

Ionisk selvsamlet nanomateriale af beryllon II og benzyldimethylhexadecylammonium chlorid - syntese, struktur og tyndfilm af stoffet

Alexander Svendsen, Charline K. R. Kirchert, Oliver Christensen*, Stefan K. S. Koscielniak

Modtaget (i København, Danmark) 7. oktober 2015, Accepteret 9. oktober 2015

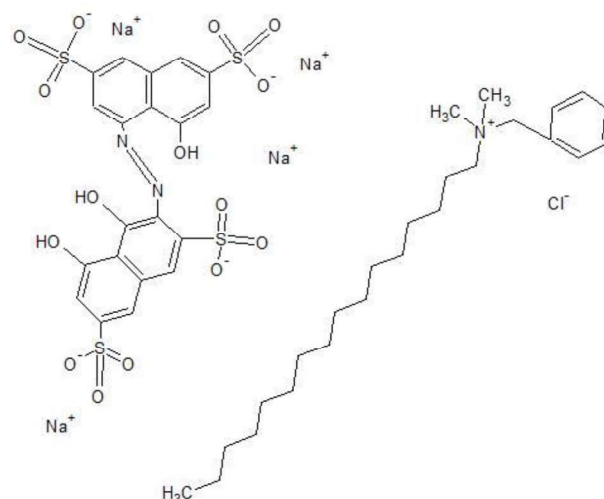
Syntese mellem beryllon II og benzyldimethylhexadecylammoniumchlorid har ført til ionisk selvsamlende nanomateriale, udsat for forskellige analysemetoder, heriblandt atomic force microscopy (AFM), optisk mikroskopi (OM), transmissionselektronmikroskopi (TEM), massespektrometri (MS), elementaranalyse (EA), differentialskaningskalorimetri (DSC), absorptionsspektroskopi og røntgendiffraction (XRD), med henblik på at vise at en tyndfilm forekommer samt termiske effekter på materialet. Det blev fundet at nanomaterialet danner tyndfilm, ikke udviser en høj graf af krystallinitet men er ordnet således at der dannes både lamellar struktur og dråber af materiale.

Introduktion

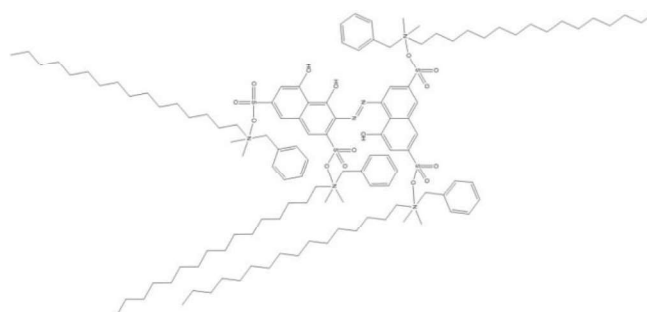
Ionisk selvsamlende strukturer udnytter de intermolekulære kræfter til at skabe materialer med meget høj molekylær orden,¹ og har potentialet til at løse mange af problemerne med en "bottom-up" tilgang til nanovidenskab.² Det største problem i top-down nanoscience er, hvor tids- og ressourcekrævende det er at tvinge atomerne til at samle sig én for én i en molekylær struktur.³ Ved at bruge molekylære byggeklodser, der samler sig selv gennem ion-ion-vekselvirkninger, kan der skabes mere komplicerede nanomaterialer med en høj orden i deres arrangement, som vist af Fauls kritiske arbejde inden for ionisk selvsamling.^{4,5}

Her er lavet tyndfilm ud fra ionisk selvsamling mellem azofarvestoffet Beryllon II (BeII, se figur 1) og det overfladeaktive stof benzyldimethylhexadecylammonium (BC16, se figur 1) med henblik på at få en lamellar struktur i det syntetiserede nanomateriale. I sig selv har det syntetiserede nanomateriale ikke nogen funktion, men vil forhåbentlig være med til at øge viden om, hvordan den molekylære orden i tyndfilm styres. Tyndfilm bruges blandt andet til solceller⁶ og fladskærme,⁷ og en høj molekylær orden er blandt andet vigtigt ved dannelsen af organiske halvledere. De her fundne resultater kan forhåbentlig være et skridt på vej til videre udvikling af ionisk selvsamlende nanomaterialer, der som tyndfilm udviser høj molekylær orden.⁸

Nanomaterialet blev udsat for forskellige analysemetoder, heriblandt atomic force microscopy (AFM), optisk mikroskopi (OM), transmissionselektronmikroskopi (TEM),⁹ massespektrometri (MS), elementaranalyse (EA), differentialskaningskalorimetri (DSC), absorptionsspektroskopi og røntgendiffraction (XRD). Yderligere beregnedes rumfanget af nanomaterialet med henblik på at kunne foreslå en pakningsmodel for det.



Figur 1 Kemisk struktur for BeII og BC16.



Figur 2 Kemisk struktur for syntetiseret nanomateriale.



Figur 3 Billede af syntetiseret nanomateriale fra BC16 og BeII.

Eksperimentelt afsnit

Materialer

Beryllon II og benzyltrimethylhexadecylammonium chlorid var begge stillet til rådighed af Københavns Universitet. BC16 var købt fra Sigma-Aldrich, mens BeII var købt fra Alfa Aesar. Både tensed og farvestof havde en renhed på 100%. Ion-byttet vand var brugt i præparationen af nanomaterialet.

Syntese. 1g (1,35mmol) BeII blev opløst i 100mL ion-byttet vand. 2,15g (5,4mmol) BC16 blev opløst i 650mL ion-byttet vand med opvarmning til 70°C. Der blev brugt en magnetorrører ved 1100 omrøringer pr. minut og en rørepind til at knuse uopløste dele. BeII-opløsningen blev hældt over i en 1L Erlenmeyerkolbe og pipetterede BC16-opløsningen over i 1L-glasset. Tilklippet papir blev kommet i en Büchner-tragt og vasket med ion-byttet vand, hvorefter den samlede opløsning blev hældt i Büchner-tragten med sug via vandstrålepumpe. Nanomaterialet blev samlet på filteret ved at sprøjte kanterne med ion-byttet vand. Stoffet blev samlet i en beholder og kommet i varmeskab indtil alt vandet var fordampet.

EA og MS. Der blev målt 10mg nanomateriale af til elementaranalyse og en synlig mængde til massespektroskopi.

Spincasting. Glaspladerne blev rensed med acetone og derefter methanol. En glasplade blev placeret på rotationsmaskinen med gaffatape. Maskinen blev sat til 3000 rpm, hvorefter en dråbe af 10mg/mL opløsning af nanomateriale i DCM blev dryppet på midten af den roterende glasplade så tyndfilm blev dannet. Spincasting blev gentaget med en 20mg/mL opløsning i DCM.

Absorptionspektroskopi. Absorptionsspektroskopi blev udført med et Perkin Elmer Lambda 1050 spektrofotometer. En kuvette indeholdende en opløsning på 50µL af 1mg/1mL nanomateriale i DCM med 3mL dichlormethan blev sat i maskinen. Forsøget blev gentaget med glaspladen fra spincasting med 20 mg/mL-opløsningen.

Struktur. Figureerne af BC16 og BeII blev tegnet med passer og lineal med indsatte van der Waals-radier og bindingslængder i passende størrelsesforhold.¹⁰

XRD. Nanomaterialet blev mortet og monteret på XRD-holderen og blev trykket sammen.

AFM. AFM blev udført med en Asylum MFP 3D AFM. Der blev brugt "non-contact mode" for ikke at beskadige tyndfilmen.

Mikroskopi. 10mg/mL-glaspladen placeredes i mikroskopet. Tyndfilmen blev undersøgt med polariseret lys, epipolariseret lys og epi-Bright Field.

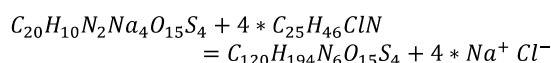
DSC. DSC blev udført med en Perkin Elmer DSC 6. Der blev afmålt 4,415mg nanomateriale i en aluminium-halvkapsel med en maskinvægt. Prøven blev sat i stemplet med en anden halvkapsel og blev stemplet. Den stemplede prøve blev sat i DSC sammen med en aluminiummæske uden stof. DSC målte fra 20°C til 140°C med 6 graders stigning pr. minut.

TEM. TEM blev udført med en Philips CM100 Der blev lavet en 1mg/mL opløsning af nanomaterialet i DCM og en pincet med acetone blev rensed. Et kobbernet blev taget med pincetten, der dryppedes en dråbe 1mg/mL opløsning på kobbernettet og kobbernettet blev placeret lodret i beholderen på pladsen E1. Proceduren blev gentaget med et andet kobbernet på pladsen F1.

Resultater og Diskussion

Syntese

Reaktionsskema for syntese:



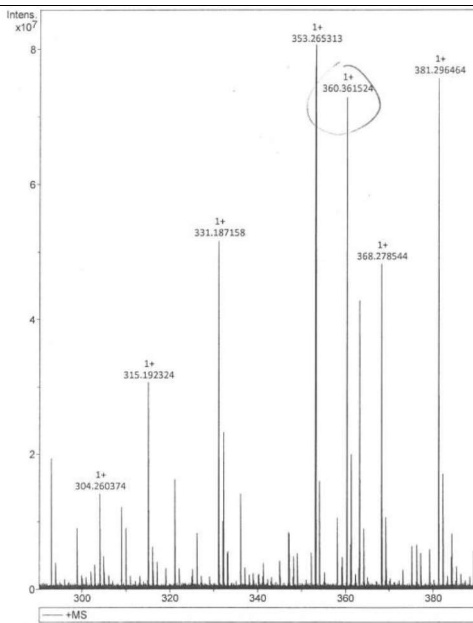
Som kan ses af tabel 1 stemmer den teoretiske værdi for fordelingen af grundstoffer i nanomaterialet ikke helt overens med de målte data fra EA. Her synes den mest sandsynlige forklaring at være, at prøven yderligere indeholdt 2 ækvivalenter H₂O. Den korrigerede værdi har dog stadig for lidt nitrogen i forhold til den målte værdi. En mulig forklaring er, at reaktanterne har sat sig sammen i en - for os - ukendt forbindelse med 1 nitrogen mindre. Afvigelse i værdier ligger dog ikke langt fra +/-0,5, og elementaranalysen synes at bekræfte, at det forventede stof C₁₂₀H₁₉₄N₆O₁₅S₄ er blevet dannet, dog med 2 ækvivalenter H₂O som biprodukt i materialet.

Massespektrometri-analysen viste en tydelig top for BC16 (se figur 4), idet molarmassen for BC16 er 360,49g/mol. Der kunne ikke findes nogen værdier for BeII. Dette skyldes rimeligvis antal ladninger på farvestoffet. Beryllon II har 4 negative ladninger, men at det på noget tidspunkt skulle have 4 frie negative ladninger er usandsynligt, da ionen ville være meget ustabil i gasfase.

For at konkludere, er der tydeligvis BC16 i det syntetiserede materiale, mens tilstedeværelsen af BeII ikke kan bestemmes ud fra MS. EA samt farven af nanomaterialet (se figur 3) tyder dog begge på, at BeII har været en af reaktanterne i syntesen af nanomaterialet.

Absorptionspektroskopi

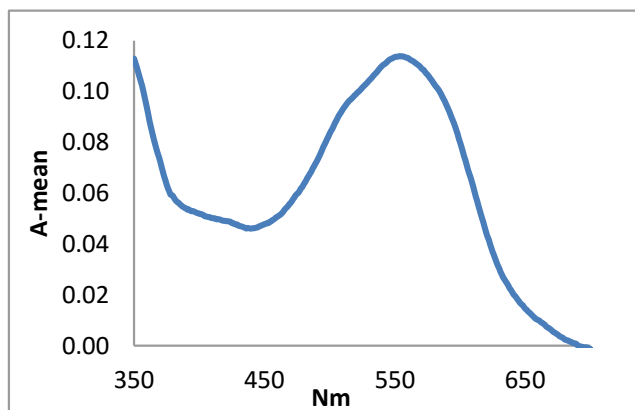
I figur 5 og 6 kan ses, hvordan den flydende prøve og tyndfilmsprøven absorberede lys, hvor $(A'-A^0) \cdot \cos(\theta)$ er udtryk for absorbansen, med forbehold for den ekstra distance lyset skal passere når tyndfilmen er vinklet. Her ses, at forskellen i absorbans mellem de to prøver er næsten ikkeeksisterende. Der er altså ikke sket nogen rødforskydning af nanomaterialet ved spincasting til tyndfilm. Dette betyder igen, at farvestofferne i tyndfilmen er isolerede fra hinanden, og at der ikke er nogen ledeevne i tyndfilmen af nanomaterialet.



Figur 4 Graf for massespektroskopi ESP+.

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

	C	H	N
Teoretisk værdi	68,98%	9,36%	4,02 %
Målt værdi	67,62%	9,02%	3,2%
Teoretisk + 2 H ₂ O	67,82%	9,39%	3,95%



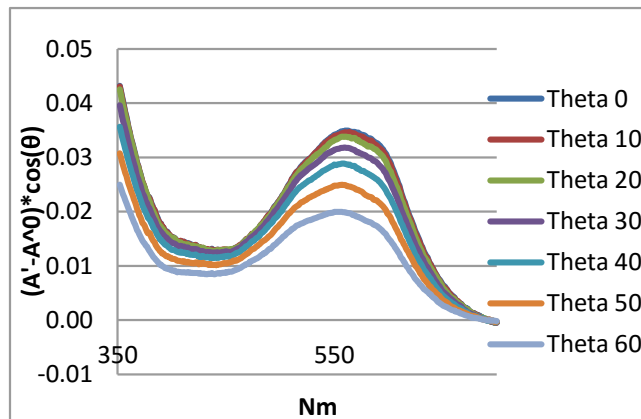
Figur 5 Korrigeret graf for middelværdien af absorbansen som funktion af bølgelængden for opløsning 0,000008M af nanomaterialet (50 µL af 1 mg/mL opløsning i DCM der yderligere blev opløst i 3 mL DCM)

Med den endelige vinkelberegning (se tabel 2) kan ses, at tyndfilmsmaterialet ligger ordnet på glaspladen med en vinkel på ca. 55 grader, hvor forskellen mellem vinklerne for de udvalgte bølgelængder er inden for en usikkerhed på målingen. At der observeres én vinkel betyder, at der er orden i den spincastede tyndfilm af nanomaterialet.

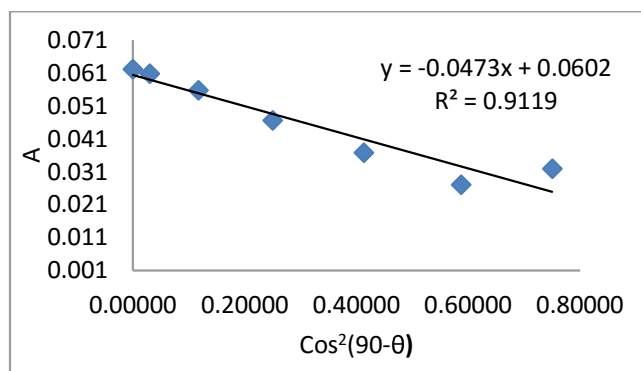
XRD og struktur

Figur 10 viser 4 afstande: 4,29Å, 11,09Å, 28,15Å og 33,14Å, hvor 4,29Å og 33,14Å er de tydeligste peaks og passer med at være enhedscellens højde og dybde. 11,09Å som bredde vil give en alt for høj densitet af nanomaterialet. 28,09Å er altså den mest sandsynlige værdi for bredden af enhedscellen, om end det giver en lav densitet

på 0,867g/cm³. Alle peaks er dog noget brede, hvilket tyder på en uorden i nanomaterialets krystallinske struktur. Ud fra XRD-resultaternes peaks er de mest præcise værdier for enhedscellen for nanomaterialet altså: X=33,14Å, Y=28,15Å og Z=4,29Å.



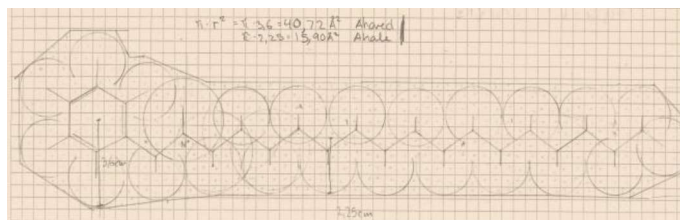
Figur 6 Den korrigerede absorbans som funktion af bølgelængden ved 7 forskellige drejinger.



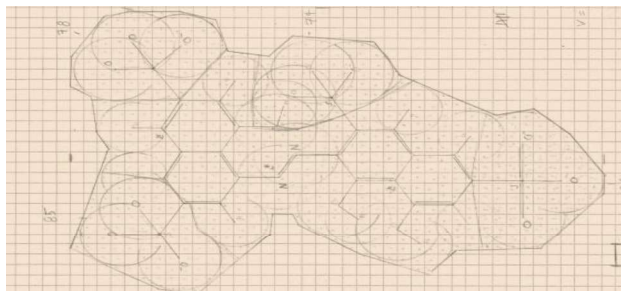
Figur 7 lineær regression af bølgelængden 620 nm med absorbansen som funktion af ændring i vinklen mellem glas og normalen.

Tabel 3 Dimensioner, areal og volumen for BC16, Bell og nanomateriale, samt tværsnitsareal af hoved og hale for tensid.

	Farvestof	Tensid	Nanomateriale
Højde	21,5Å	7,2Å	33,1Å
Brede	14Å	29Å	28,1Å
Dybde	3,4Å	4,5Å	4,3Å
Tværsnitsareal hoved		40,72Å ²	
Tværsnitsareal hale		15,90Å ²	
Areal	131,75Å ²	167Å ²	430,5Å ²
Volumen	448Å ³	567Å ³	2359Å ²



Figur 8 Tegning af tensid BC16

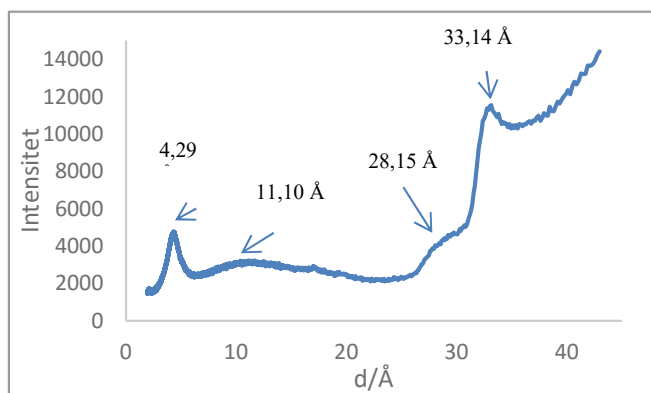


Figur 9 Tegning af farvestof Bell

Table 2 Data for udvalgte bølgelængder fra absorbtionsspektroskopi.

Nm	A	B	C	K_f	α°
575	-0,0416	0,0752	0,037063	0,3058	56,42719
520	-0,0366	0,0660	0,037298	0,3381	54,44550
375	-0,0416	0,0658	0,041123	0,3270	54,99878

A er hældningskoefficienten og B er skæringen med y-aksen fra den lineære regression, c er absorbansen for baggrundsspektret c, K_f er en beregningsfaktor og α° er vinklen mellem glaspladen og overgangsdipolmomentet i farvestoffet.



Figur 10 Intensiteten som funktion af d i enhedscellerne. Bredden for enhedscellen kunne enten være 11,09Å eller 28,15Å, men da 11,09Å giver os en for høj densitet er 28,15Å bredden.

Densiteten af nanomaterialet ligger som nævnt under 1, hvilket virker suspækt. Dette kan skyldes bredden af toppene i figur 10, hvilket tyder på en relativt stor uorden i nanomaterialets opbygning, hvad der gør enhedscellens rumfang usikkert. En anden mulighed kan være, at nanomaterialet adsorberede vand under XRD-prøven, da det startede som et meget tørt stof men hurtigt blev klistret. Dette kan have været med til at give mere usikre dimensioner. På trods af en lav densitet er der dog ikke store nok afvigelser mellem de geometriske fundne dimensioner (se tabel 3) og dimensionerne fundet ved XRD til at overveje 2 farvestoffer i én enhedscelle.

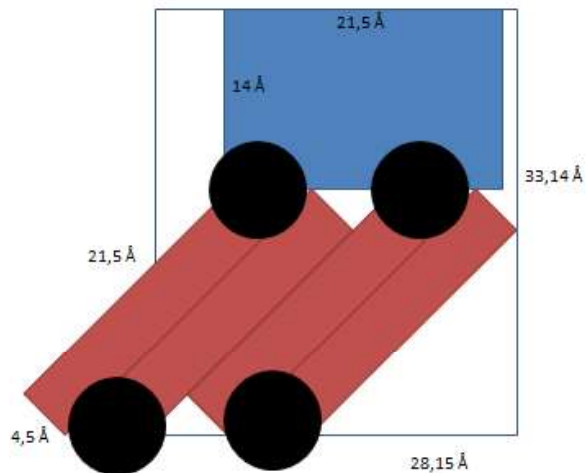
Pakning

Figur 11 viser en hypotetisk pakningsstruktur for nanomaterialet. Hvis tensidhalen, der måler 21,5Å, skal passe ind i enhedscellen på 33,14Å med et farvestof på 14Å, så skal tensidhalen roteres med 46 grader, hvormed bredden på 28,15Å også kom til at passe. BeII er for lille til at fylde enhedscellen i modellen, hvilket tyder på, at nanomaterialet ikke har en fin pakningsstruktur, da der er for meget tomrum omkring BeII til at nanomaterialet kan pakke ordentligt (se

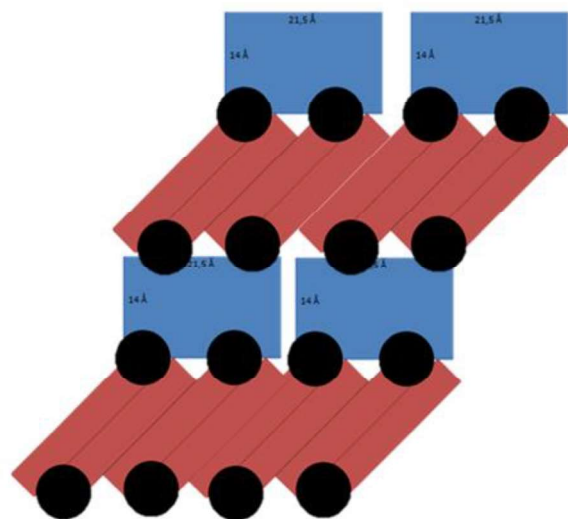
figur 12). Det store tomrum mellem farvestoffer kan let blive udfyldt af vand eller andet, hvad vores elementaranalyses resultater også tyder på. Altså er pakningsstrukturen ikke stærk.

AFM

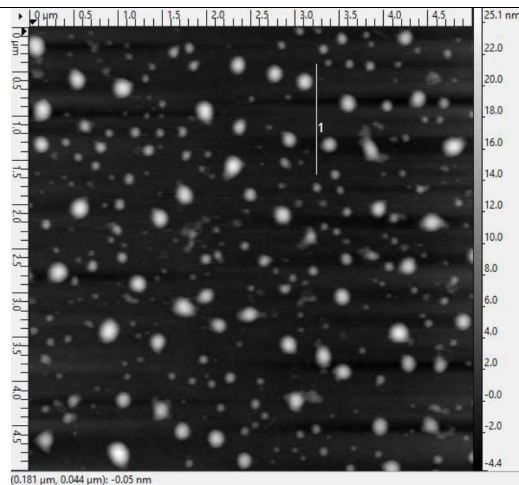
Efter databehandling blev en lamellar struktur opdaget under de dråber af materiale som ses på figur 13, hvor de lyse pletter repræsenterer koncentration af materiale. Et lignende udsnit er repræsenteret i 3D på figur 16. Dråbestrukturen hænger sandsynligvis sammen med den dårlige pakningsstruktur, hvor farvestoffet ikke er stort nok i forhold til tensidet, hvilket skaber krumning og giver dråber af materiale.



Figur 11 Enhedscelle for nanomateriale. Blå: BeII, rød: BC16-hale, sort: Be16-hoved. De to udadvendte tensidhoveder binder til et andet farvestof i en pakningsstruktur, se figur 12.



Figur 12 Forslag til pakning af nanomateriale.



Figur 13 Korrigerede AFM-data for midten af nanomaterialet. de hvide pletter viser dråberne af materiale. X-aksen og y-aksen er i nm, (1) er linjesektion.

På figur 14 kan endnu en gang ses dråberne af materiale, dog gemmer der sig en lamellar struktur i form af de lave peaks. De er omkring 3,2nm i højde, hvilket passer som højden for enhedscellen af nanomaterialet.

Figur 16 viser en 3D-repræsentation af nanomaterialets overflade, med højden repræsenteret i farve. Her ses. at det er lykkedes at danne en lamellar struktur, idet farveskiftene passer med højden fra den optimale pakningsstruktur på 3,23-3,24nm. Som med alt andet med nanomaterialet er der dog tale om en hårfin balance mellem lamellarstruktur og den dråbestruktur af materiale der er repræsenteret i gul. Figur 15 viser højdeforskellene langs materialepladen, som igen bekræfter dannelsen af lamellarstruktur.

Optisk mikroskopi

Figur 17 og 18 viser tydeligt længere strenge af materiale, der er dannet. Figur 19 viser, at tyndfilmen ikke diffrakterede lys tilbage andre retninger, da der ikke kom lys tilbage før de 2 filtre var 90 grader på hinanden, hvilket er tegn på, at tyndfilmen ikke danner krystalstrukturer, da det ikke diffrakterer lys. Pletterne på figureerne er enten snavs, som nanomaterialet har taget imod under transport, eller også er punkterne dråbestrukturen, som AFM viser.

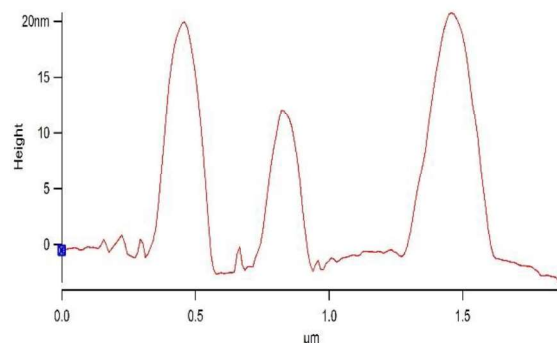
DSC

Ud fra figur 20 kan ses, at nanomaterialet ikke har noget definérbart smeltepunkt, da peaket har et interval på ca. 32-116 °C. Nanomaterialet ser altså ud til at smelte lidt efter lidt, men har ikke et tydeligt smeltepunkt, hvor den bryder med en potentiel krystallinsk orden. Det brede peak kan også skyldes vand i stoffet, som så har fordampet undervejs. Tabel 4 viser, at ændringen i entalpi er 164,96mJ, hvorudfra smeltevarmen for nanomaterialet blev berenet til 78,05kJ/mol, idet der var 4,42mg nanomateriale i aluminiumkapslen. Det ser ikke ud til, at det syntetiserede nanomateriale er krystallinsk, da der ikke er nogle smeltepunkter der viser en brat overgang i strukturændringen. Dette stemmer overens med XRD- og AFM-resultaterne, hvor der ses brede peaks og dråber af materiale. Dette tyder på, at nanomaterialet ikke har krystallinsk struktur. Endelig observeredes, at nanomaterialet ikke bevarede sin tørre struktur i pulverform, og blev mere og mere fedtet efterhånden som tiden gik, på trods af at stoffet var dækket med parafilm. Nanomaterialets struktur synes altså at ændre sig, sandsynligvis ved adsorption af vand, hvilket er et tegn på at der ikke er en høj grad af krystallinitet, hvad XRD og AFM også synes at indikere.

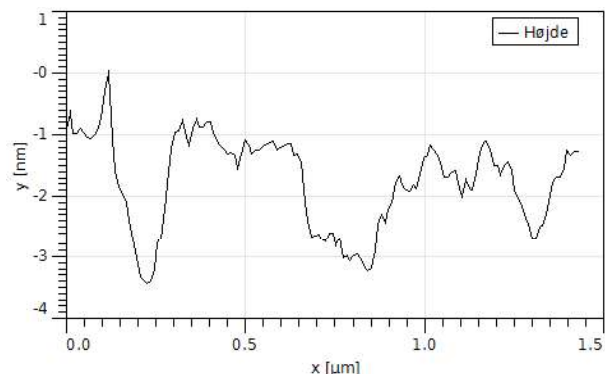
TEM

Billedet taget af prøve F1 (defineret i eksperimentelt afsnit, se foroven) gav mindre tydelige resultater end E1, men syntes at have samme trend som E1, med tydelige rester i kanterne af nettet og enkelte ”klatter” af større nano-klumper.

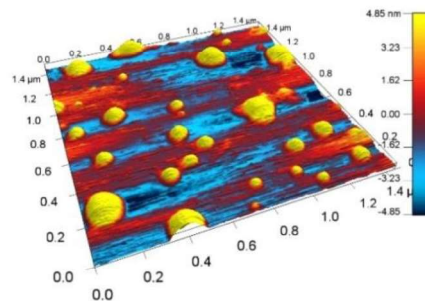
Det ser ud til at nanomaterialet dannede en smule fritstående film, men uden tydelig empiri kan der ikke siges noget konklusivt. Af samme grund kan der ikke gives karakteristiske afstande.



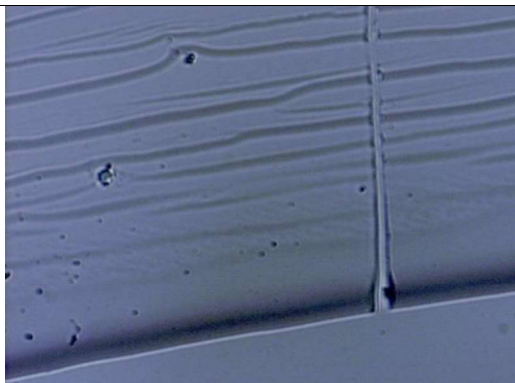
Figur 14 Histogram af nanomaterialet. De høje peaks skyldes dråber af materiale på overfladen, mens de lave peaks er tegn på lamellarstruktur



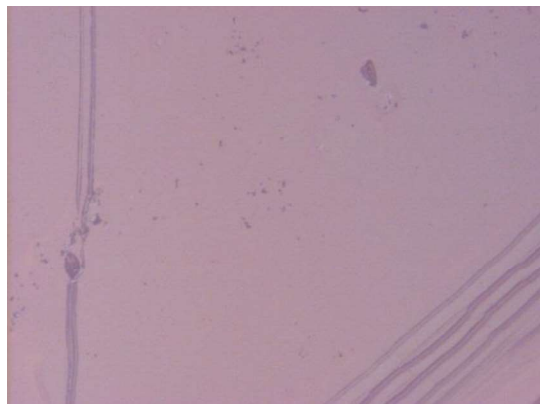
Figur 15 Graf over linjesektion(1) fra sort hvid AFM billedet her ses lamellar strukturens peaks.



Figur 16 3D-rendering af midten af tyndfilmooverfladen. En lamellar struktur kan ses med en pakningsstruktur på 3,24 nm.



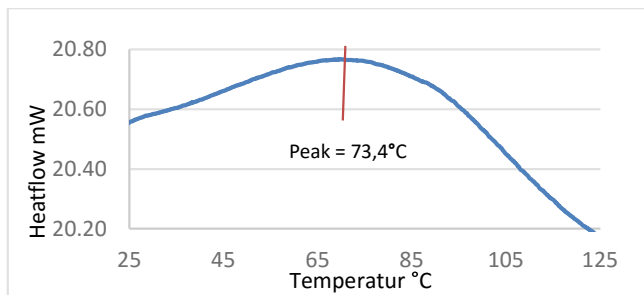
Figur 17 Kanten af prøven, polariseret lys, 20x.



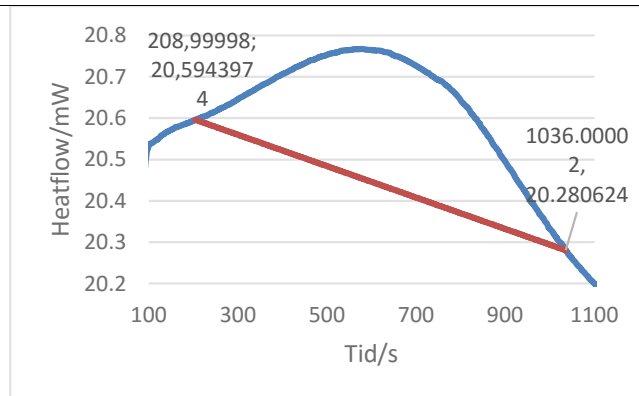
Figur 18 Midten af prøven 2, epi-BF, 10x. Tyndfilm kan ses både nederst til højre og til venstre i billedet, hvorfor dannelse af tyndfilm altså ikke er et enkelttilfælde.



Figur 19 Midten af prøven 1, epipolariseret ved 90°, 10x. Lysdiffraktion ved 90 graders polarisering; de lyser pletter er uopløste .



Figur 20 Heatflow over temperatur. Det brede peak kan skyldes vand i stoffet, som så har fordampet undervejs.



Figur 21 Heatflow over tid.

Tabel 4 Samlede data for DSC.

Peak temperatur	73,4°C
Ændring i enthalpi	164,9551mJ
Smeltepunkt	-
Smeltevarme	78,05kJ/mol

Smeltepunkt er udefinérbart, (32-116 °C) se figur 19.

Konklusion

Det lykkedes gennem ionisk-selvsamling at danne et nanomateriale med lamellarstruktur. Dog var balancen mellem lamellarstruktur og dråbestruktur en hårfin grænse i dette materiale. Materialet havde en mangel på krystalinsk struktur, som set under DSC- og XRD-analysen. Dette kan skyldes, som pakningsforslaget tydede på, at BeII var for lille et farvestof i forhold til enhedscellen, hvilket førte til tomrum i pakningsstrukturen og dermed en dårligere pakning. Elementaranalysen gjorde det klart, at nanomaterialet indeholdt vand. MS-analysen viste, at BC16 blev fundet i nanomaterialet, mens BeII ikke blev fundet, selv efter at have brugt samtlige bindingsmuligheder. Nanomaterialet udviste samtidigt en høj grad af orden ifølge den optiske spektroskopi.

For at opsamle er det syntetiserede nanomateriale rent, ikke krystalinsk, ikke ledende, men ordnet og danner både lamellarstruktur og dråber af materiale.

Tak til

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

Noter og referencer

Address: Nano-Science Center & XXXXXXXXX, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 København Ø, Denmark.; E-mail: xxx@aaa.bbb.ccc

- [1] M. Santella m.fl., ChemNanoMat 2015, **1**, 253-258
- [2] G.M. Whitesides, B. Grybowski, Science 2002, **295**, 2418-2421
- [3] 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/\(2013\)_Top-down_Bottom-up_Approaches_to_Nanotechnology_An_overview_in_the_context_of_PEN%20Lithography.pdf](http://www.pdx.edu/pnna/sites/www.pdx.edu/pnna/files/(2013)_Top-down_Bottom-up_Approaches_to_Nanotechnology_An_overview_in_the_context_of_PEN%20Lithography.pdf)
- [4] C. F. J. Faul, Adv. Mater. 2003, **15**, 673-683
- [5] Y. Guan, M. Antonietti, C. F. J. Faul, Langmuir 2002, **18**, 5939-5945

-
- [6] R.S. Singh, V.K. Rangari, S. Sanagapalli, V. Jayaraman, S. Mahendra, V.P. Singh, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, **82**, 315-330
- [7] X.Liu, X. Cai, J. Mao, C. Jin, *Applied Surface Science*, 2001, **183**, 103-110
- [8] T.J. Sørensen, B.W. Laursen m.fl., *Dansk kemi* 2011, **5**, 10-12
- [9] Uheld og mangel på tid i forbindelse med TEM har efterladt os uden håndfast empiri i form af billeder.
- [10] Alle værdier for bindingslængder og bindingsvinkler er hentet fra chemwiki.ucdavis.edu. Værdier for vdW-radier er hentet fra periodictable.com.