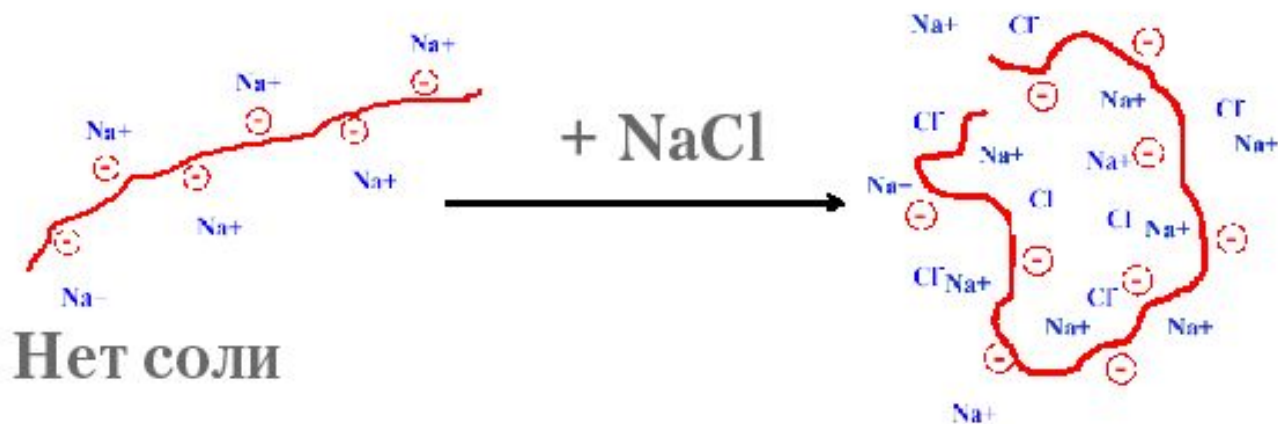


## ЛЕКЦИЯ 12.

# 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

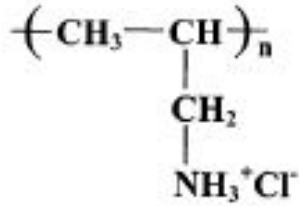


В данной лекции будет рассмотрен

синтез слоев, состоящих из:

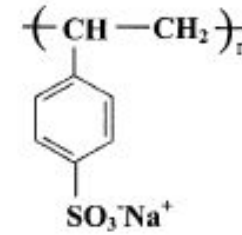
- КАТИОНОВ И АНИОНОВ П/Э,
- ИОНОВ П/Э И ОРГ. ВЕЩЕСТВ,
- ИОНОВ НЕОРГ. ВЕЩЕСТВ И П/Э,
- КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ И П/Э,
- НАНОТРУБОК И П/Э.

# ПРИМЕРЫ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ



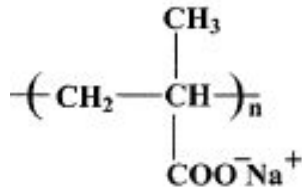
PAH

poly(allylamine hydrochloride)



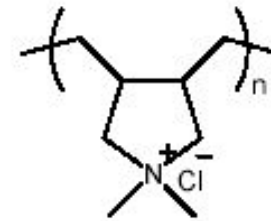
PSS

Poly(sodium 4-styrenesulfonate)

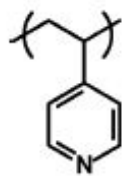


PMAA

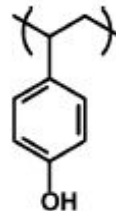
poly(methacrylic acid)



Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC)



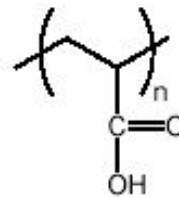
PVPy



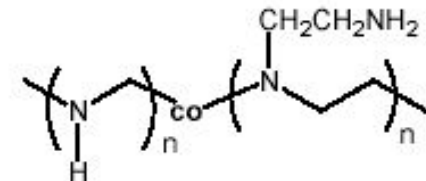
PVPh

**Poly(4-vinylpyridine)**

**Poly(4-vinylphenol)**

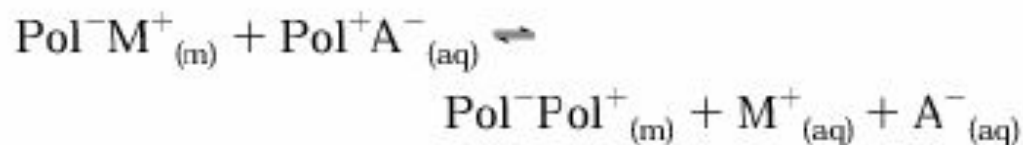
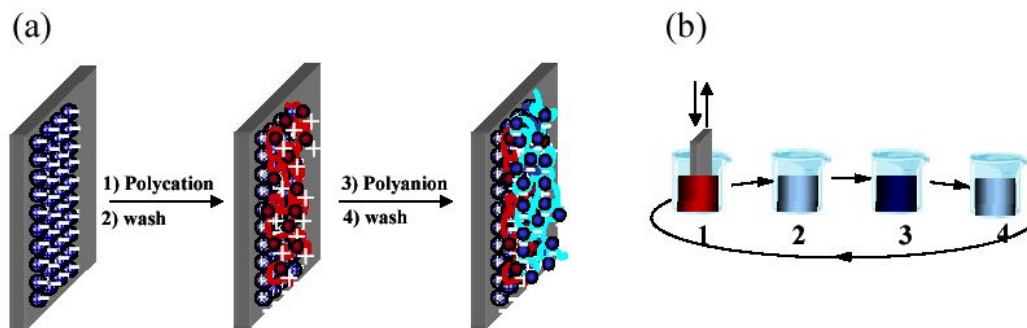


Poly(acrylic acid) (PAA)

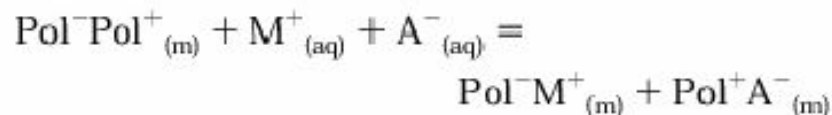


Poly(ethyleneimine) (PEI)

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.

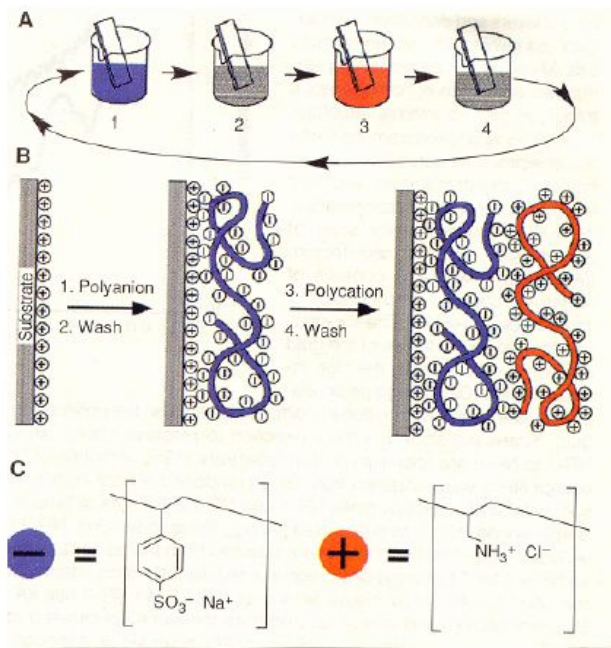


$\text{Pol}^- \text{Pol}^+$  является труднорастворимым веществом



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

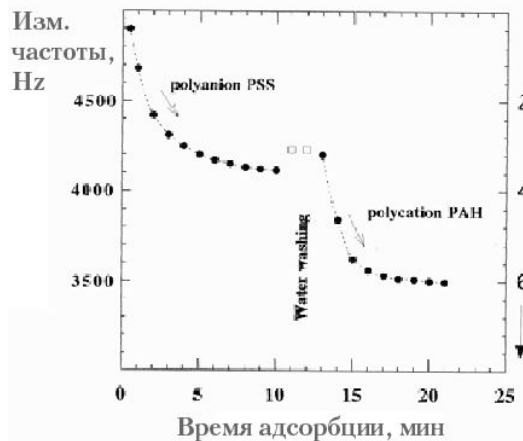
# ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОБРАБОТОК ПОДЛОЖКИ ПРИ СИНТЕЗЕ СЛОЯ П/Э



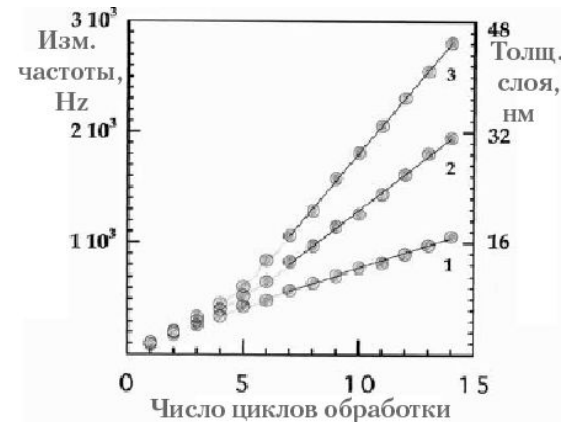
1-2. Обработка подложки, имеющей в растворе положительный заряд в анион-содержащем растворе п/э и ее промывка растворителем,

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

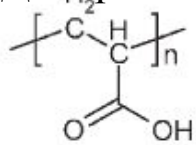
1- слой PDDA-PSS получен в чистой воде, pH=6,5,  
2- 0,5M растворе NaCl и PDDA, 3 - 0,5M растворе NaCl PDDA и PSS

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.**

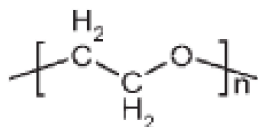
# СИНТЕЗ СЛОЕВ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ П/Э

Донор



PAA

Акцептор

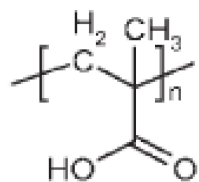


PEO

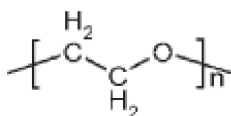
Оптим. pH

3.6

...



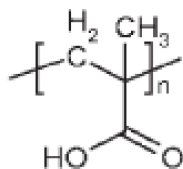
PMAA



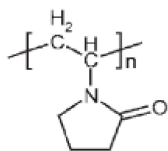
PEO

4.6

...



PMAA



PVPON

6.9

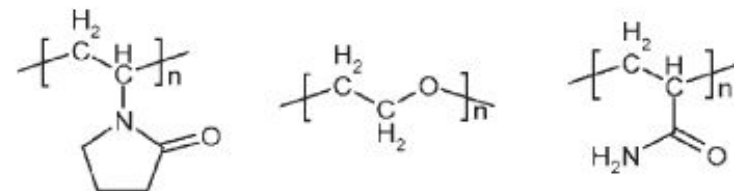
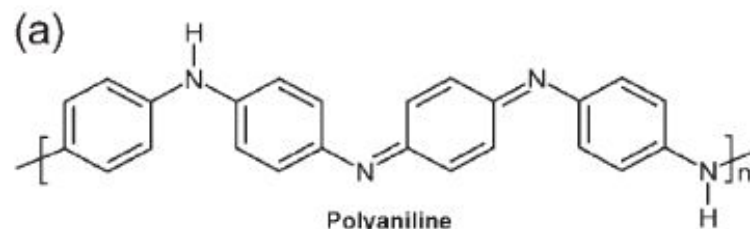
...

PAA – polyacrylic acid

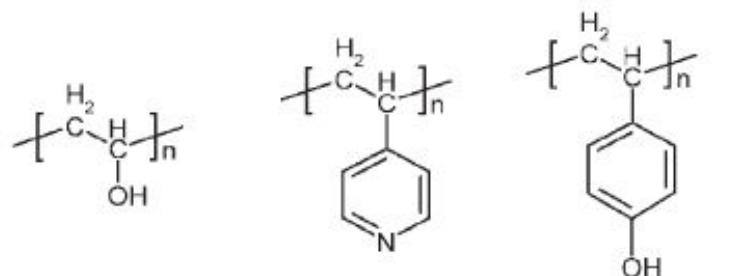
PEO – polyethylene oxide

PMAA – polymethacrylic acid

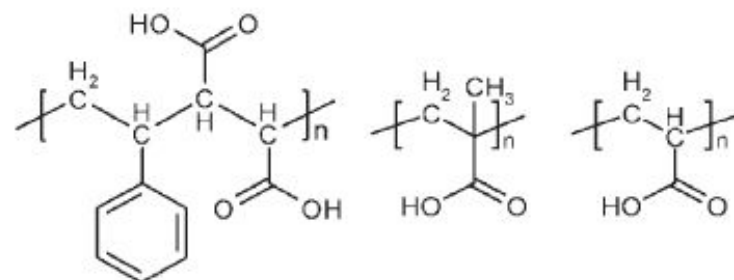
PVPON - polyvinilpyrrolidone



Poly(vinyl pyrrolidone)    Poly(ethylene oxide)    Polyacrylamide



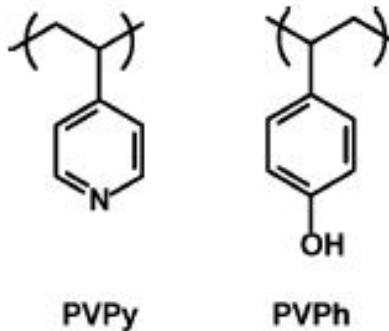
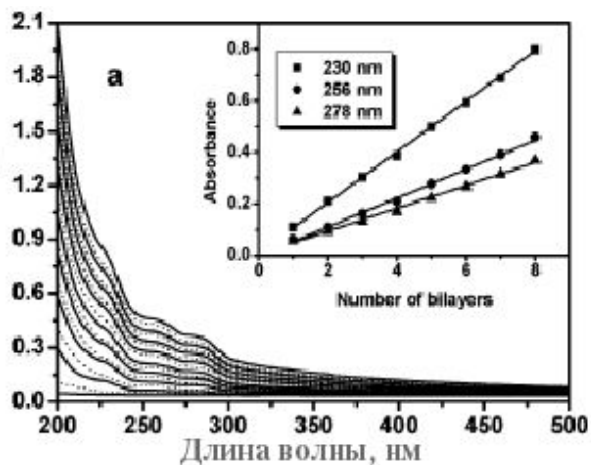
Poly(vinyl alcohol)    Poly(4-vinyl pyridine)    Poly(4-vinyl phenol)



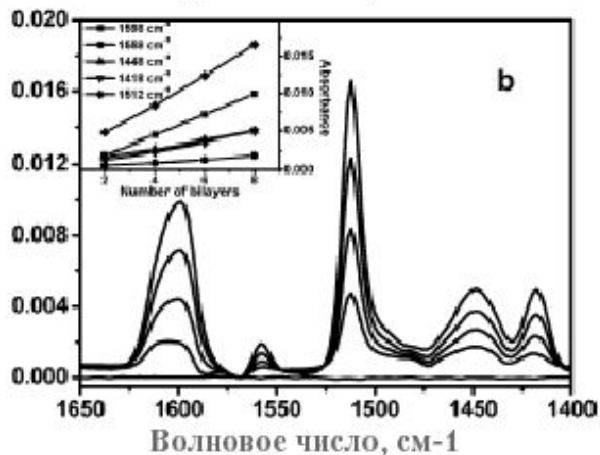
Poly(styrene-alt-maleic acid)    Poly(methacrylic acid)    Poly(acrylic acid)



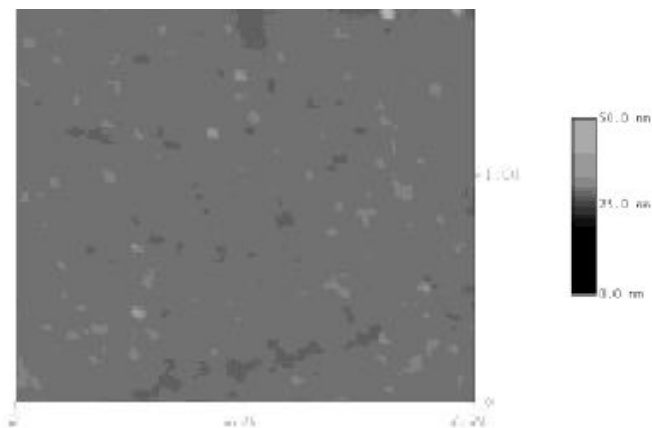
# ПРИМЕР СИНТЕЗА СЛОЯ, СОСТОЯЩЕГО ИЗ Poly(4-vinylpyridine) и Poly(4-vinylphenola)



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

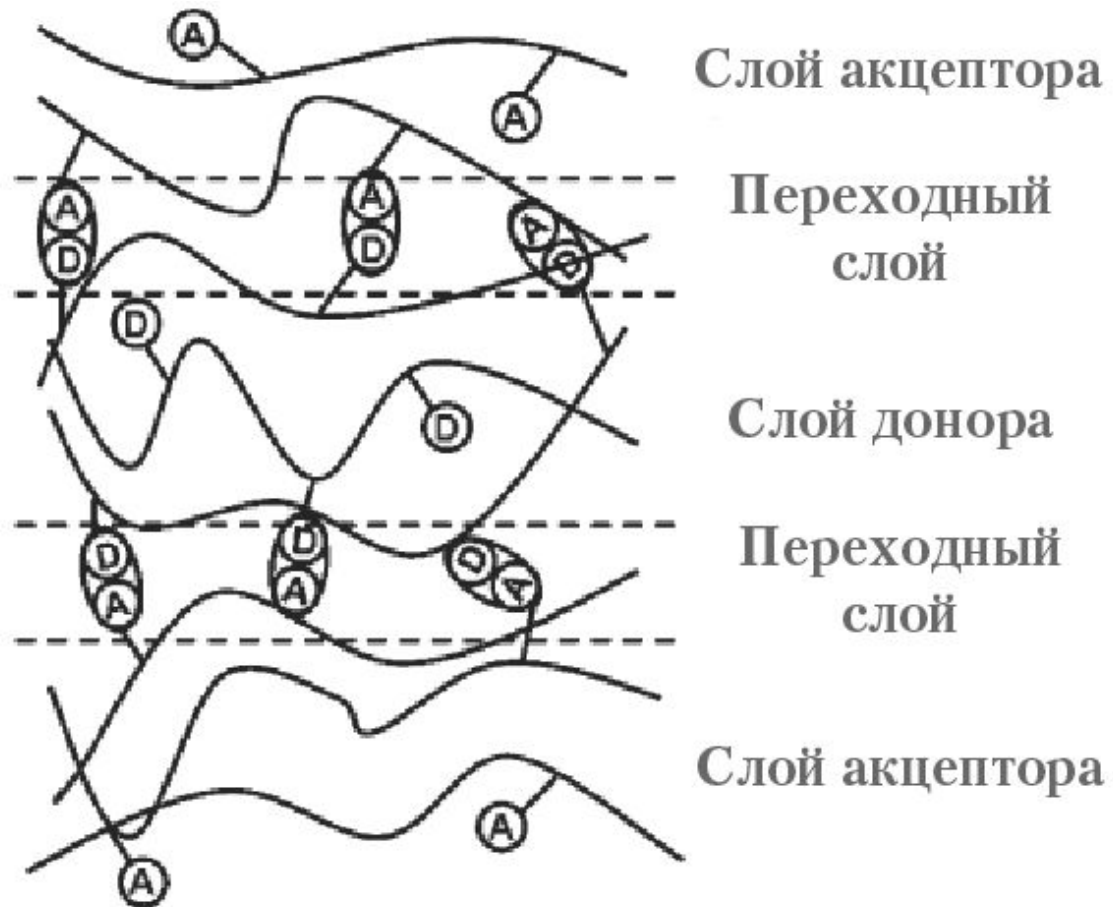


АСМ изображение слоя

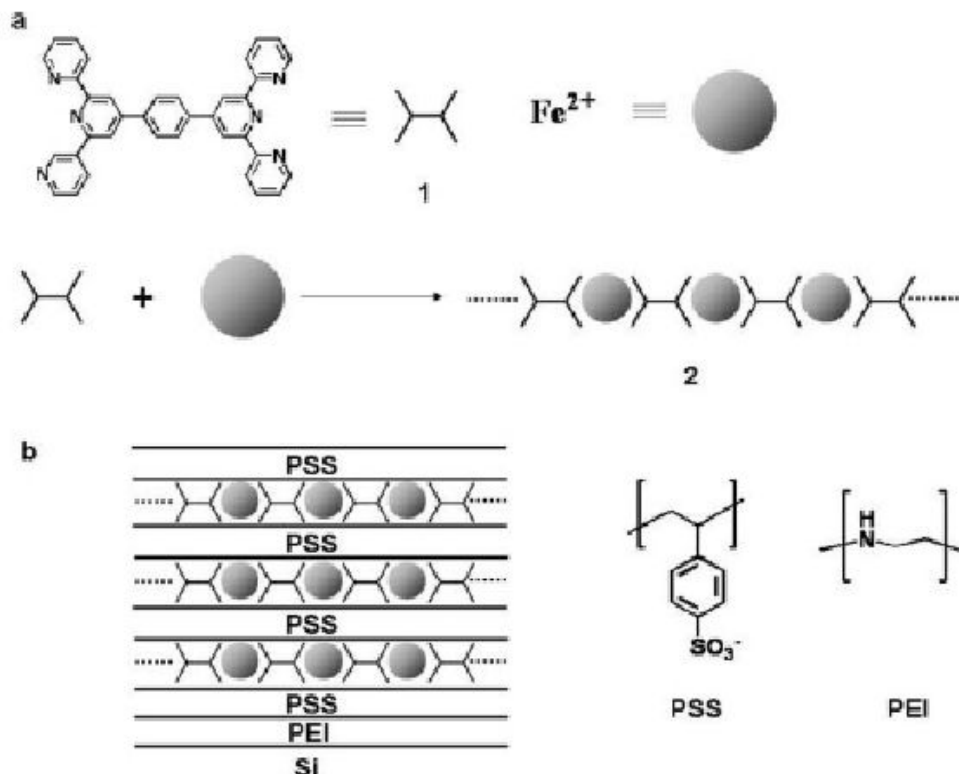


# СИНТЕЗ С УЧАСТИЕМ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СВЯЗЕЙ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Схема образования слоя



# СИНТЕЗ МУЛЬТИСЛОЯ ЗА СЧЕТ КООРДИНАЦИИ КАТИОНОВ МОЛЕКУЛАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

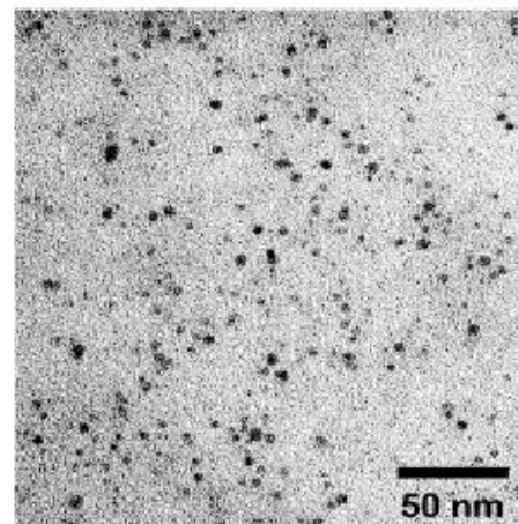
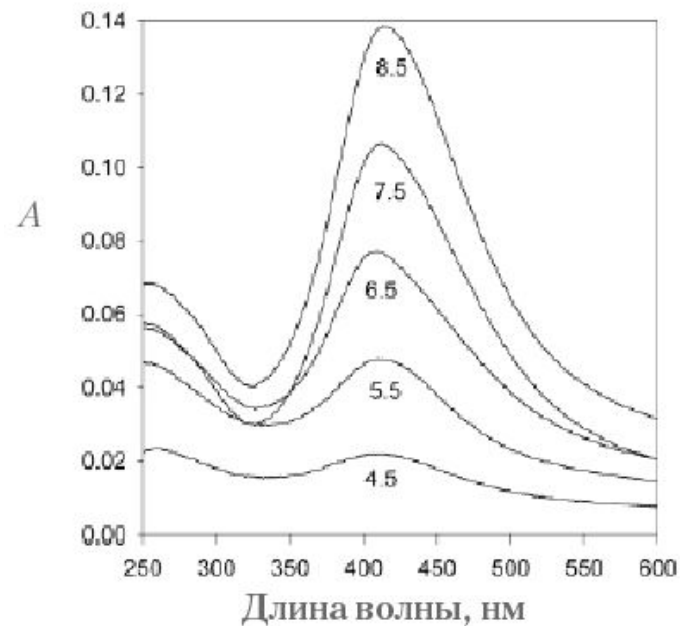
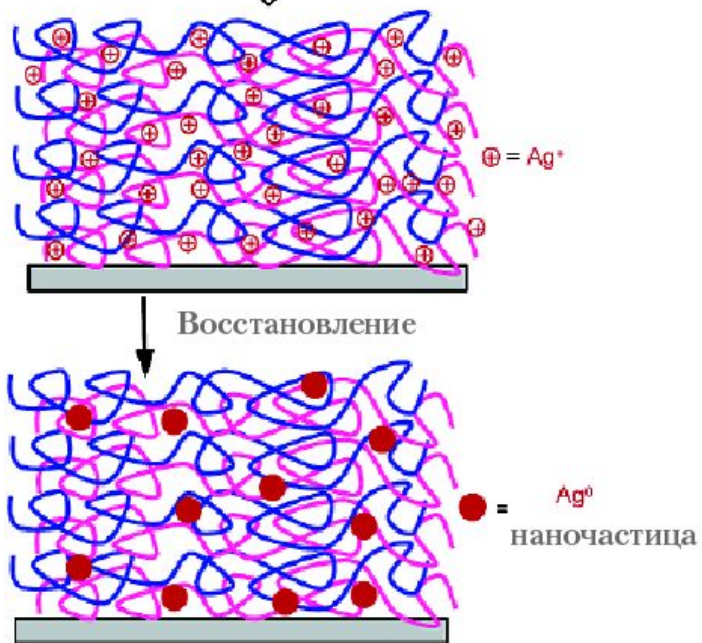


Послойный синтез с участием молекул п/э открывает новые возможности создания своеобразных “гибридных” веществ, содержащих как органические, так и неорганические вещества, в том числе катионы и коллоидные частицы.

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

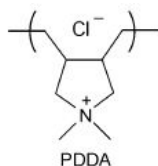
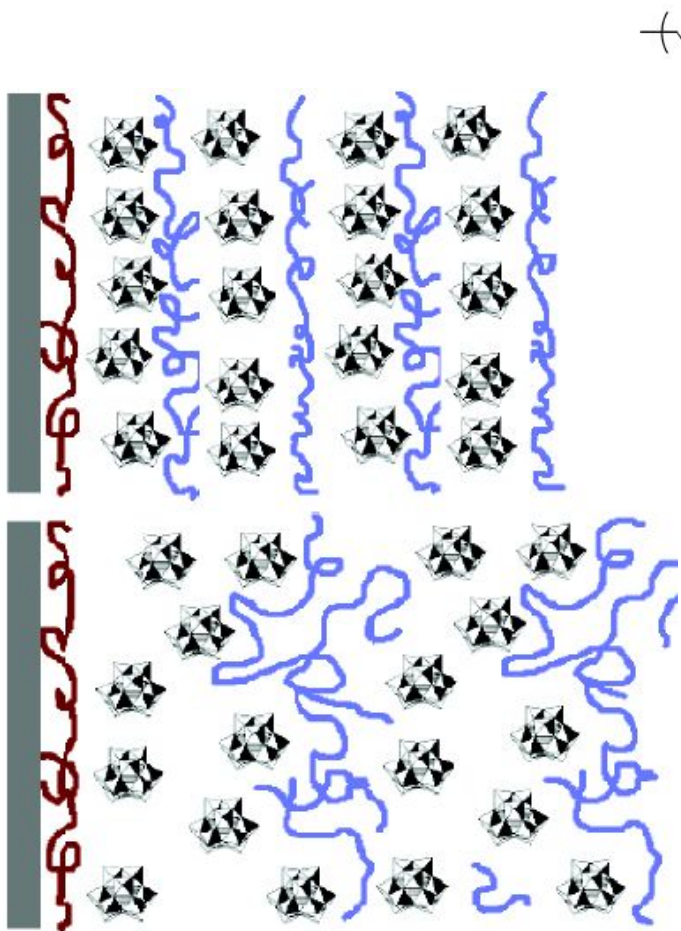
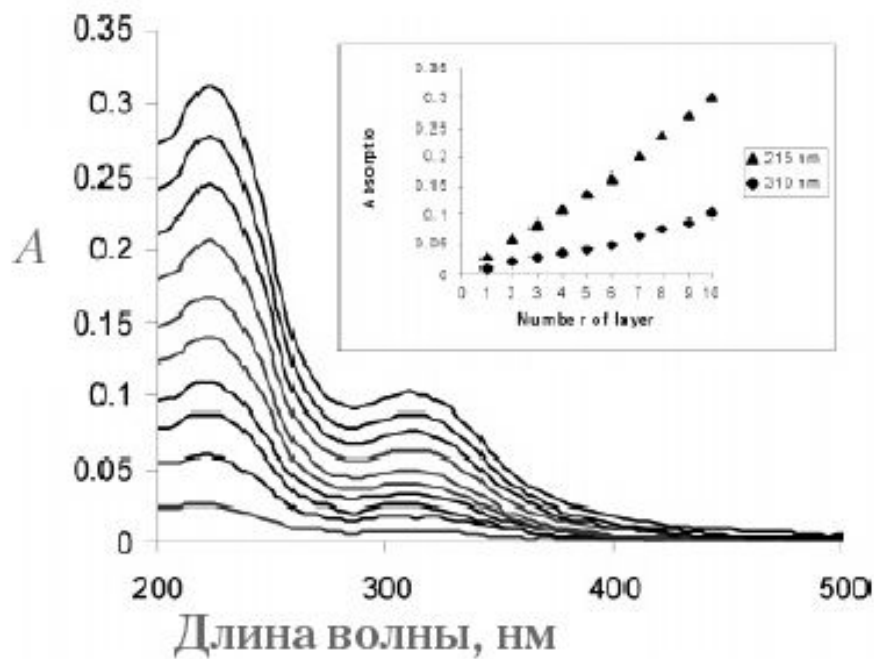


Схема строения полученного соединения

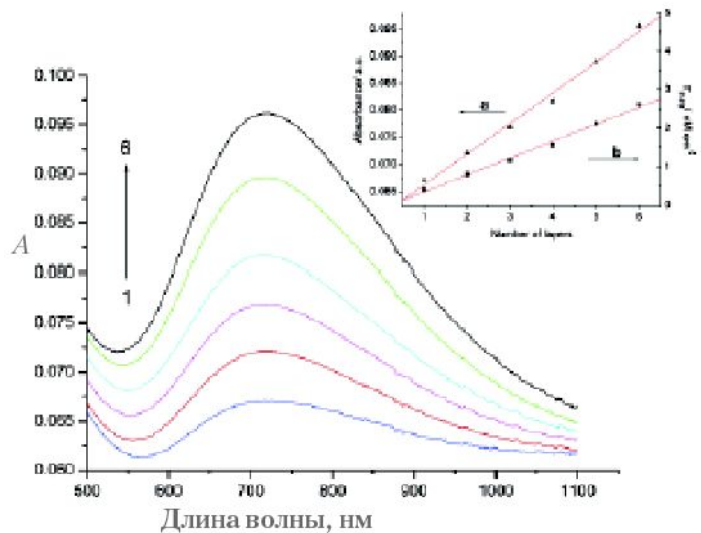
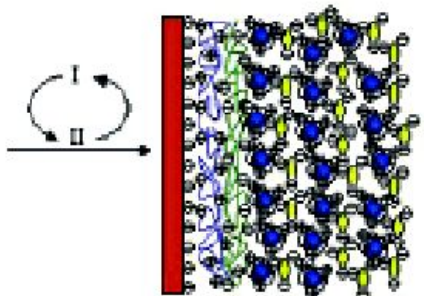
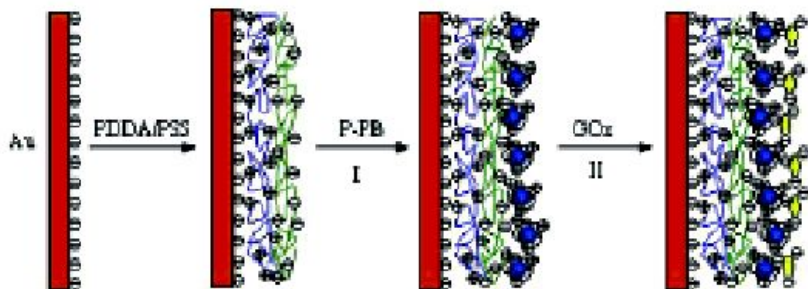
Спектр пропускания слоя  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ -PDPA



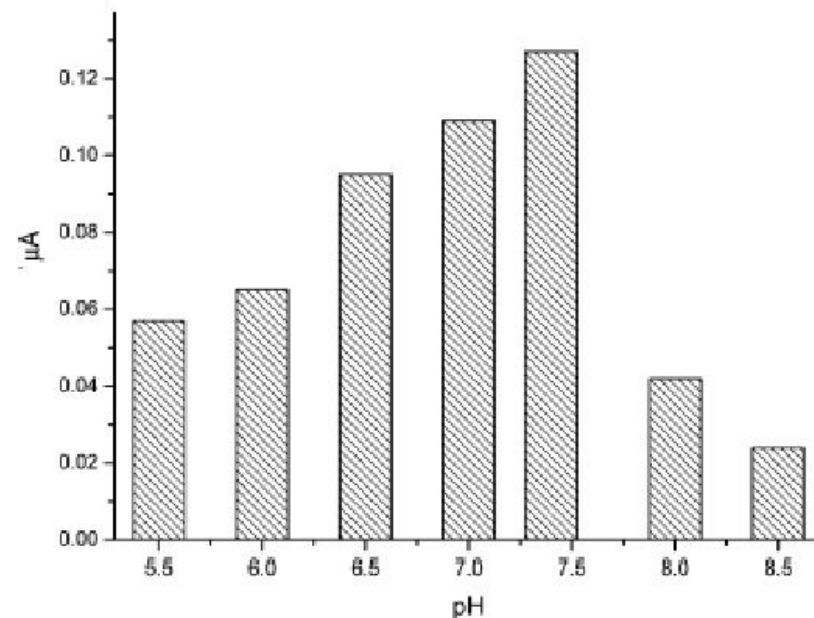
# Мультислой PDDA/PSS-PB-GOx как сенсор на глюкозу

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

Gox - глюкоза оксидаза



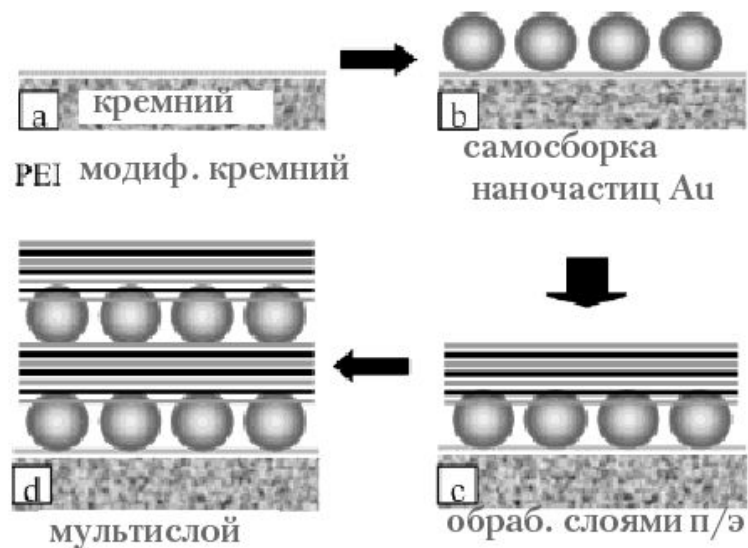
Изменение чувствительности биосенсора к 1,0 mM раствору глюкозы в зависимости от pH ее раствора



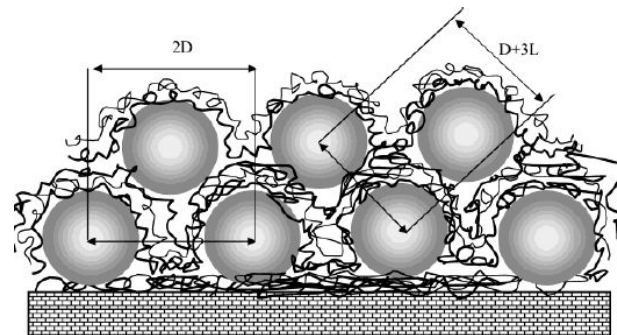
# ПРИМЕРЫ СИНТЕЗА СЛОЕВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ П/Э И ПРОТЕИНОВ

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

# Схема синтеза слоя Au - PAH/PSS

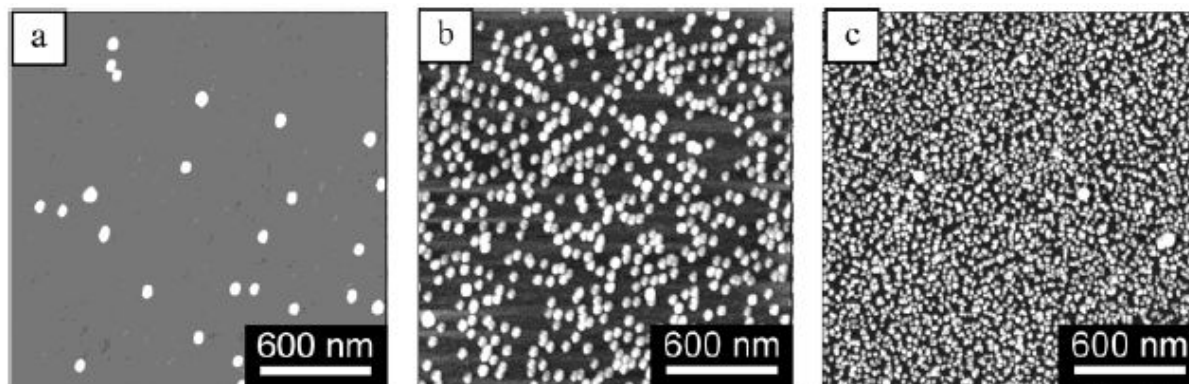


## Модель строения слоя



$$d_{\text{Au}} = 13 \text{ нм}$$

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 $\text{Al}_2\text{O}_3$

ТЭМ изображение

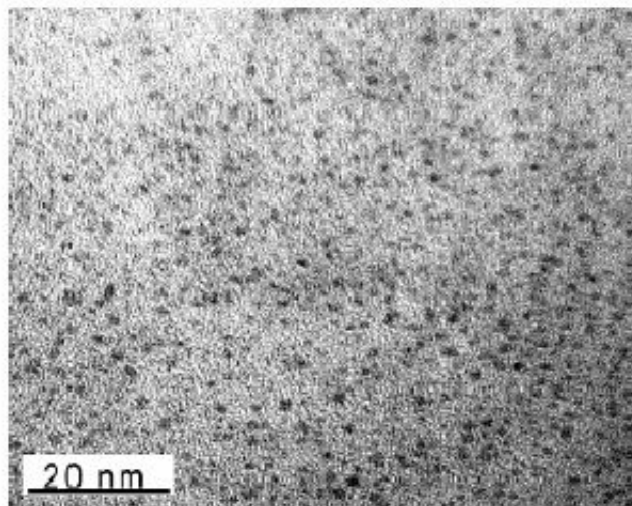
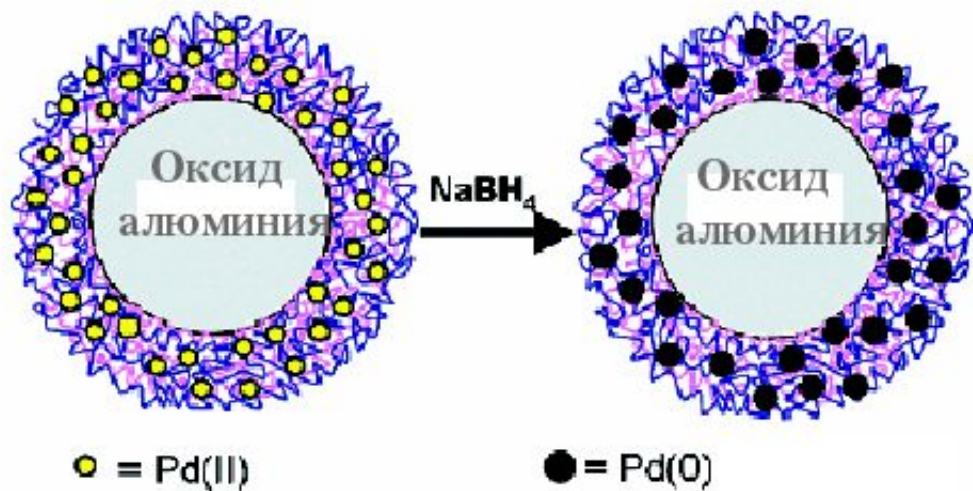
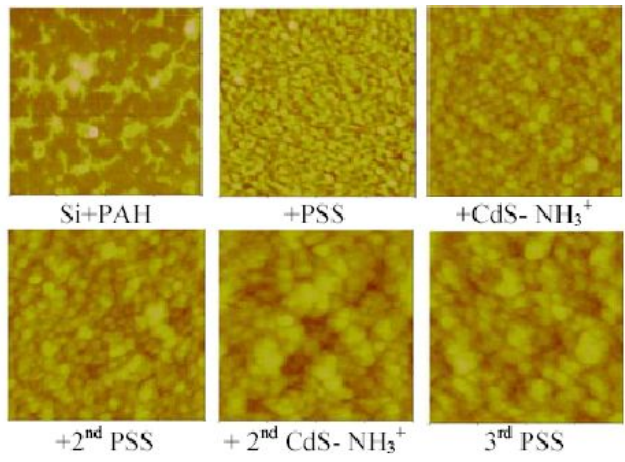
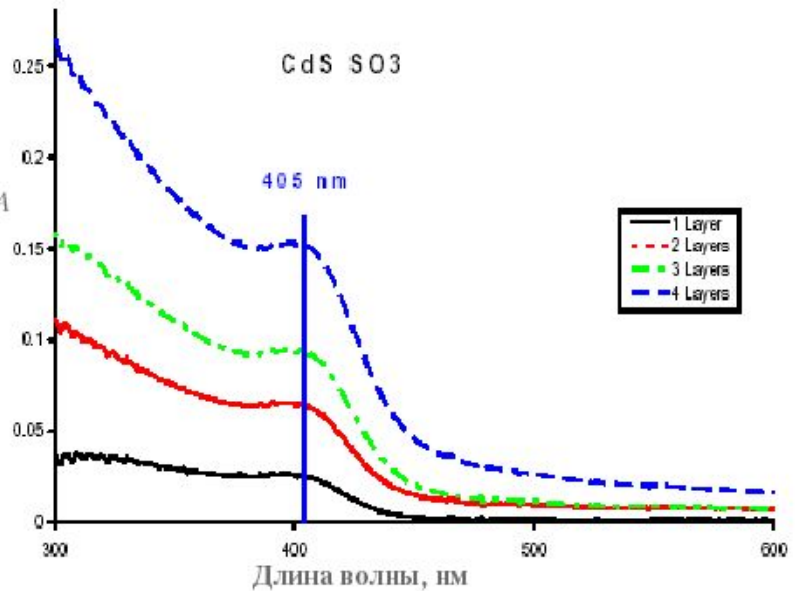
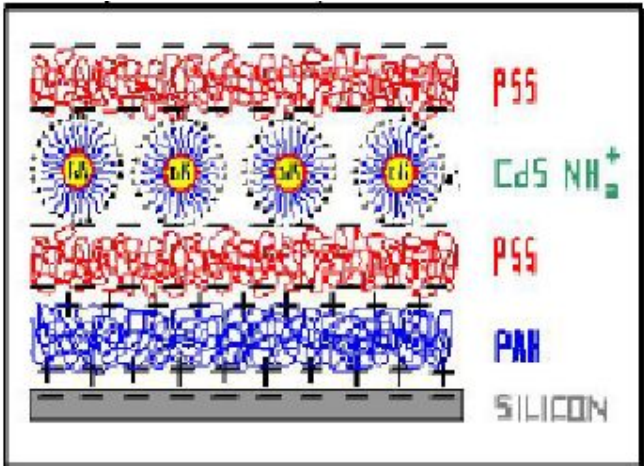
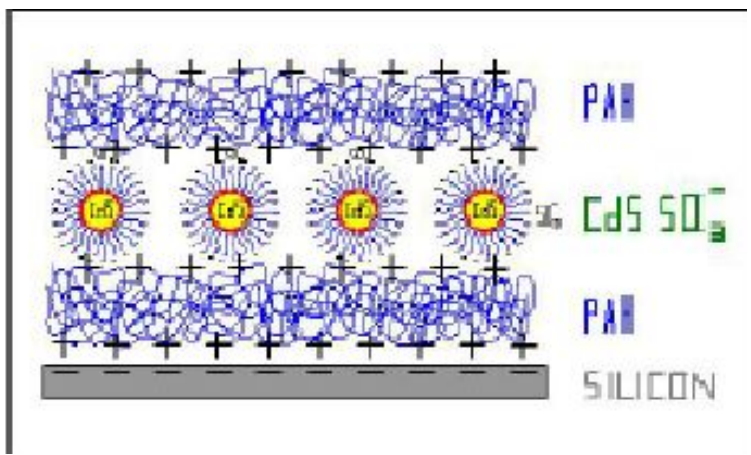


Схема строения слоя наночастиц Pd на поверхности носителя оксида алюминия



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

# СИНТЕЗ СЛОЕВ ПУТЕМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ PAN И КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ CdS-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, АНИОНОВ PSS И КАТИОНОВ CdS-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>

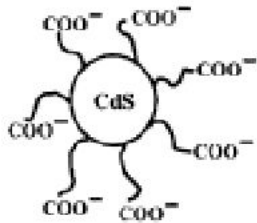


АСМ изображения синтезированных слоев

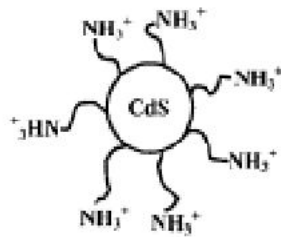
# ИЗМЕНЕНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖЕК ПРИ СИНТЕЗЕ СЛОЕВ CdS-П/Э

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

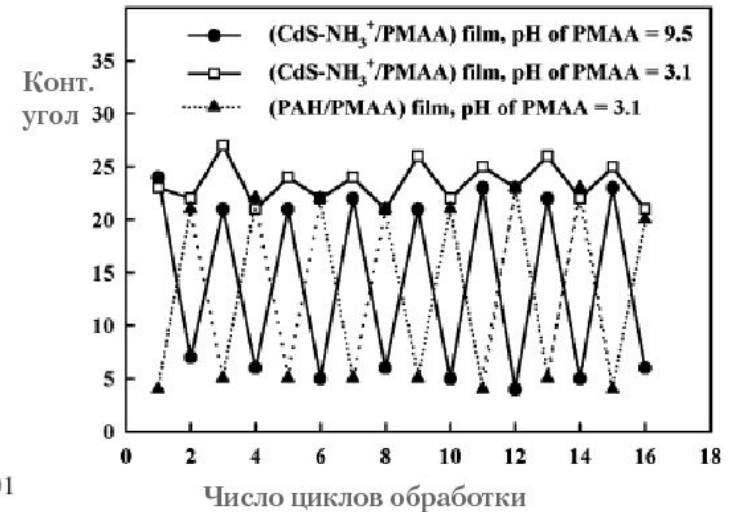
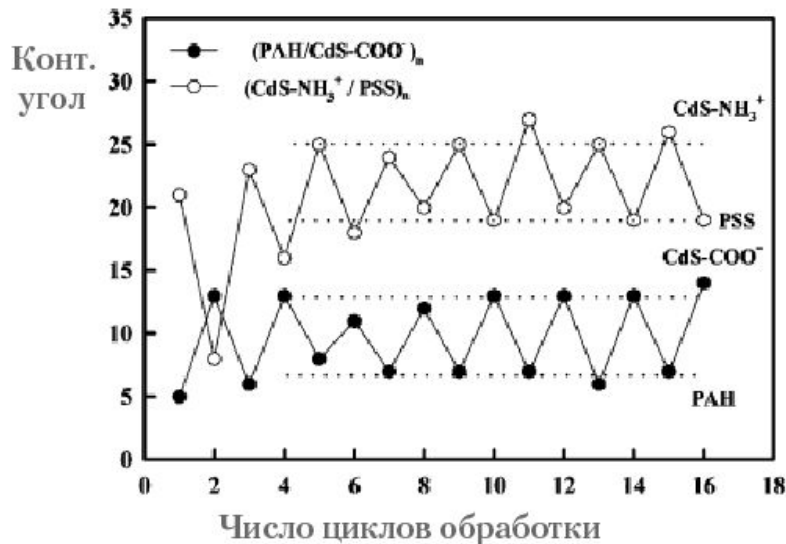
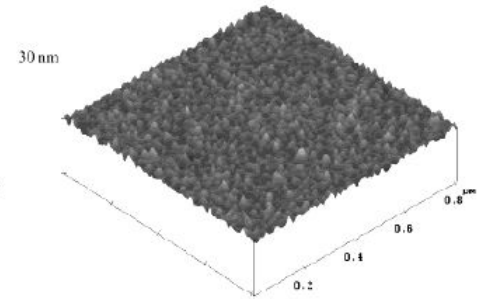
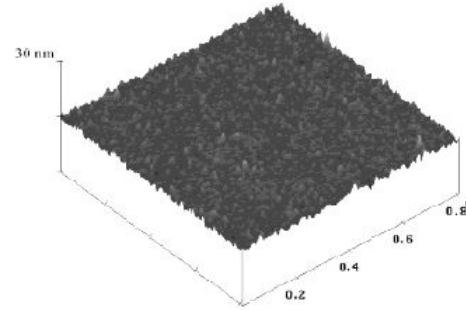


Анионный CdS



Катионный CdS

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

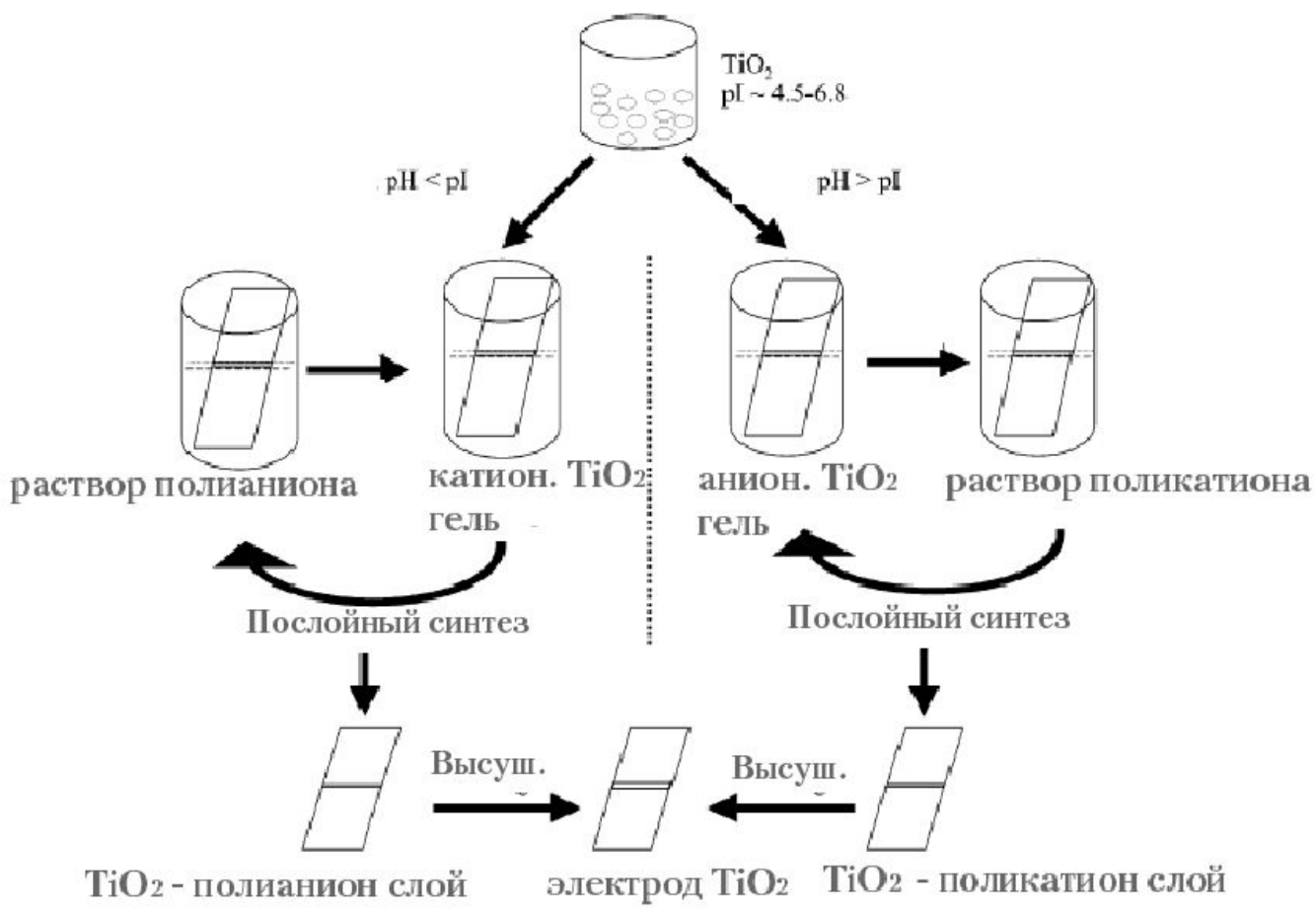


Langmuir 2004, 20, 401

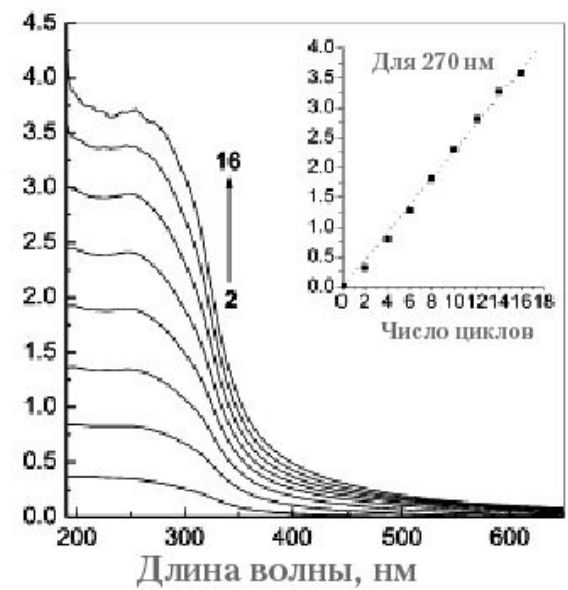
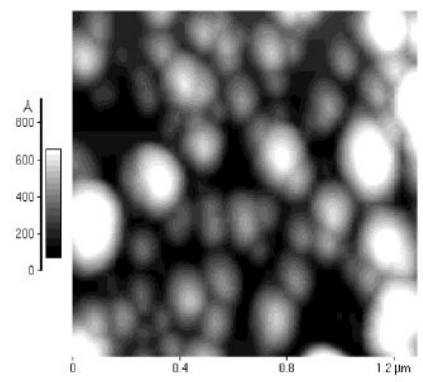
Jinhan Cho and Kookheon Char

# Исходный колл. раствор $\text{TiO}_2$

Два маршрута синтеза слоев, содержащих наночастицы  $\text{TiO}_2$



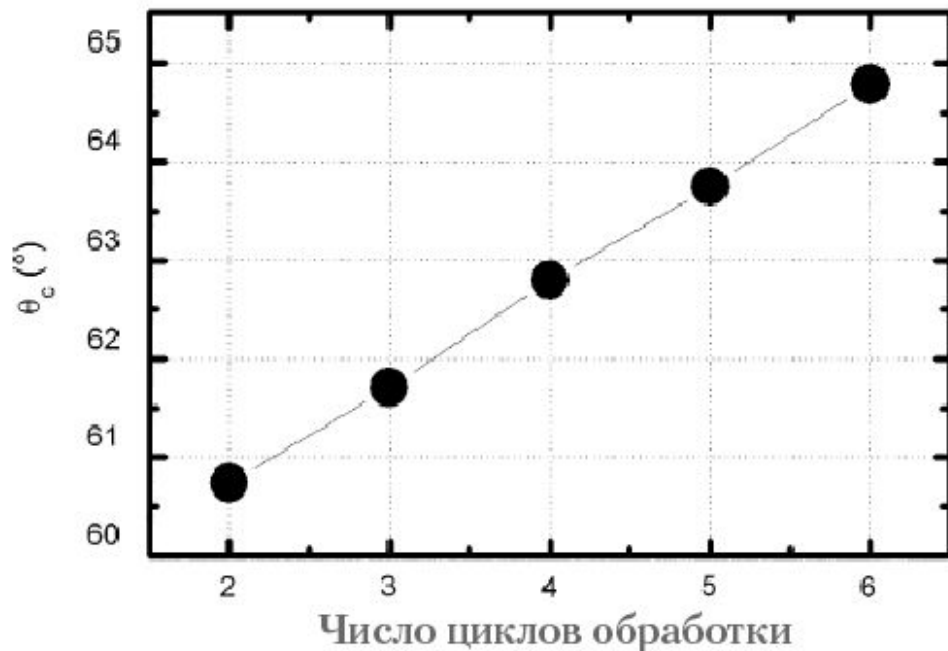
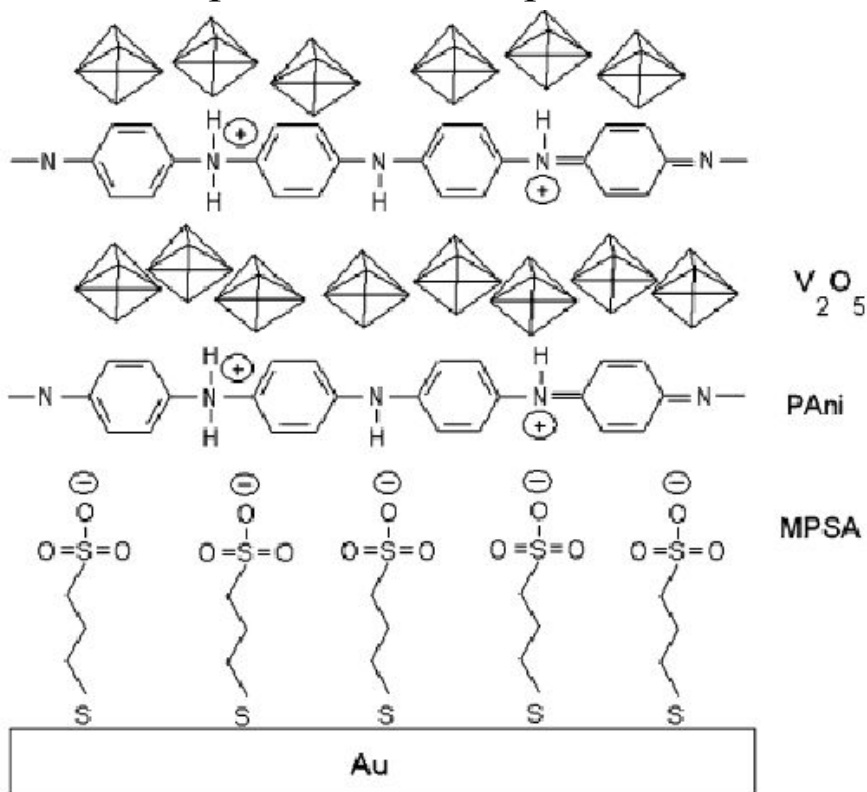
АСМ изображение слоя PSS/ $\text{TiO}_2$



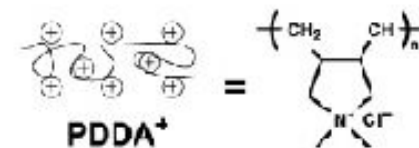
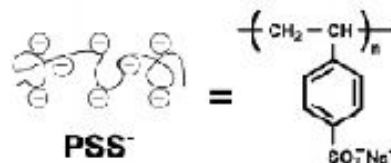
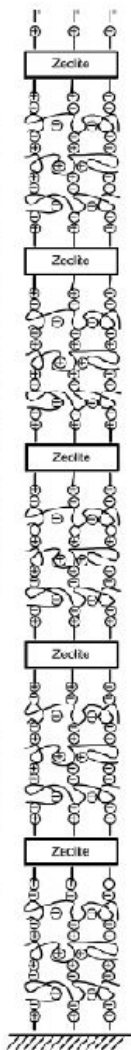
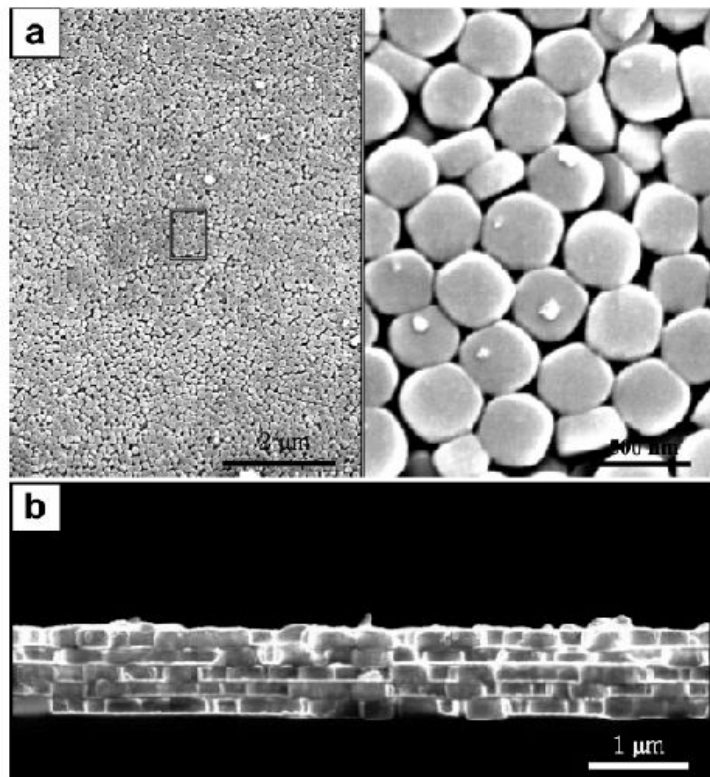
# СИНТЕЗ СЛОЯ, СОСТОЯЩЕГО ИЗ ПОЛИАНИЛИНА И КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА ВАНАДИЯ (V)

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

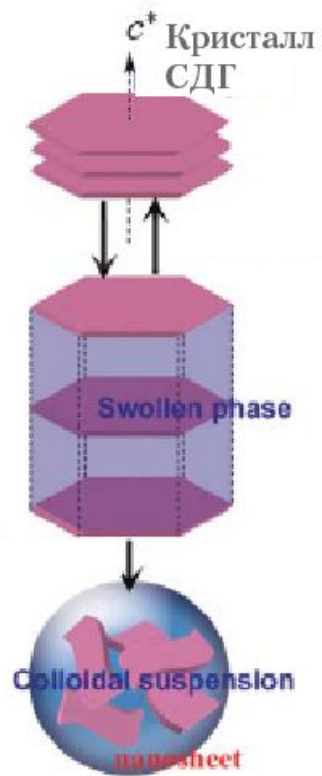
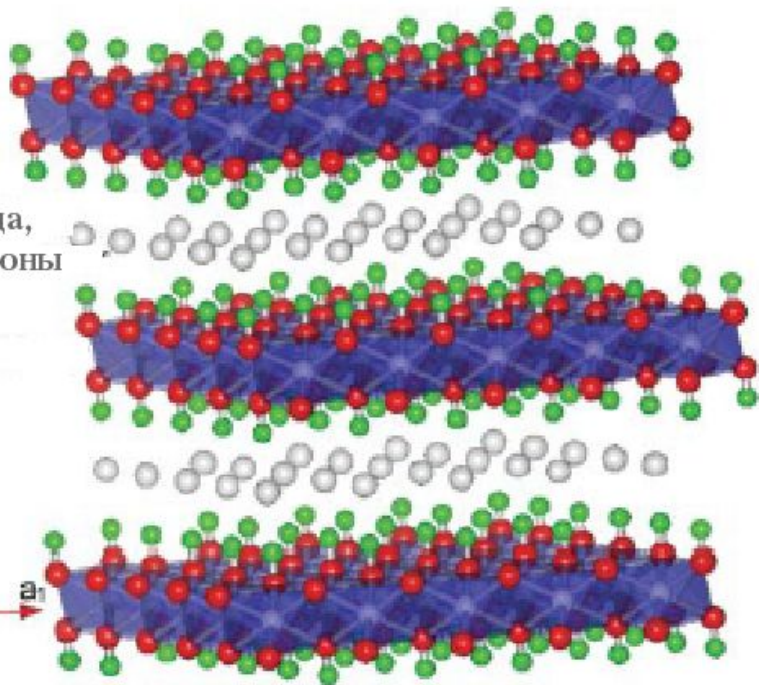


Как следует из изображения, полученного методом СЭМ, после каждого цикла обработки на поверхности образуется слой, состоящий из макромолекул п/э и планарных кристаллов цеолита

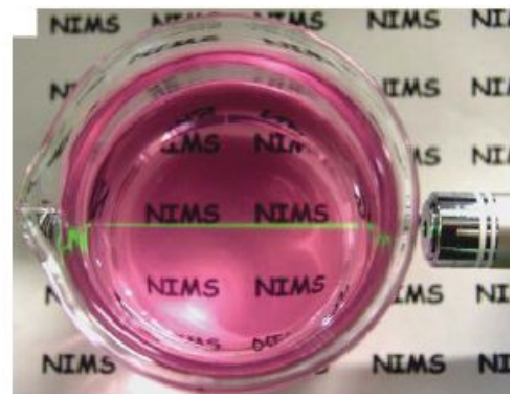
# ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ НАНОПЛОСКОСТЕЙ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ (СДГ)

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.

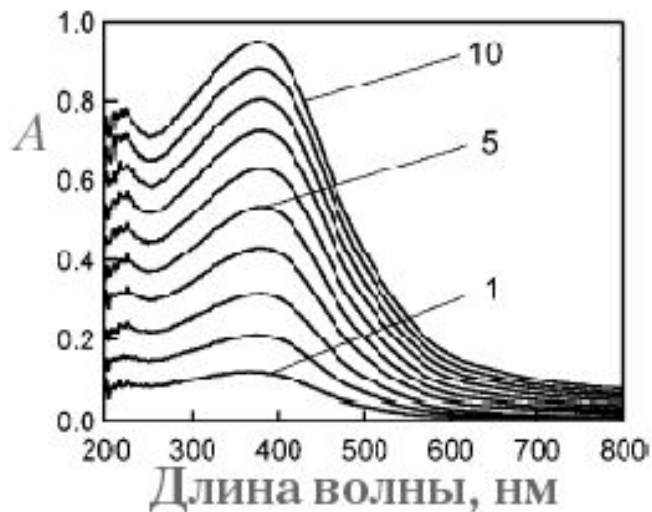
## Схема строения СДГ



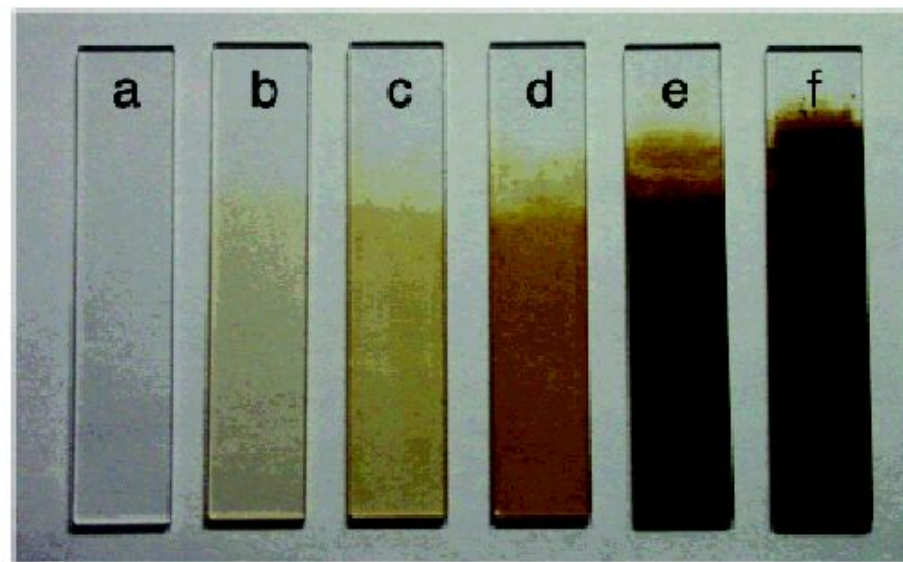
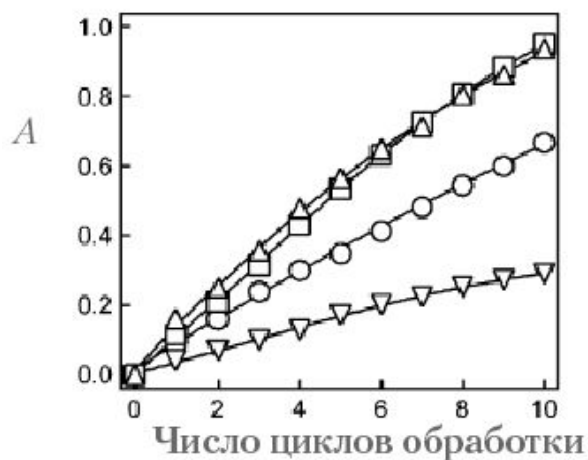
Фотография химического стакана с коллоидным раствором Со-АI- СДГ



# 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.

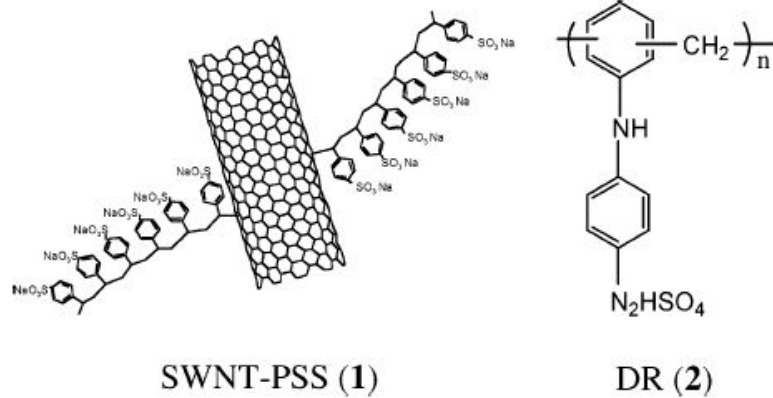


Изменение оптической плотности при длине волны света в 380 нм в спектрах пропускания слоев.



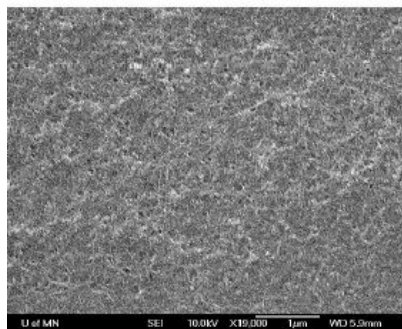
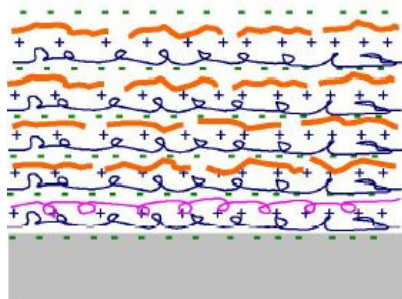
# СИНТЕЗ СЛОЕВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ П/Э И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Слой, состоящий из одностенной углеродной нанотрубки-PSS и DR



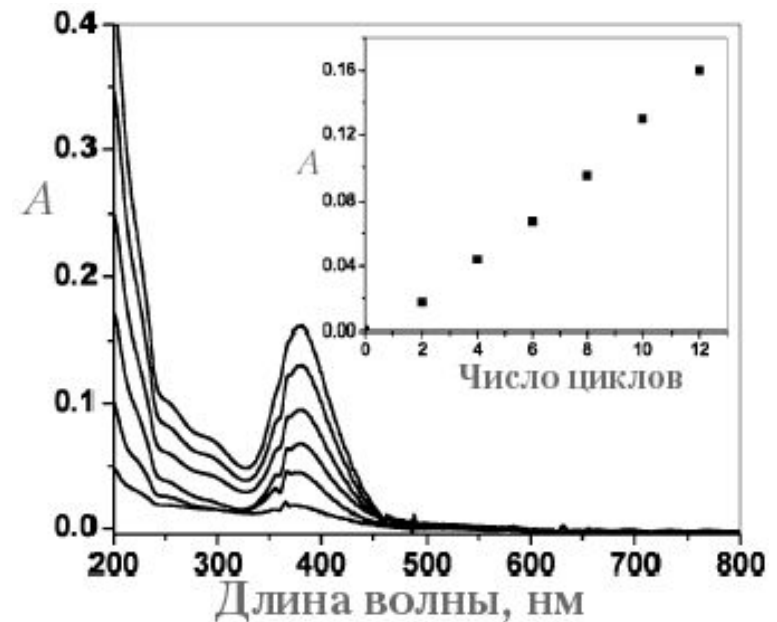
Shuhui Qin,<sup>†</sup> Dongqi Qin,

*Chem. Mater.* 2005, 17, 2131–2135



Слой, состоящий из одностенной углеродной нанотрубки и PDDA

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



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.