

КРАТКИЕ НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.216.2

*Н. С. Иванов, Н. А. Степашкин,
М. В. Семёнов, Н. Г. Суходолов*

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК ЛЕНГМЮРА—БЛОДЖЕТТ,
СОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ
ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА(III) КОБАЛЬТА**

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Плёнки Ленгмюра—Блоджетт, модифицированные электрохимически активным соединением — гексацианоферрат(III) кобальта, — представляют интерес с точки зрения создания нерастворимых в воде плёночных электродов с высокой концентрацией активных центров и низким временем отклика. В статье показана возможность внедрения наночастиц гексацианоферрата(III) кобальта, стабилизированных гексаметафосфатом натрия, в монослой октадециламина с целью их дальнейшего переноса на твёрдую подложку методом Ленгмюра—Блоджетт. Наночастицы гексацианоферрата(III) кобальта получены путём постепенного смещения эквимольной смеси реагентов с добавлением гексаметафосфата натрия в качестве стабилизатора. Размеры наночастиц определены методом динамического светорассеяния, размер основного их количества составил порядка 12 нм. Фотометрически исследована устойчивость наночастиц в интервале $\text{pH} = 2 \div 4$. Изучены изотермы сжатия монослоёв октадециламина на субфазе, содержащей наночастицы гексацианоферрата(III) кобальта, при $\text{pH} = 2 \div 4$. По полученным данным выбраны оптимальные условия переноса монослоёв на твёрдую подложку методом Ленгмюра—Блоджетт. Библиогр. 5 назв. Ил. 2.

Ключевые слова: плёнки Ленгмюра—Блоджетт, наночастицы, гексацианоферрат(III) кобальта.

Для цитирования: Иванов Н. С., Степашкин Н. А., Семёнов М. В., Суходолов Н. Г. Получение плёнок Ленгмюра—Блоджетт, содержащих наноразмерные частицы гексацианоферрата(III) кобальта // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4 (62). Вып. 1. С. 80–84.

THE SYNTHESIS OF LANGMUIR—BLODGETT FILMS CONTAINING COBALT FERRICYANIDE NANOPARTICLES

St. Petersburg State University,
7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

Langmuir—Blodgett films, modified by electrochemically active compound such as cobalt ferricyanide, are interesting for creating a film electrodes with high concentrations of active center and low response time which are insoluble in water. In this article we have shown the possibility of introducing which was stabilized by sodium hexametaphosphate in monolayers of octadecylamine for their further transfer to the solid substrate by the Langmuir—Blodgett method. Cobalt ferricyanide nanoparticles were prepared by gradual mixing an equimolar mixture of the reactants with the addition of sodium hexametaphosphate as the stabilizer. The size of nanoparticles was determined by dynamic light scattering, the size of most of them was about 12 nm. The stability of the nanoparticles in the range of $\text{pH} = 2 \div 4$ was investigated by photometric research. Surface pressure isotherms for octadecylamine on subphase, which contain cobalt ferricyanide nanoparticles, were studied at $\text{pH} = 2 \div 4$. According to the results optimum conditions for transporting monolayers onto a solid substrate by the Langmuir—Blodgett method was selected. Refs 5. Figs 2.

Keywords: Langmuir—Blodgett films, nanoparticles, cobalt ferricyanide.

For citation: Ivanov N. S., Stepashkin N. A., Semenov M. V., Sukhodolov N. G. The synthesis of Langmuir—Blodgett films containing cobalt ferricyanide nanoparticles. *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry*. 2017, vol. 4 (62), issue 1, pp. 80–84.

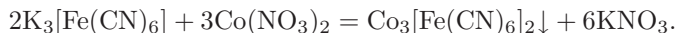
Метод Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ) представляет собой эффективный способ получения монослоёв и ультратонких плёнок на границе раздела воздух—вода посредством точного контроля плотности упаковки и ориентации молекул [1, 2]. Взаимодействие между нерастворимыми монослоями поверхностно-активных веществ и поливалентными ионами, растворёнными в субфазе, привлекают внимание, потому что они имеют большое значение в производстве высококачественных плёнок ЛБ с потенциальным применением в тонкоплёночной технологии [3].

Гексацианоферраты металлов — класс неорганических полимерных соединений, обладающих уникальными химическими и физическими свойствами, а именно ионной и электронной проводимостью, ионообменной способностью, электролитической активностью, фотомагнетизмом. На основе гексацианоферратов разработаны химические и биологические датчики. В основном это электроды I рода, на которые тонким слоем (плёнкой) наносятся малорастворимые гексацианоферраты. Метод ЛБ позволяет получить регулярные мультимолекулярные структуры, т. е. плёнки с заданной структурой и составом. Плёнки ЛБ на основе гексацианоферратов металлов, имеющие толщину в несколько молекулярных слоёв и чётко упорядоченную структуру, обладают ионообменными свойствами [4]. Но по сравнению с композитными мембранами в электродах на основе плёнок ЛБ время отклика значительно меньше.

В представленной работе предложен метод получения монослоёв октадециламина, модифицированных гексацианоферратом(III) кобальта, изучены их поверхностные свойства и подобраны оптимальные условия переноса на твёрдую подложку методом Ленгмюра—Блоджетт. Основным преимуществом этого метода является получение плёночных покрытий толщиной в несколько молекулярных слоёв, обладающих электроактивными свойствами гексацианоферрата(III) кобальта.

Наночастицы гексацианоферрата(III) кобальта получали следующим способом. К смеси 10 мл 0,01М гексацианоферрата(III) калия и 3 мл 0,1М раствора

гексаметафосфата натрия добавляли по каплям при постоянном перемешивании 30 мл 0,01М раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Концентрации и объёмы реагентов рассчитаны, несмотря на присутствие гексаметафосфата натрия, согласно стехиометрическим отношениям реакции:



В отличие от синтеза гексацианоферратов в объёме, приводящего к немедленному образованию труднорастворимого осадка, данная методика позволила получить прозрачную опалесцирующую дисперсию.

Средний размер частиц измерен методом динамического рассеяния света с использованием установки Mastersizer 3000. Объёмное и численное распределение рассчитаны и построены с использованием теории динамического светорассеяния Ми (G. Mie). Рассчитанное объёмное распределение (рис. 1, а) свидетельствует о том, что половину объёма пробы занимают частицы размером менее 33,6 нм. Обработка полученных данных и их представление в виде численного распределения (рис. 1, б) позволяют говорить о среднем размере частиц в массе. Максимум приходится на размер частиц 12 нм.

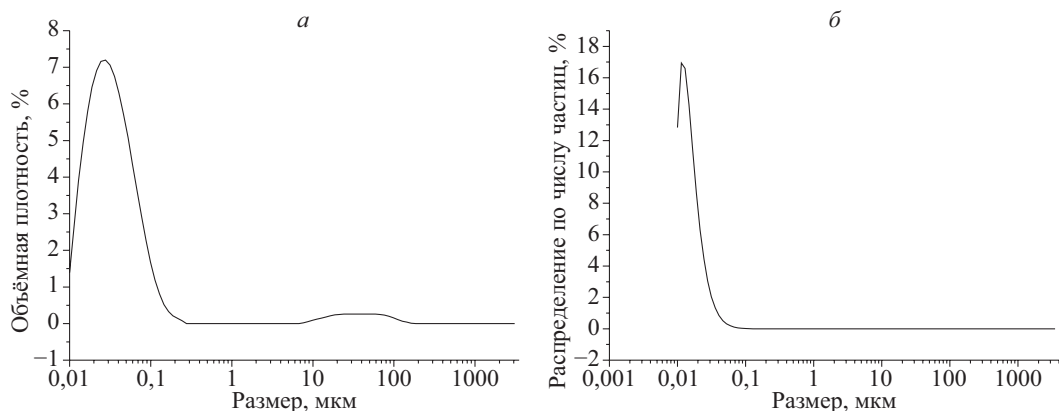


Рис. 1. Объёмное (а) и частичное (б) распределение частиц гексацианоферрата(III) кобальта

Кинетика образования и устойчивость дисперсии наночастиц исследована фотометрически на спектрофотометре КФК-3 при длине волны 420 нм с использованием кювет длиной 5 см. Свежеприготовленную дисперсию наночастиц разбавляли в 20 раз с целью получения концентрации, близкой к концентрации в ванне Ленгмюра; рН регулировали добавлением раствора соляной кислоты. Для рН = 2 значения оптической плотности составили $0,130 \pm 0,005$, для рН= 3 и 4 — $0,155 \pm 0,005$ и $0,160 \pm 0,005$ соответственно. Результаты исследований показали, что значения оптической плотности возрастают с первой минуты после смешения реагентов и практически не меняются на протяжении часа. Наночастицы образуются в течение нескольких минут и устойчивы в диапазоне рН = 2 ÷ 4, что позволяет использовать их для получения модифицированных монослоёв.

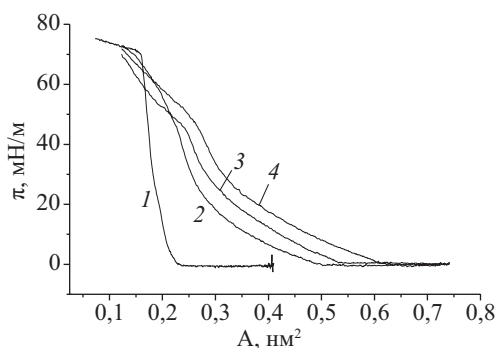
Поверхностные свойства монослоёв изучали путём получения изотерм сжатия (зависимости поверхностного давления монослоя от площади, приходящейся на одну молекулу монослоя) на стандартной установке с горизонтальными весами Ленгмюра. Такое исследование поверхностных свойств монослоёв ПАВ на водной субфазе позволяет получить информацию об их состоянии, стабильности и происходящих в монослоях фазовых переходах.

В качестве ПАВ выбран октадециламин (ОДА), поскольку в интервале $\text{pH} = 2 \div 4$ ОДА находится в протонированном состоянии и может взаимодействовать с наночастицами, модифицированными гексаметафосфатом, ввиду их частичного отрицательного заряда. Определённый объём раствора ОДА в *n*-гексане с помощью калиброванной пипетки по каплям наносился на поверхность водного раствора-подложки между поплавком весов и подвижным барьером. Далее производилось сжатие монослоёв с одновременной регистрацией угла закручивания нити весов, значения которого затем пересчитывались в значения поверхностного давления на основании калибровочной характеристики весов.

На рис. 2 представлены изотермы сжатия монослоёв ОДА на воде и растворах, содержащих наночастицы гексацианоферрата(III) кобальта, при различных значениях pH . Наблюдается увеличение площади, приходящейся на одну молекулу монослоя, с добавлением в раствор наночастиц при всех значениях pH , что свидетельствует о взаимодействии наночастиц с монослоем. Кроме того, наблюдается снижение давления коллапса, а уменьшение угла наклона кривых 2, 3, 4 свидетельствует о понижении упругости монослоёв. В интервале давлений 25–30 мН/м снижение упругости незначительно, следовательно, этот интервал является оптимальным для переноса монослоёв на твёрдую подложку.

Рис. 2. Изотермы сжатия монослоёв ОДА на растворах:

- 1 — вода; 2 — наночастицы при $\text{pH} = 4$;
- 3 — наночастицы при $\text{pH} = 3$; 4 — наночастицы при $\text{pH} = 2$



Одной из характеристик, получаемых из изотерм сжатия, является параметр $A_{2,5}$, nm^2 . Как показано в работе [5], при изменении pH водной субфазы гораздо чувствительнее оказывается не площадь, приходящаяся на молекулу монослоя при экстраполяции прямолинейного участка изотермы на величину $\pi = 0$ (A_0), а значения площади на молекулу ПАВ, относящиеся к жидкорастянному состоянию монослоя, т. е. при давлении $\pi = 2,5$ мН/м.

Значения параметра $A_{2,5}$ для монослоёв ОДА, нанесённых на раствор, содержащий наночастицы, составили $0,41 \text{ nm}^2$ для $\text{pH} = 2$, $0,39 \text{ nm}^2$ и $0,36 \text{ nm}^2$ для $\text{pH} = 3$ и 4 соответственно. Наблюдается уменьшение параметра с ростом pH , что соответствует уменьшению заряда монослоя. При увеличении pH степень протонирования молекул ОДА падает, следовательно, заряд монослоя уменьшается, а значит, уменьшается и способность электростатического взаимодействия с наночастицами. Полученные значения параметра $A_{2,5}$ свидетельствуют о том, что оптимальным условием для переноса монослоёв на твёрдую подложку является $\text{pH} = 4$.

В результате исследования опробована простая методика получения наночастиц гексацианоферрата(III) кобальта, с использованием гексаметафосфата натрия в качестве стабилизатора. Размер полученных наночастиц составляет 12 нм. Устойчивость наночастиц подтверждена фотометрически в интервале $\text{pH} = 2 \div 4$. Исследование

поверхностных свойств монослоёв ОДА на растворе, содержащем наночастицы, свидетельствует об их расширяющем действии. На основе полученных изотерм сжатия были выбраны оптимальные условия переноса монослоёв на твёрдую подложку — $\text{pH} = 4$, $\pi = 35 \text{ мН/м}$ — что является первым шагом к использованию плёнок ЛБ с включёнными частицами гексацианоферрата(III) кобальта в электрохимических датчиках.

* * *

В работе использовано оборудование РЦ «ИТКН» Научного парка СПбГУ.

Литература

1. Xu G., Bao Z., Groves J. T. Langmuir—Blodgett films of regioregular poly(3-hexylthiophene) as field-effect transistors // *Langmuir*. 2000. Vol. 16. P. 1834–1841.
2. Reitzel N., Greve D. R., Kjaer K., Howes P. B., Jayaraman M., Savoy S., McCullough R. D., McDervitt J. T., Bjørnholm T. J. Self-assembly of conjugated polymers at the air/water interface. Structure and properties of Langmuir and Langmuir—Blodgett films of amphiphilic regioregular polythiophenes // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. P. 5788–5800.
3. Roberts G. G. Langmuir—Blodgett films. New York: Plenum Press, 1990. 425 с.
4. Иванов Н. С., Суходолов Н. Г., Янклович А. И. Получение плёнок Лэнгмюра—Блоджетт, содержащих берлинскую лазурь // *Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. Физика. Химия*. 2010. Вып. 4. С. 91–96.
5. Янклович М. А., Иванов Н. С., Суходолов Н. Г., Жуков А. Н. Исследование свойств и состава монослоёв стеариновой кислоты на водной субфазе, содержащей ионы кадмия // *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78, № 2. С. 260–264.

References

1. Xu G., Bao Z., Groves J. T. Langmuir—Blodgett films of regioregular poly(3-hexylthiophene) as field-effect transistors. *Langmuir*, 2000, vol. 16, pp. 1834–1841.
2. Reitzel N., Greve D. R., Kjaer K., Howes P. B., Jayaraman M., Savoy S., McCullough R. D., McDervitt J. T., Bjørnholm T. J. Self-assembly of conjugated polymers at the air/water interface. Structure and properties of Langmuir and Langmuir—Blodgett films of amphiphilic regioregular polythiophenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, vol. 122, pp. 5788–5800.
3. Roberts G. G. *Langmuir—Blodgett films*. New York, Plenum Press, 1990. 425 p.
4. Ivanov N. S., Sukhodolov N. G., Yanklovich A. I. Poluchenie plenok Lengmiura—Blodzgett, sodержashchikh berlinskuiu lazur' [Obtaining Langmuir—Blodgett films containing Prussian Blue]. *Vestnik St. Petersburg University. Series 4. Physics. Chemistry*, 2010, iss. 4, pp. 91–96. (In Russian)
5. Yanklovich M. A., Ivanov N. S., Sukhodolov N. G., Zhukov A. N. Issledovanie svoystv i sostava monosloev stearinovoï kisloty na vodnoi subfaze, sodержashchei iony kadmii [A study of the properties and composition of stearic acid monolayers on an aqueous subphase containing cadmium ions]. *Kolloid. Zhurn.*, 2016, vol. 78, no 2, pp. 260–264. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 25 декабря 2016 г.

Контактная информация

Иванов Никита Сергеевич — кандидат химических наук, доцент; e-mail: macross256@yandex.ru
Степашкин Никита Андреевич — студент; e-mail: stepashkin.nick@yandex.ru
Семёнов Марк Вадимович — студент; e-mail: semenovmarkspb@gmail.com
Суходолов Николай Геннадьевич — кандидат химических наук, доцент; e-mail: sng196505@mail.ru
Ivanov Nikita S. — PhD, Associate Professor; e-mail: macross256@yandex.ru
Stepashkin Nikita A. — student; e-mail: stepashkin.nick@yandex.ru
Semenov Mark V. — student; e-mail: semenovmarkspb@gmail.com
Sukhodolov Nikolai G. — PhD, Associate Professor; e-mail: sng196505@mail.ru