

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

<https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.61>

Volume 4, Number 442 (2020), 30 – 36

UDC 539.216.2.

UDC 539.216.2:541.49:546.74

IRSTI: 30.17.27

Meruyert Nazhipkyzy<sup>1,2</sup>, Alan Dalton<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

<sup>3</sup>University of Sussex, United Kingdom

meruert82@mail.ru, a.b.dalton@sussex.ac.uk

## LANGMUIR-BLODGETT FILMS BASED ON SUPERHYDROPHOBIC SOOT

**Abstract.** In this paper it was produced Langmuir-Blodgett films based on superhydrophobic soot by Nima CD installation (England). Chloroform was used because it has a low boiling point and is not miscible in water. Consequently, the dispersion can be dropped onto the surface of the water in the Langmuir-Schaefer trough. The superhydrophobic soot was obtained at the Institute of Combustion Problems (Almaty, Kazakhstan) by combustion propan-butan mixture by applying an electric field. To establish complete information about the structure of the soot obtained, studies were conducted by Raman spectroscopy and a transmission electron microscope (TEM). An analysis of the results of Raman spectra shows that two modifications of carbon are present in the obtained samples - amorphous carbon  $1350\text{ cm}^{-1}$  (D - amorphous) and  $1590\text{ cm}^{-1}$ , a graphitized carbon phase. As a result, it was found that the produced Langmuir-Blodgett films have a nanostructure, since soot has a nanoscale (20-60 nm), which is confirmed by electron microscopic and Raman studies.

**Key words:** film, superhydrophobic soot, surface.

**Introduction.** A Langmuir-Blodgett (LB) film is a nanostructured system formed when Langmuir films - or Langmuir monolayers (LM) - are transferred from the liquid-gas interface to solid supports during the vertical passage of the support through the monolayers. LB films can contain one or more monolayers of an organic material, deposited from the surface of a liquid onto a solid by immersing the solid substrate into the liquid. A monolayer is adsorbed homogeneously with each immersion or emersion step, thus films with very accurate thickness can be formed. This thickness is accurate because the thickness of each monolayer is known and can therefore be added to find the total thickness of a Langmuir-Blodgett film. The gorgeous feature of Langmuir-Blodgett films is the internal control of the internal layer structure down to the molecular level and the exact control over the obtaining film thickness. Sophisticated LB troughs let us to treat several materials with different functionalities and offer the opportunity to setup the layer architecture according to the requirements of the desired molecularly engineered organic thin film setup [1].

In work [2-5] transparent superhydrophobic films with  $\text{TiO}_2$  photocatalysts, cobalt nanoparticle Langmuir-Schaefer films on ethylene glycol subphase, some methodologies based on technique to build thin films of graphene oxides, Quantum Dots and silver nanowires were studied. Surface roughness and morphology of the films are changed with rising concentration of  $\text{TiO}_2$ , which was attributed the size difference of the starting materials. The wetting angle of the resulting film which contain 2 wt %  $\text{TiO}_2$  was higher than  $140^\circ$  even after UV illumination with the intensity of  $1.7\text{ mW/cm}^2$  for 800 h. The film with 2 wt %  $\text{TiO}_2$  maintained higher wetting angles than the film with 0 wt %  $\text{TiO}_2$  after 1800-h out door exposure. The obtained films in this work are the first ones that satisfy the demands of transparency, superhydrophobicity and long lifetime contemporaneously [2]. The possibility of modification of surface

wettability is particularly eligible in implantology. This effect is reached by coating a given material with thin films containing nanoparticles of different chemical properties [6]. This work reports on the fabrication, optimization and characterization of ultrathin films containing submicrometer particles (sMPs) of the hydrophilic and water stable UiO-66-COOH(Zr) metal organic framework (MOF). It was established that the presence of MOF particles significantly enhances the surface roughness and allows ultrathin, hydrophobic coverage to be obtained. It has been shown that the crystallinity and the porosity of the MOF remains almost unaltered in MOF/ODP films [7].

Langmuir-Schaefer deposition is a scalable process for forming a percolating film based on graphene platelets which can be applied for electronic gas sensing [8-10] and LB films can find application in many area [11].

In the presented work it was created LB films based on superhydrophobic soot obtained by combustion propan-butan mixture. For the first time kind of soot having superhydrophobic properties was synthesized at the Institute of Combustion Problems (Almaty, Kazakhstan), which was obtained by applying an electric filed [12].

**Experimental part.** The Nima software uses Microsoft Sans Serif fonts, as our software is compatible with all versions of Windows from 95 to XP you may need to load the specific MS Sans Serif font onto your PC. Copies are on the Nima CD. When the required number of layers have been deposited, the dipper will stop. Data can be viewed also in the (pressure & area) -time and dipper - area axes, selected from the Graph Menu.

A typical LB film deposition instrument (Nima CD) shown in figure 1.

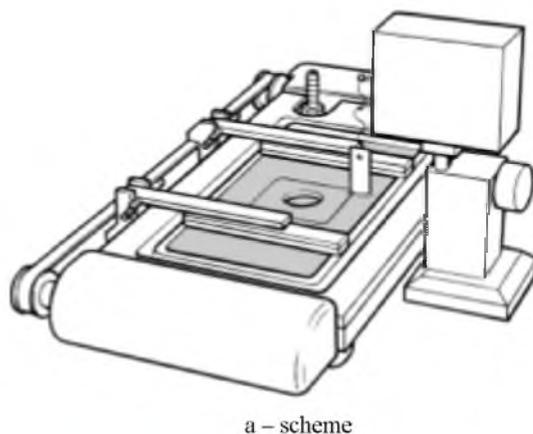
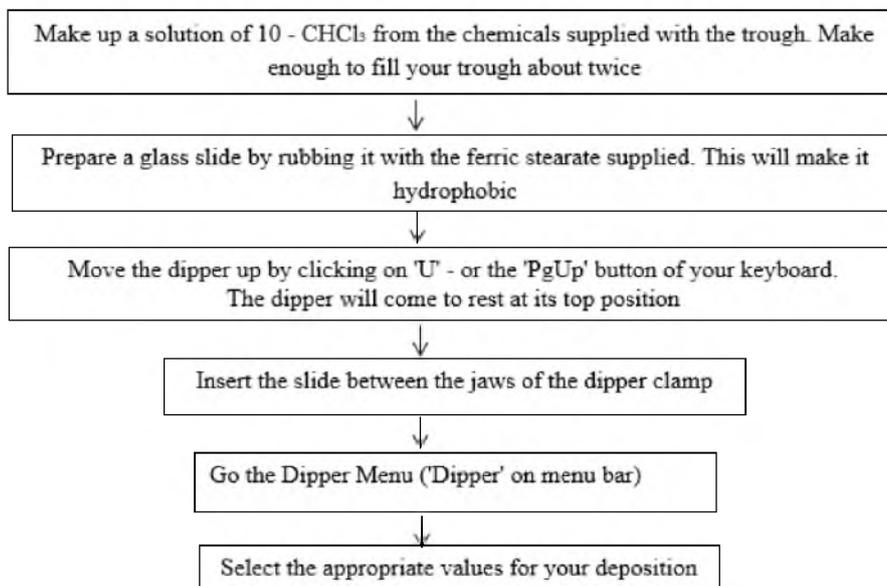


Figure 1 - A typical LB film deposition instrument (Nima CD)

A typical multi-layer deposition (conventional dipper) was obtained by following stages which are shown in the scheme below.



Typical values are: Dipper Speed: 20 mm/min; Target pressure: 25 mN/m; Top End: 5 mm; Bottom End: 20 mm; Number of Layers: 10.

Then, spread the monolayer and select 'Pressure Control' from the Barrier menu of Installation of Nima CD. The film will be compressed to its target pressure. If pressure control is unstable, reduce the 'Feedback Gain' value. A value of 1.0 is good for almost all conditions.

After, select 'Program Dip' from the "Dipper menu". The dipper will be run down and up under the selected conditions.

**Results and discussions.** Thus, to produce thin films of superhydrophobic soot, 10 mg of the powder was dissolved in 10 mL of chloroform. Chloroform must be used because it has a low boiling point and is not miscible in water. Consequently, the dispersion can be dropped onto the surface of the water in the Langmuir-Schaefer trough.

The chloroform quickly evaporates and the hydrophobic soot is left sitting at on the water. This floating layer is reducing the surface tension of the water, as measured by the pressure sensor at the surface.

As more dispersion is deposited, the surface tension at the surfaces decrease while the surface pressure due to the material increases.

When the surface is sufficiently covered, the floating 'islands' of hydrophobic soot can be compressed into a continuous film.

The barriers are moved to reduce the area occupied by the soot and force the islands to come together.

As it is compressed, the surface pressure increases - which leads to the pressure-area graph in the attached file.

When completely compressed, the film can be deposited by lowering the substrate attached to the vacuum pump.

The software is used to bring the substrate into contact with the surface and the film will be deposited, as it shown in figure 2.

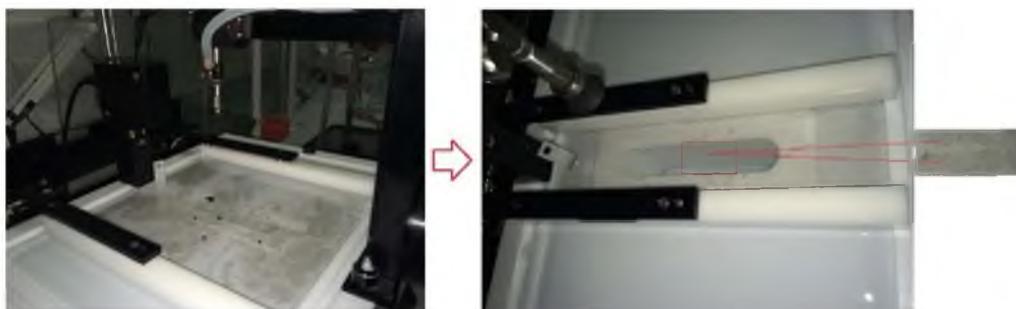


Figure 2 - Creation film on the water surface

When the film is nearly fully compressed (like the attached data), it may rearrange on the surface. This can be controlled by using less dispersion or compressing to lower surface pressures, figure 3.

It is known that, the air/water interface possesses excess free energy originating from the difference in environment among the surface molecules and those in the bulk. This interfacial free energy is approachable by measurements of the surface tension. The surface tension of water is about 72 mN/m at 20°C which is an exclusively high valuation in comparison with other liquids and accordingly makes water a perfect sub phase for monolayer studies.

The overall way to transportation an amphiphile to the surface is to dissolve it in a volatile non-polar solvent and then using a micro syringe to deposit onto the surface. The solution spreads rapidly to cover the available area. As far as the solvent evaporates, a monolayer is formed. When the available area for the monolayer is large the distance between adjacent molecules is enormous and their interactions are weak. The monolayer can then be regarded as a two-dimensional gas. Under these conditions, the monolayer has less impact to the water surface tension. If the available surface area of the monolayer is reduced by a barrier system, the molecules start to exert a repulsive force on each other.



Figure 3 - Hydrophobic soot film

Surface pressure curve recorded during the LB monolayer assembly from computer. The most important indicator of the monolayer properties of an amphiphilic material is obtained by measuring the surface pressure as a function of the area of water surface available to each molecule. Thus, final surface pressure reached 50 mN/m.

The soot applied for creating LB films was investigated by transmission electron microscope (TEM) and Raman spectroscopy, figure 4. The obtained spectra are shown in figure 4, b.

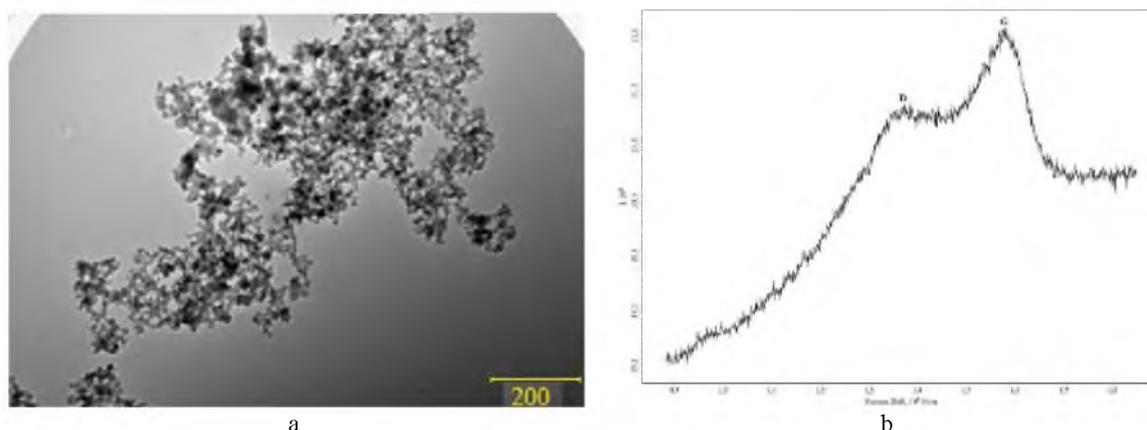


Figure 4 - Results of investigation methods of soot samples: a – TEM images; b – Raman spectra

As it can be seen from TEM images, the superhydrophobic soot has nanospherical chain structure, in the form of pearls with varying degrees of branching, which have a diameter in the range of from 20 up to 60 nm.

Analysis of the Raman spectra shows that in the samples obtained there are two peaks  $1350\text{ cm}^{-1}$  (D - amorphous) and  $1590\text{ cm}^{-1}$  (G - graphite), corresponding to the phase of amorphous carbon (figure 4, b).

**Conclusion.** In this article, the LB film preparation technique was discussed. Langmuir-Blodgett technique was used to assemble monolayers of superhydrophobic soot. Films were deposited using the vertical (LB) deposition methods onto glass substrates. However, soot films do not completely cover the water surface, probably due to the dissolution of into the aqueous subphase. As a result, it was found that the obtained Langmuir-Blodgett films has a nanostructure, since soot has a nanoscale from 20 to 60 nm, which is confirmed by electron microscopic and Raman studies.

**Меруерт Нажипкызы<sup>1,2</sup>, Алан Далтон<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем горения, Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>КазНУ имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

<sup>3</sup>Университет Сассекс, Великобритания

### **ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮР-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ СУПЕРГИДРОФОБНОЙ СУТКИ**

**Аннотация.** Область исследований наноразмерных эффектов показывает, что гидрофобные свойства поверхностей основаны на правильной структуре частиц, выступов или вершин субмикронного и нанометрового размера, расположенных на поверхности упорядоченным образом. Поверхности, имеющие гидрофобные свойства, могут быть получены химическим или методом выращивания наноразмерных материалов. Такой эффект существует в дикой природе. Ярким примером является поверхность листьев лотоса, усеянная многочисленными микроскопическими выступами, придающими поверхности листьев исключительные супергидрофобные свойства.

Эти исследования показывают, что сажа, синтезируемая при сжигании углеводородного топлива в определенных условиях, обладает супергидрофобным свойством и может быть использована в качестве наполнителя при создании гидрофобных покрытий.

Супергидрофобная сажа получена при сжигании пропан-бутановой смеси при наложении электрического поля в лаборатории синтеза углеродных наноматериалов в пламени Института проблем горения (Алматы, Казахстан).

Для установления полной информации о структуре получаемой сажи проведены исследования просвечивающим электронным микроскопом (ПЭМ), методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

Результаты ПЭМ показали, что супергидрофобная сажа имеет наносферическую цепную структуру в форме жемчуга с разной степенью разветвления, диаметр которой находится в диапазоне от 20 до 60 нм.

Анализ результатов спектров комбинационного рассеяния света показывает, что в полученных образцах присутствуют две модификации углерода - аморфный углерод  $1350\text{ см}^{-1}$  (D - аморфный) и  $1590\text{ см}^{-1}$  (G - графитизированная углеродная фаза).

В данной работе были изготовлены пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе супергидрофобной сажи на установке Nima CD (Англия). Для получения тонких пленок 10 мг супергидрофобной сажи растворяли в 10 мл хлороформа. Хлороформ следует использовать, поскольку он имеет низкую температуру кипения и не смешивается с водой. Следовательно, дисперсия может быть сброшена на поверхность воды в корыте Ленгмюра-Шефера.

Хлороформ быстро испаряется, а гидрофобная сажа остается на воде. Этот плавающий слой уменьшает поверхностное натяжение воды, измеряемое датчиком давления на поверхности.

По мере осаждения большего количества дисперсии поверхностное натяжение на поверхностях уменьшается, а поверхностное давление из-за материала увеличивается.

Когда поверхность достаточно покрыта, плавающие «островки» гидрофобной сажи могут быть спрессованы в непрерывную пленку.

Барьеры перемещаются, чтобы уменьшить площадь, занятую сажой, и заставить острова объединиться. По мере сжатия давление на поверхность увеличивается, что приводит к графику области давления в прикрепленном файле. После полного сжатия пленка может быть нанесена путем опускания подложки, прикрепленной к вакуумному насосу. Пленка будет сжата до целевого давления. Если контроль давления нестабилен, уменьшите значение «Усиление обратной связи». Значение 1,0 хорошо для почти всех условий.

После этого необходимо выбрать «Dipreg menu», затем меню «Program Dip». Ковш будет опускаться и подниматься при выбранных условиях.

Таким образом, были получены пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе сажи, обладающей супергидрофобными свойствами. В результате было обнаружено, что полученные пленки Ленгмюра-Блоджетт имеют наноструктуру, которые подтверждаются электронно-микроскопическими и рамановскими исследованиями.

**Ключевые слова:** пленка, супергидрофобная сажа, поверхность.

Меруерт Нажипқызы<sup>1,2</sup>, Алан Далтон<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан;

<sup>2</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

<sup>3</sup>Сассекс университеті, Ұлыбритания

### АСАГИДРОФОБТЫ КҮЙЕ НЕГІЗІНДЕ ЛЕНГМЮР-БЛОДЖЕТ ҚАБЫҚШАЛАРЫН АЛУ

**Аннотация.** Наноөлшемді эффектілерді зерттеу саласы беттің гидрофобты қасиеттері бөлшектердің дұрыс құрылымына, беткейге реттелген субмикронды және нанометр өлшемдерінің шыңдарына негізделгенін көрсетеді. Гидрофобты қасиеттері бар беттерді химиялық жолмен немесе наноөлшемді материалдарды өсіру әдісімен алуға болады. Мұндай әсер табиғатта бар. Жарқын мысал ретінде, жапырақтардың бетіне ерекше асагидрофобты қасиет беретін, көптеген микроскопиялық шығыңқы сызықтармен ерекшеленетін лотос жапырақтарының беткі қабатын алуға болады.

Бұл зерттеулер көмірсутекті отындарды жағу арқылы синтезделген күйенің белгілі бір жағдайда асагидрофобты қасиетке ие екендігін және гидрофобты жабынды жасау барысында толтырғыш ретінде пайдаланылатындығын көрсетті.

Пропан-бутан қоспасын жағу барысында алынған асагидрофобты күйе электр өрісін беру арқылы жану проблемалары институтының жалында көмірсутекті наноматериалдарды синтездеу зертханасында алынды (Алматы, Қазақстан).

Алынған күйенің құрылымы туралы толық ақпарат алу үшін күйе үлгілері жарықтандырғыш электронды микроскоп (ЖЭМ) және комбинациялық шашырау спектроскопиясы арқылы зерттелді.

ЖЭМ нәтижелері көрсеткендей, асагидрофобты күйенің диаметрі 20-дан 60 нм-ге дейінгі диапазонда болатын түрлі дәрежедегі інжу түріндегі наносфералық тізбекті құрылымдардан тұрады.

Комбинациялық шашырау спектроскопиясы нәтижелерін талдау алынған үлгілерде көміртектің екі үлгісі –  $1350\text{ см}^{-1}$  (D - аморфты) және  $1590\text{ см}^{-1}$  (G - графиттелген көміртегі фазасы) бар екендігін көрсетті.

Жұмыста Нима CD қондырғысында (Англия) асагидрофобты күйе негізінде Ленгмюр-Блоджетт қабықшалары алынды. Жұқа қабықшаларды алу үшін 10 мл хлороформда 10 мг асагидрофобты көміртекті күйе ерітілді. Хлороформның қайнау температурасы төмен және сумен араласпайтындықтан қолданылды. Сондықтан дисперсияны Ленгмюр-Шефер ыдысындағы судың бетіне ағызуга болады.

Хлороформ тез буланып, гидрофобты күйе суда қалады. Бұл қалқымалы қабат су қысымының сенсорымен өлшенетін судың кернеуін азайтады.

Дисперсия көп болған сайын, беттердегі кернеу азаяды және материалдың әсерінен беткі қысым жоғарылайды.

Табақшаның беткі қабаты жеткілікті түрде жабылған кезде, гидрофобты күйенің қалқып жүрген «үшкір бөлшектері» үздіксіз қабықшаға қысылады.

Кедергілер күйенің алып отырған ауданын азайтуға және үшкір бөлшектерді бір-біріне жақындатуға мәжбүр етеді.

Сығылған сайын бетіндегі қысым жоғарылайды, бұл тіркелген файлдағы қысым аймағының графигіне әкеледі. Толық сығылғаннан кейін, қабықшаны алу мақсатында вакуумдық насосқа бекітілген табақшаны төменге түсіру арқылы қолдануға болады. Қабықша мақсатты қысымға дейін қысылады. Егер қысымды басқару тұрақсыз болса, «кері байланыс өсімі» мәнін азайту қажет. 1.0 мәні барлық жағдайға тиімді болып саналады.

«Diprer мәзірін», одан кейін «Program Dip» мәзірін таңдаңыз. Ожау таңдалған жағдайда төмендейді және көтеріледі.

Осылайша күйе негізіндегі асагидрофобты қасиеті бар Ленгмюр-Блоджетт қабықшалары алынды. Нәтижесінде алынған Ленгмюр-Блоджетт қабықшаларының наноқұрылымды екендігі анықталды, бұл жарықтандырғыш электрондық және раман спектроскопиясы арқылы расталды.

**Түйін сөздер:** қабықша, асагидрофобты күйе, бет.

#### *Acknowledgements*

This research was supported by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan in the framework of the Scientific and Technology Program "AP№05133836".

#### **Information about authors:**

Nazhipkyzy Meruyert – Associate Professor at the Al-Farabi Kazakh National University, Leading researcher at the Institute of Combustion Problems. <http://orcid.org/0000-0002-3716-0476>

Alan Dalton – Professor at the University of Sussex. <https://orcid.org/0000-0001-8043-1377>

REFERENCES

- [1] Syed Arshad Hussain. Langmuir-Blodgett Films a unique tool for molecular electronics. *Modern Physics Letters B*. V. 23. No. 27. 2009. P. 1–9. <https://www.researchgate.net/publication/45867166>. [in Eng].
- [2] Akira Nakajima, Kazuhito Hashimoto, Toshiya Watanabe. Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties. *Langmuir* 2000, 16. P. 7044-7047. <https://doi.org/10.1021/la000155k>. [in Eng].
- [3] Maria Mercedes Velázquez, Teresa Alejo, David López-Díaz, Beatriz Martín-García and María Dolores Merchán. Langmuir-Blodgett Methodology: A Versatile Technique to Build 2D Material Films. Chapter 2. 2016. P.21-42. <http://dx.doi.org/10.5772/63495>. [in Eng].
- [4] Tao A, Kim F, Hess C, Goldberger J, He R, Sun Y, Xia Y, Yang P. Langmuir-Blodgett Silver Nanowire Monolayers for Molecular Sensing Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Nano Letters*. 2003; 3. P.1229-1233. DOI: 10.1021/nl0344209. [in Eng].
- [5] Pohjalainen E, Pohjakallio M, Johans C, Kontturi K, Timonen J V, Ikkala O, Ras R H, Viitala T, Heino M T, Seppala E T. Cobalt Nanoparticle Langmuir-Schaefer Films on Ethylene Glycol Subphase. *Langmuir*. 2010; 26. P.13937-13943. DOI: 10.1021/la101630q. [in Eng].
- [6] M. Rojewska, M. Skrzypiec, K. Prochaska. The wetting properties of Langmuir–Blodgett and Langmuir–Schaefer films formed by DPPC and POSS compounds. *Chemistry and Physics of Lipids*. Volume 221. 2019, P. 158-166. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2019.04.004>. [in Eng].
- [7] Miguel A. Andrés, Clemence Sicard, Christian Serre, Olivier Roubeau, Ignacio Gascón. Ultrathin hydrophobic films based on the metal organic framework UiO-66-COOH(Zr). *Beilstein J. Nanotechnol*. 2019, 10. P. 654-665. doi:10.3762/bjnano.10.65. [in Eng].
- [8] Sebastian Nufer, Matthew J. Large, Alice A. K. King, Sean Paul Ogilvie, Adam Brunton, and Alan B. Dalton. Edge Selective Gas Detection using Langmuir Films of Graphene Platelets. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. Manuscript. P. 1-27. 2018. DOI: 10.1021/acsami.8b05105. [in Eng].
- [9] B. Kh. Khussain, M.Zh. Zhurinov, A.Z. Abilmagzhanov, A.S. Sass, B.B. Teltayev. New nanostructural catalysts for neutralization of toxic gases in industry. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology*. V.1., №439. 2020. P. 116-122. ISSN 2224-5286. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.15> [in Eng].
- [10] Kudaybergenov K, Nyssanbayeva G, Ongarbayev Ye, Mansurov Z, Di CapuaR, AlfeM, Gargiulo V. (2019). Sorption ability of modified nano-carbon materials. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology*, 3(425):63-70. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1491.31> [in Eng].
- [11] Jadhav A.S., Mohanraj G.T., Mayadevi S., Gokarn A.N. (2018) Rapid method for determination of nano surface area of arecanut shell derived activated carbon by iodine adsorption number. *News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology*, 6(432): 53-56. <https://doi.org/10.32014/2018.2518-1491.26> [in Eng].
- [12] Mansurov Z.A., Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Auyelkhanqyzy M., Puri I.K. Syntesis of Superhydrophobic Carbon Surface during Combustion Propane //Eurasian Chemico-tecnological journal. 2012. V. 14, №. 1. P. 19-23. DOI: 10.18321/ectj94. [in Eng].