

Ionisk selvsamlet nanomateriale af beta-naphthol violet og benzyldimethyldodecylammonium klorid – syntese, struktur og tyndfilm af stoffet

S. Borgi, A. Hansen og M. Meyer

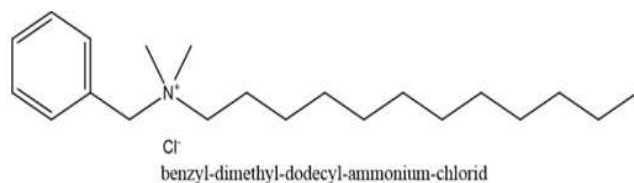
Modtaget (i København, Danmark) 7. oktober 2015, Accepteret 3. november 2015

Et nanokompleks er dannet ved hjælp af sammensætning af farvestoffet beta-naphthol violet og tensidet benzyldimethyldodecylammonium klorid. En teoretisk model er blevet opstillet for enhedscellen, som viser fordeling af farvestof og tensid. Elementaranalysen viser at for hvert molekyle fremkommer to vandmolekyler. Mikroskopi og AFM billeder viser at komplekset danner store og små krystaller. Af TEM-billederne fremgår det tydeligt at komplekset danner en tyndfilm, der ikke er stærk nok til at holde sig selv oppe.

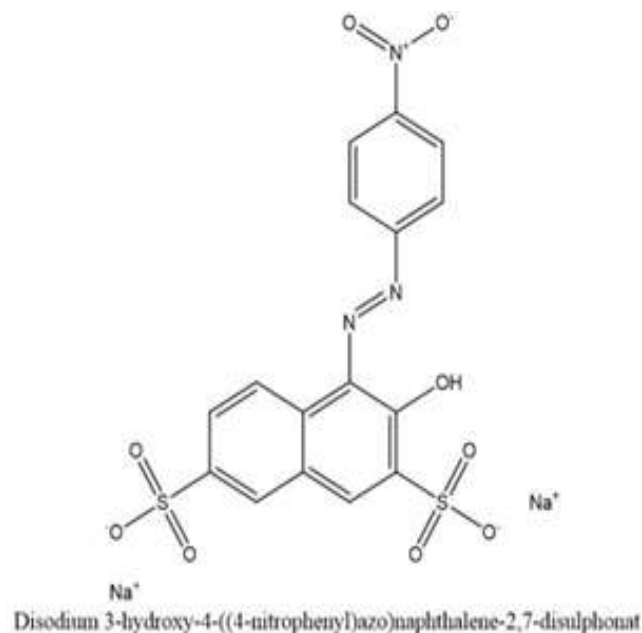
Introduktion

Ionisk selvsamlende strukturer, er en metode til at skabe materialer helt ned på nanoskala ("bottom up").¹ Intermolekylære kræfter mellem ladet molekyler, gør det muligt at samle komplicerede strukturer med høj orden (ion-ion velsekvrkning).^{2,3} Ionisk selvsamlende systemer støder vi på ude i naturen, hvor avancerede kemiske systemer bliver dannet i levende organismer.

Ved ionisk selvsamling af azo-farvestoffet beta-naphthol violet (NaVi), og et overfladeaktivt tensid benzyldemethyldodecylammonium klorid (BC 12)(se figur 1), bestående af hydrofile og hydrofobe grupper, var det muligt at få syntetiseret en lamellar struktur på tyndfilm v.h.a spin casting. En pakningsmodel blev opstillet, samt udførelsen af atomic force microscopy (AFM), optisk mikroskopi (OM), transmissions-elektronmikroskopi (TEM), massespektrometri (MS), elementaranalyse (EA), differentialsanningkalorimetri (DSC), absorptionsspektroskopi (UV/vis) og røntgendiffraktion (XRD). Der regnes også et teoretisk rumfang af det fremstillede nanomateriale således en pakningsmodel vil kunne understøtte teorien.



Figur-1 Tensid (BC12)



Figur-2 Farvestof (NaVi)

Eksperimentelt afsnit

Syntese

Forsøget blev udført med farvestoffet; beta-naphthol-violet (NaVi) (figur 2) og tensiddet; benzyldemethyldodecylammonium klorid (BC12) (Figur 1). Først blev 0,68g NaVi tilsat 100mL vand og dernæst blev 1,36g BC12 tilsat 100mL vand. Derefter blev 0,5mL - 1,0mL af BC12 opløsningen tilsat NaVi opløsningen, med et tidsinterval på 20-30 sekunder, indtil hele opløsningen af BC12 var blandet med NaVi opløsningen. Derefter blev der foretaget en sugfiltrering af den samlede opløsning, for at få nanomaterialet filtreret fra opløsningen. Filteret blev sendt til tørring i 2 døgn for at komme af med så meget overskydende vand som muligt, hvorefter nanomaterialet

blev skrabet af filteret.

EA og MS

For at finde ud af renheden af stoffet, blev der udført elementaranalyse og massespektrometri (EA & MS). Til elementar analysen blev en teoretisk mængde beregnet, hvilket blev sammenlignet med de fundne data.

Spincasting

Der blev klargjort prøver på 2 stk. glasplader, én med 5mg 1mL opløsning og én med 1mg 1mL opløsning til spincasting, der skulle bruges til optisk mikroskopi og AFM.

Absorbtionsspektroskopi

En opløsning på 50µL af prøven på 5mg 1mL opløsning glaspladen, blev blandet op med diklormetan (DCM) og indsat i maskinen.

DSC

Der blev afmålt 4,3 mg af nanomaterialet, som blev indkapslet i en alluminiumsbeholder. Alluminiumsbeholderen med nanomaterialet blev indsat og steg i temperature over en bestemt tid.

XRD

Der blev også foretaget en pulver-røntgensdiffraktion, for at undersøge strukturen af nanomaterialet, så der kunne komme et teoretisk bud på hvordan nanomaterialet pakker sig i en enhedscelle.

Struktur og pakning

BC12 og NaVi strukturer blev tegnet på kvadratisk papir med passer og lineal, hvor længderne blev tilpasset Van der Walls-radier, bindingslængder og vinkler i et passende størrelses-forhold. Disse beregninger blev herefter brugt til at ind passe nanomaterialet i en enhedscelle der skulle passe bedst muligt.

Mikroskopi

Begge prøver på hhv. 5mg 1mL opløsning og 1mg 1mL opløsning blev placeret under mikroskopet, hvor nanomaterialet blev undersøgt med polariseret lys, epi-polariseret lys, bright-field samt epi-bright-field i 20x zoom.

AFM

Der blev udført atomic force microscopy (AFM), for at se hvor tyndt nanomaterialets forskellige lag var, ved at foretage forskellige højdemålinger. Her blev der gjort brug af funktionen "no contact-mode" for ikke at sætte mærker i tyndfilmen eller beskadige krystaller i nanomaterialet.

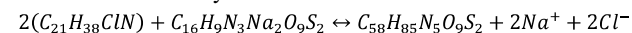
TEM

Til sidst blev der udført transmissionselektronmikroskopi (TEM), hvor en dråbe af 5mg 1ml opløsningen blev påsat et kobbernet (MASH 250), kobbernettet blev indsat i TEM mikroskopet og det gjorde det muligt at se tyndfilmen i kobber gitteret. Prøverne befandt sig beholder 4, på pladserne A1 og B1.

Resultater og Diskussion

Syntese

Reaktionsskema for syntese:



Som det kan ses af tabel 1, stemmer de teoretiske værdier for fordelingen af grundstofferne i produktet ikke helt overens med data fra elementar analysen. Der blev så konjugeret med to vandmolekyler, hvilket fik værdierne til at være meget tætte på de målte data. Alle grundstoffernes værdier ligge under +/-0,5% i afvigelse og derfor kan elementar analysen i hvertfald bekræfte at syntesen næsten har ramt helt rigtigt med at det forventede produkt $C_{58}H_{85}N_5O_9S_2$ er blevet dannet. Med $2Na^+ + 2Cl^-$ som biprodukter adskilt under filtreringen.

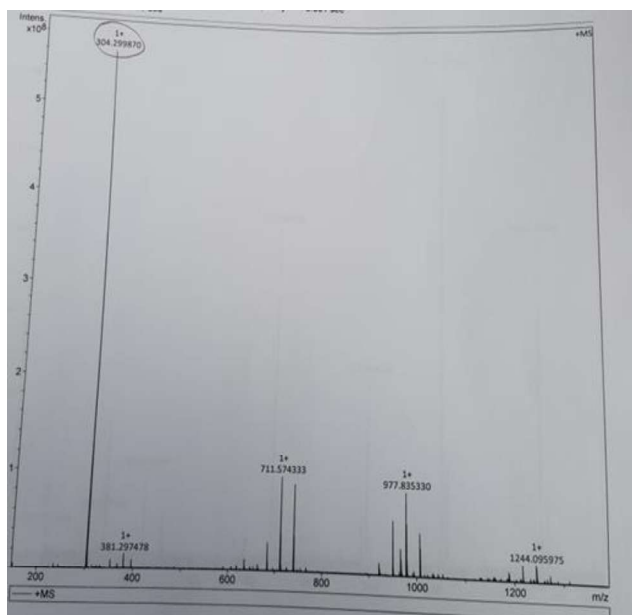
Elementaranalyse data

Atom masse %	Teori	Fundne værdier	Konjugeret 2(H ₂ O)
C	65,691	63,28	63,52
H	8,079	8,23	8,18
N	6,604	6,4	6,387

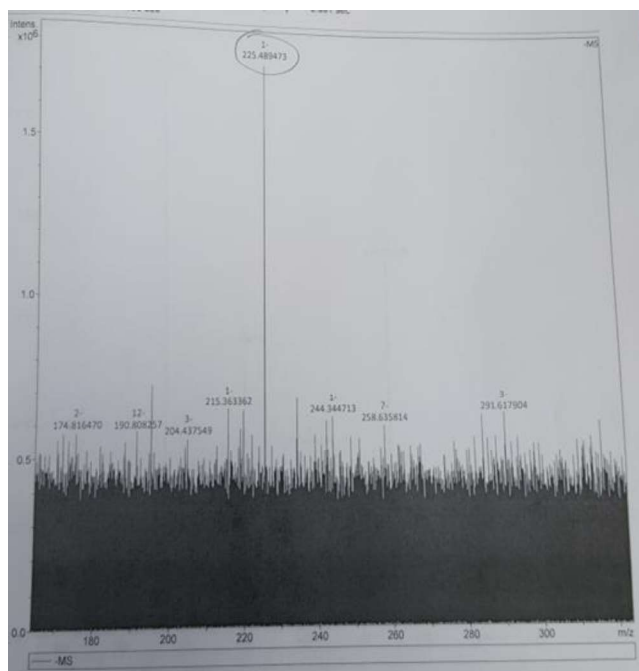
Tabel-1 Teoretiske og målte værdier for fordelingen af grundstoffer i nanomaterialet.

Massespektrometri

Massespektrometri analysen, viste et top punkt for tensidet BC12(se figure 3). Tensidet var det eneste materiale med en positiv ladning. Farvestoffet NaVi kan også ses at have ramt et toppunkt på massespektrometrien som det negativt ladet stof(se figur 4). Dog kan der kun findes et enkelt peak, selvom stoffet har 2 negative ladninger. Men at det skulle have 2 frie negative ladninger er usandsynligt, da ionen ville være meget ustabil.



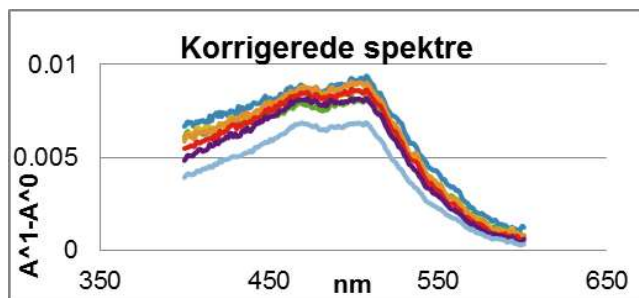
Figur-3 graf for massespektrometri resultater positiv ladning



Figur-4 graf for massespektrometri resultater negativ ladning

Absorptionspektroskopi

Absorptionspektrotopi er en metode til at bestemme om et materiale ligger i en lamellar struktur. Ydermere blev vinklen (α) beregnet som beskriver vinklen mellem normalen (glaspladen) og farvestoffet. Ved at plotte korregerede data, kan det ses at materialet absorbere lys i bølgelængderne fra 468nm til 507nm der er de blå og turkise farver(se figur 5). Ud fra de respektive bølgelængder i tabel 2 beregnes vinklerne (α) som ses i tabel 2. På figur 6, kan der ses absorptionsen som funktion af ændring i vinklen mellem farvestof og normalen. Med en acceptabel fejlmargen på $\pm 1^\circ$, antydes det at farvestoffet ligger næsten lodret til normalen i en ordnet struktur.

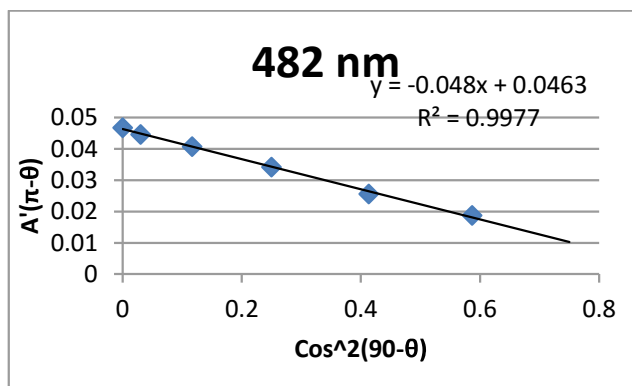


Figur-5 graf over de korrigerede spektre

Udvalgte bølgelængder

λ	α
468 nm	$82,56^\circ$
482 nm	$81,50^\circ$
507 nm	$82,56^\circ$

Tabel-2 udvalgte bølgelængder samt vinkler på glaspladen i absorptionspektroskopien



Figur-6 lineær regression af bølgelængden 482 nm

Struktur

Der blev lavet beregninger med passer og lineal for at få tegnet en virtuel udgave af molekylet for farvestoffet og tensidet. Disse beregninger kom frem til at tensidet og farvestoffet havde de mål der kan ses i tabel 3.

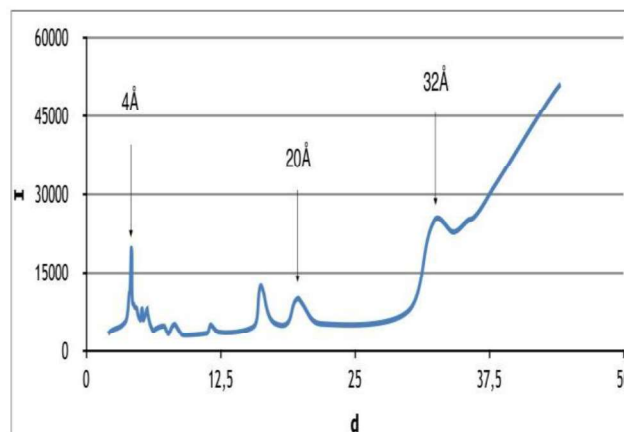
Mål af farvestof og tensed

	Farvestof	Tensid
Højde	11,5Å	19,3Å
Brede	9,2Å	5,8Å
Dybde	3,6Å	3,4Å
Areal	$105,58\text{Å}^2$	$113,51\text{Å}^2$
Volumen	$380,07\text{Å}^3$	$385,93\text{Å}^3$

Tabel-3 beregning af stoffernes dimensioner

XRD

Figur 7 viser nogle peaks med afstande på d-aksen fra XRD analysen: 4Å, 20Å og 32Å, hvor punkterne er tydelige peaks og passer godt med dybden, højden og bredden på enhedscellen, hvis den skal stemme overens med den tidligere beregnede volume af nanomaterialet. Grafens peaks er smalle og tydelige, hvilket er en klar indikation for at der er høj orden i nanomaterialet. XRD'ens data giver altså en enhedscelle med målene: B: 32Å, H: 20Å, D: 4Å. Dataen passer ligeledes godt overens med beregningerne for det teoretiske rumfang, så længe man går ud fra at farvestoffet befinder sig to gange i enhedscellen, og at for hvert farvestof er der to stykker tensid.



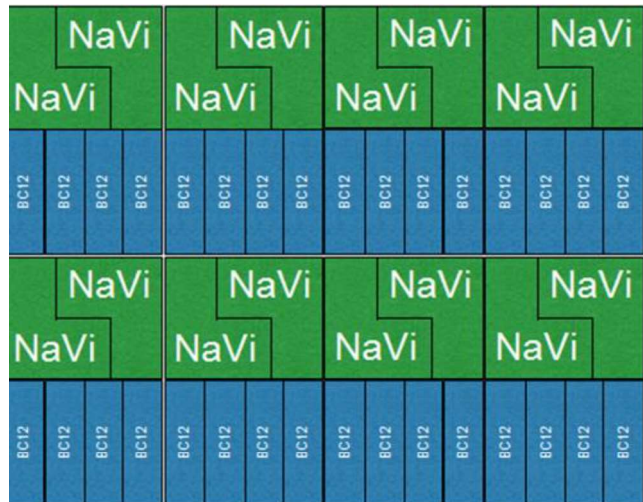
Figur-7 graf med afmærkede punkter for enhedscellens dimensioner

Pakning

Figur 7 viser hvordan tensiddet og farvestoffet pakker sig i enhedscellen. Da tensiddets hale ikke er så lang, er det muligt for tensiddet at næsten "stå" vinkelret på farvestoffet, hvilket også dataen fra UV/vis påviste. Tensiddets hoved passer ligeså godt i forhold til farvestoffet, da det igen gør det nemt at pakke. Grundet enhedscellens størrelse: $32\text{\AA} \times 20\text{\AA} \times 4\text{\AA}$, er der plads til at farvestoffet kan forekomme to gange i enhedscellen og fylde den godt ud, med udgangspunkt i hypotetiske beregninger af volume af nanomaterialet, og derfor er det også muligt for at der kan være fire gange tensid. Da dimensionerne på tensid og farvestof er så gode, er det altså en nem struktur at arbejde med, og derfor er den også nem at pakke.



Figur-8 enhedscelle for nanomateriale



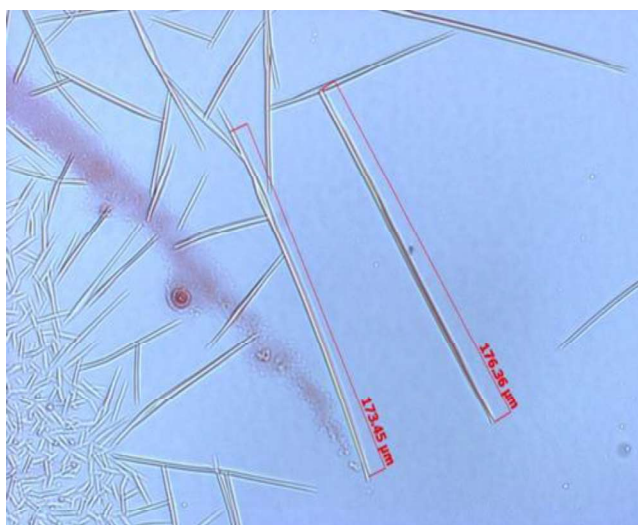
Figur-9 pakningsmodel af nanomateriale

Mikroskopi

Figur 10 viser tydelige dannelser af krystaller, meget smalle, samt lange og store krystaller, afmålt op til $176\mu\text{m}$ i længden (Figur 11). Selvom der er tydelige tegn på krystaller, så diffrakterede tyndfilmen ikke lyset. Dvs. tyndfilmen danner krystaller, men disse krystaller drejer altså ikke lyset.



Figur-10 5mg 1mL opløsning taget midt i prøven med EpiPol 20x zoom

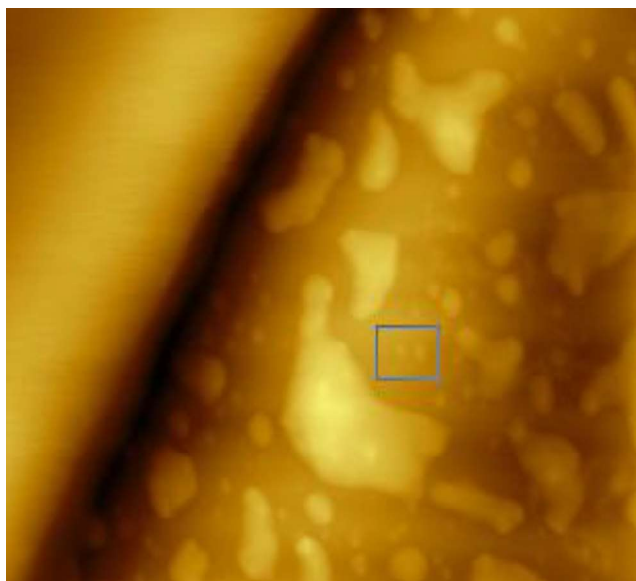


Figur-11 5mg 1 mL opløsning med fokus på krystallængder taget med Pol 20x zoom

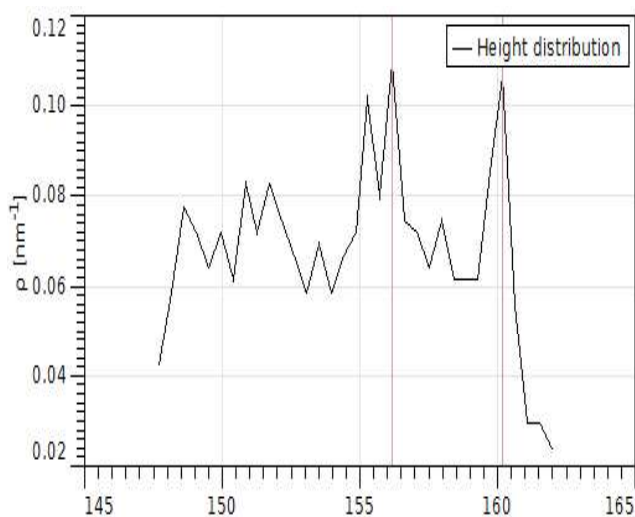
AFM

Efter databehandlingen blev der opdaget krystaller, og forskellige fase-overgange. Bl.a. kan man se faseovergangen fra en flydende (venstre) til en krystallinsk tilstand (højre) på figur 14, som bliver splittet af den store krystal. Der blev kigget lidt nærmere på den flydende del af AFM billedet på figur 12, hvor et markeret område blev data behandlet i Gwyddion softwaren, hvorved det kom frem at ved de to markerede peaks (markeret med 2 lodrette linjer) er der en højde forskel på $3,5\text{ nm}$, hvilket passer meget godt med enhedscellens højde.

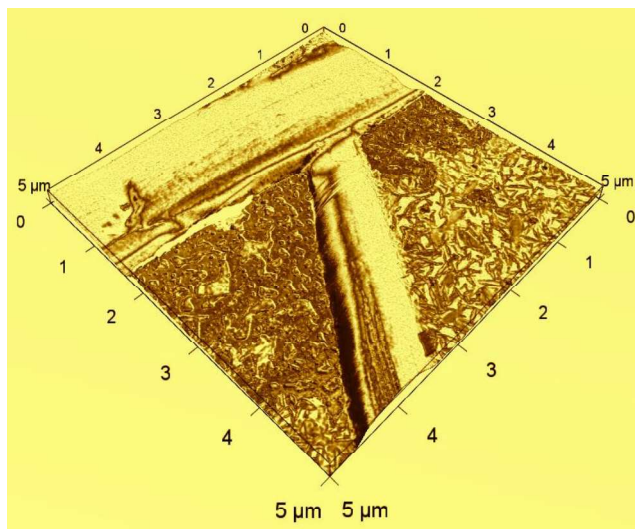
Figur 14 viser en 3D-repræsentation af nanomaterialets overflade, hvilket giver en meget god idé om hvordan tyndfilmens overflade ser ud. Selv med de store krystaller.



Figur-12 markeret område brugt til figur 13



Figur-13 graf over højde distributionen i x akse, i markeret område

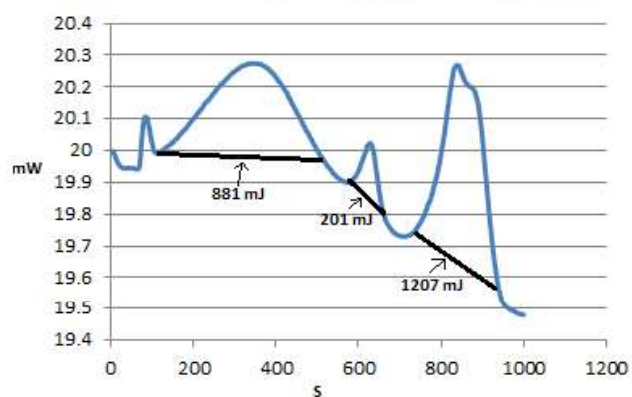


Figur-14 3D illustration med AFM af et udvalgt område for nanomaterialet

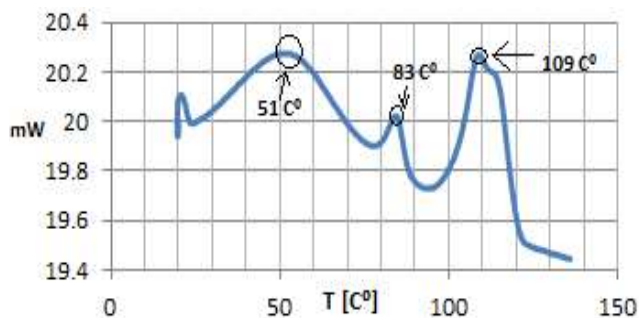
DSC

Princippet i DSC er at specificere faseovergangene i et stof. Ud fra figur 15 kan der ses 3 endoterme faseovergange. Første faseovergang strækker sig over intervallet 22-78 grader, hvilket indikere intet definerbart smeltepunkt. Anden faseovergang strækker sig over 80-84 grader, mens tredje faseovergang strækker sig over intervallet 100-120 grader, dvs. at nanomaterialet smelter lidt efter lidt. Ved at finde arealet under kurverne, bestemmes mængden af energi som der skulle kræves for at smelte nanomaterialet (Figur 15). Figur 16 viser de estimerede top temperature for selve faseovergangene. Faseovergangene i nanomaterialet stemmer overens med dataene fra AFM og XRD, som viser en delvis krystallinsk og delvis lamellar struktur.

Heat flow i sekunder



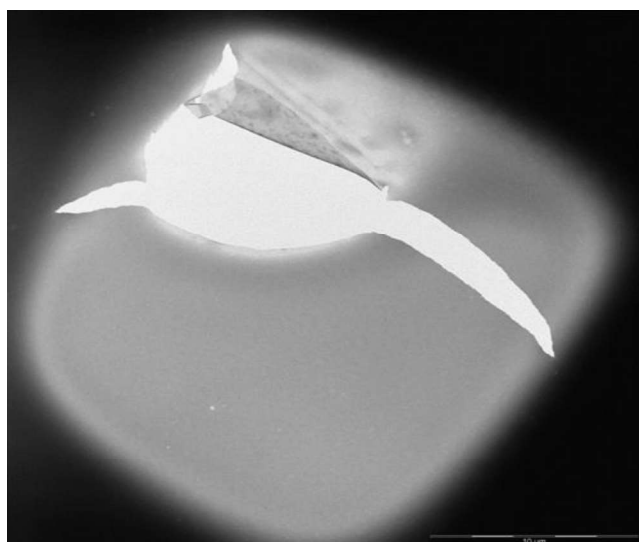
Figur-15 graf over mængder af energy brugt til faseovergange



Figur-16 graf over temperature for smeltepunkter i nanomaterialets faseovergange

TEM

Billederne taget fra TEM viser en tyndfilms lignende struktur i et enkelt af gitterets celler (se figur). Dog kunne der ikke blive zoomet længere ind da varmen fra mikroskopet forårsagede den tyndfilms-lignende-struktur til at krølle sammen. Data fra forsøget kan dog kun vise os en lignende struktur, men kunne dog ikke sige noget konklusivt da der ikke kunne blive zoomet nok ind.



Figur-17 overordnet, tydeligt lag tyndfilm ses fra TEM billedet

Konklusion

Ud fra beregninger og analyser kunne der konkluderes at et selvsamlende nanomateriale blev dannet. AFM viste dog at dette materiales balance mellem lamellarstruktur og krystaldannelse var en meget lille grænse. Enhedscellen dannet ud fra XRD resultaterne gav en god understøttelse til volume beregningerne af materialet. Som sagt, viste ikke kun AFM, men også mikroskopian en fin lille grænse mellem krystal dannelse og ren tyndfilm. DSC data viser at i den afleverede prøve var der 3 faseovergange, som igen understøtter teorien om et dannet nanomateriale bygget op af et tensid og et farvestof hvor efter det samlede materiale ville indgå i en faseovergang. Under elementar analysen kunne ses tydeligt hvor tæt på det ønskede materiale, var dannet. Da kun 2 vandmolekyler skulle til for at få afvigelserne under $\pm 0,5\%$. For så at opsumere, det ønskede materiale blev dannet, men den havde en meget lille grænse mellem lamellarstruktur og krystalinsk.

Tak til

Thomas Just Sørensen, Freja Eilsø Storm, Miguel Carro, Cecilie Lindholm Andersen og Tue Hassenkam. Ikke mindst tak til Københavns Universitet for at stille materialer og laboratorie til rådighed.

Noter og referencer

Address: Nano-Science Center, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 København Ø, Denmark.; E-mail: qxp321@alumni.ku.dk

- 1 A.L. Rosa, M. Yan, R. Fernandez, X. Wang og E. Zegarra, Portland State University, 2013, 1-43. Link: [http://www.pdx.edu/pnna/sites/www.pdx.edu.pnna/files/\(2013\)_Topdown_Bottomup_Approaches_to_Nanotechnology__An_overviwe_in_%20the_context_of_PEN%20Lithography.pdf](http://www.pdx.edu/pnna/sites/www.pdx.edu.pnna/files/(2013)_Topdown_Bottomup_Approaches_to_Nanotechnology__An_overviwe_in_%20the_context_of_PEN%20Lithography.pdf)
- 2 C. F. J. Faul, Adv. Mater. 2003, 15, 673-683
- 3 Y. Guan, M. Antonietti, C. F. J. Faul, Langmuir 2002, 18, 5939-5945