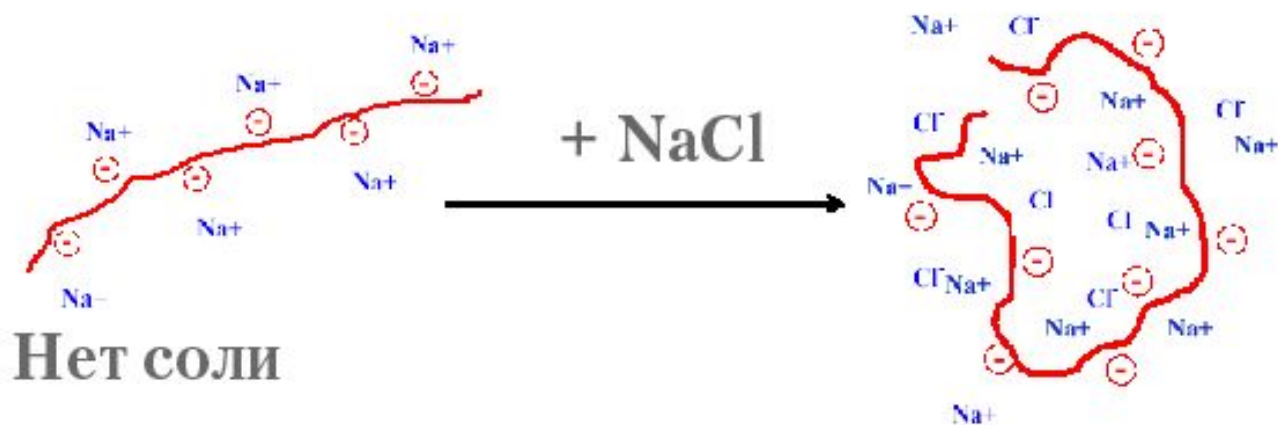


ЛЕКЦИЯ 12.

СИНТЕЗ НАНОСЛОЕВ ГИБРИДНЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДАМИ ИОННОГО
И ИОННО-КОЛЛОИДНОГО
НАСЛАИВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ - ЭТО ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ С МОЛ. ВЕСОМ $\sim 10000 - 500000$, ИМЕЮЩИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ, НЕСУЩИЕ ЗАРЯД. БЛАГОДАРЯ ЭТОМУ ДАННЫЕ ВЕЩЕСТВА РАСТВОРИМЫ В ВОДЕ

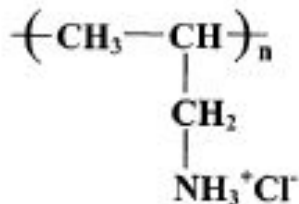


В данной лекции будет рассмотрен

синтез слоев, состоящих из:

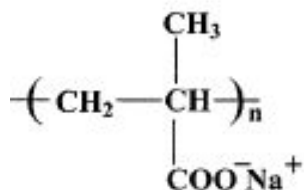
- КАТИОНОВ И АНИОНОВ П/Э,
- ИОНОВ П/Э И ОРГ. ВЕЩЕСТВ,
- ИОНОВ НЕОРГ. ВЕЩЕСТВ И П/Э,
- КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ И П/Э,
- НАНОТРУБОК И П/Э.

ПРИМЕРЫ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ



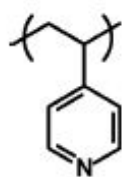
PAH

poly(allylamine hydrochloride)



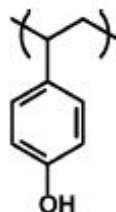
PMAA

poly(methacrylic acid)



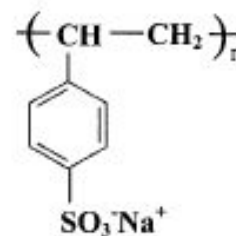
PVPy

Poly(4-vinylpyridine)



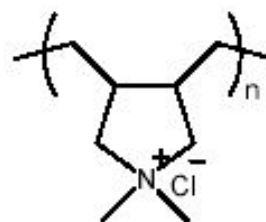
PVPh

Poly(4-vinylphenol)

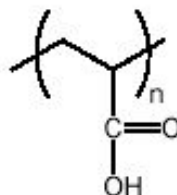


PSS

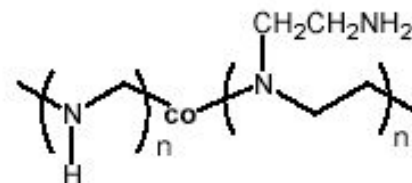
Poly(sodium 4-styrenesulfonate)



Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC)

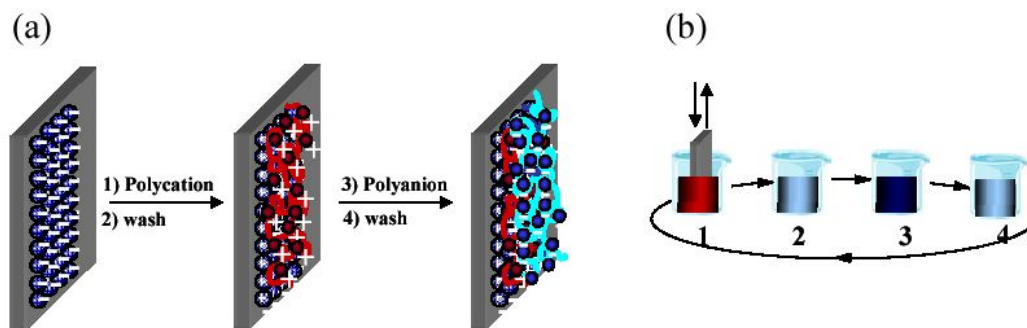


Poly(acrylic acid) (PAA)

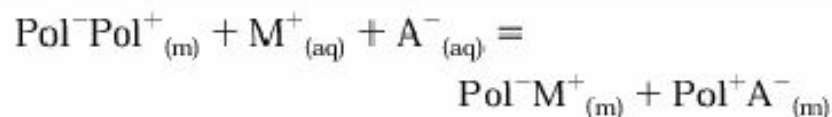


Poly(ethyleneimine) (PEI)

H. Decher (1991 г.) показал, что при попеременной и последовательной обработке подложки по методике ИН растворами полиэлектролитов в катионной и анионной формах с промежуточным удалением избытка реагентов промывкой растворителем и просушкой образца на воздухе на поверхности образуется слой органического вещества.

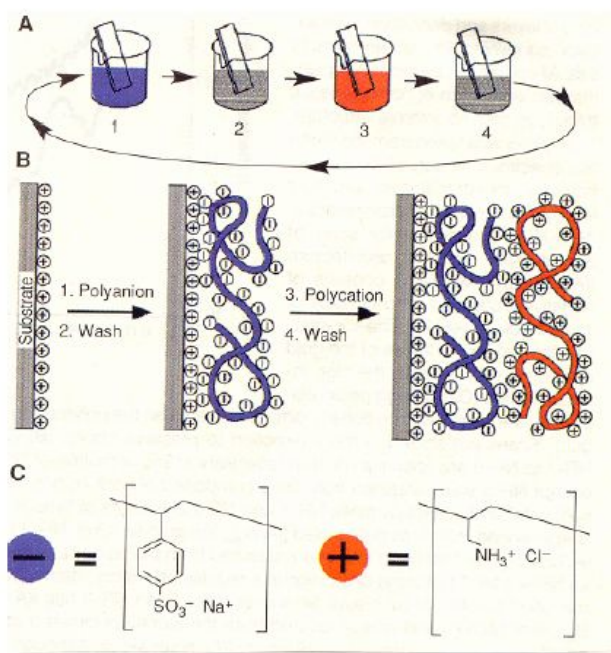


$\text{Pol}^- \text{Pol}^+$ является труднорастворимым веществом



$$K_2 = \frac{[\text{Pol}^- \text{M}^+_{(m)}][\text{Pol}^+ \text{A}^-_{(m)}]}{[\text{Pol}^- \text{Pol}^+_{(m)}][\text{M}^+_{(aq)}][\text{A}^-_{(aq)}]}$$

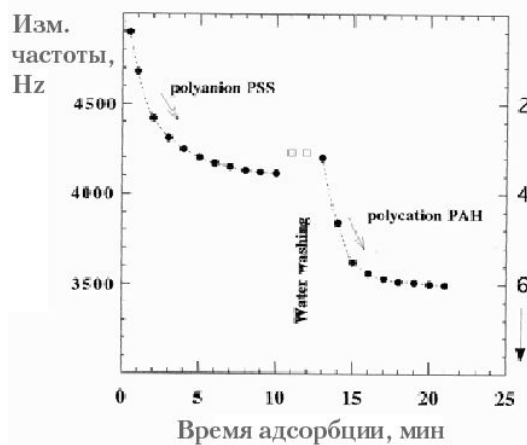
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОБРАБОТОК ПОДЛОЖКИ ПРИ СИНТЕЗЕ СЛОЯ П/Э



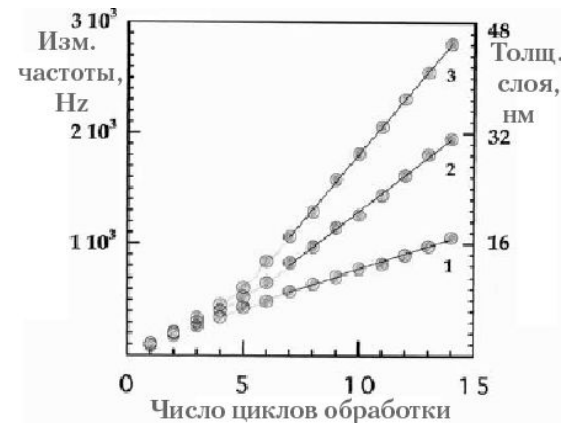
1-2. Обработка подложки, имеющей в растворе положительный заряд в анион-содержащем растворе п/э и ее промывка растворителем,

3-4. Обработка в катион-содержащем растворе п/э и ее промывка растворителем.

Изменение частоты кварцевого резонатора, используемого в качестве подложки в процессе синтеза слоя п/э



Влияние времени обработки



Влияние ионной силы раствора на кинетику адсорбции п/э

1- слой PDPA-PSS получен в чистой воде, pH=6,5,
2- 0,5M растворе NaCl и PDPA, 3 - 0,5M растворе NaCl PDPA и PSS

При синтезе нанослоев с участием молекул п/э образование слоя может происходить в результате адсорбции с участием:

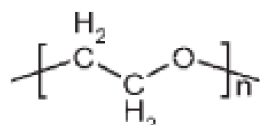
- **электростатических взаимодействий** между противоположно заряженными ионами,
- **водородных связей,**
- **донорно-акцепторных связей,**
- **ковалентных связей.**

СИНТЕЗ СЛОЕВ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ П/Э



PAA

Акцептор

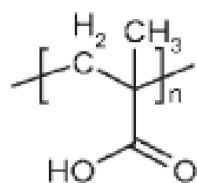


PEO

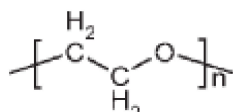
Оптим. pH

3.6

...



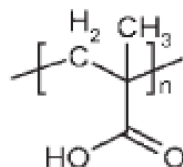
PMAA



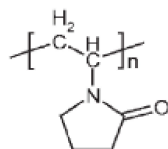
PEO

4.6

...



PMAA



PVPON

6.9

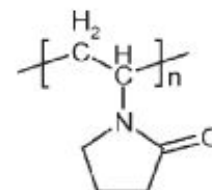
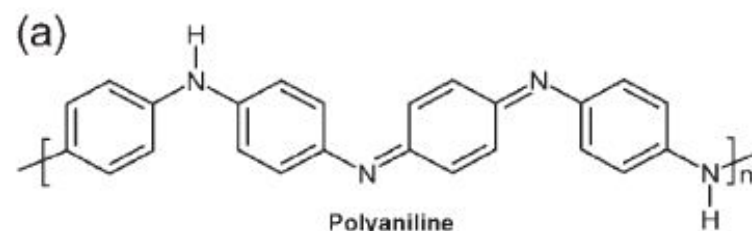
...

PAA – polyacrylic acid

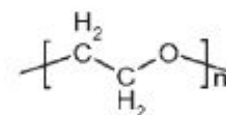
PEO – polyethylene oxide

PMAA – polymethacrylic acid

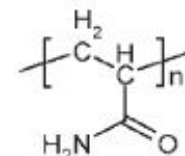
PVPON - polyvinylpyrrolidone



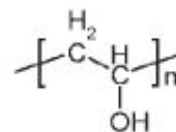
Poly(vinyl pyrrolidone)



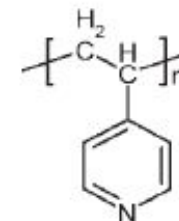
Poly(ethylene oxide)



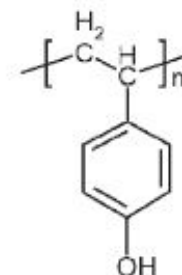
Polyacrylamide



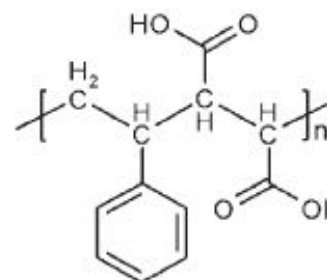
Poly(vinyl alcohol)



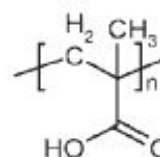
Poly(4-vinyl pyridine)



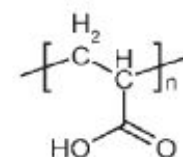
Poly(4-vinyl phenol)



Poly(styrene-alt-maleic acid)

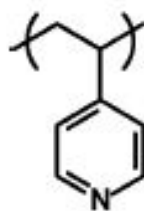
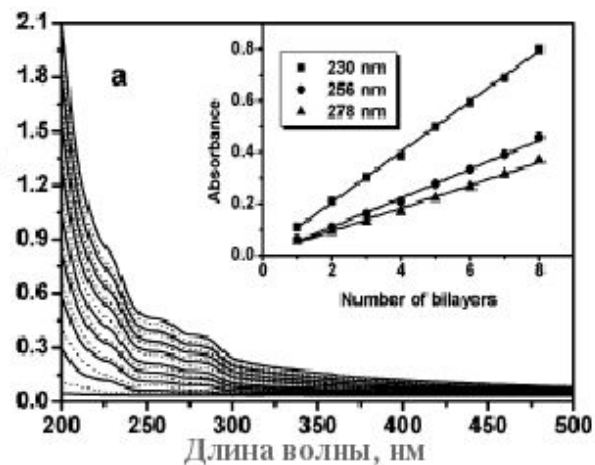


Poly(methacrylic acid)

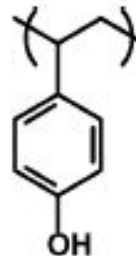


Poly(acrylic acid)

ПРИМЕР СИНТЕЗА СЛОЯ, СОСТОЯЩЕГО ИЗ Poly(4-vinylpyridine) и Poly(4-vinylphenola)

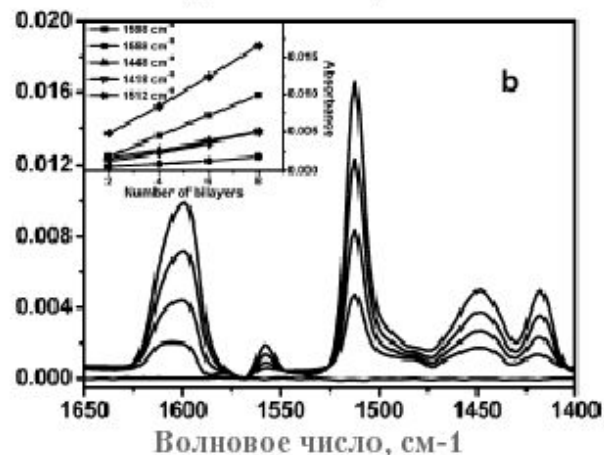


PVPy

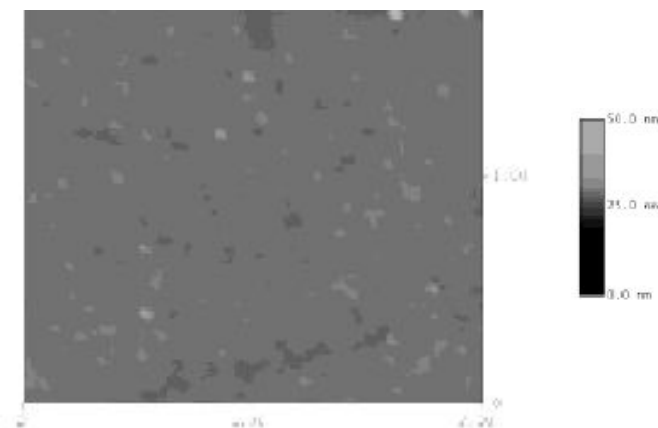


PVPh

Данный слой
образован за счет
возникновения
водородных связей
между молекулами п/э

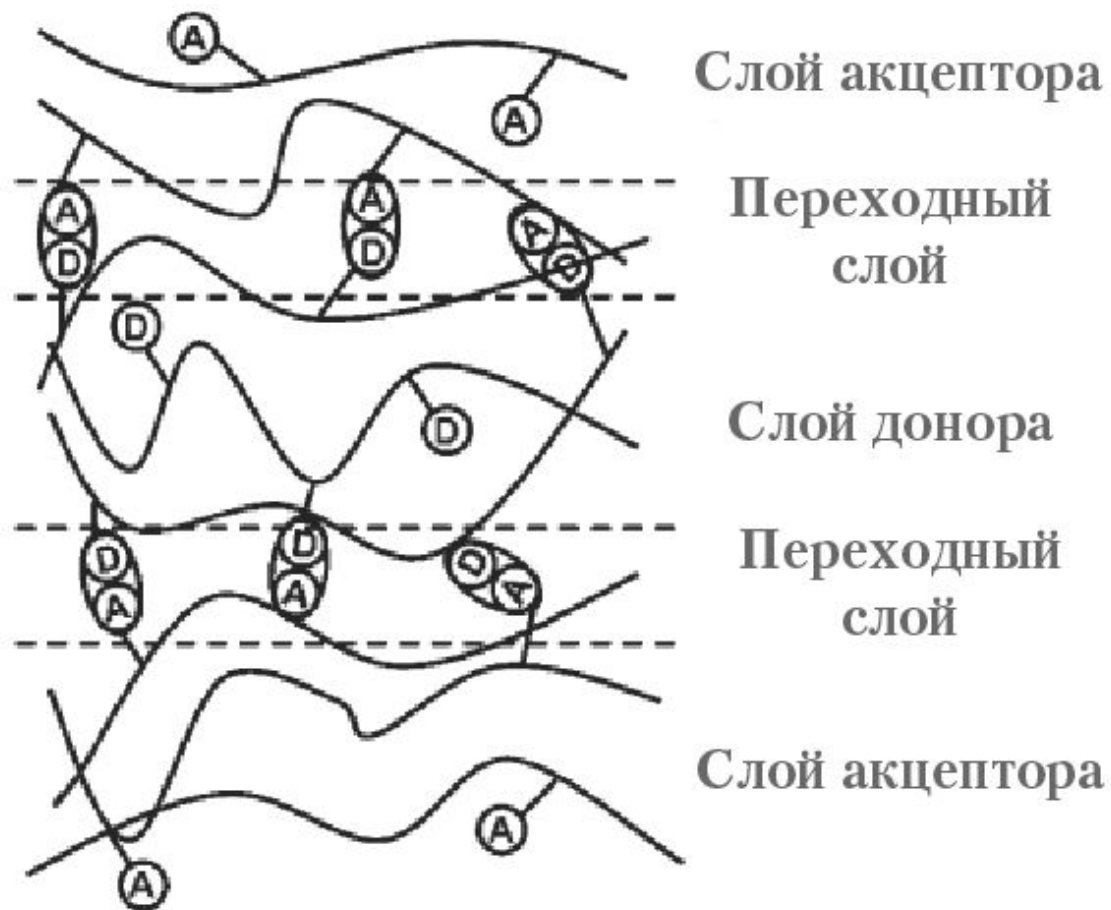


АСМ изображение слоя

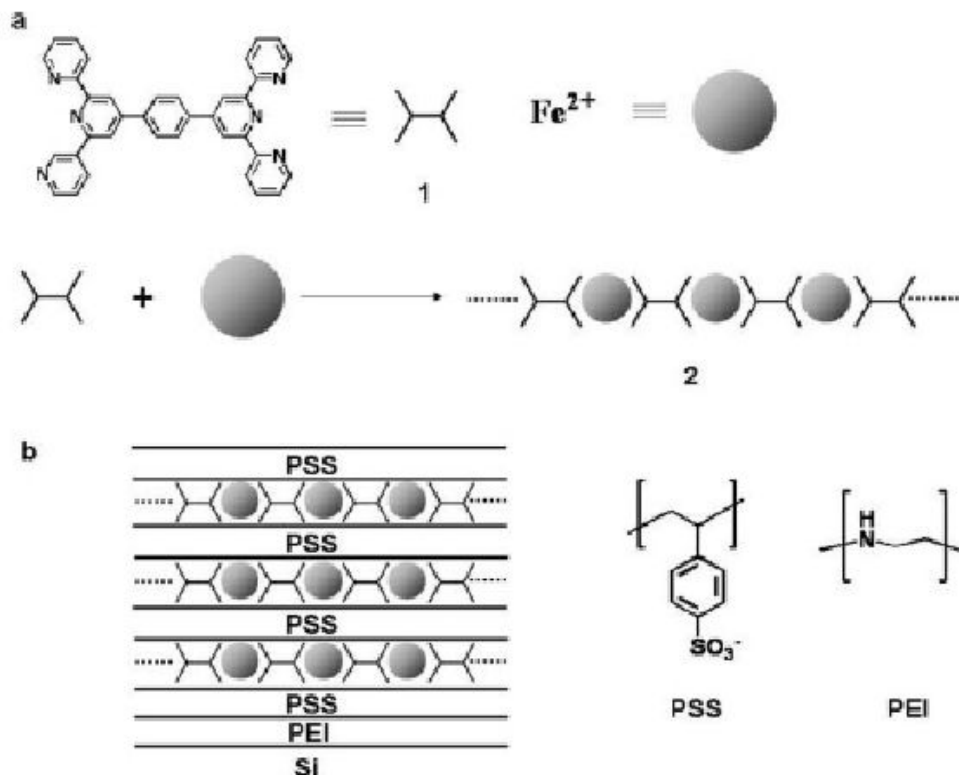


СИНТЕЗ С УЧАСТИЕМ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СВЯЗЕЙ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Схема образования слоя



СИНТЕЗ МУЛЬТИСЛОЯ ЗА СЧЕТ КООРДИНАЦИИ КАТИОНОВ МОЛЕКУЛАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

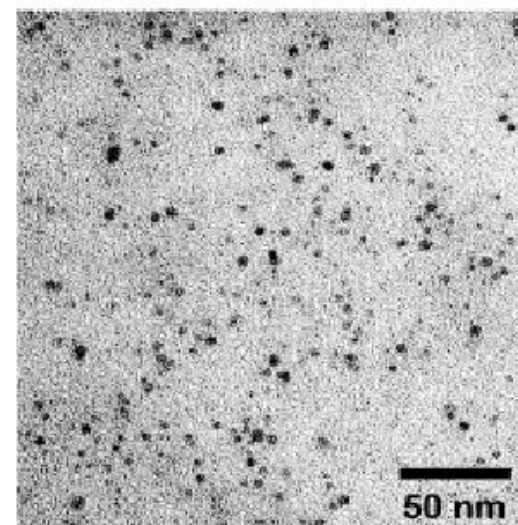
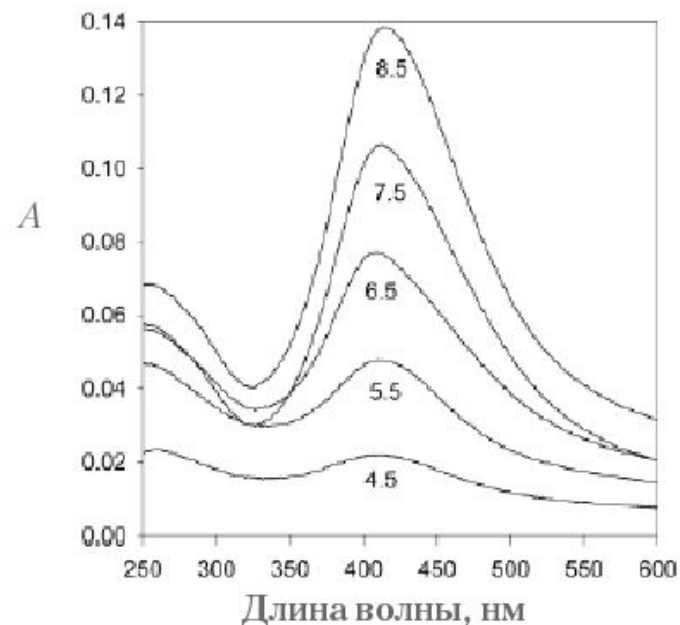
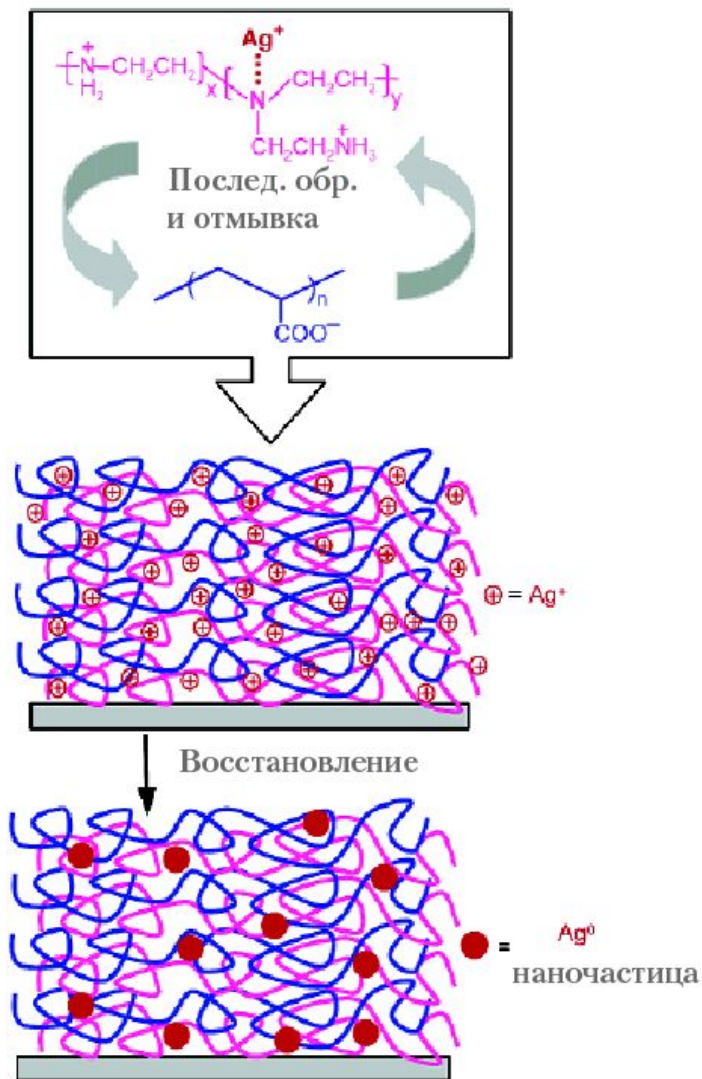


Послойный синтез с участием молекул п/э открывает новые возможности создания своеобразных “гибридных” веществ, содержащих как органические, так и неорганические вещества, в том числе катионы и коллоидные частицы.

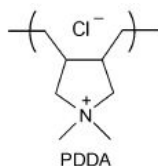
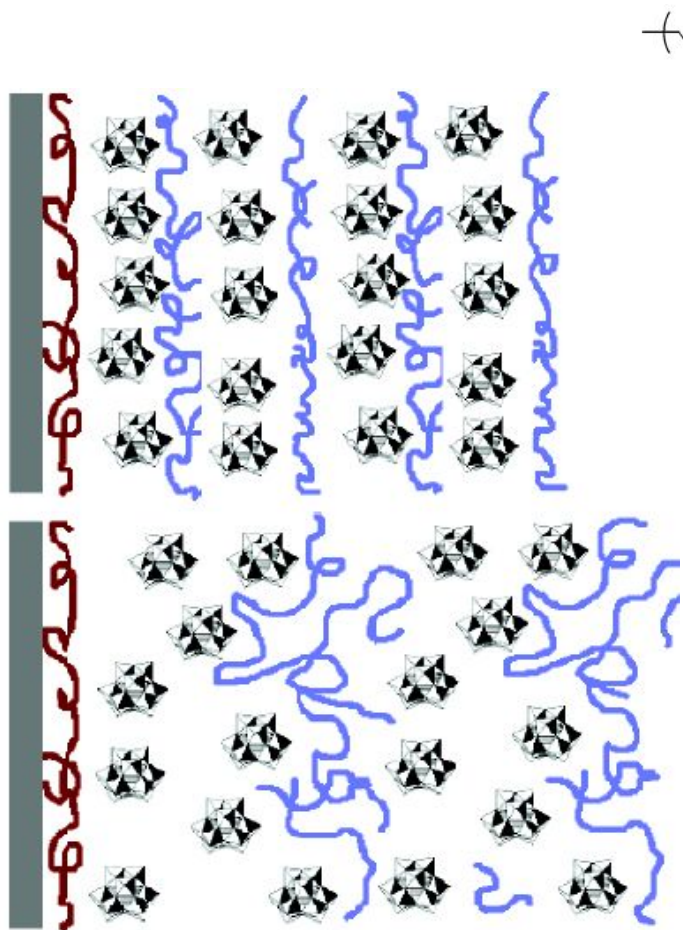
Схема строения синтезированного
слоя

Xi Zhang,* Huan Chen and Hongyu Zhang
Chem. Commun., 2007, 1395–1405

СИНТЕЗ СЛОЕВ ПУТЕМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ АДсорбЦИИ КАТИОНОВ СЕРЕБРА В СМЕСИ С РЕИ И АНИОНОВ РАА



СИНТЕЗ СЛОЕВ ПУТЕМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ П/Э И АНИОНОВ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ



Спектр пропускания слоя
 $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ -PDDA

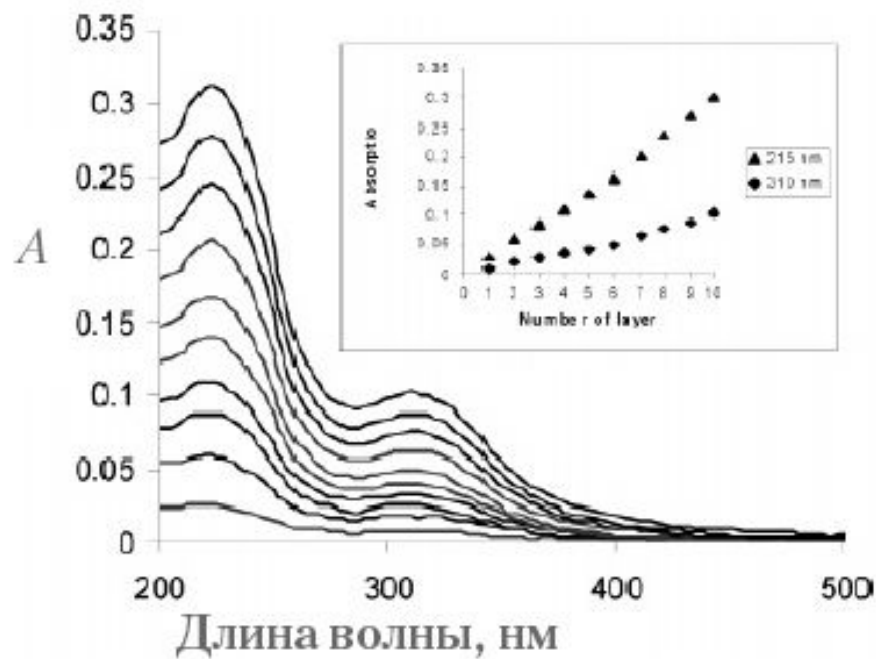
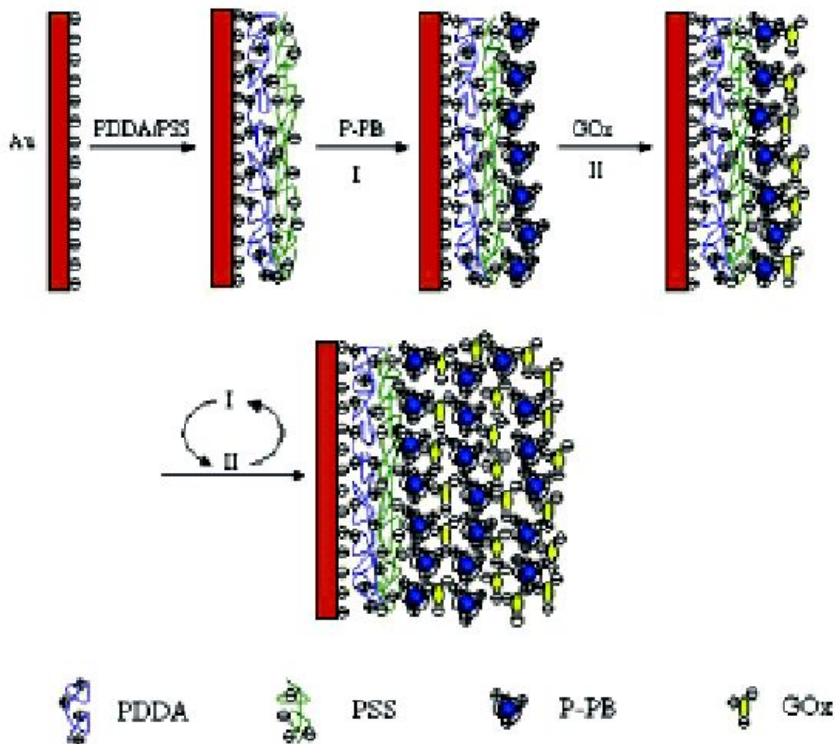


Схема строения полученного
соединения

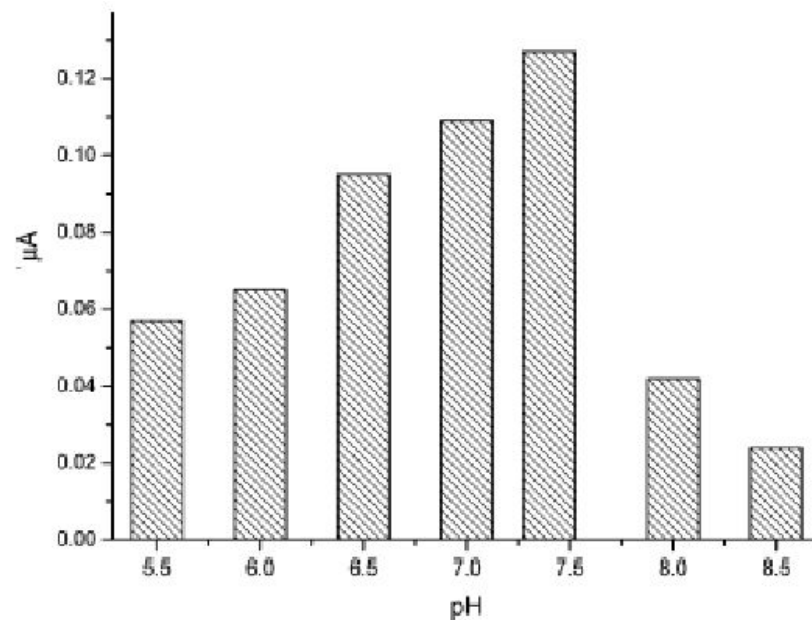
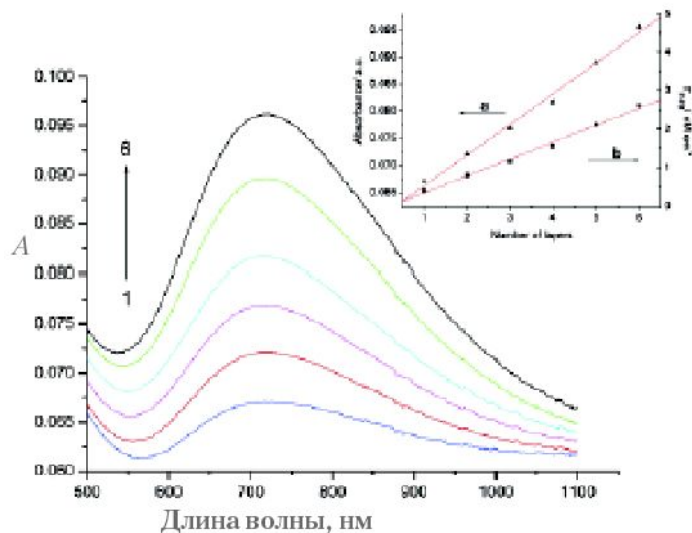


Мультислой PDDA/PSS-PB-GOx как сенсор на глюкозу

PB – $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}(\text{H}_2\text{O})_x$ $x=14-16$,

Goх - глюкоза оксидаза

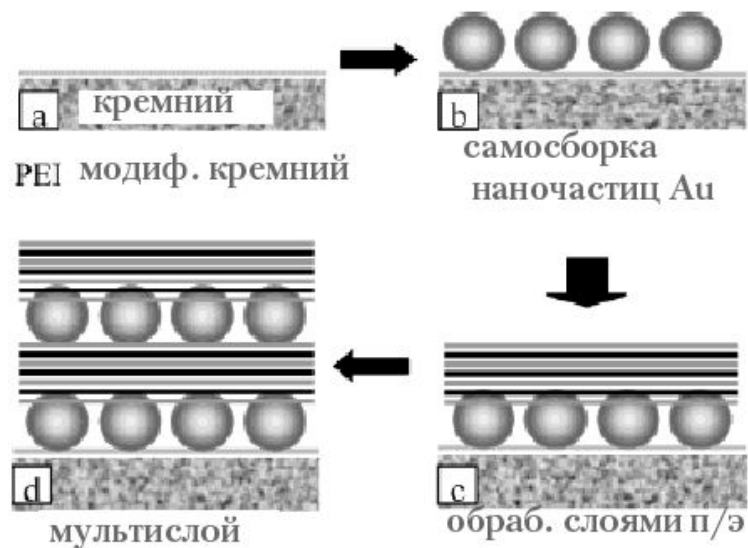
Изменение чувствительности биосенсора к 1,0 mM раствору глюкозы в зависимости от pH ее раствора



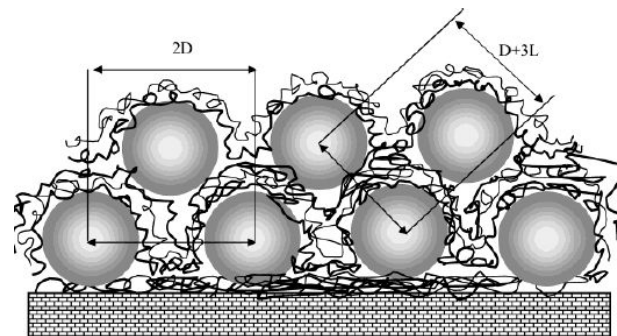
ПРИМЕРЫ СИНТЕЗА СЛОЕВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ П/Э И ПРОТЕИНОВ

	Молек. вес	Изол. точка	pH	Заряд	Противо- ион	Масса монослоя	Толщина слоя, нм
1) Cytochrome c	12400	10.1	4.5	+	PSS ⁻	3.6	2.4 + 1.6
2) Lysozyme	14000	11	4.0	+	PSS ⁻	3.5	2.3 + 1.9
3) Histone f3	15300	11	7.0	+	PSS ⁻	3.3	2.2 + 2.0
4) Myoglobin	17800	7.0	4.5	+	DNA, PSS ⁻	6	4.0 + 2.0
5) Bacteriorhodopsin	26000	6.0	9.4	-	PDDA ⁺	7.5	5.0 + 1.0
6) Carbonic Anhydrase	29000	5.5	8.3	-	PEI ⁺	2.8	bilayer 2.2
7) Pepsin	35000	1.0	6.0	-	PDDA ⁺	4.5	3.0 + 0.6
8) Peroxidase	42000	8.0	4.2	+	PSS ⁻	5.3	bilayer 3.5
9) Hemoglobin	64000	6.8	4.6	+	PSS ⁻	26	17.5 + 3.0
10) Albumin	68000	4.9	8.0	-	PDDA ⁺	23	16.0 + 1.0
11) Glucoamylase	95000	4.2	6.8	-	PDDA, PEI ⁺	4	2.6 + 0.5
12) Photosynthetic RC	100000	5.5	8.0	-	PDDA ⁺	13	9.0 + 1.0
13) Concanavalin	104000	5.0	7.0	-	PEI ⁺	8.6	5.7 + 0.8
14) Alkaline Phosphatase	140000	5.7	7.0	-	PEI ⁺	9	---
15) Alcohol Dehydrogenase	141000	5.4	8.5	-	PDDA ⁺	12.2	8.5 + 1.0
16) Immunoglobulin, IgG	150000	6.8	7.5	-	PSS ⁻	15	bilayer 10
17) Glucose oxidase	186000	4.1	6.8	-	PDDA ⁺	12	bilayer 8.0
			6.5	-	PEI ⁺	51	34 + 0.8
18) Catalase	240000	5.5	9.2	-	PEI ⁺	9.6	6.4 + 0.8
19) Urease	489000	5.0	7.0	-	PEI ⁺	23	bilayer 16
20) Diaphorase	600000	5.0	8.0	-	PEI ⁺	31	bilayer 21

Схема синтеза слоя Au - PАН/PSS

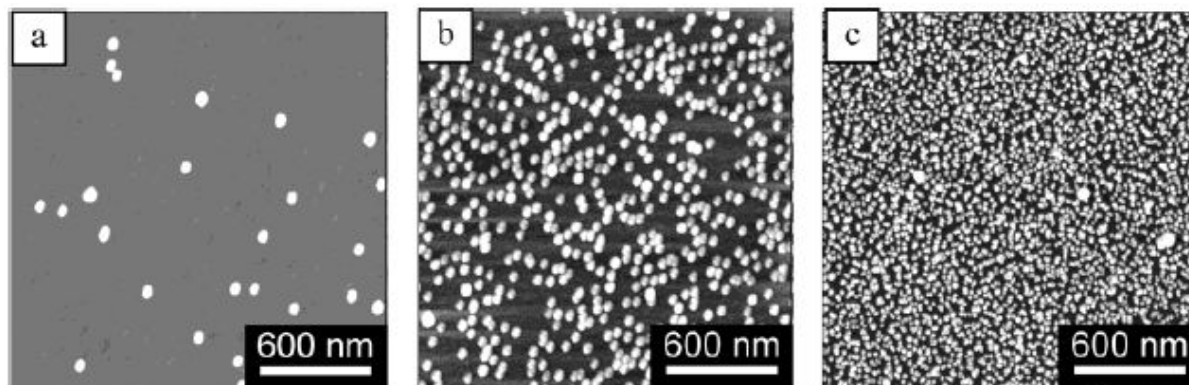


Модель строения слоя



$$d_{\text{Au}} = 13 \text{ нм}$$

АСМ изображения слоев, синтезированных из коллоидных растворов Au различной концентрации, а) $1,5 \cdot 10^{-10}$, б) $1,5 \cdot 10^{-9}$, в) $1,5 \cdot 10^{-8}$ М.



Синтез слоя палладиевого катализатора на поверхности носителя Al_2O_3

ТЭМ изображение

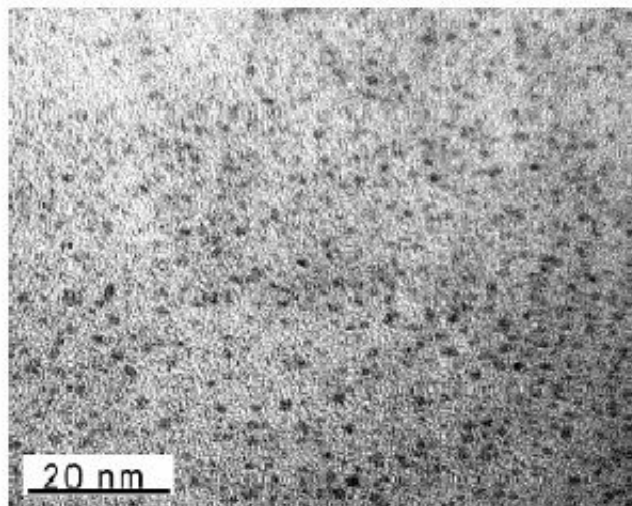
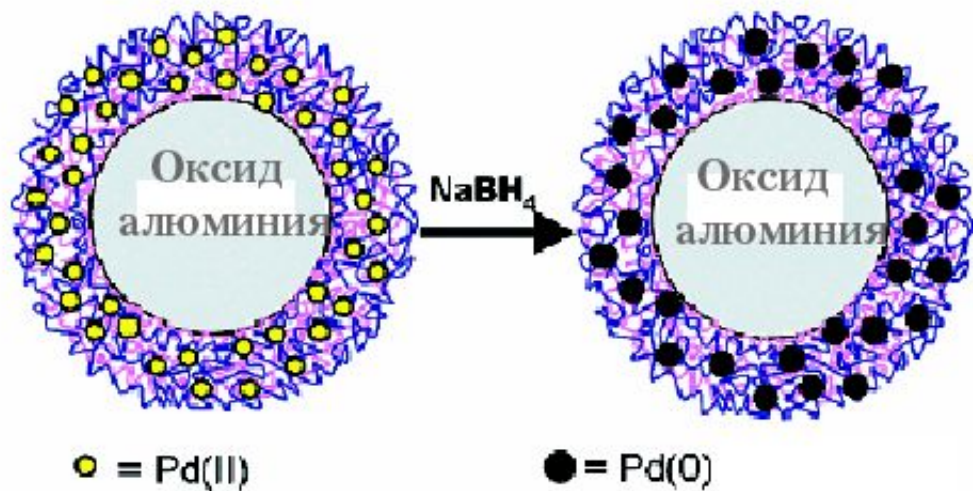
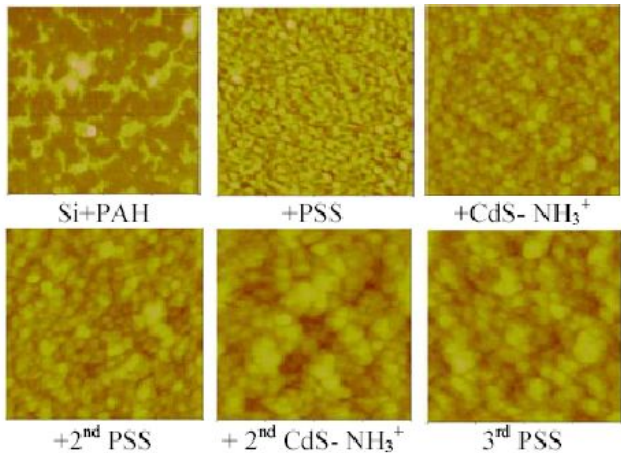
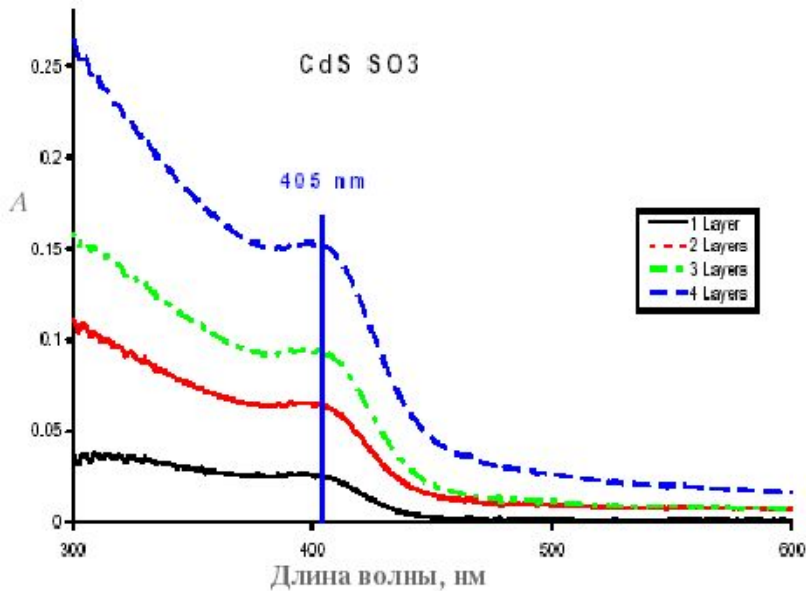
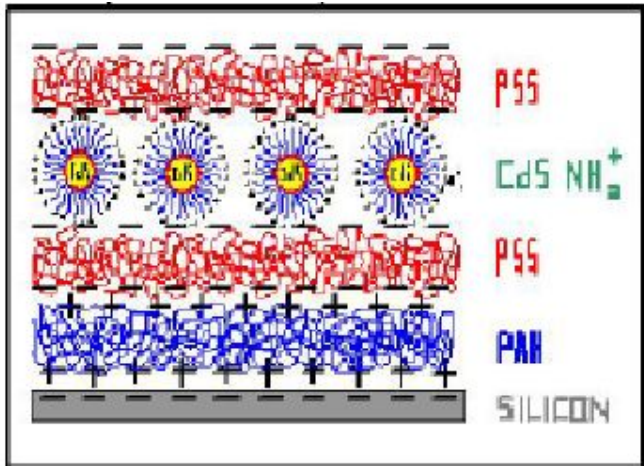
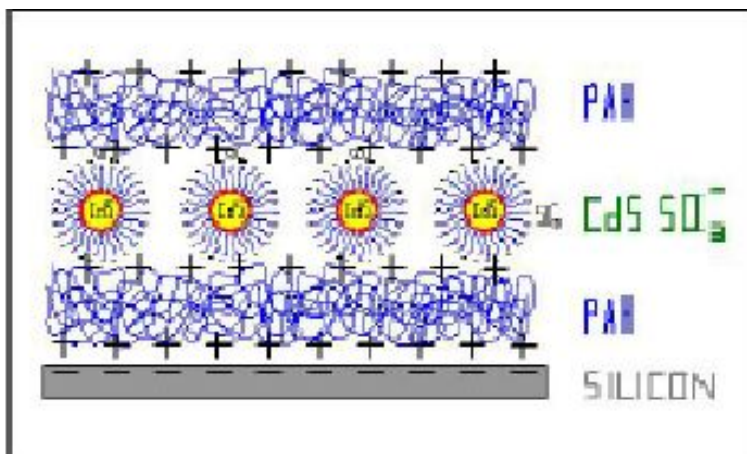


Схема строения слоя наночастиц **Pd** на поверхности носителя оксида алюминия



П/Э - РАА-РЕI, слой
получен после 7 циклов
наслаивания

СИНТЕЗ СЛОЕВ ПУТЕМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ РАН И КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ CdS-SO_3^- , АНИОНОВ PSS И КАТИОНОВ CdS-NH_3^+

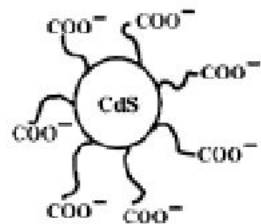


АСМ изображения синтезированных слоев

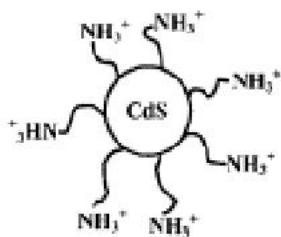
ИЗМЕНЕНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖЕК ПРИ СИНТЕЗЕ СЛОЕВ CdS-П/Э

Как установлено, угол смачиваемости поверхности подложки с синтезированным слоем зависит от состава соединений, которые были синтезированы на последней стадии каждого цикла обработки.

Схема строения коллоидных частиц CdS

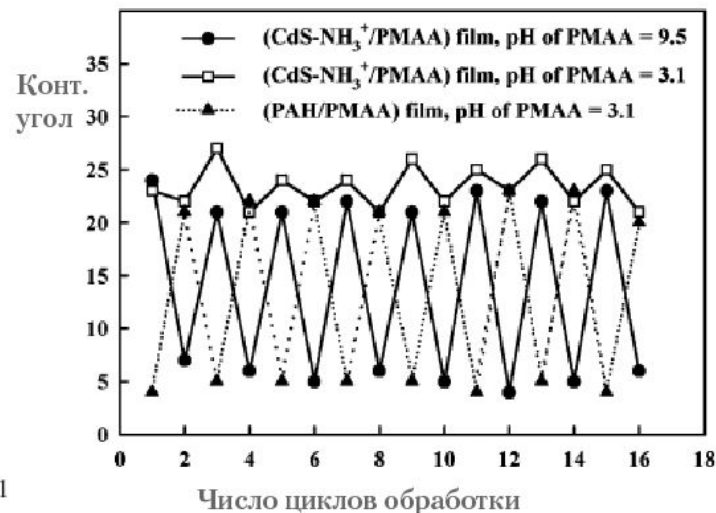
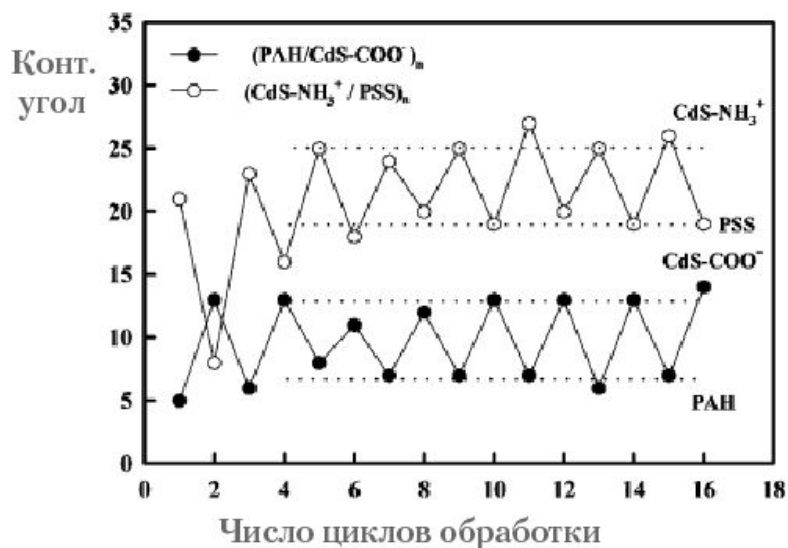
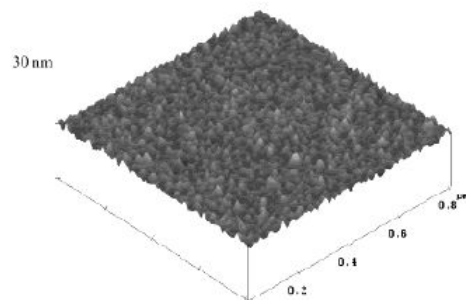
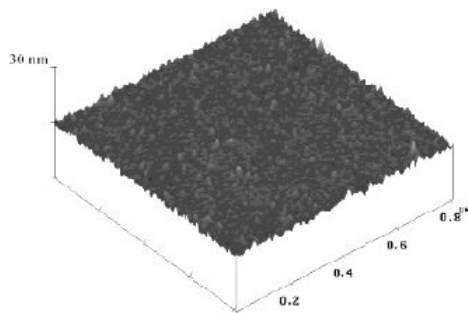


Анионный CdS



Катионный CdS

АСМ изображение поверхности полученных слоев
(ПАН/CdS-COO⁻)₂₀ (CdS-NH₄⁺/PSS)₂₀

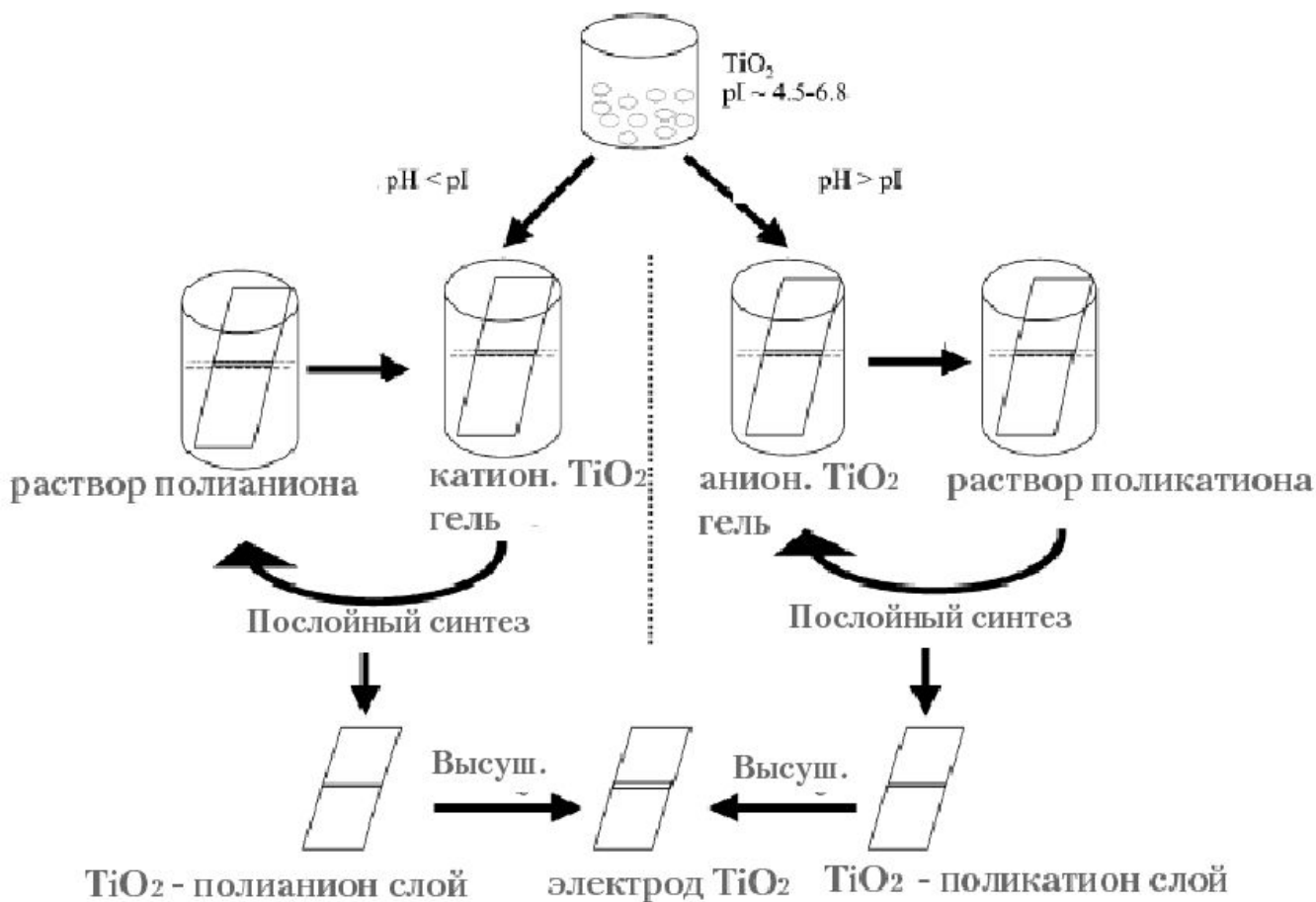


Langmuir 2004, 20, 401

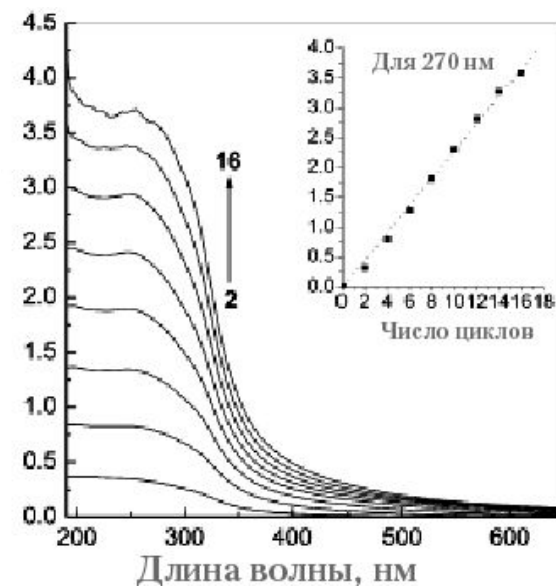
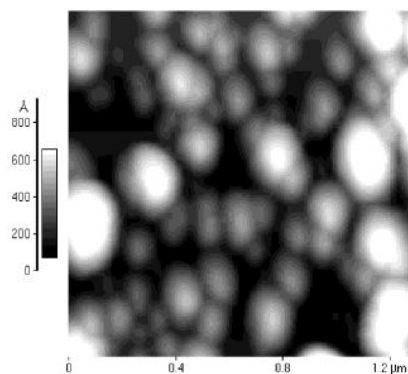
Jinhan Cho and Kookheon Char

Исходный колл. раствор TiO_2

Два маршрута
синтеза слоев,
содержащих
наночастицы
 TiO_2



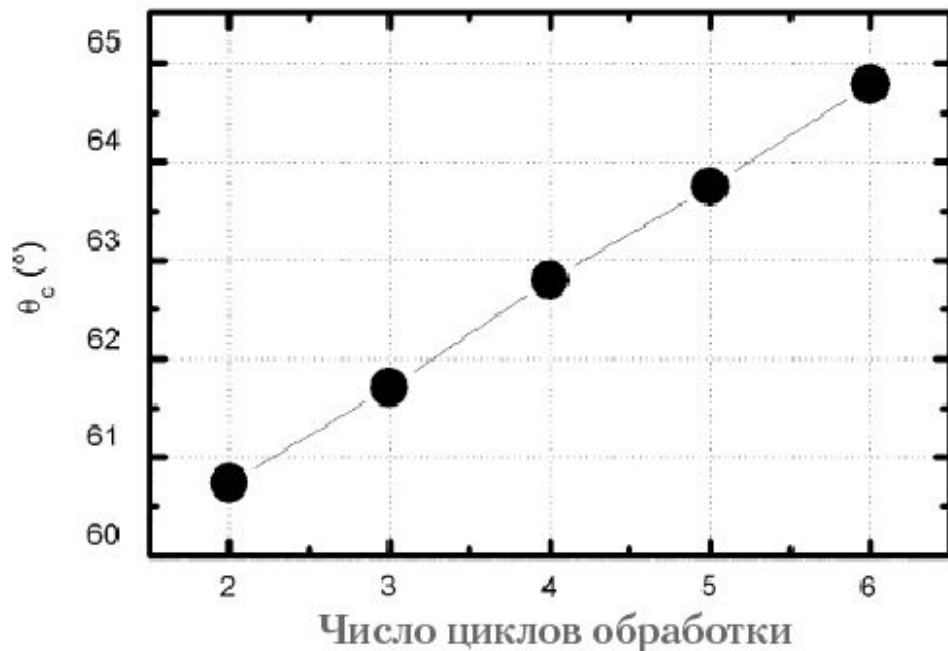
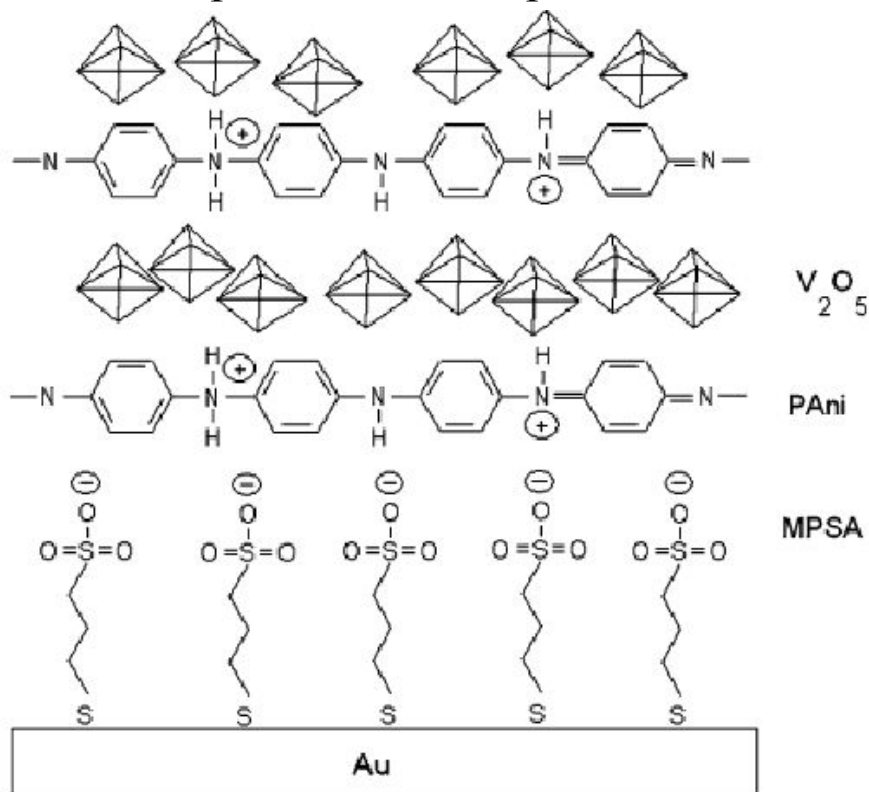
АСМ изображение
слоя PSS/ TiO_2



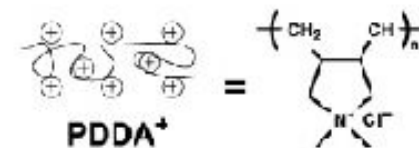
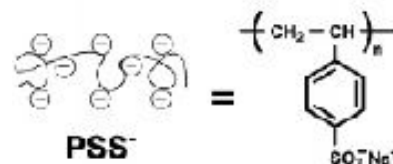
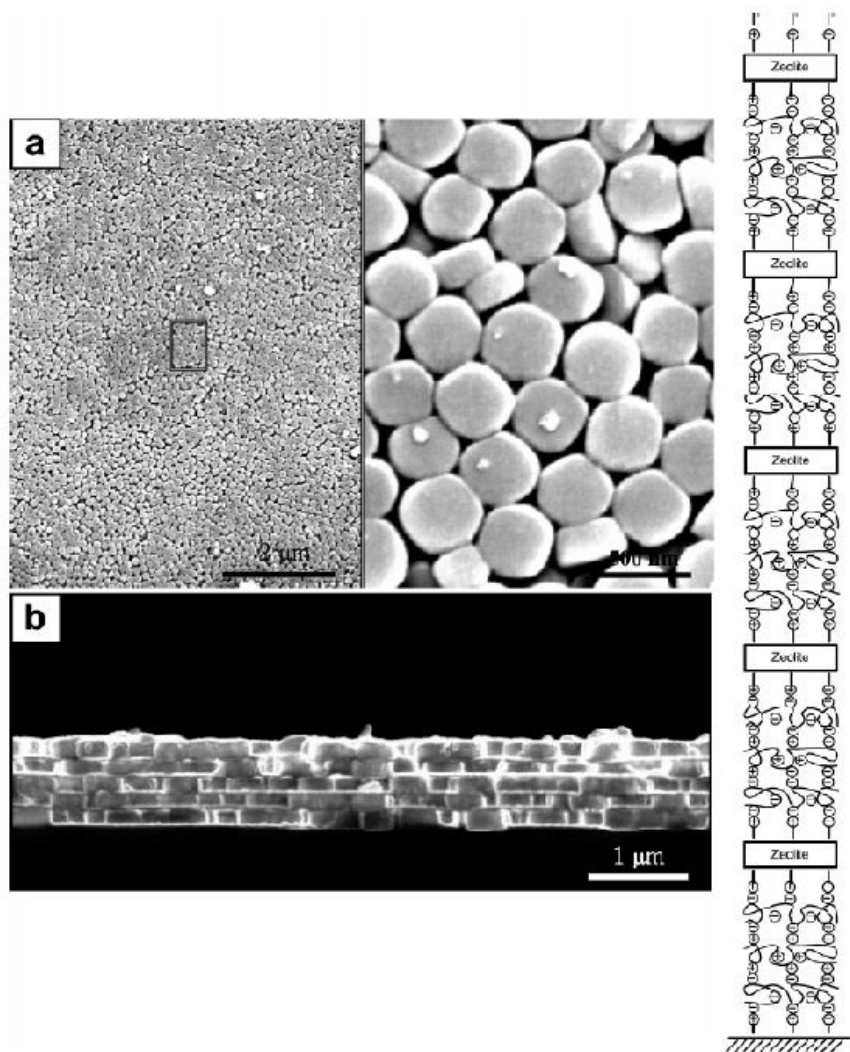
СИНТЕЗ СЛОЯ, СОСТОЯЩЕГО ИЗ ПОЛИАНИЛИНА И КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА ВАНАДИЯ (V)

Молекулы полианилина из-за взаимодействия с протонами имеют положительный заряд, а коллоидные частицы V_2O_5 - отрицательный

Схема строения синтезированного слоя



СИНТЕЗ СЛОЯ, СОСТОЯЩЕГО ИЗ PSS/PDDA И МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТА

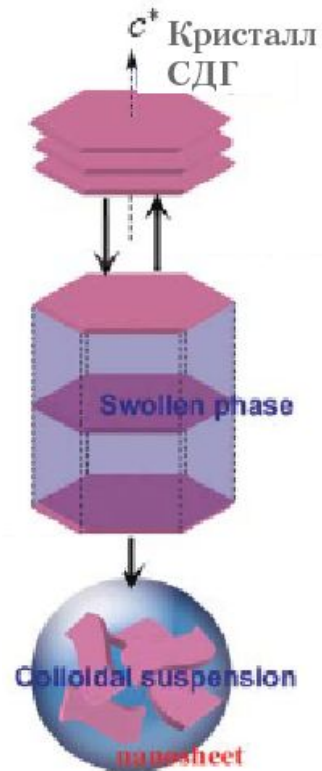
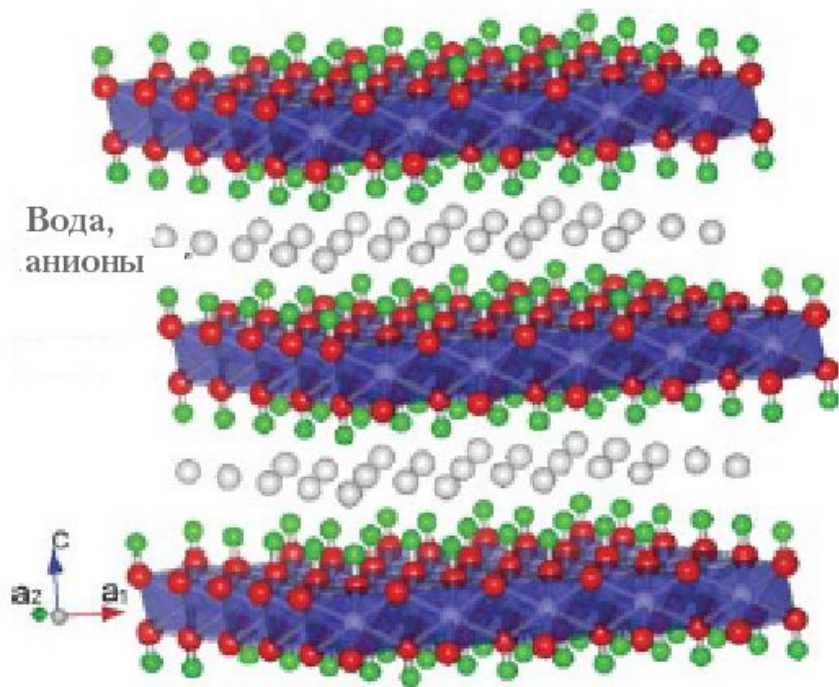


Как следует из изображения, полученного методом СЭМ, после каждого цикла обработки на поверхности образуется слой, состоящий из макромолекул п/э и планарных кристаллов цеолита

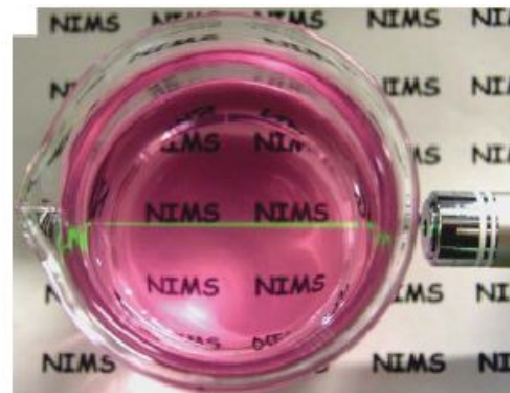
ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ НАНОПЛОСКОСТЕЙ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ (СДГ)

Одним из наиболее эффективных способов приготовления коллоидных растворов СДГ является длительная, в течение нескольких суток, обработка суспензии СДГ в растворе формамида. При такой обработке молекулы формамида внедряются между плоскостями СДГ и кристалл “расщепляется” на отдельные наноплоскости.

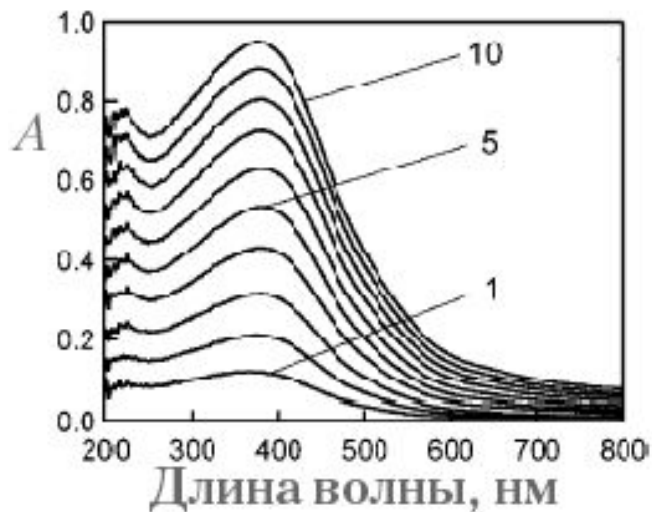
Схема строения СДГ



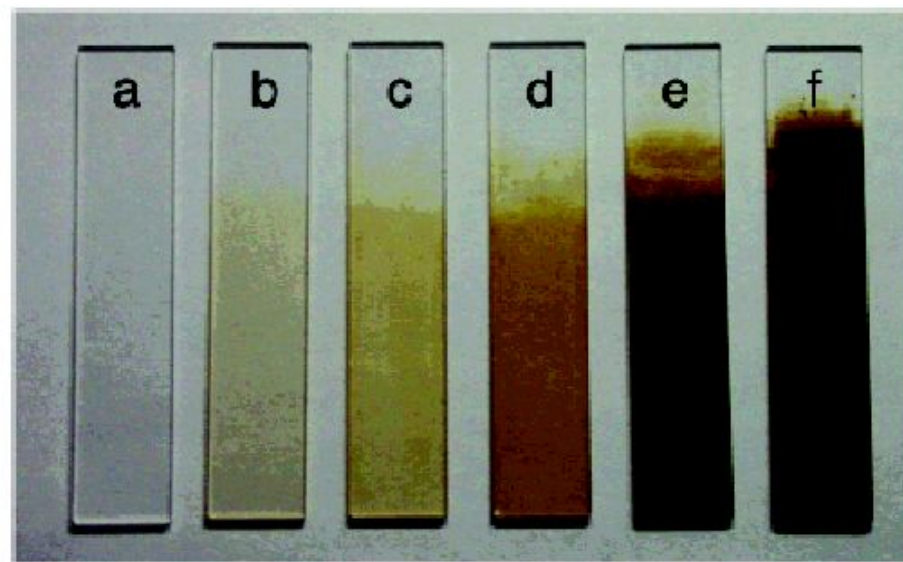
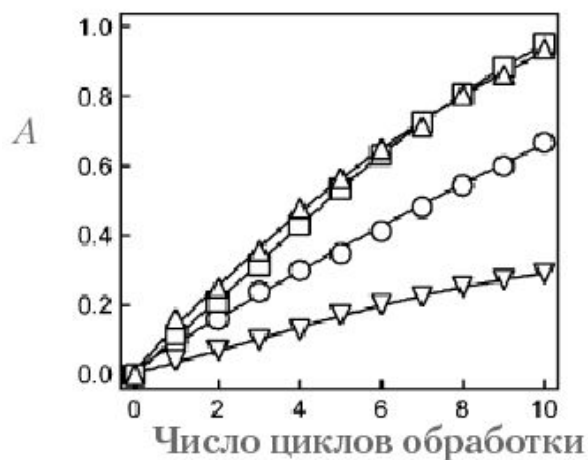
Фотография химического стакана с коллоидным раствором Co-Al- СДГ



СИНТЕЗ СЛОЯ, СОСТОЯЩЕГО ИЗ НАНОПЛОСКОСТЕЙ $\text{H}_{0.13}\text{MnO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ и PDDA



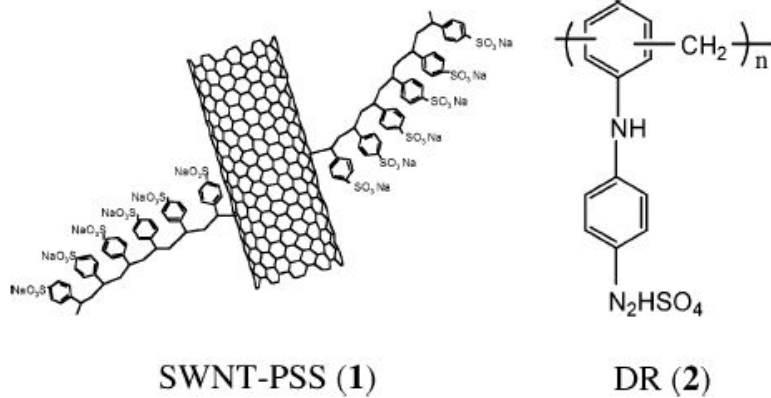
Фотография исходной (a) и обработанной растворами $\text{H}_{0.13}\text{MnO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ и PDDA подложки из стекла. *b-f* - число циклов обработки соответственно 1, 2, 5, 10 и 30.



Изменение оптической плотности при длине волны света в 380 нм в спектрах пропускания слоев.

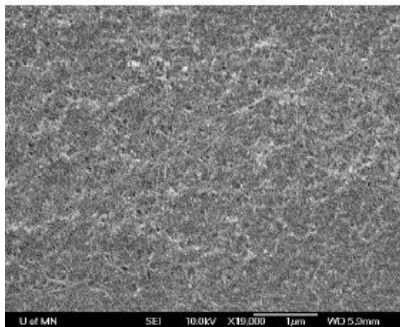
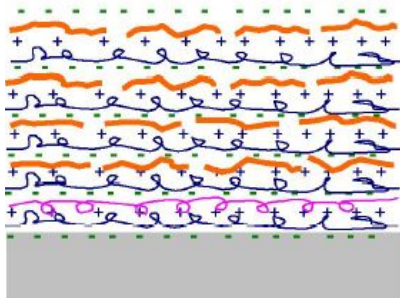
СИНТЕЗ СЛОЕВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ П/Э И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Слой, состоящий из одностенной углеродной нанотрубки-PSS и DR

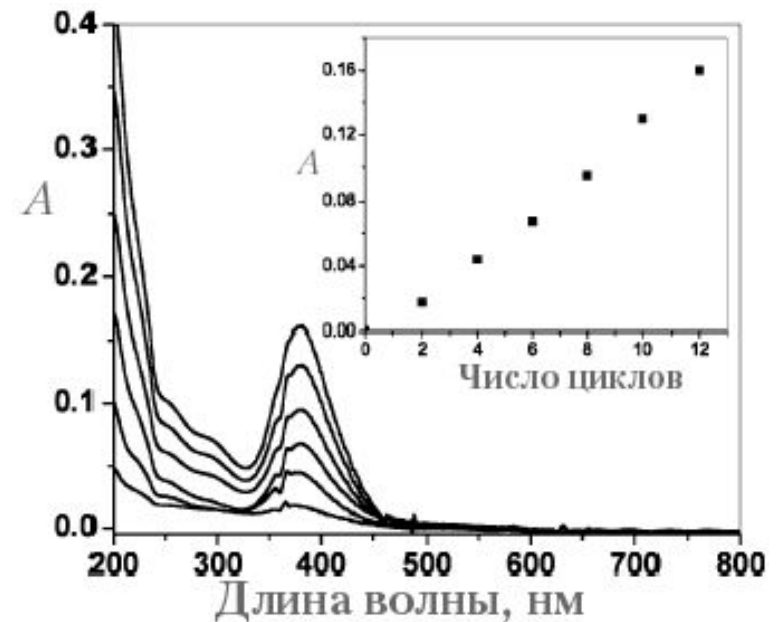


Shuhui Qin,[†] Dongqi Qin,

Chem. Mater. **2005**, *17*, 2131–2135



Спектры пропускания слоев. На вставке показано изменение оптической плотности от числа циклов для длины волны света 380 нм.



Слой, состоящий из одностенной углеродной нанотрубки и PDDA

ПРИВЕДЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ
МАТЕРИАЛ, ТАКИМ ОБРАЗОМ,
ПОКАЗЫВАЕТ ЭФФЕКТИВНОСТЬ
ПРИМЕНЕНИЯ РАСТВОРОВ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ СИНТЕЗА
ШИРОКОГО КРУГА ТОНКОСЛОЙНЫХ
СТРУКТУР КОМПОЗИТНЫХ
НАНОМАТЕРИАЛОВ, СОСТОЯЩИХ КАК ИЗ
ОРГАНИЧЕСКИХ, ТАК И ГИБРИДНЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ.