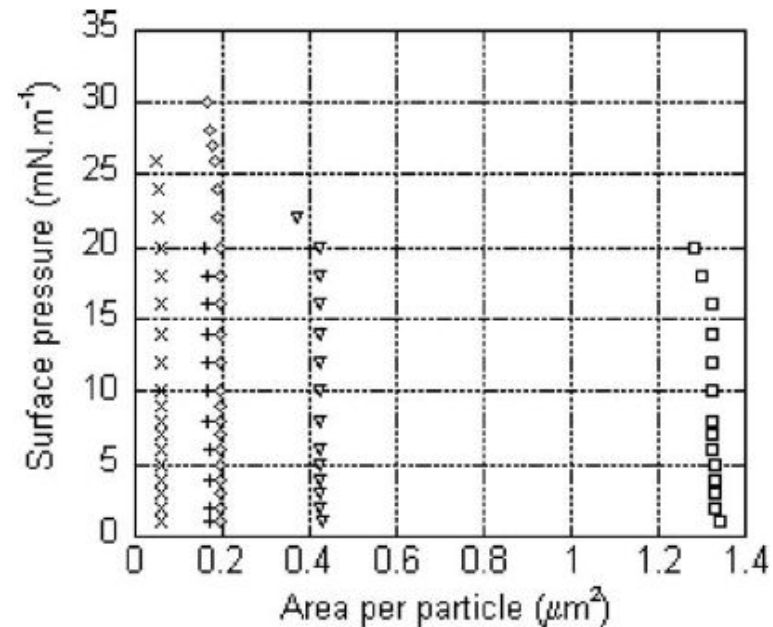
Коллоидные частицы SiO₂ были функционализированы аллилтриметоксисиланом или аминопропилтриэтоксисиланом



(a)

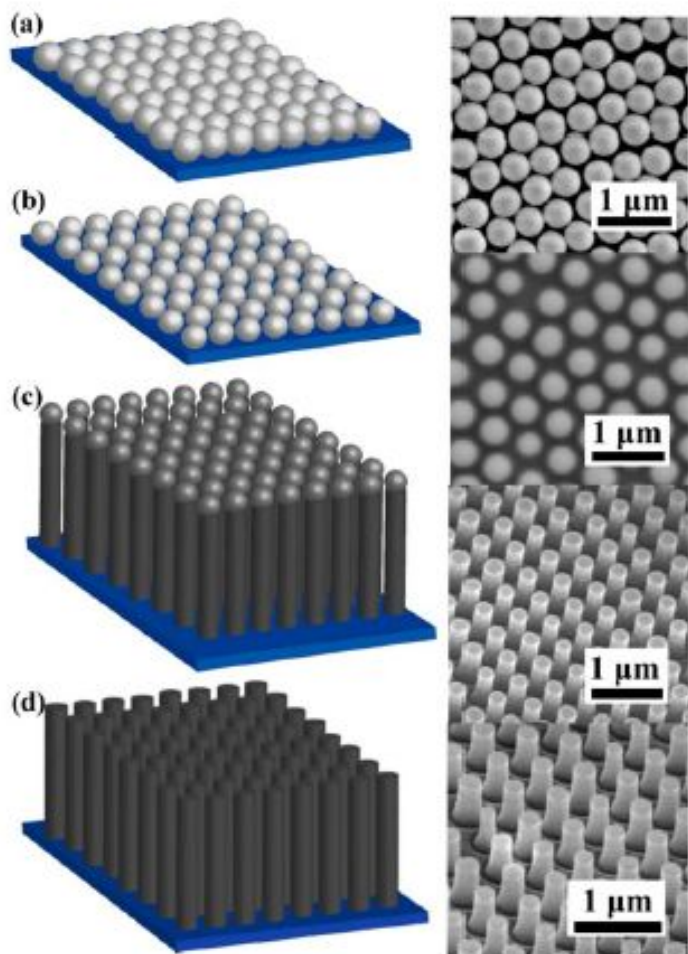


(b)



Изображения слоев, полученных после 3 и 5 циклов обработки

Применение пленок Л.-Б. для получения наностержней Si



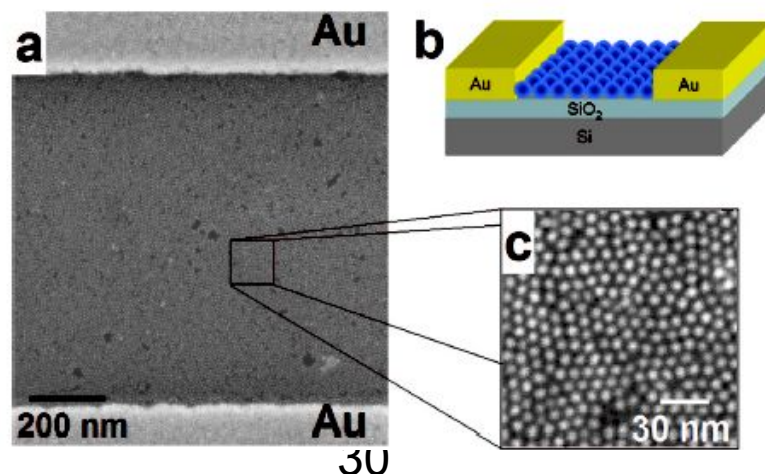
Стадии процесса:

- Осаждение наночастиц Si методом Л.-Б.
- Окисление – получение маски
- Анизотропное травление
- Удаление маскирующего слоя

Особенности формирования пленок Л.-Б.

- высокая степень упорядоченности на молекулярном и надмолекулярном уровне
- возможность контролирования состава, структуры, кристалличности синтезируемых слоев
- простота технологии получения
- возможность встраивания в плёнку разнообразных биологических молекул, или неорганических наноконпонентов
- возможность создавать органо-неорганические наноконпозитные молекулярные упорядоченные ансамбли, включающие в себя биологически-активные конпоненты

ИЗОБРАЖЕНИЕ
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОГО
УСТРОЙСТВА, СОДЕРЖАЩЕГО СЛОЙ
Ленгмюра - Блоджетт



30