

Ionisk selvsamling af nanomaterialet Ponceau 4R og tris(benzyltrimethyltetradecylammonium) dihydrat

Bruno Riisgaard, Jes Johansen, Michelle Berling og Pernille Løvenhardt Vincent

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

Nano-materialet som der er blevet synteseret, bliver undersøgt ved brug af Atomar kraft mikroskopi, TEM, pulverrøntgenspredning, optisk mikroskopi, UV/vis, Elementar analyse, Massespektroskopi og DSC. Ud fra det kan man konkludere at der er blevet dannet en lamellar struktur, med orden i materialet, men stadig en del bjergkæder på overfladen, hvilket giver en lidt større overfladeruhed. Ud fra DSC-analysen er der blevet fundet et smeltepunkt for nano-materialet, og XRD-analysen underbygger sammen med AFM-analysen og MS-analysen at det stof som der forventes at være, er det stof der er tilstede i blandingen med få urenheder.

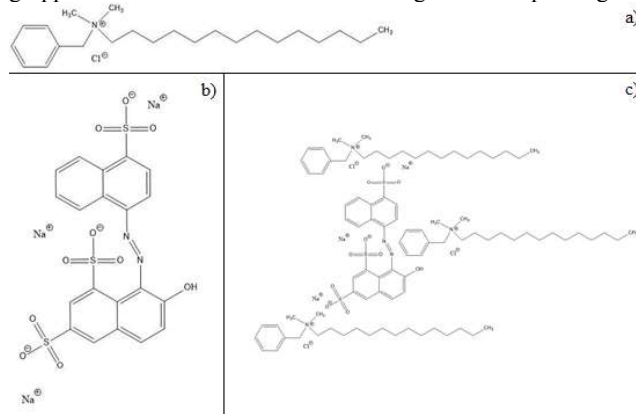
Indledning

Førsteårs studerende på Nanoscience linjen har i år skabt tyndfilm ved ionisk selvsamling ud fra et β -naphthol-farvestof og et substrat^[1]. Det er vigtigt at vide ved hvilke temperature nano-materialet smelter, eftersom at det ikke vil være særlig brugbart, hvis det smelter ved stuetemperatur eller hvis nano-materialet opvarmer sig selv under brug, og derved smelter^[2]. Dette har især betydning, da materialet i fremtiden har mulighed for at blive brugt til fremstilling af touch skærme, såsom mobilskærme^[3]. Processen ved at skabe de selvsamlende systemer bygger videre på, hvad forskergruppen gjorde det forrige år. Substratet, der bliver brugt til denne ioniske selvsamling, var tris (-benzyltrimethyltetradecylammonium) dihydrat chlorid og det anioniske naphthol-farvestof var Ponceau 4R også kaldes Syrerød. Denne syntese dannede et nano-materiale, som sidder sammen i ionisk-forbindelse. Der blev lavet spin casting på nano-materialet, så den dannede en tyndfilm. Både nano-materiale og tyndfilmen blev undersøgt ved hjælp af AFM, TEM, XRD, optisk mikroskopi, UV/vis, EA, MS og DSC. Det som der er kommet ud af dette forløb er et nano-materiale, som er blevet brugt til at danne en tyndfilm, som har lamellar struktur. Det er også tydeligt, at den tyndfilm, som der er kommet ud af forløbet, ikke har en jævn overflade. Det har også vist sig at materialet, som der er blevet fremstillet, har en høj orden i dets struktur. DSC viste smeltepunktet for nano-materialet. Med dette bygges der videre på arbejdet fra sidste års førsteårsstuderende med ionisk selvsamling^[4].

Resultater og Diskussion

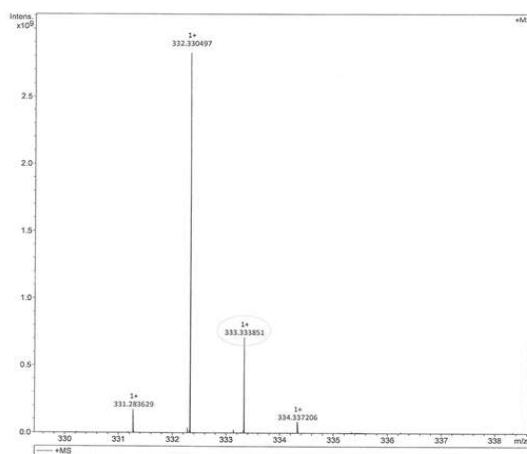
Det brugte tensid har molekyleformlen $C_{23}H_{42}ClN$ og har 1 positiv ladning pr. molekyle. Farvestoffet har molekyleformlen $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$ og har 3 negative ladninger pr. molekyle, fordelt over de 3 sulfidgrupper. På grund af ladningerne bruges der 3 tensider pr. farvestof. Tensidet består af en benzenring, som blev kaldt hovedet på tensidet, dette var bundet til en tetradecylammonium med kovalente bindinger. Farvestoffet består af en beta-naphthol gruppe og en naphthalen gruppe forbundet via en azo-forbindelse. På beta-naphthol gruppen er der to sulfid grupper, mens der på naphthalen

gruppen sidder én. Dette kan også ses på figur 1b

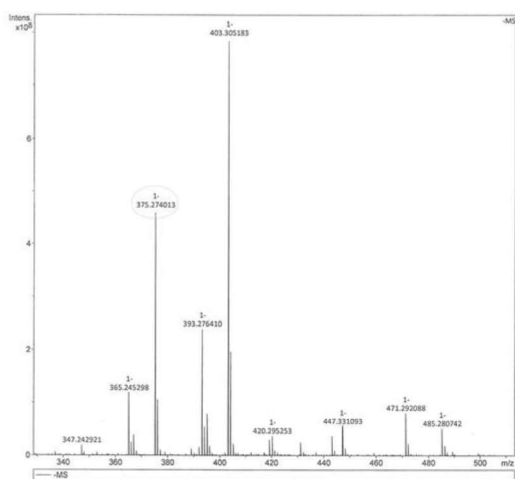


Figur 1: Strukturformel for: a) tensid, tris(-benzyltrimethyltetradecylammonium); b) Farvestof, Po4R; c) Farvestof med 3 tensider.

Syntesen foregik i en opløsning bestående af 25 ml metanol og 75 ml demineraliseret vand samt 1 gram farvestof og 2,89 gram tensid. Tensidet var 75% rent og derfor blev der brugt mere af dette for at mængden af denne passede med farvestoffet. Molarmassen af et tensid er 333,33 g/mol, og den har en ladning på +1, hvilket også findes ved massespektroskopi, som set på figur 2a. Stoffet fragmenteres i ladninger under MS og der burde være et toppunkt i minus ved 178 for farvestoffet. Dette kan ikke findes, derimod var der et toppunkt ved 375,27, se figur 2.b, hvilket kan forklares ved at farvestoffet havde smidt to sulfidgrupper hvilket gjorde at molarmassen ikke skulle deles i 3, da der nu kun var en negativ ladning, og molarmassen ville falde med 160.



Figur 2.a Massespektroskopi: Cirklen markerer tensidet med dets positive ladning

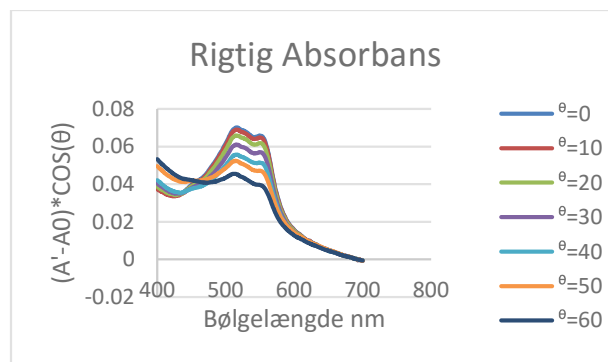


Figur 2.b. Massespektroskopi: Cirklen markerer farvestoffet - som har fraspaltet 2 SO₃⁻-grupper - ved dets negative ladning.

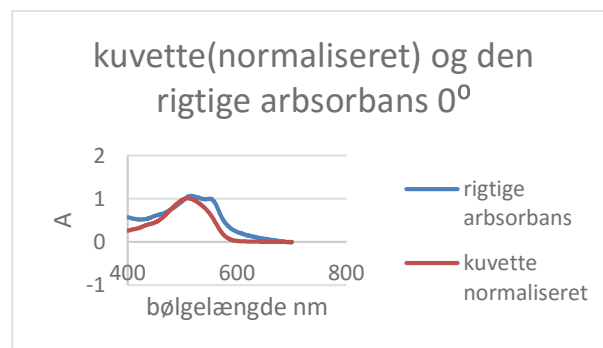
Table 1. Tabellen viser den procentvise fordeling af carbon, hydrogen og nitrogen.

	Carbon	Hydrogen	Nitrogen
Teoretiske værdier i %	69,30 %	8,99 %	4,56 %
Fundne værdier i %	68,30 %	9,24 %	4,46 %
Teoretiske værdier + 2 H ₂ O i %	68,10 %	9,04 %	4,46 %
Forskel i %	1,40 %	0,25 %	0,10 %
Forskel i % + 2 H ₂ O	0,20 %	0,20 %	0,00 %

I Elementar analysen er der blevet fundet de procentmæssige andele af de forskellige atomer af nanomaterialet. De fundne værdier kan ses i tabel 1. Carbons procentvise andel afviger fra de teoretiske fundne værdier med over 1.4 procent. Dette kan forklares ved at der var vand-molekyler til stede. Den største afvigelse der var når de teoretiske værdier tager højde for der var vand tilstede er 0,2 procent, hvilket kan ses i tabel 1



Figur 3.a. Graf over tyndfilms absorbans ved forskellige bølgelængder



Figur 3.b Graf over den normaliserede kuvette og den rigtige absorbans ved 0°.

Table 2. Tabel over vinkler fundet i tyndfilm i C°.

520 nm	kf	Across(√(Kf))	Grader	C
	0,383977	0,92488	51,70876	0,037298
560 nm	kf	Across(√(Kf))	Grader	C
	0,391429	0,894841	51,27061	0,037156
450 nm	kf	Across(√(Kf))	Grader	C
	0,377833	0,908815	52,07126	0,038512

Absorptionsspektroskopi viser at der er en vinkel på 51,7 grader inde i stoffet og en vinkel på 38,7 mellem glaspladen og nanomaterialet. Dette fortæller at det ligger i en form for orden. Som det kan ses på figur 3.b, er der en forskel mellem absorbansen for kuvetten og for glaspladen med nanomaterialet, hvilket skyldes frie ladninger i stoffet, som giver en rødforskydning af materialet på glaspladen.

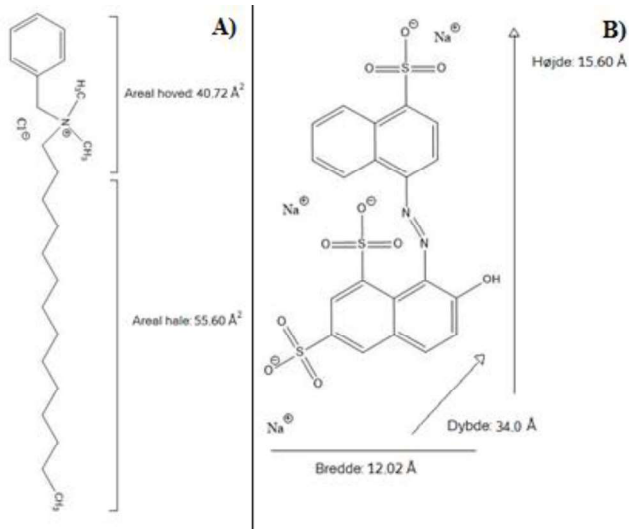
Table 3. Tabel over afstande fundet i stoffet ved XRD

Vinklen	d(nm)	n
A	2,5832	3,4
B	5,7755	3,06
C	11,5668	2,29

Pulverrøntgenspredning giver tre afstande, 3,4 nm, 3 nm og 2,3 nm, hvilket også kan ses i tabel 3, disse afstande er blevet brugt til at beregne densiteten.

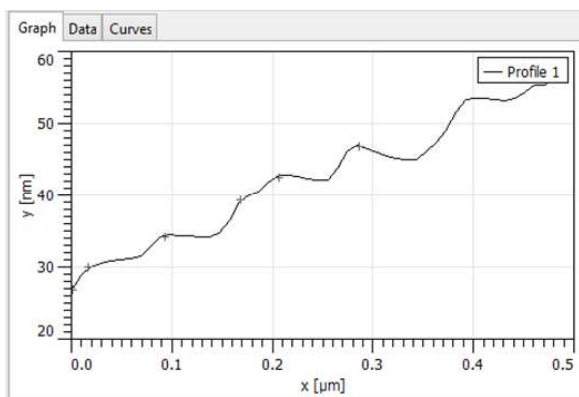
Table 4. Tabel over dimensioner, arealer og volumer i farvestof og tensid

Farvebredde	Farvehøjde	Farvedybde	Farvev	Tensidv	TensidAhoved	TensidAhale
1,202 nm	1,56 nm	3,4 nm	508,90	626,42	40,72 Å ²	55,60 Å ²
			Å ³	Å ³		



Figur 4. a) . Figur over arealerne i tensidet. b) Figur over dimensionerne i farvestoffet.

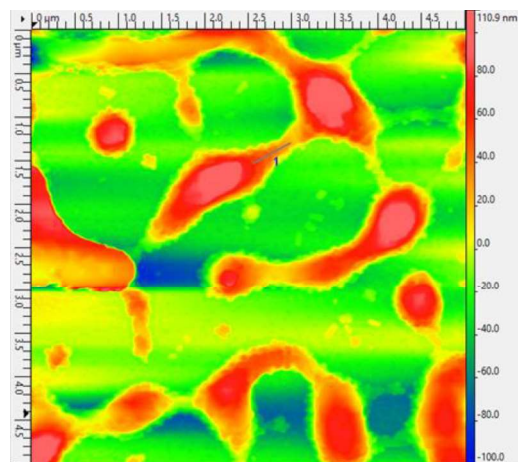
Volumener, arealer og dimensioner for tensidet og farvestoffet er udregnet, og viser at der kan være 2 farvestoffer med 3 tensider hver i én enhedscelle, hvor hældningen er 51,7 grader. Arealer, volumener og dimensioner kan ses i tabel 4, og figur 4. Densiteten bliver så forhøjet i det der nu er to farvestoffer i en enhedscelle, dette vil give densiteten en værdi af 0,74 g/cm³, hvilket er under det ønskede, som kan forklares ved at nanomaterialet har optaget vand, ligeledes som det havde gjort i MS-analysen. Da det allerede ses i absorptionspektroskopien at der findes en form for orden, forventes det samme under AFM analysen.



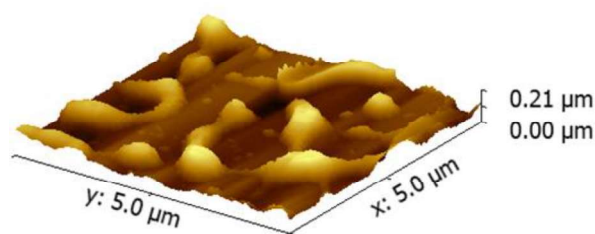
Figur 5.a. Graf over billede fra AFM. Y-aksen viser højde i nm. X-aksen viser længden i mikrometer på billedet ved 1. 0 svarer til 0 nm på billedet, ikke -100 nm

Tabel 5. Tabel over punkter på X- og Y-aksen på grafen over AFM-billedet. Højden er fra punkt til punkt.

X[nm]	Y[nm]	Length[nm]	Height[nm]	Angle[deg]
1,2	27			
16,7	30,17	15,5	3,17	11,54
93,1	34,33	76,4	4,17	3,12
168,3	39,50	75,2	5,17	3,93
206,4	42,67	38,2	3,17	4,74
286,4	47	80	4,33	3,10



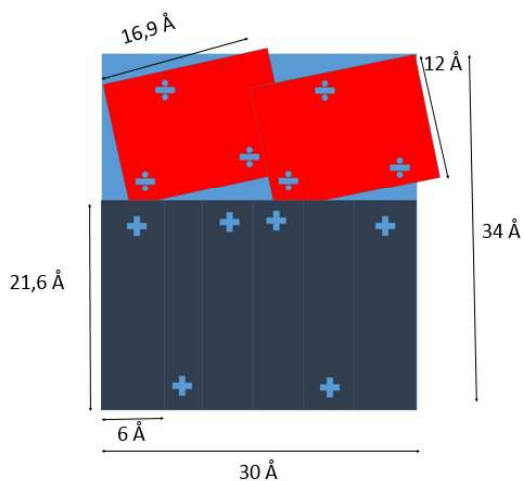
Figur 5.b. Billede fra AFM. Viser højder og lamellare strukturer. Højden går fra -100 nm til 110,9 nm, hvor -100 nm er 0 nm.



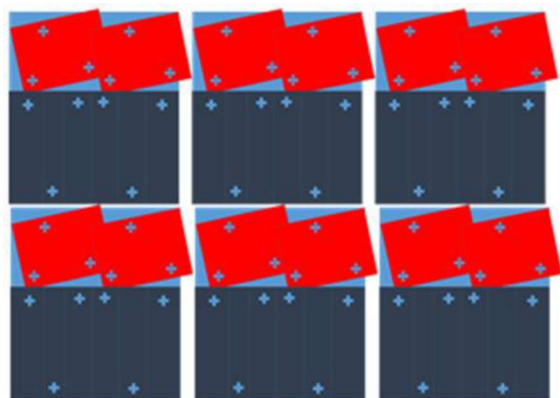
Figur 5.c. 3D billede af billedet fra AFM.

Som det kan ses på figur 5.a er der indikationer på tydelig lamellar strukturer. AFM billederne viser, at filmen har dannet en overflade lignende et bjerglandskab med stejle plateauer. Den overordnede struktur er bølgelignende. På figur 5.a kan det ses, at overfladen på tyndfilmen er meget ujævn. Det er tydeligt, at materialet har dannet lamellar strukturer.

På figur 5.b findes en højde på 205,8 nm som er en karakteristisk højde. Det er den største højde der findes i billedet, som har en gennemsnitshøjde på 97,2 nm og en medianhøjde på 89,5 nm. Nanomaterialet har en overfladeruhed på 28,2 nm. Laghøjden ligger på omkring 4 nm pr. lag, hvilket passer med den længste dimension af enhedscellen. Med dette kan der laves en pakningsstruktur for en enhedscelle, og for den lagdelte struktur. Pakningsmodellen kan ses på figur 6.a og figur 6.b. Farvestoffet er rødt med tre negative ladninger. Tensiderne er mørkeblå med negative ladninger. Enhedscellen er lyseblå.

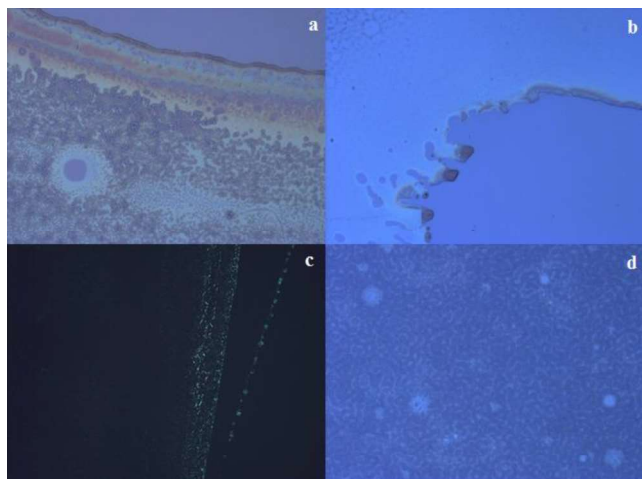


Figur 6.a. Figur over en enhedscellen og pakningen af et farvestof og tre tensider med ladninger.



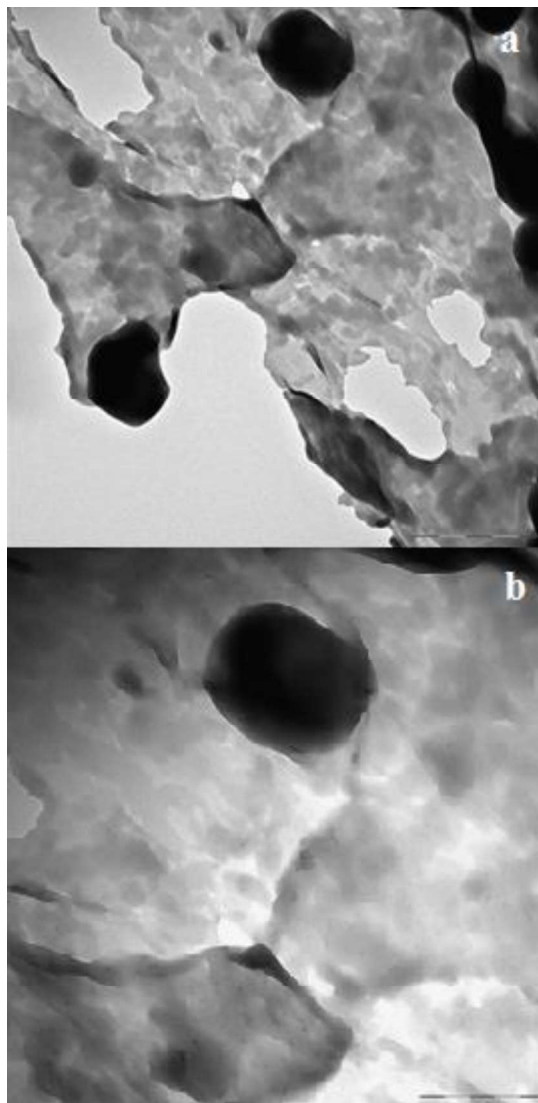
Figur 6.b Figur over flere enhedsceller der viser pakningen mellem farvestoffer og tensider med ladninger.

Farvestoffet har en højde på 16,09 Å og en bredde på 12 Å mens tensiderne har en højde på 20 Å og en bredde på 6 Å. Derudover vides fra absorptionspektroskopien at tensidet sidder med en vinkel på ca. 51° på farvestoffet. Stoffet er pakket således, at det er ladnings neutralt. Som det kan ses på pakningsmodellen er det meget muligt at danne en lagdelt struktur med de kendte dimensioner på tensidet og farvestoffet, og vinkel gør det muligt at gøre plads til to farvestoffer i en tensid. XRD og AFM støtter begge op omkring pakningsmodellen af nanomaterialet, og viser at der er dannet en tyndfilmsstruktur.



Figur 7. ; a) Billede fra optisk mikroskop, forstørret 20x. Viser kanten på vores tyndfilm, bright field.. b) Billede 4. Billede fra optisk mikroskop. Viser en kant på vores tyndfilm der er forstørret 10x, bright field. c) Billede fra optisk mikroskopi. Viser en kant på vores tyndfilm forstørret 20x, polariseret lys og filter på 90°. d) Billede fra optisk mikroskopi. Viser overfladen på tyndfilmen. Forstørret 10x, bright field.

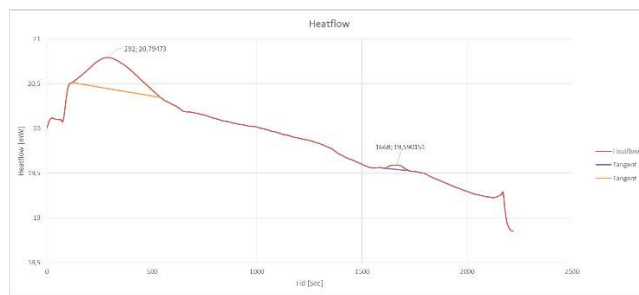
Optisk mikroskopi støtter at der er en lagdeling til stede, som det kan ses på figur 7. Det kan ses at Tyndfilmen har en del uregelmæssigheder. Der er nogle huller og fordybninger i filmen, samt mindre bækker, som især ses på figur 7.a og 7.c. Disse kan skyldes urenheder. Som det kan ses på figur 7.b og 7.d er filmen dog ensartet, og lagdelt. Figur 7.c er blevet taget med polariseret lys, og viser den tydelige lagdeling, hvilket støtter op omkring den lamellar struktur som AFM og XRD allerede har bekræftet er tilstede.



Figur 8. a) Skaleret op til 1 μm. b) Skaleret op til 500 nm

TEM-analysen viser et stof som har tydelige muligheder for at danne struktur som lagdeling. På figur 8 kan det ses, hvordan stoffet har krøllet sig sammen. De sorte områder er et tykkere lag af opløsningen, der har foldet sig sammen. De mindre mørke områder er steder, hvor stoffet ikke har foldet sig.

Under TEM observeres, at stoffet trak sig sammen. Det var meget sensitivt over for elektronerne.



Figur 9. Graf over heatflow i nanomaterialet

Ved DSC analysen blev der fundet smeltepunkt for farvestoffet, og for det samlede stof. Der fandtes ikke for tensidet da dette er langt under det temperatur interval DSC analysen gik over. På figur 9 under det første højdepunktet ses den mængde energi som bruges til

smeltning af farvestoffet. Det andet, meget mindre højdepunktet, der ses på graf 8, er punktet hvor resten af stoffet smelter. Her er ingen krystallinsk struktur tilbage og der bruges $4,29 \cdot 10^{-7}$ kJ/mol på denne smeltning. Smeltepunktet for farvestoffet er 24,10 °C og smeltepunktet, hvor alt nanomaterialet er smeltet er 174,42 °C.

Konklusion

Vi kan konkludere, at der er blevet fremstillet et nanomateriale ud fra farvestoffet og tensidet. På hvert farvestof sidder der tre tensider og stoffet er laddningsneutralt. Materialet ligger ordnet, men der er få urenheder og uregelmæssigheder. Smeltepunktet for al stoffet er 174,42 °C. Pakningsmodellen består af en enhedscelle med to farvestof og seks tilhørende tensider, og tillader en tydelig lamellar struktur, som der også blev fundet.

Eksperimentelt afsnit

Materialer: Po4R (99%), benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid dihydrat (75%), Methanol, Etanol, Acetone, deioniseret vand, dichlormethan.

Syntese af nanomaterialet: Der blev blandet 1 gram farvestof Po4R med et opløsningsmiddel af 25 ml metanol og 75 ml demineraliseret og deioniseret vand. Blandingen blev omrørt til farvestoffet var opløst i den. De to opløsninger blev blandet med hinanden langsomt og under omrøring i en 250 ml konisk kolbe i et stinkskaab. Efter 4 minutter blev der observeret bundfald. Dette blev filtreret fra via en sugokolbe og blev skyllet med deioniseret vand. Stoffet blev sendt til tørring ved 40°C i et par timer.

Fremstilling af tyndfilm: Efter tørring blev pulveret vejat. Til elementar-analysen blev der afvejet 1 mg og til massespektroskopi blev der afvejet en synlig mængde. Til fremstillingen af tyndfilmen blev der lavet en opløsning af dichlormethan og pulver, som var på 100 mg/100mL. I en anden opløsning blev der brugt 100 mg/20 ml. Den første spincast blev lavet med 100 mg/100 ml. Til den anden spincast med 100 mg/20 mg blev der iagttaget pletter på glaspladen. En ny opløsning bestående af 10 ml metanol og 10 ml dichlormethan og 100 mg pulver blev lavet og benyttet til en tredje spincast.

Analyse: Til *forberedelsen af XRD* blev det resterende pulver knust fint i en morter og lagt på XRD-prøveholderen. En glasplade blev trukket hen over pulveret, som herefter blev sendt til XRD test.

Til *TEM*-prøven blev en dråbe af opløsningen med 100 mg/100 ml dryppet på et kobbernet - uden at bøje nettet - som blev indsat i prøveholderen og sendt til TEM test.

Forberedelsen af DSC blev der afvejet tæt på 5 mg af nano-materialet i en aluminiumskapsel. Denne blev sat i en presse og presset sammen med en tom aluminiumskapsel. Sidste prøve var en nulprøve, som målte opvarmningen af aluminiumskapslen og luften deri. Begge kapsler blev sat til opvarmning i maskinen, som havde afkølet fra 30 °C til 20 °C. Kapslerne opvarmede herefter med 5 °C i minuttet fra 20 °C til 230 °C.

Til *UV/Vis* var opløsningen med 100 mg/100 ml fordampet, så der blev tilsat 100 ml dichlormethan inden prøven blev foretaget. 3 ml dichlormethan og 50 mg af opløsningen med 100 ml/100 mg blev blandet og fyldt i en kuvette med en diameter på 1 cm. Kuvetten blev tørret af og prøven placeret i UV-absorptionsspektrometeret, som målte fra 700 nm til 400 nm med 1 nm af gangen. Tyndfilmen med 100 mg/20 ml af 10 ml dichlormethan og 10 ml methanol blev også målt i absorptionsspektrometeret. Der målte fra 0°-60° med 10° af gangen.

Til *elektron mikroskopi*, blev Prøverne fra TEM indsat i elektronmi-

kroskopet og blev observeret. Der blev taget og gemt billeder og der blev målt afstande.

I *AFM* blev tapping-mode benyttet til at undersøge tyndfilmen af 100 mg/20 ml med 10 ml dichlormethan og 10 ml methanol. Pladen, som holdt tyndfilmen bevæger sig med 5 mikrometer. Der blev iagttaget om der er terrasser og lamellarer strukturer og der blev fundet højder.

Til *optisk mikroskopi* blev de samme prøver fra AFM benyttet til iagttagelse – 100 mg/20 ml af 10 ml dichlormethan og 10 ml methanol. Mikroskopet kunne forstørres 10x, 20x og 50x. Der kunne lyses oppefra, nedefra og fra siden med en vinkel. Der kunne bruges polariseret lys og filter til bedre at undersøge strukturer i tyndfilmen og der blev taget billeder undervejs.

Acknowledgements

Vi takker Core Facility for Integrated Microscopy, Panum institut, fakultet af Sundhed og medicinvidenskab, for at lade os låne deres udstyr, og Søren Lau Hermansen for hjælp til analysen.

Ud over det takker vi også Tue Hassenkam for hjælp med AFM analysen af vores tyndfilm, og Cecilie Lindholm Andersen, Miguel Carro, Marco Santella, og Freja Eilsø Storm med hjælp til analyserne og til skrivningen af artiklen. Ud over dette vil vi også gerne takke Thomas Just Sørensen for muligheden at være med i dette forskningsforsøg, og hjælpen med artiklen.

Notes and references

Address: Nano-Science Center & Department of Chemistry, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 København Ø, Denmark.; E-mail: kjf947@alumni.ku.dk

[1] Antonietti. Markus and F. J. Charl, *Ionic Self-Assembly: Facilitated Synthesis of Supramolecular Materials*, 2003

[2][4] MarcoSantella, Fatima Amini, Kristian B. Andreasen, Dunya S. Aswad, Helene Ausar, Lillian Marie Austin, Ilkay Bora, Ida M. I. Boye, Nikolaj K. Brinkenfeldt, Magnus F. Bøe, EmineCakmak, AlenCatovic, Jonas M. Christensen, Jonas H. Dalgaard, HelenaMaria D. Danielsen, Abdel H. El Bouyahyaoui, SarahE.H.EIDib, Btihal El Khaiyat, Iqra Farooq, Freja K. Fjellerup, Gregers W. Frederiksen, Henriette R. S. Frederiksen, David Gleerup, Mikkel Gold, Morten F. Gruber, Mie Gylling, Vita Heidari, Mikkel Herzberg, U. LaurensD. Holgaard, AdamC. Hundahl, RuneHviid, Julian S. Höhling, Fatima Z. AbdIssa, Nicklas R. Jakobsen, Rasmus K. Jakobsen, Benjamin L. Jensen, Phillip W. K. Jensen, Mikkel Juelsholt, Zhiyu Liao, Chung L. Le, Ivan F. Mayanja, HadeelMoustafa, Charlie B. B. Møller, Cecilie L. Nielsen, Marius R. J. E. H. Nielsen, Søren S.-R. Nielsen, Markus J. Olsen, BandulaD. Paludan, Idunn Prestholm, IlirianaQoqaj, ChristinaB. Riel, Tobias V. Rostgaard, Nora Saleh, HannibalM. Schultz, Mark Standland, Jens S. Svenningsen, Rasmus Truels Sørensen, Jesper Visby, Emilie L. Wolff-Sneedorff, Malte Hee Zachariassen, Edmond A. Ziari, Henning O. Sørensen, and Thomas Just Sørensen, *Template-Guided Ionic Self-Assembled Molecular Materials and Thin Films with Nanoscopic Order*, 2015 [3] <http://spectrum.ieee.org/nanoclast/semiconductors/nanotechnology/nanomaterial-solutions-for-ito-replacement-gets-crowded>.