

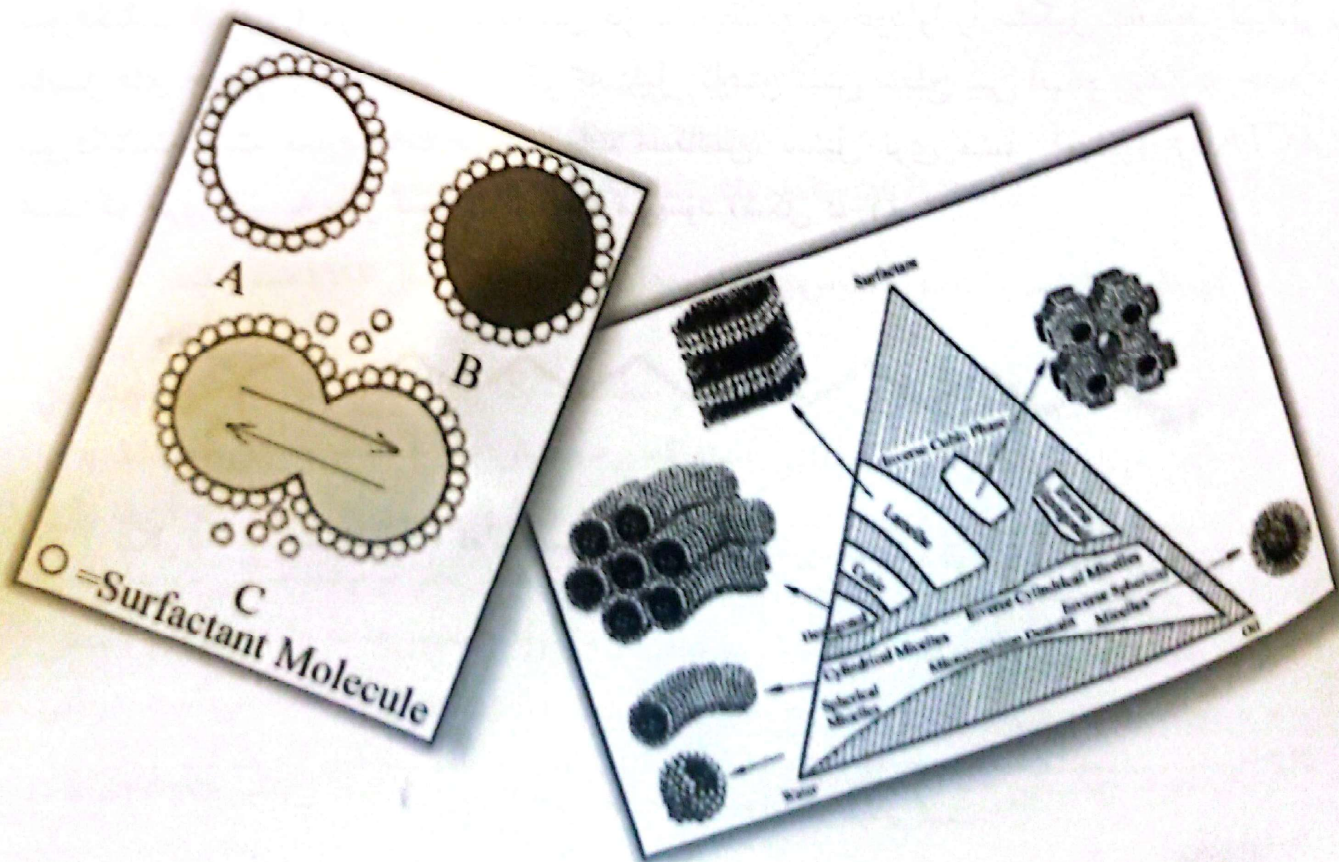
فصل پنجم:

روش میکروامولسیون و مایسل معکوس

برای اولین بار، اسکالمن در مقالات خود واژه میکروامولسیون را به کار برد. هوار و اسکالمن (پروفسور شیمی دانشگاه کلمبیا) در سال ۱۹۴۳ عنوان کردند که ترکیب آب، روغن و سورفکتانت با پایه الکلی و یا آمین، محلول همگن و شفاف را ایجاد می‌کند. دو نوع مایسل وجود دارد: مایسل نرمال و مایسل معکوس.

در مایسل نرمال سورفکتانت‌ها طوری قرار می‌دهند که سر آبدوست به سمت خارج و در کنار محیط آبی قرار می‌گیرد و زنجیره آگریز به سمت داخل حفره قرار می‌گیرند. اگر مایسل در محیط غیر آبی تشکیل شود، به آن مایسل معکوس می‌گویند. در مایسل معکوس سر آبدوست به سمت لایه داخلی قرار می‌گیرد و زنجیره آگریز به سمت خارج قرار می‌گیرد.

در این فصل بر آن شدیم تا سیستم‌های سه فاز آبی / روغن / سورفکتانت را توضیح دهیم. با استفاده از این روش می‌توان نانوذرات بسیار تک‌پاش و هم‌اندازه و هم‌شکل را تهیه کرد. همچنین از این روش برای انتقال دارو و یا مواد به داخل سیستم‌های بیولوژیک بهره می‌برند.^۱



۱- تصویر چپ) چگونگی اختلاط بین دو مایسل معکوس مختلف. تصویر راست) نمودار سه فاز آبی / روغن / روغن.

۵-۱. مقدمه

پدیده‌های جالبی در سیستم‌های آب - روغن - آمفیفیل^۱ وجود دارد که آرایه‌های خودآرایی، از آمفیلفیل‌ها (سورفکتانت‌ها) به نام مایسل^۲ ایجاد می‌شود. از سال ۱۹۴۸ تا ۱۹۵۰ فیلیپ آلن وینسر^۳ مخلوط‌های ساده‌ای همگنی از روغن، آب و آمفیلفیل‌ها (بدون نیاز به شرایط پیچیده)، در مقیاس ماکروسکوپی ایجاد کرد. او این مخلوط‌های را سیستم نوع چهارم نامگذاری کرد. هوار^۴ و اسکالمن^۵ (پروفسور شیمی دانشگاه کلمبیا) در سال ۱۹۴۳ عنوان کردند که ترکیب آب، روغن، سورفکتانت با پایه الکل و یا آمین، محلول همگن و شفاف را ایجاد می‌کند. اسکالمن در مقالات خود واژه میکروامولسیون^۶ را به کار برد. در اینجا فاز روغنی، هیدروکربن‌های بلند زنجیره ساده است و سورفکتانت‌ها، مولکول‌های آلی بلند زنجیره با سر آبدوست و دم‌آگریز (که معمولاً یون سولفات و یا آمین نوع چهارم است). سیستم نوع چهارم شامل قطره‌های کوچکی از یک مایع است که در مایع دیگری پراکنده شده است و مولکول‌های سورفکتانت (مایسل) در طول فاصله بین دو فاز، یک لایه خودآرا را تشکیل داده‌اند. تشکیل مایسل‌های خودآرا از نظر ترمودینامیکی به دلیل کاهش تنش سطح بین آب و روغن در حضور سورفکتانت‌هاست. سورفکتانت در مطالعات اسکالمن، ستیل تری متیل آمونیوم (CTAB)^۷ است که امروزه نیز به طور گسترده استفاده می‌شود (شکل ۵-۱).

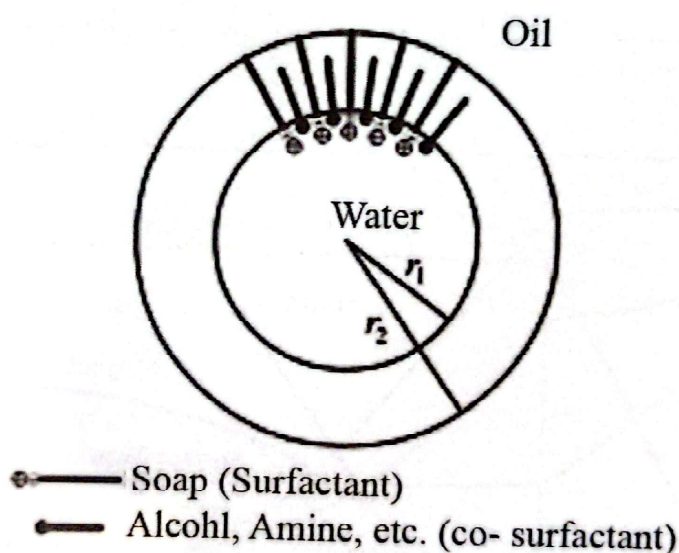


شکل ۵-۱. ساختار CTAB که یک سورفکتانت معمولی مورد استفاده در میکروامولسیون است.

۱- amphiphile: مولکولی که دارای یک سر قطبی متصل به یک دم آگریز طولانی است.

- 2- Micelle
- 3- Philip Alan Winsor
- 4- Hoar
- 5- Shulman
- 6- Microemulsions
- 7- Cetyltrimethylammonium bromide

آمفیفیل بودن سورفکتانت‌هایی مانند CTAB، آن‌ها را در هیدروکربن‌ها و نیز در آب، انحلال‌پذیر کرده است. هنگامی که سورفکتانت با یک هیدروکربن مخلوط می‌شود، مخلوط نهایی اگرچه از نظر اپتیکی یکنواخت است اما نمی‌توان آن را یک محلول نامید. یادداشت‌های اسکالمن نشان می‌دهد که جهت‌یابی مولکول‌های سورفکتانت به صورت تصادفی نیست. به طوری که سورفکتانت از طریق برهم‌کنش‌های یون - دو قطبی با کمک سورفکتانت قطبی کلوخه‌های کروی ایجاد می‌کند که انتهای قطبی مولکول‌های سورفکتانت به سمت داخل جهت‌گیری کرده‌اند. سورفکتانت‌ها به عنوان مواد الکترونگاتیو عمل می‌کنند تا دافعه بین سرهای سورفکتانت را به حداقل برسانند. افزودن آب به سیستم باعث می‌شود تا قطرات تشکیل شده از مرکز گسترش یابند، زیرا مولکول‌های آب (بر اساس برهم‌کنش‌های یون - دو قطبی و یا دوقطبی - دو قطبی) در مرکز قطرات قرار می‌گیرند (شکل ۵-۲).



شکل ۵-۲. تصویر مایسل معکوس، بر اساس مدل اسکالمن که در سال ۱۹۴۳ منتشر شد.

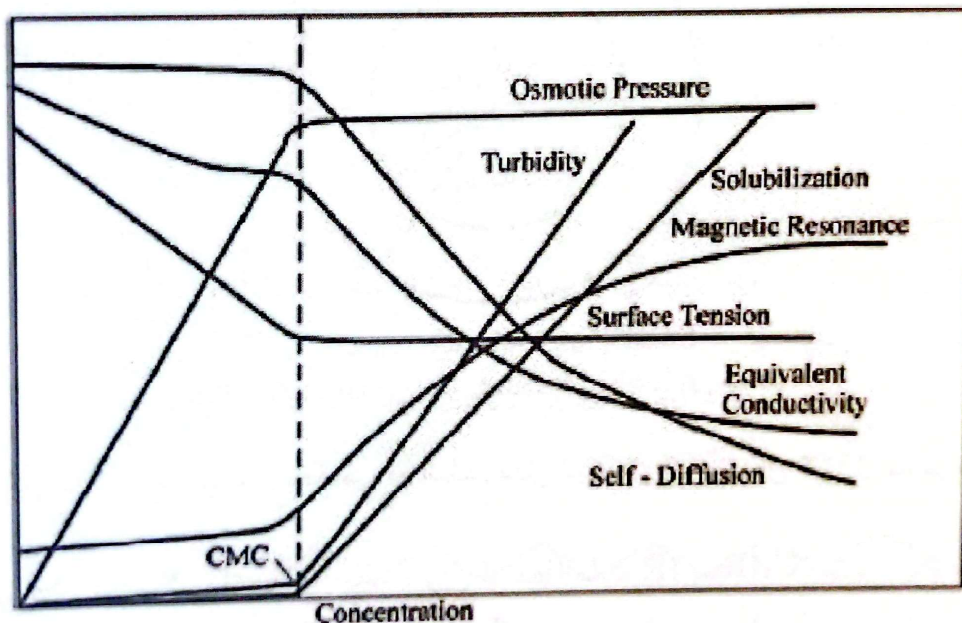
در سال‌های بعد، فریبرگ^۱ از طریق یک سری از مطالعات IR و NMR نشان داد که جهت‌یابی مولکول‌ها در میکرومولسیون به گونه‌ای است که برهم‌کنش بین قطرات حداقل می‌باشد و در نتیجه از نظر ترمودینامیکی پایدار است. این پایداری میکرومولسیون‌ها است که آن‌ها را از ماکرومولسیون‌ها متمایز ساخته است. زیرا ماکرومولسیون‌ها از نظر ترمودینامیکی ناپایدارند در حالی که مایسل‌ها بسیار پایدار می‌باشند. محققان از میکرومولسیون‌ها به دلیل خواص عمومی آن‌ها به عنوان میکرومولسیون، و نیز به عنوان میکرو و یا نانوراکتورها استفاده می‌کنند. در این بخش در مورد چگونگی ساخت نانومواد از طریق روش‌های مایسل معکوس و میکرومولسیون بحث می‌شود.

۵-۲. تعاریف اولیه

مایسل عبارت است از متراکم شدن سورفکتانت‌ها در محیط مایع و این پدیده هنگامی اتفاق می‌افتد که غلظت سورفکتانت تا حدی که به آن غلظت بحرانی مایسل (CMC)^۱ می‌گویند، افزایش یابد. البته این تعریف مربوط به مایسل نرمال^۲ یا میکروامولسیون است. در مورد مایسل معکوس^۳ مفهومی به نام CMC وجود ندارد.

در مایسل نرمال سورفکتانت‌ها طوری قرار می‌گیرند که سر آبدوست به سمت خارج و در کنار محیط آبی قرار می‌گیرد و زنجیره‌ی آبگریز به سمت داخل حفره قرار می‌گیرند. ویژگی‌های حالت توده‌ای سورفکتانت‌ها مانند فشار اسمزی، کدر شدن، پایداری، کشش سطحی، هدایت و نفوذ، در اطراف غلظت بحرانی مایسل تغییر می‌کند. در شکل (۵-۳) تغییرات وابسته به غلظت سورفکتانت و CMC نشان داده شده است.

اگر مایسل در محیط غیر آبی تشکیل شود، به آن مایسل معکوس گویند. در مایسل معکوس سر آبدوست به سمت لایه داخلی قرار می‌گیرد و زنجیره آبگریز به سمت خارج قرار می‌گیرد.

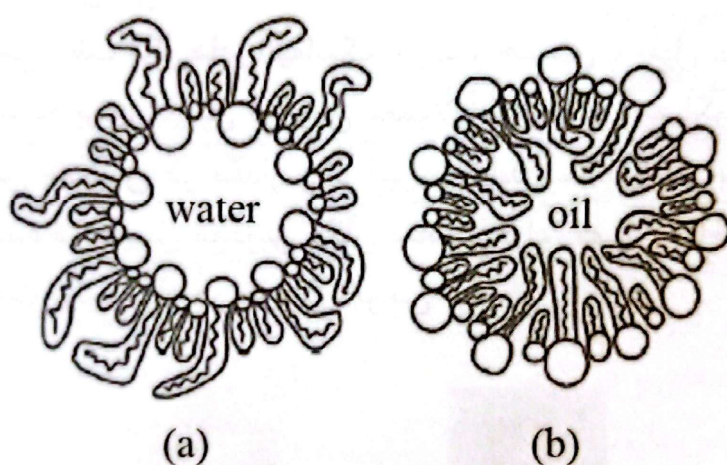


شکل ۵-۳. تغییرات خواص فیزیکی و شیمیایی سورفکتانت در اطراف غلظت بحرانی مایسل

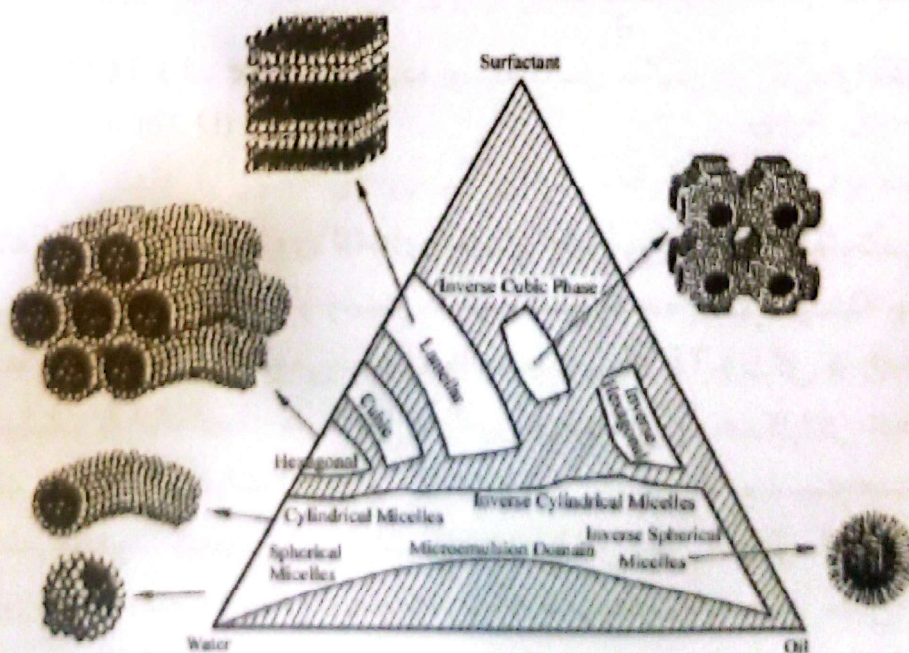
نیروی عمده و اصلی برای تشکیل مایسل معکوس برهم‌کنش دو قطبی - دو قطبی است و تعداد گلوله‌های تشکیل شده کم است اما حساس به غلظت سورفکتانت نیست و CMC مشاهده نمی‌شود. در هر دو نوع مایسل، گلوله‌ها حجم کوچکی دارند، به گونه‌ای که فقط مقدار کمی از مواد در درون گلوله‌ها وجود دارند. مثلاً برای مایسل، مقدار کمی از ماده روغنی در

- 1- Critical micelle concentration
- 2- Normal micelle
- 3- Reversed micelle

درون مایسل قرار دارد و در مایسل معکوس نیز مقدار کمی از آب در درون مایسل معکوس قرار دارد و در نتیجه حجم گلوله‌ها بسیار کم است. اگرچه پایداری گلوله‌ها با افزایش غلظت سورفکتانت‌ها زیاد شده و اما لایه‌های آن ضخیم‌تر شده و گلوله‌های بزرگ‌تری ایجاد می‌شود. در این حالت گفته می‌شود که میکروامولسیون یا امولسیون متورم شده به وجود آمده است. در شکل (۴-۵) ساختار مایسل معکوس و مایسل نرمال (w/o , o/w) نشان داده است. در صورتی که غلظت سورفکتانت افزایش پیدا کند می‌توان شکل این گلوله‌ها را تغییر داده و آن‌ها را به شکل میله‌ای، هگزاگونالی و یا لایه‌ای تبدیل کرد. شکل (۵-۵) اشکال مختلفی تشکیل شده در روش مایسل را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۵. ساختار مایسل معکوس (a) و مایسل نرمال (b)



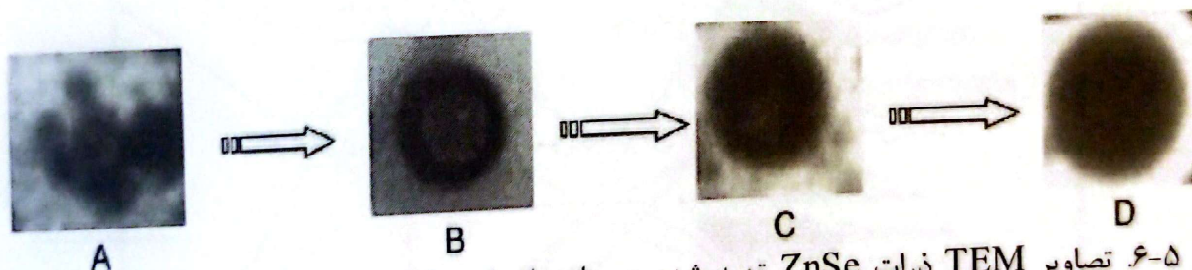
شکل ۵-۵. طرح شماتیکی دیاگرام فاز سیستم سورفکتانت - روغن - آب به همراه ساختارهای متنوع خودارای حاصل از این سیستم.

اگرچه در بسیاری از موارد مایسل‌های معکوس به عنوان نانوراکتورها استفاده می‌شود، اما در برخی از موارد مستقیماً از مایسل‌ها استفاده می‌شود. سدیم دودسیل سولفات به دلیل مورفولوژی مایسل‌هایی که ایجاد شده، جز اصلی‌ترین سورفکتانت‌های مورد استفاده در این واکنش‌ها است. واکنش‌های مایسل مستقیم و یا معکوس، بسیار پیچیده‌اند. در مرحله اول، به دلیل شیمی واکنش‌های شیمیایی موجود و سپس به دلیل پارامترهای مایسل - سورفکتانت. اغلب از مدل‌های شیمی، برای فهمیدن این واکنش‌ها استفاده می‌شود.

۵-۳. چگونگی مکانیسم تشکیل مایسل معکوس و نرمال

مایسل معکوس معمولاً مخلوط پایدار ترمودینامیکی از ۴ ماده مختلف می‌باشد: ۱- سورفکتانت ۲- کوسورفکتانت ۳- حلال آلی ۴- آب است.

سورفکتانت‌های کمکی اغلب الکل‌های آلیفاتیک با یک زنجیره‌ای با طول C_6-C_8 می‌باشد. حلال‌های مورد استفاده برای مایسل معکوس معمولاً آلکان‌ها و یا سیلکو آلکان‌های با ۶ تا ۸ کربن هستند. مایسل معکوس در مقدار زیاد آب می‌تواند نسبتاً پایدار باشد. مخصوصاً حفره کوچک آب ایجاد شده در مایسل معکوس مکان مناسبی برای تهیه و ساخت نانومواد است زیرا حجم کوچک آن باعث تولید مواد در مقیاس نانو می‌شود.



شکل ۵-۶. تصاویر TEM ذرات ZnSe تهیه شده بوسیله مایسل معکوس در زمان‌های مختلف واکنش. (A) ۵min (B) ۳۰min (C) ۲hr (D) ۱۲hr.

در ابتدا هسته‌زایی نانوذرات بر روی لبه‌های مایسل انجام می‌شود. مرحله رشد در اطراف این نقاط آغاز می‌شود و هسته‌ها پس از رسیدن مواد واکنش‌دهنده بیشتر، بوسیله برهم کنش بین مایسل‌ها رشد می‌کنند و بزرگ‌تر می‌شوند. مطالعه تصاویر TEM (شکل ۵-۶) از مراحل رشد و تشکیل نانوذرات با استفاده از مایسل‌ها که اخیراً توسط لی^۱ و همکارانش انجام شده است، نشان می‌دهد که رشد نانوذرات از سطح مایسل شروع می‌شود و به سمت هسته‌ای آن پیش می‌رود. مرحله محدود کننده رشد ذرات، سرعت تبادل بین مایسل‌ها است (زمان تبادل میکرومولسیون‌ها از مرتبه ۱۰ میکروثانیه و یا میلی ثانیه می‌باشد) باید خاطر نشان کرد که مفهوم سرعت واکنش و کامل شدن آن در مایسل معکوس بسیار متفاوت‌تر از این مفهوم در

محلول‌های آبی معمولی است. به طوری که سرعت تبادل بین مایسل‌ها بر روی شکل ذرات موثر است.

فاکتورهای مختلفی بر روی شکل و اندازه مایسل‌های تشکیل شده موثر است که عبارتند از:

۵-۳-۱. فاکتورهای هندسی

ساختار مایسل‌ها را می‌توان به سادگی توسط فاکتورهای هندسی مربوط به سطح مشترک سورفکتانت‌ها مشخص نمود.

این فاکتورها عبارتند از:

✓ سطح گروه سر سورفکتانت (a_0)

✓ حجم زنجیره آلکیل (v)

✓ طول زنجیره آلکیل (L_c)

بر طبق گزارشات ازرائیلا چویلی^۱، از نظر هندسی به صورت مایسل، کیسه مانند و لیپوزوم^۲ تقسیم می‌شود. این اشکال، از قانون زیر تبعیت می‌کند:

$$v/a_0L_c < 1/2$$

کروی

$$1/3 < v/a_0L_c < 1/2$$

غیر کروی

$$1/2 < v/a_0L_c < 1$$

کیسه‌ای و دو لایه

$$1 < v/a_0L_c$$

مایسل وارونه

در اینجا فاکتور مشخص کننده v/a_0L_c می‌باشد این اشکال در تصویر (۵-۷) نشان داده شده است. نکته قابل توجه اینکه تغییرات محیطی بر روی این پارامترها تاثیر گذاشته و شکل مایسل و یا میکروامولسیون را تغییر می‌دهد.

الف) مایسل کروی

مایسل کروی معمولاً توسط سورفکتانت‌های آنیونی در حضور یا فقدان کوسورفکتانت‌ها (سورفکتانت‌های کمکی) تشکیل می‌شوند. برای مایسل O/W (آب / روغن) این شکل می‌تواند از طریق دفع دو لایه (سر و زنجیره) ایجاد شود. در این حالت پارامتر a_0 بزرگ است. در این مورد شعاع مایسل تقریباً برابر با طول زنجیره سورفکتانت است و بنابراین گلوله ایجاد شده بسیار کوچک است. بلار^۴ با استفاده از تفرق نوترونی زاویه کوچک (SANS)^۵ توانست تصور و تجسم فضایی خوبی از کروی بودن مایسل با شعاع $(3/0 \pm 0/3)$ نانومتر برای محلول 10 mmol/dm^{-3} دی‌تترادسیل - دی‌متیل‌امونیوم‌استات^۶ بدست آورد.

1- Israelachvili

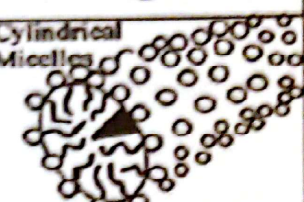
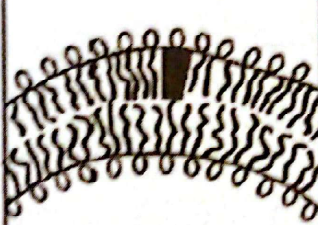
2- Liposomes

3- Co-surfactants

4- Bellare

5- Small - Angle Neutron Scattering

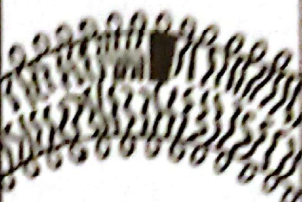
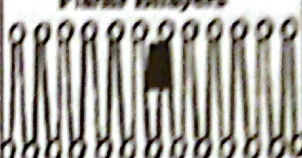
6- Ditetradecyl-dimethyl-ammonium acetate

Critical Packing Parameter $v/a_h l_c$	Critical Packing Shape	Structures Formed
$< 1/3$	Cone 	Spherical Micelles 
$1/3 - 1/2$	Truncated Cone 	Cylindrical Micelles 
$1/2 - 1$	Truncated Cone 	Flexible Bilayers Vesicles 
~ 1	Cylinder 	Planar Bilayers 
> 1	Inverted Truncated Cone or Wedge 	Inverted Micelles 

شکل ۵-۷. رابطه بین شکل هندسی مایسل‌ها و ویژگی‌های مختلف سورفکتانت

ب) مایسل استوانه‌ای

این پدیده که مایسل‌ها برای کاهش انحنای سطح خود، بزرگ می‌شوند، پدیده کاملاً عادی است. هر عاملی که میزان موثر ناحیه سر را کاهش دهد، باعث رشد مایسل می‌شود. برای تشکیل مایسل استوانه‌ای سه راه اصلی وجود دارد.

Critical Packing Parameter $v/a_0 l_c$	Critical Packing Shape	Structure Formed
$< 1/3$	Cone 	Spherical Micelles 
$1/3 - 1/2$	Truncated Cone 	Cylindrical Micelles 
$1/2 - 1$	Truncated Cone 	Flexible Bilayers Vesicles 
~ 1	Cylinder 	Planar Bilayers 
> 1	Inverted Truncated Cone or Wedge 	Inverted Micelles 

شکل ۵-۷. رابطه بین شکل هندسی مایسل‌ها و ویژگی‌های مختلف سورفکتانت

ب) مایسل استوانه‌ای

این پدیده که مایسل‌ها برای کاهش انحناى سطح خود، بزرگ می‌شوند، پدیده کاملاً عادى است. هر عاملی که میزان موثر ناحیه سر را کاهش دهد، باعث رشد مایسل می‌شود. برای تشکیل مایسل استوانه‌ای سه راه اصلی وجود دارد.

۱- افزایش یک سورفکتانت کمکی، که گروه راسی آن فشرده و کوچک باشد، مانند: گروه هیدروکسید n - آلکانول ها که نسبت به گروه سولفات فشرده و کوچک ترند و باعث کاهش سطح سر می شود.

۲- تغییر کاتیون. مثلاً تعویض Na^+ با Mg^{2+} . این امر باعث می شود تا ضخامت لایه الکتریکی کاهش پیدا کند و بنابراین حجم و اندازه موثر سر کاهش می یابد.

۳- تغییر قدرت آبدوستی گروه غیر یونی، به وسیله افزایش الکترولیت و تغییر دما و غیره.

مایسل هایی که از سورفکتانت با گروه راسی پلی اکسی اتیلن (POE) ایجاد می شوند، گروه راسی حساس به تغییرات حلال پوشی خواهد بود.

۵-۳-۲. غلظت مایسل بحرانی (CMC) سورفکتانت

CMC یک سیستم سورفکتانت به کمترین مقدار برهم کنش انرژی آزاد هر مولکول (μN^0) بستگی دارد. این مقدار با افزایش آبدوستی گروه راسی (که تمایل به افزایش سطح هر مولکول دارد)، افزایش می یابد. در حالی که آبگریزی دنباله آلکیلی این مقدار را کاهش می دهد. می توان دلیل آن را پیوندهای آبگریز این ناحیه از مولکول دانست.

بنابراین می توان پیش بینی کرد که مولکول های سورفکتانت با طرح های ساختاری متنوع، CMC های متفاوتی را بوجود می آورد. برای سورفکتانت های یونی این تفاوت بین قسمت آنیونی و کاتیونی بسیار جزیی است. زیرا نسبتاً هر دو CMC های بزرگی دارند. معمولاً مقدار CMC برای این سیستم ها 1 mmol/dm^3 تا ۲۰ (جدول ۵-۱) است. با افزایش این تفاوت مقدار CMC کاهش می یابد.

سورفکتانت های غیر یونی مانند C_xE_y (x تعداد اتم های کربن است و معمولاً عددی بین ۸ تا ۱۸ اتم است. y نیز تعداد گره اتیلن اکسید است و تعداد آن بین ۲۰-۳ است)، مقدار CMC بسیار کوچکی دارند ($3-0.4 \text{ mol/dm}^3$) که به ساختار مولکولی آن بستگی دارد (جدول ۵-۲).

جدول ۵-۱. مقدار CMC برای سورفکتانت های یونی در دمای 25°C

Surfactant	CMC (mmol.dm ⁻³)
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	۸/۱
$C_{12}H_{25}SO_4Li$	۸/۹
$C_{12}H_{25}SO_3Na$	۱۰
$C_{12}H_{25}CO_3K$	۱۲/۵
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	۱۴/۷
$C_{12}H_{25}NC_2H_5Cl$	۱۵
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$	۱۶
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Cl$	۱۷

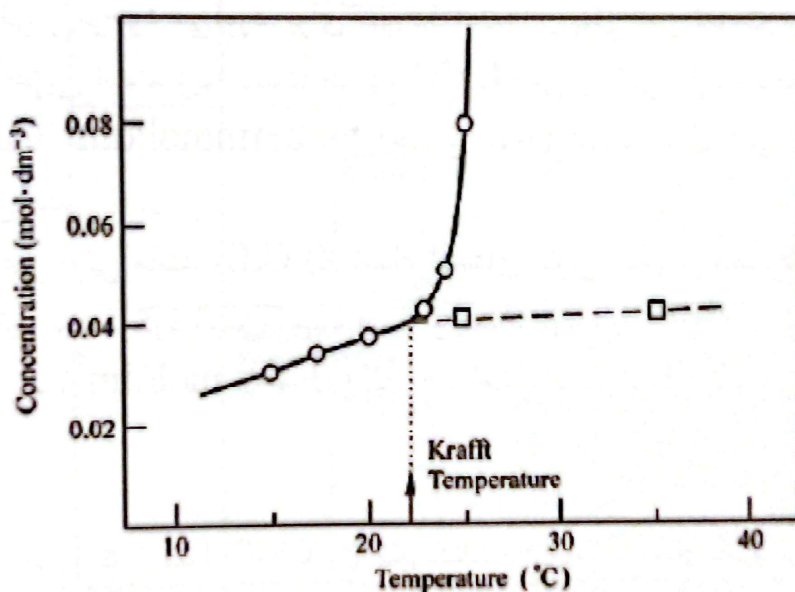
جدول ۳-۵. مقدار CMC برای سورفکتانت‌های غیر یونی در دمای ۲۵ °C

Surfactant	CMC (mmol.dm ⁻³)
C ₁₂ H ₂₅ (OCH ₂ CH ₂) ₄ OH	۰/۰۴۶
C ₁₂ H ₂₅ (OCH ₂ CH ₂) ₆ OH	۰/۰۸۷
C ₁₂ H ₂₅ (OCH ₂ CH ₂) ₈ OH	۰/۱۰۹
C ₁₂ H ₂₅ (CH ₃)NO	۲/۱

۳-۳-۵. حلالیت و تشکیل میکروامولسیون‌ها

الف) حلالیت

حلالیت در این مواد به دلیل تجزیه مواد آب‌گریز (یا آب‌دوست) در محلول آبی (یا آلی) است که تا حد زیادی قابلیت حل شدن عادی آن‌ها را در آب (و یا روغن) افزایش می‌دهد. بخش درونی یک مایسل یک محیط آب‌گریز (یا آب‌دوست) ایجاد می‌کند که ترکیبات غیرقطبی (و یا قطبی) را در خود، حل می‌کند. حلالیت مواد آب‌گریز (یا آب‌دوست) هنگامی که غلظت سورفکتانت به میزان CMC می‌رسد، به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد (شکل ۳-۵).



شکل ۳-۵. نمودار حلالیت مایسل - دما

شکل (۳-۵) رفتار غیرعادی حلالیت سورفکتانت را با دما نشان می‌دهد. حلالیت سورفکتانت به دما وابسته است و مقدار آن به طور ناگهانی، در دمای کرافت^۱ افزایش می‌یابد. در این دما میزان پایداری مایسل نیز ناگهان افزایش می‌یابد.

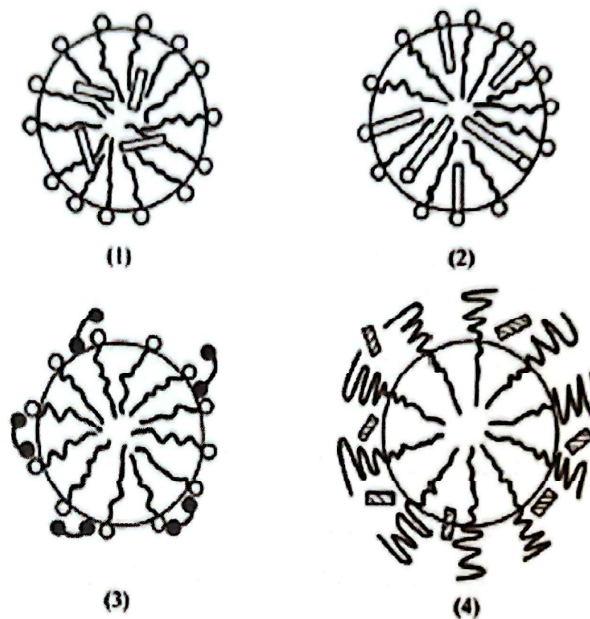
فرایند حلالیت کاربردهای فراوانی در صنعت دارد به طور مثال، داروهای حل نشدنی در تزریقات درون رگی. فرایند حلالیت برای سیستم‌های مایسل در شوینده‌ها نیز بسیار مهم است.

1- Krafft temperature

در شوینده‌های مختلف، چربی‌ها و روغن‌ها به وسیله اتصال در هسته هیدروکربنی مایسل حل می‌شوند.

غالباً چهار جایگاه برای اتصال چربی‌ها به مایسل‌ها وجود دارد (شکل ۵-۹):

- ۱- هسته هیدروکربن مایسل
- ۲- جهت‌گیری در نزدیکی مایسل
- ۳- بخش آب‌دوستی سورفکتانت (مثلاً گروه اتیلن‌اکسید سورفکتانت‌های غیر یونی)
- ۴- جذب سطحی بر روی مایسل

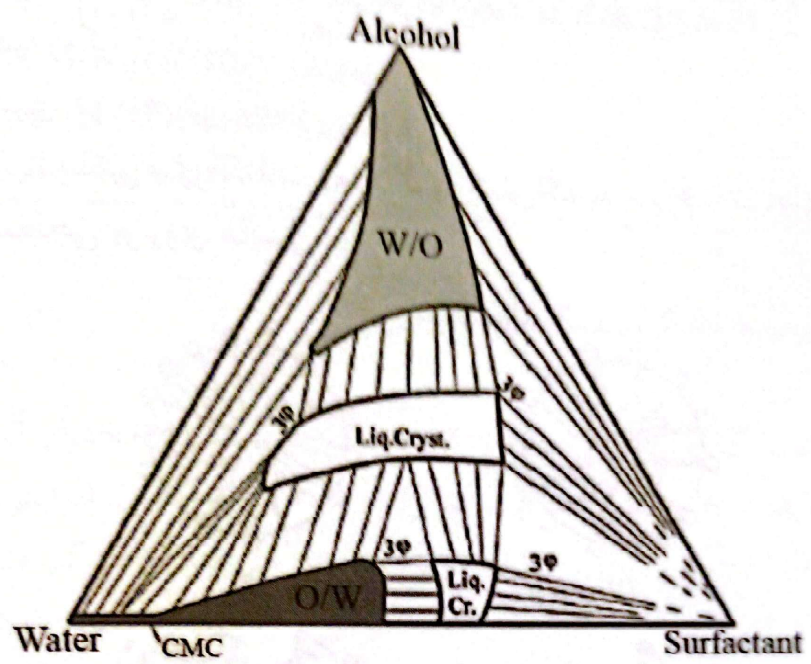


شکل ۵-۹. طرح شماتیکی راه‌های مختلف اتصال چربی‌ها به مایسل

ب) میکروامولسیون‌ها

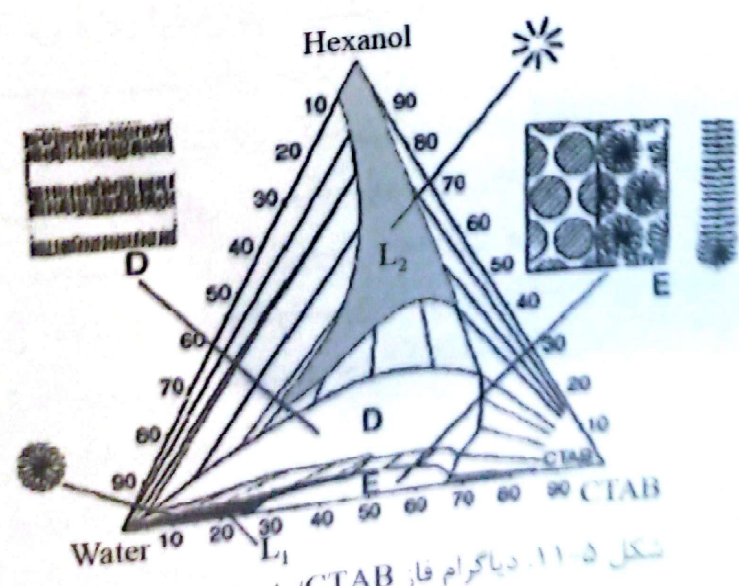
در سال ۱۹۴۳ اسکالمن برای اولین بار سیستم‌های میکروامولسیونی را توضیح داد. در ابتدا او این سیستم‌ها را به صورت سیستم‌های خودآرا، در مخلوط روغن و آب همراه با نسبت زیادی از سورفکتانت‌های یونی و سورفکتانت‌های کمکی در محیط الکلی، در نظر گرفت. بعداً در سال ۱۹۵۹، او و همکارانش تصویر کلی از میکروامولسیون‌های شفاف و نیمه شفاف با اندازه‌های کروی و استوانه‌ای در محدوده ۸-۱۰۰ نانومتر را معرفی کردند.

در سال ۱۹۷۴ تئوری حلالیت میکروامولسیون‌ها توسط شینودا^۱ پیشنهاد شد. او حلالیت را در یک دیالیز سه فاز آب و سورفکتانت و سورفکتانت کمکی ترسیم کرد که دارای دو ناحیه ایزوتوپی بود (شکل ۵-۱۰). یک منطقه در ناحیه بالایی دیالیز که فاز L_2 یا مایسل معکوس نامیده می‌شود و دیگری در گوشه‌ی سمت چپ پایین نمودار که L_1 یا فاز مایسل نرمال نامید. فاز L_2 قادر به حل کردن مقدار زیادی آب است که بدین وسیله میکروامولسیون w/o را تشکیل می‌دهد و به طور مشابه L_1 می‌تواند، مقدار زیادی روغن را در خود حل کند و

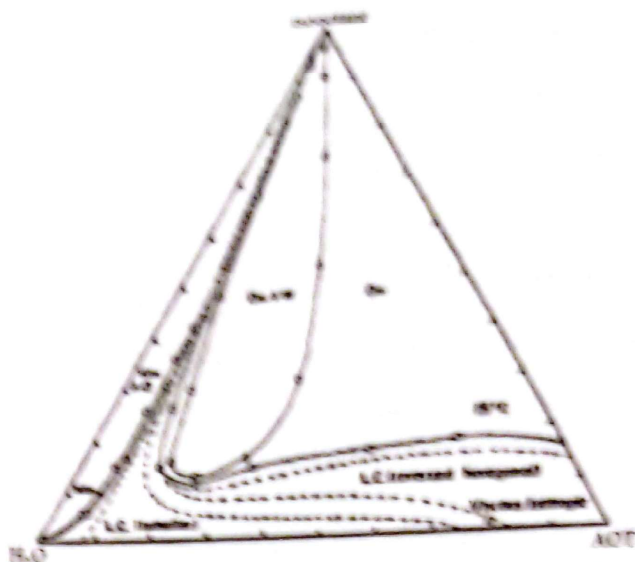


شکل ۵-۱۰. نمودار پیشنهادی شینودا (دیگرام سه فازی آب - سورفکتانت - کو سورفکتانت)

شکل (۵-۱۱) دیگرام فاز CTAB / ۱-هگزانول / آب را نشان می‌دهد. در این شکل ناحیه L_2 ، منطقه مایسل معکوس است. با افزودن ترکیبات یونی و یا قطبی می‌توان شکل مایسل معکوس و هسته مرکزی را تغییر داد. بنابراین بهتر است که از مواد معدنی و غیرآلی به مقدار بسیار کم در محلول استفاده شود. در شکل (۵-۱۲) نیز می‌توان دیگرام فازی سیستم میکروامولسیون AOT / آب / ایزواکتان در دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده کرد. O_m ناحیه مایسل معکوس را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۱۱. دیگرام فاز CTAB / ۱-هگزانول / آب



شکل ۵-۱۲. دیاگرام فاز سیستم میکروامولسیون AOT/آب/ایزواکتان در ۱۵°C.

ساخت مایسل‌ها به شرایط ویژه‌ای نیاز دارد که با نسبت‌های مولی ویژه روغن، آب و سورفکتانت بدست می‌آید. به هر حال تشکیل محلول‌های مایسل توسط تفاوت در قطبیت دو گروه تأثیر می‌پذیرد. هر پارامتری که بر روی قطبیت مؤثر باشد نظیر دما، کوسورفکتانت‌ها و یا غلظت نمک‌ها، بر روی پایداری محلول مایسل نیز مؤثر است. اگر نسبت غلظت آب به سورفکتانت بسیار زیاد تغییر کند در نتیجه محلول مایسل ناپایدار می‌شود و ماکرو امولسیون معمولی را ایجاد می‌کند.

مایسل‌های معکوس می‌توانند، هم در حضور و هم در غیاب آب تشکیل شوند. اگرچه در غیاب آب قطر آن‌ها کوچکتر است. هنگامی که آب به مخلوط اضافه می‌شود. به سهولت در ناحیه فطی مایسل حل می‌شود، استخر آبی را ایجاد می‌کند. این استخرها (ω) نامیده می‌شود که برآبر با نسبت مولی آب به سورفکتانت (ω = [H₂O]/[S]) است. عموماً هنگامی که مقدار آب کم باشد (ω ≤ ۱۵) سیستم مایسل معکوس است. درحالی که سیستم با مقادیر زیاد آب مایسل نرمال نامیده می‌شود. تشخیص بین مایسل معکوس و نرمال اغلب مشکل است که توسط دو نرم قابل تغییر است. (ω) یک پارامتر مهم برای تعیین اندازه و ساختار مایسل معکوس است. ذرات سورفکتانت در مایسل معکوس به صورت ذاتی گروهی اند که از فرایندهای ترمودینامیکی نشأت می‌گیرد. این پدیده، به دلیل پایداری بیشتر ذرات در کنار یکدیگر است. به نظر می‌رسد قطره‌های آب در روغن، گروهی اند. شعاع کره از فرمول زیر بدست می‌آید.

$$R = \frac{3V}{\Omega} \quad (۱-۵)$$

R شعاع مایسل، V حجم و Ω ناحیه سطحی است. به نظر می‌رسد که مولکول‌های آب، حجم کره و مولکول‌های سورفکتانت ناحیه سطحی کره را تعیین می‌کند. بنابراین شعاع استخر آب به صورت زیر بدست می‌آید.

$$R_w = \frac{3V_{aq}[H_2O]}{\sigma[S]} \quad (۲-۵)$$

R_w شعاع استخر آب، V_{aq} حجم مولکول‌های آب و σ مساحت سر قطبی سورفکتانت است. آزمایشات متعددی نشان داده است که شعاع استخر آب درون مایسل با مقدار آب درون آن به صورت خطی تغییر می‌کند. علاوه بر این شعاع استخر آب با تغییرات حجم فاز قطبی (۱) تغییر نمی‌کند.

هنگامی که غلظت سورفکتانت‌ها و یا یون‌های فلز مواد واکنش دهنده افزایش می‌یابد در سراسر ساختار آب درون مایسل، تغییری ایجاد می‌شود. به عنوان مثال در سیستم سدیم دی اکتیل سولفو سوکسینات^۱، AOT - ایزواکتان - آب، طیف جذبی مادون قرمز نشان می‌دهد که مولکول‌های آب پایدار، در درون هسته آبی مایسل‌ها با سر قطبی مولکول‌های سورفکتانت پیوند هیدروژنی دارند. این پیوند مشابه پیوند هیدروژنی مولکول‌های آب در حالت توده‌ای است. با افزایش (۲) طیف IR مشابه طیف آب توده‌ای می‌شود که نشان می‌دهد، مولکول‌های آب در درون هسته‌های مایسل، پیوندهای هیدروژنی شبه توده‌ای دارد. نتایج مشابهی از یافته‌های طیف NMR مشاهده می‌شود. از سورفکتانت‌های دیگری نظیر CTAB، سدیم دی‌دسیل سولفات (SDS)^۲ و پلی اتوکسیلات‌ها^۳ نیز استفاده شده است. علاوه بر این تفاوت ساختاری این مواد، باعث شده است تا حرکت مولکول‌های آب در درون مایسل نسبت به حالت توده‌ای آن متفاوت باشد.

آزمایشات میکرو ویسکوزیته^۴ با استفاده از پروپ مولکولی، نشان می‌دهد که ویسکوزیته مایسل نسبت به حالت توده‌ای آن، مقدار بیشتری است. ویسکوزیته در 10^{-1} تا 10^{-2} به سرعت کاهش می‌یابد و بعد از آن، به تدریج کم می‌شود. این پدیده به دلیل افزایش اندازه‌ی مایسل رخ می‌دهد. به علاوه مطالعات فلورسانس نشان می‌دهد که دو سرعت مختلف حل شدن در مایسل وجود دارد. زونگ^۵ سرعت‌های مختلف حل شدن آبی که با سر قطبی AOT پیوند دارد و آب توده‌ای درون مایسل را بررسی کرده است. به دلیل افزایش ویسکوزیته و نیز خلالت درون مایسل‌ها است که می‌توان ذرات با اندازه‌ی محدود را به روش مایسل معکوس تهیه کرد.

مدل هندسی مایسل‌ها استفاده شده در این آزمایشات، فقط به حجم آن‌ها وابسته است. حجم مایسل به وسیله مولکول‌های آب درون مایسل‌ها تعیین می‌شود و ناحیه سطحی قطرات به وسیله مولکول‌های سورفکتانت. در نتیجه هنگامی که یک واکنش دهنده درون مایسل حل می‌شود، می‌تواند بر روی سراسر قطره موثر باشد. انحلال مواد در مایسل از طرق زیر بر روی (۱) موثر است:

(۱) اگر ماده حل شده در بیرون از مایسل و در فاز هیدروکربنی توده‌ای باشد، نسبت کلی سورفکتانت به آب تغییری نمی‌کند و در نتیجه اندازه استخر آب نیز تغییری نمی‌کند.

- 1- Sodium dioctylsulfosuccinate
- 2- Sodium dodecylsulfate
- 3- Polyethoxylate
- 4- Microviscosity experiments
- 5- Zhong

(۲) با حل شدن ماده در استخر آب، حجم کلی افزایش می‌یابد. در حالی که ناحیه سطحی ثابت است در نتیجه اندازه استخر آب افزایش می‌یابد.

(۳) اگر ماده با لایه میانی (سطح مایسل) پیوند بدهد، ناحیه سطحی افزایش می‌یابد این در حالی است که حجم کلی ثابت است. در نتیجه اندازه استخر آب کاهش می‌یابد.

(۴) اگر ماده حل شده کلوخه‌های کوچکی را در اطراف مایسل ایجاد کند، مایسل‌هایی با دو اندازه متفاوت ایجاد می‌شود. در نتیجه ناحیه سطحی کاهش می‌یابد زیرا سورفکتانت در اطراف کلوخه‌های ماده حل شده قرار می‌گیرد. بنابراین مقدار آب درون مایسل کاهش می‌یابد.

تفرق اشعه ایکس زاویه کوچک (SAXS)^۱ و تفرق نوترونی (SANS) برای تعیین دقیق نوع برهم‌کنش واکنش دهنده‌ها با مایسل‌ها استفاده می‌شود. عموماً این مطالعات نشان می‌دهد که موارد ۲ و ۳ به قطبیت واکنش دهنده‌ها بستگی دارد. هنگامی که از پروتئین‌ها استفاده می‌شود، قطبیت کم این مواد، به پایداری آن‌ها در لایه میانی (مورد ۳) کمک می‌کند. در نمونه‌های یونی، قطبیت بالای استخر آب جایگاه مناسبی (مورد ۲) را برای این مواد ایجاد کرده است. SAXS و SANS برای تشخیص موارد ۱، ۲ و ۳ مناسب است، اما برای تشخیص نوع ۴ مناسب نیست. به دلیل این که در نوع چهارم مولکول‌های سورفکتانت به مواد حل شده کنورس می‌شود، زمان واکنش بسیار کاهش می‌یابد و در بسیاری از موارد هیچ واکنشی مشاهده نمی‌شود. افزایش در حجم آب استخر، باعث افزایش اندازه ذرات در روش مایسل معکوس می‌شود. برای تشخیص نوع چهارم از الکترون هیدراته به عنوان پروب استفاده می‌شود. به دلیل اندازه کوچک آن‌ها، مایسل‌ها موضوع حرکت براوانی^۲ اند. آن‌ها به طور پیوسته کلوئیدی می‌شود. کسر کوچکی از مایسل‌ها در مدت زمان کوتاهی به صورت دایمر می‌شود. در نتیجه مقدار کمی از سورفکتانت درون فاز پیوسته قرار می‌گیرد.

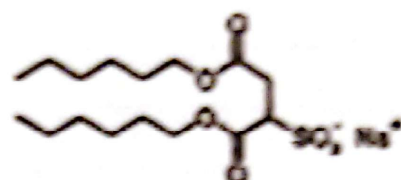
دایمریزاسیون محدود در مایسل‌ها به دلیل برخورد مایسل به یکدیگر و تبادلات بین آن‌ها است. این تبادل باعث می‌شود تا حجم مایسل‌ها در کل محلول به طور یکسانی توزیع شود.

از طریق آزمایشات SANS که در مقیاس زمانی نانوثانیه و میکروثانیه انجام می‌شود، یکنواختی مایسل‌ها نشان داده می‌شود. در آزمایشاتی که در دوره‌های زمانی بزرگ‌تری انجام می‌شود، به نظر می‌رسد که مایسل‌ها بسیار پراکنده‌اند و مولکول‌های آب کاملاً درون مایسل‌ها قرار گرفته‌اند. به طوری که با اندازه‌گیری زمان، نگرش دایمرهای با طول عمر مشخص شروع می‌شود. به نظر می‌رسد که مایسل‌های اولیه به صورت چندتایی‌اند که آب درون آن‌ها به صورت پیوسته دیده می‌شود.

ثابت شده است که مایسل‌ها در حرکات براوانی حالت ثابتی دارند. این حرکات باعث می‌شود تا از طریق تشکیل دایمرها، هر ماده‌ای حل شده در محلول به صورت یکنواخت در بین مایسل‌ها توزیع شود. طول عمر دایمرها بسیار کوتاه است و به طور میانگین در حدود فقط ۱۰۰۰ نانیه

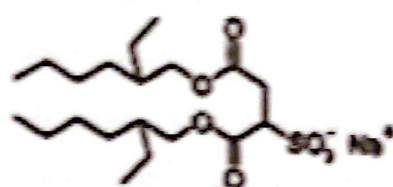
۵-۴. سورفکتانت‌های متداول

سورفکتانت CTAB اولین بار در سال ۱۹۶۳ توسط اسکالمن به کار برده شد و از آن زمان تحقیقات گسترده‌ای بر روی آن انجام شد. اخیراً از سورفکتانت‌های دیگری نیز استفاده می‌شود که مهم‌ترین آن‌ها سدیم بیس ۲- اتیل هگزایل سولفوسوکسینات^۱ است که بیشتر با نام تجاری آئروسول OT^۲ و با AOT شناخته می‌شود.

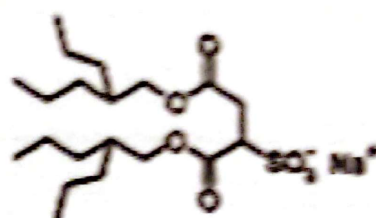


di-C6SS

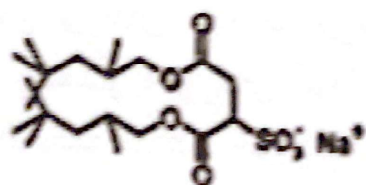
Sodium bis (1-hexyl) sulfosuccinate



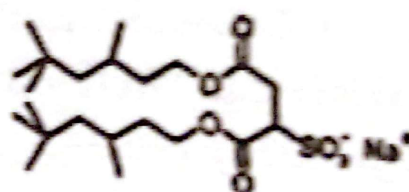
AOT (1) (Aerosol-OT)
Sodium bis (2-ethyl-1-hexyl)
sulfosuccinate



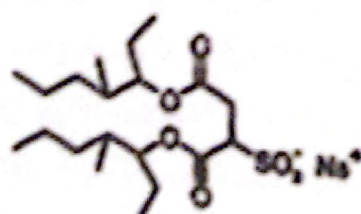
AOT (2)
Sodium bis (2-propyl-1-pentyl)
sulfosuccinate



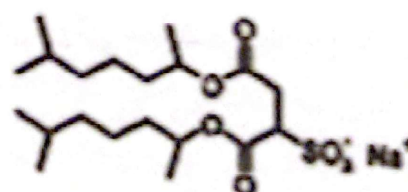
AOT (3)
Sodium bis (2,4,4-trimethyl-
1-pentyl) sulfosuccinate



AOT (4)
Sodium bis (3,5,5-trimethyl-
1-hexyl) sulfosuccinate



AOT (5)
Sodium bis (1-ethyl-2-methyl
-1-pentyl) sulfosuccinate



AOT (6)
Sodium bis (1,4-dimethyl-1-hexyl)
sulfosuccinate

شکل ۵-۱۶. ساختار di-C6SS و انواع AOT

- 1- Sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate
- 2- Aerosol OT

مشابه CTAB، AOT نیز یک سورفکتانت یونی است اما آمفیفیل آن آنیونی است. خواص AOT و میکروامولسیون‌های با پایه AOT، در بسیاری از مقالات بررسی شده است. شکل (۵-۱۵) برخی از انواع سورفکتانت‌های نوع AOT را نشان می‌دهد. در برخی از تحقیقات از سورفکتانت‌های غیر یونی، استفاده می‌شود که بیشتر آن‌ها براساس اترهای پلی‌اتیلن‌اند مانند پنتا اتیلن گلیکول دو دسیل اتر (PEGDE) و یا تریتون ایکس^۱. تصاویر (۵-۱) و (۵-۱۴) تا (۵-۱۶) ساختار برخی از مهم‌ترین سورفکتانت‌ها را نشان می‌دهد. میکروامولسیون o/w یا مایسل معکوس می‌تواند با استفاده از سورفکتانت‌های یونی با دو زنجیره آلکیل طویل از قبیل AOT و یا مخلوطی از سورفکتانت‌های یونی و غیر یونی با زنجیره کوتاه اکسی اتیلن که در حلال‌های آلی حل می‌شوند.

۵-۵. پارامترهای انتخاب سورفکتانت

باید در انتخاب سورفکتانت مناسب، برخی از فاکتورها البته با توجه به شرایط آزمایش و واکنش دهنده‌ها در نظر گرفته شود.

۱. سورفکتانت باید از نظر شیمیایی بی‌اثر باشد، مخصوصاً هنگامی که سیستم حاوی عوامل اکسنده و یا کاهنده باشد. بر این اساس CTAB و AOT نسبتاً به اکسنده‌های متوسطی مانند H_2O_2 رقیق و نیز عوامل کاهنده متوسطی مانند یون‌های بورهیدرید پایدارند.
۲. دخالت احتمالی زوج یون سورفکتانت را باید با دقت مطالعه کرد. به‌عنوان مثال در واکنش‌های یون‌های Ag^+ با یون‌های Br^- سورفکتانت CTAB رسوب $AgBr$ را تشکیل می‌دهد و یا یون‌های Na^+ سورفکتانت AOT، رسوب $NaMnF_3$ را به جای $KMnF_3$ تولید می‌کند. خوشبختانه حداقل در استفاده از AOT می‌توان یون‌های Na^+ را با یون‌های سازگارتری جایگزین کرد.

۵-۶. عوامل موثر بر اندازه ذرات

فاکتورهای مهم بر روی اندازه و پراکندگی ذرات در این روش عبارتند از:

۱. نوع حلال مورد استفاده
۲. سورفکتانت و یا کوسورفکتانت
۳. افزودن الکترولیت، غلظت واکنش دهنده‌ها
۴. نسبت مولی (w) (مهم‌ترین فاکتور).

برای بحث در مورد اینکه چگونه هر یک از فاکتورها بر روی اندازه ذرات موثر است بیشتر محققان از مفهومی به نام سیالیت بین سطوح استفاده می‌کنند. این واژه به راحتی استفاده می‌شود و دلالت بر پیوندهای انعطاف پذیر / انعطاف ناپذیر و یا پیوندهای تعدیل شده لایه فیلمی شکل سورفکتانت دارد که در شیمی فیزیک با کمیت‌های چاه محدود شده R و k یا « $2K + KBar$ » نشان داده می‌شود. استلی^۱ و همکارانش با استفاده از فرمول هلفریج^۲، اثر فاکتورهای مختلف مولکولی را بر روی سختی پیوندهای فیلم‌های بین سطوح میکرومولسبون‌ها بررسی کرده‌اند. جزئیات محاسبات آن‌ها به شرح زیر است:

(۱) سختی پیوند به شدت بر روی طول زنجیره سورفکتانت موثر است. پیش‌بینی می‌شود که با افزایش دو برابری طول زنجیره، سختی نیز در حدود یک واحد افزایش می‌یابد.

(۲) سختی پیوند با افزودن مولکول‌های کوتاه زنجیر به فیلم سورفکتانت‌های بلند زنجیر به مقدار زیادی کاهش می‌یابد. هنگامی که نصف و یا بیشتر از نیمی از مولکول‌های سورفکتانت بلند زنجیر با مولکول‌های زنجیره کوتاه‌تر جایگزین می‌شوند، سختی نشان داده شده، برابر با فیلم کوتاه زنجیر خالص است.

(۳) اگر ناحیه کوچکی از هر مولکول سورفکتانت، به صورتی تغییر کند که گروه‌های سر زنجیره حجم بزرگتری را ایجاد کند، فیلم سورفکتانت سخت‌تر می‌شود. تمام نتایج تجربی بالا، با استفاده از مطالعات آزمایشگاهی بسیار دشواری، به دست آمده است. همچنین این محققان اثر حلال‌های مختلف را نیز بررسی کرده‌اند و آن‌ها دریافته‌اند که این فاکتور در مقایسه با فاکتورهای گفته شده دیگر در رتبه پایین‌تری قرار دارد. نوع حلال فقط به دلیل طول زنجیره آن، تغییر قابل ملاحظه‌ای بر روی سختی پیوند دارد. زیرا تغییرات طول زنجیره، سختی فیلم سورفکتانت را کنترل می‌کند.

۵-۶-۱. اثرات حلال

اندازه ذرات از نوع حلال تاثیر می‌پذیرد. این نکته توسط تحقیقات پیلنی^۳ به اثبات رسیده است. مطالعات او و همکارانش بر روی نانوذرات نقره نشان داد که با تغییر حلال از ایزواکتان به سیکلوهاگزان اندازه ذرات بزرگ‌تر می‌شود. تفاوت ثابت سرعت تبادل مایسل‌ها در سیستم دو حلال بسیار زیاد و برابر ۱۰ است. باگو^۴ و کیلار^۵ و بعد از آن‌ها کاسون^۶ و همکارانش این فاکتور را در سیستم‌های مختلف بررسی کرده‌اند و نشان داده‌اند که تغییر حلال بر روی اندازه نهایی ذرات، سرعت رشد نانوذرات و پراکندگی آن‌ها موثر است. همچنین آن‌ها دریافته‌اند که در

1- Stleifer
2- Helfrich
3- Pileni
4- Bagwe
5- Khilar

سیستم سیکلو هگزان در زمان‌های واکنش خیلی زیاد، می‌توان نانوذرات بزرگ‌تر هم ایجاد کرد (پیلنی نیز دریافت که در زمان‌های واکنش بیشتر از ۱ ساعت نانوذرات لخته می‌شود).

تغییر سرعت رشد با استفاده از روش زیر توضیح داده می‌شود. مولکول‌های حلال کوچکتر و کم‌تر توده‌ای با حجم مولکولی کوچک‌تر، مانند سیکلو هگزان می‌توانند بین دنباله‌های سورفکتانت رخنه کنند و در نتیجه سختی و انحناى سورفکتانت افزایش می‌یابد. با توجه به بحث‌های بالا این نتیجه دریافت می‌شود که سختی بیشتر در سطوح، ممکن است سرعت رشد را کاهش دهد. ایزواکتان با حجم مولکولی بزرگ‌تر، توده‌ای‌تر است و نمی‌تواند به طور مناسبی در دنباله‌های سورفکتانت نفوذ کند، در حالی که سیالیت بین سطوح را افزایش می‌دهد، سرعت رشد ذرات نیز افزایش می‌یابد. اگرچه این نظریات به نوعی می‌تواند توجیهی در جهت پدیده‌های تجربی و مطالعات آزمایشگاهی آن‌ها باشد و ممکن است پدیده‌های دیگری نیز وجود داشته باشند که مخالف این نظریات باشد. اندازه‌گیری سختی فیلم سورفکتانت در میکرومولسیون‌ها نشان می‌دهد که نوع حلال تاثیر خیلی کمی دارد و این در حالی است که حجم مولکولی حلال نیز ممکن است در اندازه نهایی ذرات موثر باشد. لویز کوینتلا^۱ دریافته است که پایداری سیستم‌های مایسل با برهم‌کنش بیشتر بین حلال و دنباله‌های سورفکتانت افزایش می‌یابد که این حقیقت به این دلیل است که ذرات بزرگ‌تر پایدارتر اند. هر افزایشی در تبادل بین مایسل‌ها، باعث افزایش سرعت هسته‌زایی و رشد می‌شود و احتمالاً سیستم‌هایی با توزیع انداز کم‌تری نیز خواهند داشت.

نکته دیگر این که در بیشتر این روش‌ها از AOT به عنوان سورفکتانت استفاده شده است و واضح است که با تغییر نوع سورفکتانت اثر حلال نیز متفاوت خواهد بود. اما اصول کلی آن‌ها یکسان است. در تحقیقی که توسط گان‌جولی^۲ بر روی نانوذرات اکسید مس انجام شده است، از CTAB و n-بوتانول به عنوان سورفکتانت و کوسورفکتانت استفاده شده است. نتیجه این که اندازه ذرات در n-اکتان (به عنوان حلال) بزرگ‌تر از ایزواکتان (با حجم مولکولی بزرگ‌تر) است.

۵-۶-۲. سورفکتانت و کوسورفکتانت

در سیستم AOT می‌توان تصور کرد که زوج یون AOT (یون سدیم) در واکنش تشکیل نانوذرات می‌تواند شرکت کند و در نتیجه محصولات تک‌پاش‌تری تشکیل می‌شود. باید دقت کرد که تبادل زوج یون می‌تواند بر روی پایداری مایسل‌های معکوس، بسیار تاثیرگذار باشد. به علاوه شکل مایسل‌ها شدیداً تحت تاثیر طبیعت زوج یون فرار می‌گیرد.

در مطالعه جالبی که توسط لی^۳ انجام شده است، اثرات ساختار سورفکتانت بر روی اندازه نانوذرات TiO_2 بررسی شده است. این نانوذرات از هیدرولیز تیتانیوم تترا بروید و اکسید ایجاد شده

است. دو تحقیق متفاوت در مورد سورفکتانت‌های غیر یونی توسط بrij^۱ و توبین^۲ انجام شده است. در تحقیقات بrij با ثابت نگه داشتن طول دنباله آب‌گریز (۱۶ کربن) تعداد گروه‌های اکسوانیلن از ۲ تا ۲۰ افزایش یافته است. در صورتی که در این تحقیقات اندازه گروه آب‌دوست ثابت نگه داشته می‌شود (۲۰ گروه اکسید اتیلن). در حالی که طول دنباله آب‌گریز از ۲۰ تا ۴۸ کربن تغییر می‌کند. نانوذرات بزرگتر توسط سرآبدوست کوچک‌تر و دنباله آب‌گریز کوتاه‌تر تهیه می‌شود. محققان این گونه بیان داشته‌اند که سر آب‌دوست کوچک‌تر باعث می‌شود تا آب کم‌تری با سورفکتانت پیوند برقرار کند و این در حالی است که سرعت هیدرولیز افزایش می‌یابد. در هنگامی که دنباله‌های آب‌گریز بزرگ‌تری استفاده می‌شود، اندازه مایسل معکوس کاهش می‌یابد. زیرا زنجیره هیدروکربن از نزدیک شدن به آب درون مایسل جلوگیری می‌کند. اگرچه نتایج حاصل از تحقیقات بر روی سیستم‌های مایسل معکوس به دلیل نوع دینامیک این سیستم‌ها و این حقیقت که زمان انجام واکنش‌ها فقط یک ساعت است، محدود است. در بحث‌های قبلی زنجیره‌های آب‌گریز بزرگ‌تر ممکن است که سختی سطوح را افزایش دهد و در نتیجه تبادل بین مایسل‌ها و نیز به تبع سرعت رشد را کاهش دهد. در این مثال به نظر می‌رسد که اثرات اندازه سر آب‌دوست سورفکتانت، بر روی رشد ذرات در مدل فیلم سخت موثر نباشد (این در صورتی است که سرهای کوچک‌تر باید فیلم‌ها را سخت‌تر کند و بنابراین اندازه ذرات کوچک‌تر می‌شود).

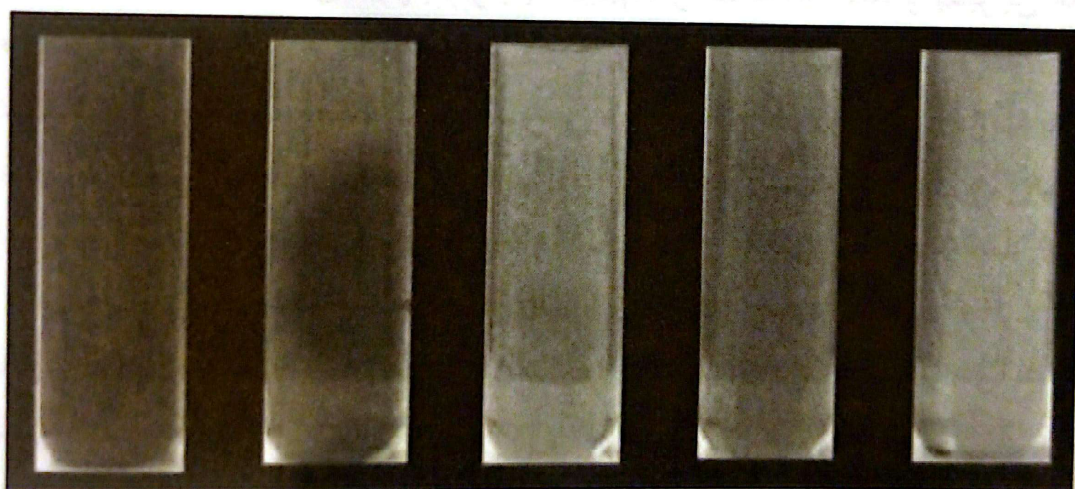
اثرات سورفکتانت‌های مختلف توسط زاکي^۳ بررسی شده است. نانوبلورهای CeO_2 با استفاده از سورفکتانت‌های مختلفی ساخته شدند. دیده شد که نانوذرات بدست آمده با روش‌های مختلف، دارای اندازه، شکل و پایداری متفاوتی‌اند. کار دیگری در همین زمینه توسط اسپیرین^۴ و همکارانش انجام شد. آن‌ها نشان دادند که Triton X100 بسیار مناسب‌تر از AOT برای ساخت نانوذرات طلاست. از مطالعات و تحقیقات در این زمینه این چنین بر می‌آید که انتخاب سورفکتانت در پایداری، اندازه و شکل ذرات نقش کلیدی را ایفا می‌کند.

لوپز کوینتلا و آسکوکوویک^۵ بر روی اثرات کوسورفکتانت‌ها بر اندازه نهایی ذرات تحقیق کرده‌اند. آن‌ها نتیجه گرفتند که افزودن کوسورفکتانت باعث سیالیت و حرکت بیشتر فیلم بین سطوح می‌شود. بنابراین سرعت تبادل بین مایسل را افزایش می‌دهد، همچنین انحنای قطرات نیز افزایش می‌یابد و در نتیجه اندازه ذرات کوچک‌تر می‌شود. اثرات ساختار کوسورفکتانت توسط چارین پانیتکول^۶ انجام شده است و به نظر می‌رسد هنگامی که طول زنجیره سورفکتانت کوچک‌تر می‌شود، اندازه ذرات کاهش می‌یابد.

- 1- Brij
- 2- Tween
- 3- Zaki
- 4- Spirin
- 5- Uskokovic
- 6- Charinpanitkul

۵-۶-۳. افزودن الکترولیت
کیت‌چینز^۱ و نیز سایوان^۲ بر روی اثرات افزودن نمک بر اندازه ذرات مطالعه کرده‌اند. اگرچه اندازه و شکل مایسل به صورت یکنواخت تغییر می‌کند. اما افزودن الکترولیت فقط بر روی اندازه نهایی ذرات، موثر است. به علاوه کیت‌چینز مشاهده کرد که با افزایش غلظت الکترولیت، سرعت رشد ذرات افزایش می‌یابد. زیرا سیستم مایسل را ناپایدار می‌کند.

۵-۶-۴. غلظت واکنش دهنده‌ها
چندین مطالعه نشان داده است که افزایش غلظت واکنش دهنده‌ها، باعث افزایش اندازه‌ی ذرات می‌شود. ساده‌ترین تحقیقی که صورت گرفته، توسط پیلنی و همکارانش انجام شده است. آن‌ها بر روی نانودیسک‌های نقره تحقیق کرده‌اند و نشان داده‌اند که اندازه نانودیسک‌های نقره، تابعی از غلظت عامل کاهنده (هیدرازین) افزوده شده است. هنگامی که نسبت $[AOT]$: [هیدرازین] افزایش می‌یابد، اندازه ذرات نیز افزایش می‌یابد. تغییرات اندازه ذرات را با استفاده از تغییرات خواص نوری نانوذرات تک‌پاش بررسی کرده‌اند که این نکته از تغییرات خواص نوری نانوذرات تک‌پاش مشاهده می‌شود (شکل ۵-۱۷).



شکل ۵-۱۷. نانوبلورهای تهیه شده به روش مایسل معکوس در غلظت‌های مختلف هیدرازین
 $[N_2H_4]/[AOT] = 4/9, 5/8, 6/6, 8/2$ و $12/3$

از طرفی به نظر می‌رسد که افزایش غلظت واکنش دهنده‌ها، لخته شدن و به هم چسبیدن ذرات را کاهش دهد. این نکته در مقالات پیلنی و نیز ایاستو^۳ بررسی شده است و نشان داده شد، هنگامی که غلظت واکنش دهنده‌های $NaBH_4$ و PbS افزایش یابد، تعداد ذراتی که اندازه یکسانی دارند نیز افزایش می‌یابد.

۵-۶-۵. ثابت آب

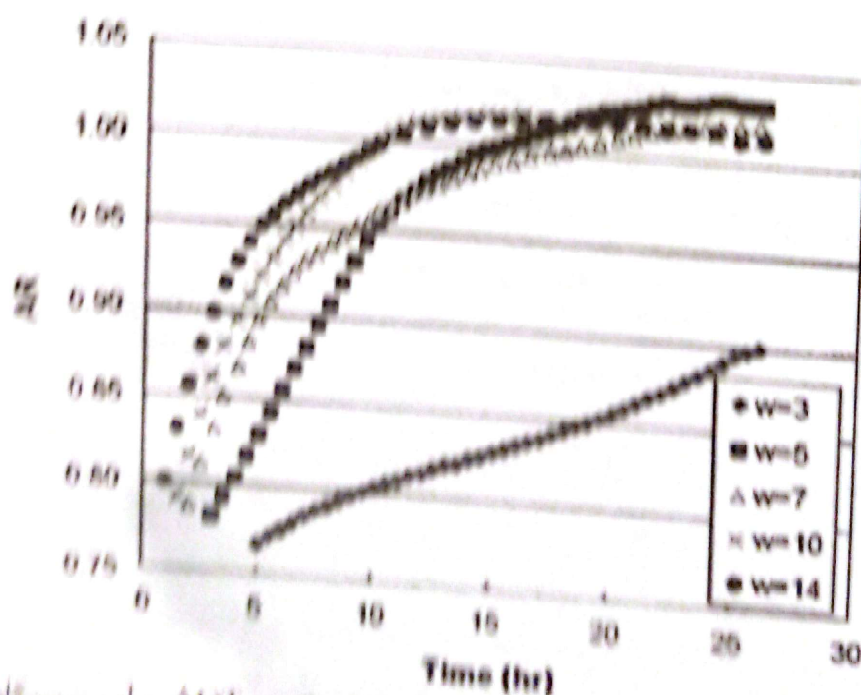
تحقیقات بسیاری بر روی اثر ثابت آب (k_m) بر اندازه ذرات انجام شده است. اگرچه نتایج حاصل از این تحقیقات با هم متفاوت است.

در بیشتر این تحقیقات ثابت آب به وسیله‌ی نسبت مولی آب به سورفکتانت (SV) توضیح داده می‌شود. باید توجه شود که کل آب نه فقط با افزایش SV افزایش می‌یابد بلکه در SV ثابت، با افزایش غلظت سورفکتانت نیز مقدار کلی آب، افزایش می‌یابد.

دیگر اثر تغییر SV این است که با ثابت نگه داشتن غلظت واکنش دهنده اصلی، غلظت واکنش دهنده‌ها در خروج مایسل تغییر می‌کند. با بررسی بسیاری از مقالات این نکته دریافت می‌شود که اندازه نهایی ذرات تحت تاثیر SV قرار می‌گیرد.

عموماً مشاهده می‌شود که اندازه نانوبلورهای بدست آمده متفاوت از طبیعت نانوراکتورهاست. همچنین تغییرات اندازه ذرات با SV، شدیداً وابسته به طبیعت و ویژگی‌های واکنش شیمیایی است. این مشاهدات عموماً به اثر قالب مایسل معکوس بر روی رشد نانوبلورها نسبت داده می‌شود. این رفتار مشابه روابط مشاهده شده در سیستم‌های میکروامولسیون آب در روغن است.

کاسون و سپس کیت‌چینز دریافتند که در هر حجمی از SV می‌توان نانوذرات با اندازه یگسائی بدست آورد. البته به شرطی که زمان مناسبی برای کامل شدن واکنش در اختیار داشته باشد. شکل (۱۸-۵) اندازه ذرات را در زمان‌ها و ثوابت آب مختلف نشان می‌دهد. پس از گذشت زمان بی‌نهایت (۲۰-۲۵ ساعت) ذرات اندازه یگسان می‌شود.



شکل ۱۸-۵. منحنی رشد ذرات من در سیستم مایسل معکوس AOT - آب - سیلوکسان در ثوابت آب مختلف (AR میانگین شعاع)

آن‌ها توضیح داده‌اند که سرعت رشد ذرات تحت تاثیر تغییرات (۱) قرار می‌گیرد. می‌توان این مشاهده را این گونه توضیح داد که، در (۱) کمتر، آب موجود در درون مایسل‌های معکوس را می‌توان محدود شده در نظر گرفت. زیرا مقدار مناسب حلال، هم برای گروه آبدوست سورفکتانت و هم یون‌ها وجود ندارد. در نتیجه برهم‌کنش بین مایسل‌ها سخت می‌شود و تبادلات بین مایسل‌ها کم‌تر و در نتیجه سرعت رشد کاهش می‌یابد. هنگامی که (۱) افزایش می‌یابد، فیلم سطحی سورفکتانت سیال‌تر می‌شود و سرعت رشد افزایش می‌یابد و تا نقطه‌ای ادامه پیدا می‌کند که تمام آب اضافی افزوده شده فقط به استخر آب توده‌ای اضافه می‌شود (در اطراف ۱۵-۱۰). در این نقطه آب اضافی فقط واکنش‌دهنده‌ها را رقیق می‌کند و در نتیجه سرعت واکنش، کاهش می‌یابد. بنابراین از این نقطه به بعد هر افزایشی در سرعت تبادلات بین مایسل‌ها اثر منفی دارد و در برخی از موارد باعث کاهش اندازه ذرات می‌شود. این یافته‌ها و نظریات برعکس حالات توده‌ای است و پیشنهاد می‌شود که اندازه ذرات را می‌توان به درستی با تغییرات (۱) کنترل کرد.

۵-۷. کنترل شکل ذرات

گروه پیلنی توانستند تعاریف بدیع و جدیدی را بیان کنند. این گروه سه فاکتور مهم را بر روی شکل ذرات تاثیرگذار می‌دانند.

۱. اثر قالب مایسل
۲. افزودن آنیون
۳. جذب سطحی مولکولی.

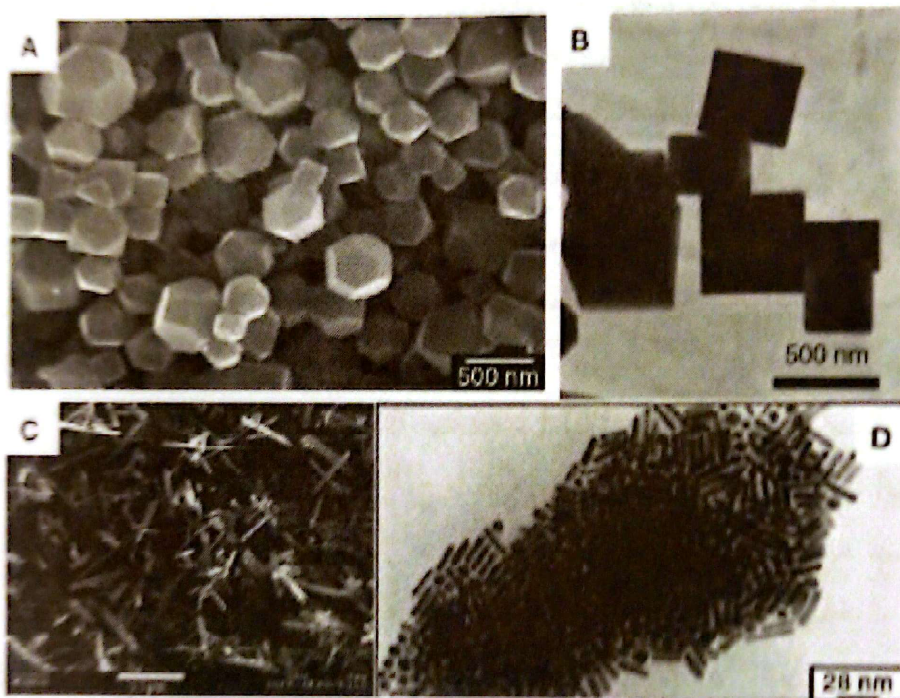
برخی از محققان اثر مهندسی را نیز به این فاکتور افزوده‌اند. در سیستم‌های مشخصی شکل ذرات را نیز می‌توان کنترل کرد. اگرچه روش عمومی برای کنترل شکل نانوذرات به وسیله مبانی میکروامولسیون پیدا نشده است. شکل (۵-۱۹) برخی از اشکال جالبی که به وسیله میکروامولسیون آب در روغن رشد یافته‌اند، نشان می‌دهد.

۵-۷-۱. اثر قالب مایسل

علی‌رغم فراوانی این موضوع کاری، اما هنوز بحث‌های بسیاری پیرامون این موضوع وجود دارد. بسیاری از گروه‌ها ادعا می‌کنند که با کنترل اندازه ذرات می‌توان شکل ذرات را نیز کنترل کرد. به وسیله سیستم ساده‌ی سورفکتانت/آب/روغن می‌توان ساختارهای خود آرای بسیار متفاوتی ایجاد کرد. به وسیله تغییر ترکیب بین این سه جز، می‌توان اشکال کروی، استوانه‌ای، شبه استوانه و صفحه‌ای و شبه پیاز (پوسته پوسته) و غیره را بدست آورد.

بنابراین از نظر تئوری نانوساختارهای بسیار زیادی را می‌توان در درون قالب‌های مختلف مایسل‌ها رشد داد. چنانچه که برخی از محققان چنین اثرات قالبی را گزارش داده‌اند (A, B, C, D در شکل ۵-۱۹).

گروه ریس^۱ توانسته است، با تغییر سورفکتانت و ترکیب سیستم (غلظت سورفکتانت/ آب)، ساختارهای متفاوتی از نانوبلورها را ایجاد کند. اگرچه مطالعات او نشان داده که شکل‌های متفاوت نانوذرات را می‌توان بدون تغییر در شکل قالب (سورفکتانت) نیز بدست آورد. همچنین در برخی اوقات اصلاً اثر قالب دیده نشده است. می‌توان این نتایج را برای کنترل شکل نانوذرات در تحقیقات آتی به کار برد. اگرچه نتیجه‌ی کلی تمام مقالات نشان می‌دهد که قالب مایسل‌های اولیه فقط برای کنترل جزیی شکل نانوبلورهای نهایی به کار می‌رود.



شکل ۵-۱۹. کنترل شکل نانوذرات در میکرومولسیون؛ (A) تصویر SEM نانوذرات پلی‌مرال $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (B) تصویر TEM نانوذرات مکعبی، (C) تصویر SEM نانوبلورهای سیلیکات با مورفولوژی جعبه‌ای شکل، (D) تصویر TEM نانومیله‌های مس.

۵-۷-۲. اثر جذب سطحی یون / مولکول

اثرات این دو فاکتور توسط پیلنی و نیز هولمبرگ^۲ به صورت مقاله مروری بررسی شده است. تحقیقات نشان داده‌اند که نوع و طبیعت گونه‌های آنیونی که به عنوان الکترولیت به محلول اضافه می‌شود، بر روی شکل نانوبلورهای مس تاثیرگذار است. اگرچه شکل مایسل اولیه به وسیله این مواد افزوده شده، تاثیر نمی‌پذیرد. پیلنی این گونه فرض کرده است که مولکول‌ها و یا یون‌هایی که به صورت انتخاب شده بر روی نانوبلورها جذب شده‌اند، بر روی جهت‌گیری‌های رشد موثر اند و در نتیجه اشکال مشخصی را ایجاد می‌کنند. اسکوکوویچ و دروفنیک^۳ به طور مشابه، تاثیر تغییرات pH را بر روی شکل نانوبلورهای فریت NiZn بررسی کرده‌اند. در pH کم نانوبلورهای سوزنی شکل ایجاد می‌شود. مشابه به این

دلیل باشد که در pH بالاتر تعداد یون‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد و این در حالی است که یون‌های سولفات و برمید حذف می‌شود و از رشد تک محوری این نانوبلورها جلوگیری می‌کند.

۵-۷-۳. اثر مهندسی

اخیراً روش جدیدی برای کنترل شکل نانوذرات توسط گروه پیلنی ایجاد شده است. آن‌ها نانودیسک‌های نقره را در اندازه‌های متفاوت تهیه کرده‌اند. این نانوساختارها توسط HRTEM بررسی شده است. تصاویر SAED^۱، انعکاس‌های ممنوعه‌ی $\{422\}$ 1/3 را نشان می‌دهد. چنین پیک‌هایی توسط دیگر محققان، در مدل‌هایی متفاوت مشاهده شده است.

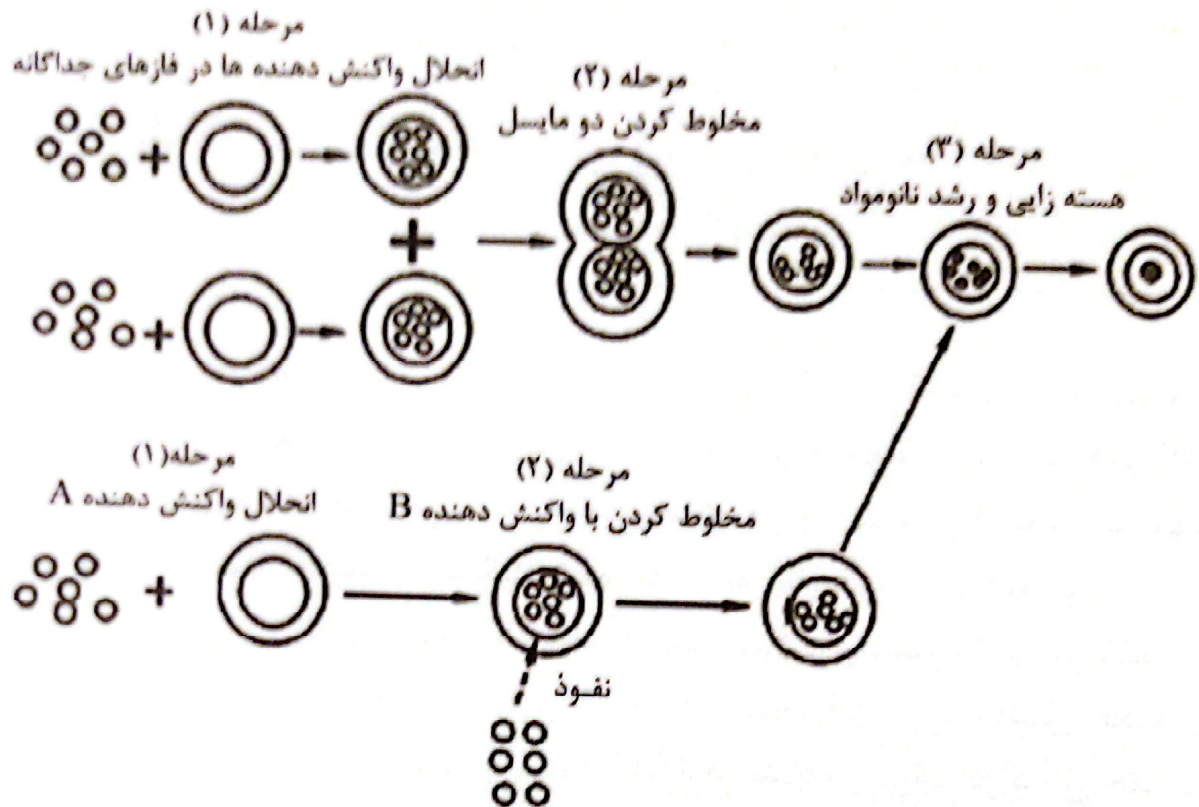
اگرچه پیلنی فرض کرده است که این مدل‌ها دارای نقص‌اند و چسبیدن این نواقص در صفحه [111] باعث این انعکاس‌ها می‌شود. به علاوه وجود چنین نواقصی در سیستم و نیز پیشرفت آن به صورت موازی می‌تواند به تشکیل نانودیسک‌ها کمک کند. بنابراین به نظر می‌رسد که طراحی نقص می‌تواند بر روی شکل نانوذرات موثر باشد. این تحقیق با سیستم مس تکرار شد و نتایج مشابهی مشاهده شد. دوباره نقص، در صفحه [111] مشاهده شده است و دوباره اتصال بین این نقص‌ها و شکل ذرات مورد بحث واقع شد. فرض شده است که رشد این نانوساختارها در امتداد و موازی نقص‌ها صورت بگیرد. در حقیقت حضور فضاهای خالی به هسته‌زایی و رشد کمک می‌کند. این نگرش به نظر می‌رسد که امیدهای تازه‌ای، برای ساخت نانودیسک‌های طراحی شده بوجود آمده است.

۵-۸. ساخت نانومواد از مایسل و مایسل معکوس

اولین بار نانومواد تهیه شده به روش مایسل معکوس، توسط بوتونت^۲ ساخته شدند. او از این روش، برای ساخت نانومواد تک پاش Pt و Rh و Ir با قطر ۳-۶ نانومتر استفاده کرد. پس از آن بود که بسیاری مواد با استفاده از این روش تهیه شده است و مایسل معکوس جز یکی از روش‌های مهم تهیه نانومواد در سطح جهان بشمار می‌آید. روش عمده و مهم برای ساخت نانومواد با استفاده از مایسل معکوس در شکل (۵-۲۰) نشان داده شده است و به دو نوع تقسیم می‌شود.

(۱) دو مایسل معکوس با هم مخلوط می‌شوند. با برهم‌کنش مایسل‌های معکوس، مواد درون مایسل با یکدیگر مخلوط شده و باعث واکنش بین هسته‌های مایسل‌ها می‌شود. از آنجایی که قطر استخر آب مایسل ثابت است، نانوذرات تشکیل شده در هسته‌های آب مختلف، نمی‌توانند به یکدیگر منتقل شوند و در نتیجه نانوذرات تشکیل شده در مایسل‌های معکوس لخته نمی‌شوند و به اندازه ثابتی باقی می‌مانند. می‌توان با استفاده از سه مایسل جدا از هم،

نانوذرات سه تایی را ایجاد کرد. به عنوان مثال نانوذرات BaTiO_3 را با استفاده از سه مایسل جدا تهیه کرده‌اند. البته این روش پیچیده‌تر از روش قبلی است.



شکل ۵-۲۰. طرح شماتیکی مراحل مختلف ساخت نانوذرات به روش میکروامولسیون

(۲) یکی از واکنش‌دهنده‌ها (A) در مایسل معکوس، قابل حل است در حالی که واکنش‌دهنده دوم (B) محلول در آب است. پس از آماده سازی دو محلول اولیه، دو محلول با هم مخلوط می‌شوند و حال این مایسل که شامل مخلوط دو واکنش‌دهنده A و B است با هم واکنش داده و نانوذرات مورد نظر توسط انعقاد و تبادل فاز بین مایسل‌ها تشکیل می‌شوند. این روش ساده‌تر است و بیشتر برای تهیه نانوذرات فلزی از نمک‌های آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد.

اخیراً دو روش جدید نیز برای تهیه نانوذرات ایجاد شده است. در این روش‌ها فقط با استفاده از یک مایسل می‌توان نانوذرات مورد نظر را تهیه کرد.

در روش اول با استفاده از زوج یون سورفکتانت توانسته‌اند نانوذرات هالید نقره را تهیه کنند. و^۱ و همکارانش با استفاده از مایسل معکوس فلز نقره حل شده در مایسل معکوس و نیز زوج یون سورفکتانت دی‌اکتیل دی‌متیل آمونیوم هالید، نانوذرات هالیدهای نقره را تهیه کرده‌اند.

همچنین در روش دیگری شن^۲ و همکارانش با استفاده از تاباندن اشعه‌ی گاما به محلول مایسل نیترات مس، ابتدا نانوذرات فلز مس را تهیه کردند. سپس با اکسایش بیشتر، آن‌ها را به نانوذرات اکسید مس تبدیل کردند.

با استفاده از دو روش اخیر، به دلیل کاهش تبادلات بین مایسل‌ها، نانوذرات تک‌پاش‌تر و کوچک‌تری ایجاد شده است. همچنین این روش‌ها بر روی شکل نانوذرات موثر بوده اند، اند در نتیجه می‌توان نانوذرات با اشکال جدیدتری تولید کرد.

ساخت نانومواد از طریق مایسل معکوس با استفاده از سه واکنش مهم انجام می‌شود:

«همرسوبی و احیا و آب‌کافت»

۱۹۴

نانومایسل

فصل پنجم: روش میکرومولسیون و مایسل معکوس

- ✓ همرسوبی به طور معمول در ساخت سولفیدهای فلزات، اکسید و کربنات فلزات و هالیدهای نقره به کار می‌رود. در این روش دو مایسل معکوس حاوی یون‌های کاتیونی و آنیونی، با هم مخلوط می‌شود. به علت اینکه هر واکنش، در استخر آب نانومتری صورت می‌گیرد، محصولات تشکیل شده نیز در مقیاس نانومتر خواهند بود.
- ✓ یکی از مهم‌ترین راه‌های تهیه‌ی نانومواد به روش میکرومولسیون، احیا می‌باشد. با حل کردن نمک فلزات در مایسل معکوس، نمک در استخر آبی درون مایسل تفکیک شده و سپس کاهش می‌شود ($M^{n+} + ne \rightarrow M$). در نتیجه رسوبات در داخل حفرات آبی ایجاد شده و از لخته شدن آن‌ها جلوگیری می‌شود. در این روش از احیا کننده‌های قوی مانند: N_2H_4 ، $NaBH_4$ و گاهی گاز هیدروژن استفاده می‌شود.
- ✓ از واکنش آب‌کافت معمولاً برای ساخت نانومواد اکسیدی فلزات به کار می‌رود. در این روش آلکوکسیدهای فلزی در فاز روغنی حل می‌شود و سپس با آب داخل مایسل‌ها واکنش می‌دهند.

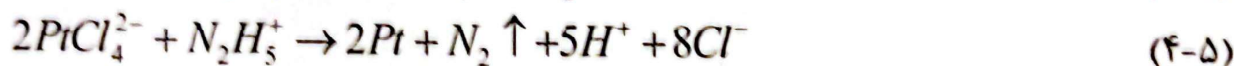
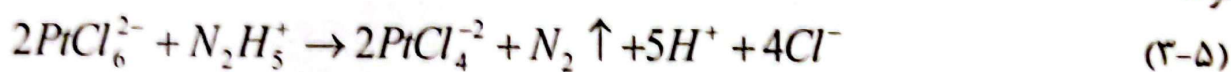
۵-۸-۱. نانومواد فلزات

هنگامی که محلول مایسل معکوس نمک فلز حل شده به محلول مایسل دیگری حاوی عامل کاهشنده مناسب اضافه شود، کاتیون‌های فلز می‌توانند به حالت فلزی کاهش یابند. همانطور که اشاره شده، یونوت توانست برای اولین بار نانوذرات تک پاش Pt و Rh و Ir با قطر ۳-۶nm تهیه کند. او H_2PtCl_6 را در CTAB / آب / اکتانول به روش مایسل معکوس حل کرد و سپس با استفاده از هیدرازین آن را کاهش داد و نانوذرات پلاتین را تولید کرد. پالادیم را با کاهش K_2PdCl_6 ، $Pd(NH_4)_4Cl_2$ یا N_2H_4 تولید کرد و نانوذرات رودیم را به وسیله‌ی کاهش $RhCl_3$ با هیدروژن جوشان بدست آورد. همچنین می‌توان ابریدیم را با استفاده از هیدروژن فعال جوشان، از طریق $2\% PtAl_2O_3$ در دمای $70^\circ C$ تولید کرد و نانومواد کلونیدی طلا و نقره را با کاهش $HAuCl_4$ و $AgNO_3$ در سیستم PEGDE / سیکلو هگزان / آب و یا در سیستم PEGDE -n / هگزان / آب با $NaBH_4$ (به عنوان احیا کننده) تولید کرد. در روشی دیگر، نانومواد طلا و نقره را نیز با استفاده از $HAuCl_4$ با اسید سیتریک در دمای 80° درجه

سانتی گراد برای نیم ساعت می توان تهیه کرد. همچنین می توان نمک های مس و نقره را همراه با AOT و نیز هیدرازین (به عنوان احیا کننده)، به نانوذرات فلزی آن ها تبدیل کرد. جدول (۵-۳) لیستی از نانوذرات فلزی است که توسط این روش تهیه شده اند.

عوامل کاهنده باید در محیط آبی پایدار باشند و با دیگر مواد موجود در سیستم مایسل معکوس واکنش ندهند. به دلیل این که تهیه بسیاری از فلزات همراه با آزاد شدن گاز هیدروژن (H_2) همراه است، در نتیجه معمولاً از سدیم بورهیدرید و هیدرازین (اغلب به شکل محلول $N_2H_4 \cdot 2HCl$ و یا $N_2H_2 \cdot H_2O$) در چنین واکنش هایی استفاده می شود.

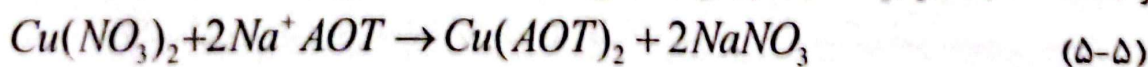
مکانیسم تشکیل بیشتر فلزات قابل فهم و ساده است. یکی از ساده ترین واکنش های احیا در مایسل معکوس احیا H_2PtCl_6 در هیدرازین است که در طی آن حد واسط $PtCl_4^{2-}$ تشکیل می شود.



جدول ۵-۳. برخی نانوذرات فلزی تهیه شده به وسیله ی احیاء پیش ماده ها در میکرومولسیون.

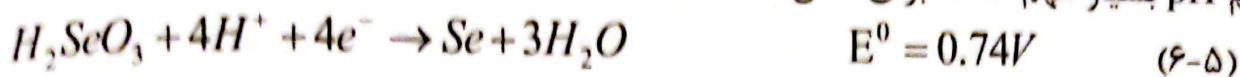
اندازه ذرات (nm)	عامل کاهنده	سورفکتانت	ماده اولیه	فلز
<۱	$NaBH_4$	AOT	$CoCl_2$	Co
۴	$N_2H_4 \cdot H_2O$	CTAB	$NiCl_2$	Ni
۲-۱۰	N_2H_4	AOT	$Cu(AOT)_2$	Cu
۲۰-۲۸	$NaBH_4$	AOT	$Cu(AOT)_2$	Cu
۴-۳۰۰	$N_2H_4 \cdot 2HCl$	AOT	H_2SeO_3	Se
۳	H_2	PEGDE	$RhCl_3$	Rh
۴	$N_2H_4 \cdot H_2O$	PEGDE	$PdCl_2$	Pd
۴۲۱	$NaBH_4$	PEGDE	$AgNO_3$	Ag
۳	H_2	PEGDE	$IrCl_3$	Ir
۳	$N_2H_4 \cdot H_2O$	PEGDE	H_2PtCl_6	Pt
۲-۱۰	$NaBH_4$	AOT	$BiOClO_4$	Bi

در این واکنش از سیستم میکرومولسیون PEGDE / هگزان / آب استفاده می شود و در نهایت ذرات Pt با اندازه ۳ نانومتر تشکیل می شود. لیسیکی^۱ و پیلنی این تکنیک را برای Cu^{2+} با هیدرازین و $NaBH_4$ به کار برده اند اما پیش ماده آن ها $Cu(AOT)_2$ بوده است.

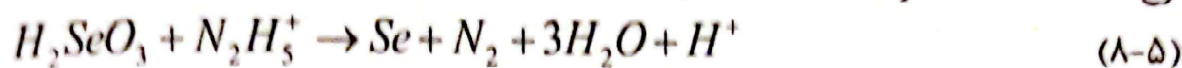


استفاده از هیدرازین به عنوان عامل کاهنده نانوذرات Cu با اندازه ۲-۱۰ نانومتر را بوجود می آورد در حالی که توسط بورهیدرید ذرات ۲۰-۲۸ نانومتر تشکیل می شود (شکل ۵-۲۱).

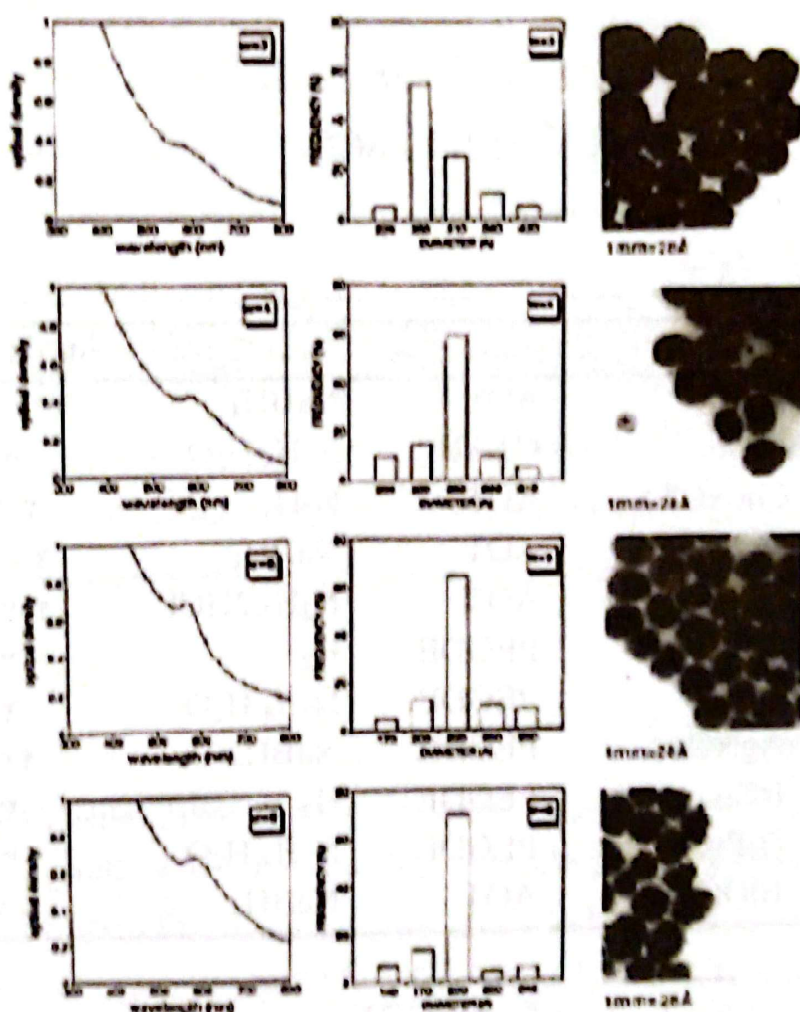
احیا یون‌های اکسید در برخی از ترکیبات انجام می‌شود. باید دقت کرد که در این واکنش‌ها تنظیم pH بسیار مهم است. برای مثال H_2SeO_3 :



که از مجموع معادلات (۶-۵) و (۷-۵) معادله‌ی (۸-۵) بدست می‌آید.

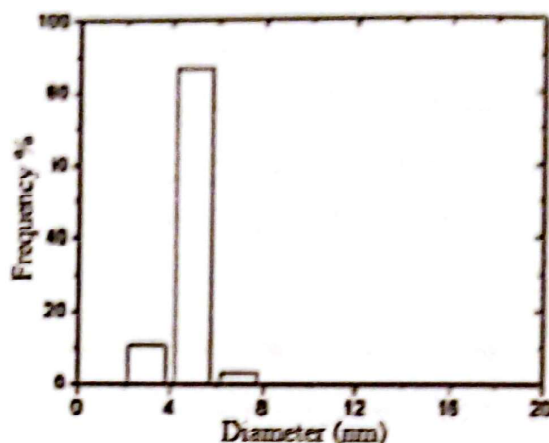


در مثال بالا BH_4^- و $N_2H_4.H_2O$ از بین می‌رود اما اسید اضافی در محیط وجود دارد زیرا حضور H^+ برای فرایند کاهش فلزات مورد نیاز است.



شکل ۵-۲۱. طیف جذبی، دیاگرام توزیع اندازه و تصاویر TEM نانوذرات Cu که توسط $NaBH_4$ کاهش یافته‌اند در نسبت‌های مختلفی از $\omega = [H_2O]/[AOT]$

عموماً پراکندگی و توزیع اندازه نانوذرات فلزات در روش میکرومولسیون بسیار خوب است. تصویر TEM و توزیع اندازه نانوذرات نیکل در سیستم آب/CTAB/n هگزان در شکل (۵-۲۲) دیده می‌شود.



شکل ۵-۲۲. دیاگرام TEM و توزیع اندازه‌ی نانوذرات نیکل در میکرومولسیون آب - روغن

۵-۸-۲. نانوذرات آلیاژ فلزات

تقریباً تهیه آلیاژها نیز مشابه تهیه فلزات است. با این تفاوت که از نمک‌های مختلف فلزات در مایسل‌های مختلف استفاده کرده و سپس دو فلز به صورت همزمان به صورت اتم‌های فلزی کاهش می‌یابند. مثلاً محلول‌های مایسل معکوس حاوی Fe^{2+} و Pt^{2+} که توسط BH_4^- به طور همزمان رسوب می‌کند. در نسبت‌های مختلفی از Fe/Pt محصولات $FePt$ ، Fe_2Pt ، $FePt_3$ تشکیل می‌شود.

۵-۸-۳. نانو اکسید فلزات

تهیه اکسیدها از مایسل معکوس با تکیه بر هم‌رسوبی یک یا تعداد بیشتری از یون‌های فلزی است و مشابه رسوبگیری اکسیدها از محلول‌های آبی است (بخش ۷-۳). عموماً رسوبگیری هیدروکسیدها از افزودن محلول رقیق مایسل معکوس NH_4OH به محلول مایسل معکوس یون فلزی انجام می‌شود. که می‌توان مستقیماً از محلول رقیق NH_4OH نیز استفاده کرد. سپس رسوب هیدروکسید فلزات را سانتریفیوژ کرده و تا از بین رفتن آب و یا بلوری شدن ذرات، محصول را گرما می‌دهند. این روش عموماً برای تهیه مخلوط فریت‌های فلزی مفید واقع می‌شود.

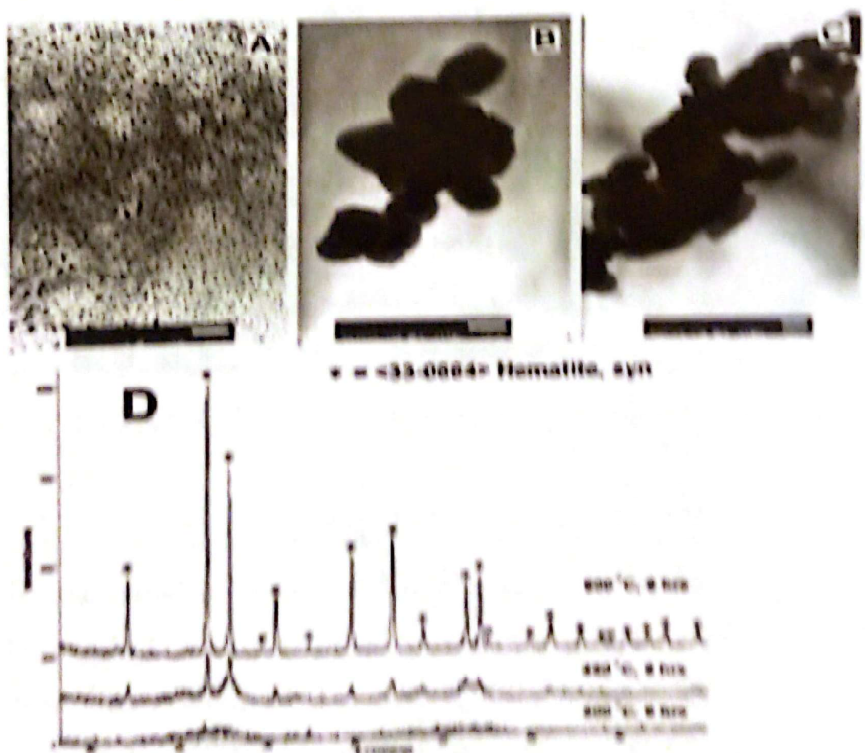
در اینجا از یک مدل شیمی برای پیش‌بینی اندازه ذرات فریت در شرایط متفاوت از نظر غلظت سورفکتانت، غلظت فلز، غلظت باز و دما استفاده می‌شود. سپس این شرایط به فریت‌های مخلوط تعمیم داده می‌شود. فقط با استفاده از روش هیدروترمال ممکن است که واکنش‌ها در محیط غیر آبی انجام شود و مایسل‌ها با استفاده از الکل به عنوان فاز قطبی تشکیل می‌شود. با استفاده از اتانول به عنوان فاز قطبی، حلالیت هیدروکسید فلزات بیشتر به یکدیگر نزدیک می‌شود. در $SrFe_{12}O_{19}$ هگزافریت، هم‌رسوبی ساده استرانسیم و آهن مخلوط هیدروکسید فلز را در فاز مخلوط اکسید ایجاد می‌کند. $Sr(OH)_2$ حلالیت بسیار بالایی در آب دارد که در نتیجه رسوبات غیر همگنی ایجاد می‌شود. استفاده از اتانول به عنوان فاز قطبی حلالیت را به میزان زیادی کاهش می‌دهد و در نتیجه رسوبات یکنواخت‌تری ایجاد می‌کند.



که M می‌تواند آهن، کبالت و یا منگنز باشد. در این واکنش مقداری از Fe^{2+} تحت اتمسفر هوا، به Fe^{3+} تبدیل می‌شود. اگرچه در برخی موارد می‌توان از Fe^{3+} نیز به عنوان ماده‌ی اولیه استفاده کرد. عموماً اندازه‌ی ذرات بدست آمده، ۲۰-۱۰ نانومتر است. ساختار اکسیدهای تشکیل شده، شدیداً به دما وابسته است.

در برخی از موارد محلول‌های میکروآمولسیون بعد از واکنش هم‌رسوبی به عنوان مواد اولیه استفاده می‌شوند. سپس این مواد کلسینه شده و نانوذرات بدست می‌آید. اگرچه در این موارد درجانی از کلوخه شدن نیز دیده می‌شود. پتر^۱ و گایسج^۲ یک سری از مخلوط فریت‌های فلزی را به روش رسوبگیری پیش ماده‌ها در سیستم AOT/آب/ایزواکتان تهیه کرده‌اند. سپس آن‌ها این محصولات را در دمای ۶۰۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه کرده‌اند. تصاویر TEM و الگوی XRD این مواد در شکل (۵-۲۳) دیده می‌شود.

$YBaCuO_{7-x}$ را می‌توان به وسیله هم‌رسوبی نمک اکزالات ایتیریم، نیترات مس و نیترات باریم در سیستم CTAB/n-پوتانول/n-اکتان به روش مایسل معکوس تهیه کرد. $BaFe_{12}O_{19}$ را نیز می‌توان به وسیله کلسینه کردن کربنات باریم - آهن که از مخلوط کردن دو مایسل معکوس حاوی $(NH_4)_2CO_3$ و مخلوط آبی $Ba(NO_3)_2$ و $Fe(NO_3)_3$ است تهیه می‌شود.



شکل ۵-۲۳: تصاویر TEM ذرات Fe_3O_4 (A) نانوذرات قبل از کلسینه کردن (در مقیاس ۱۰۰ nm) (B) کلسینه در دمای ۶۵۰ °C (در مقیاس ۵۰ nm) (C) کلسینه در دمای ۶۰۰ °C (در مقیاس ۵۰ nm) (D) الگوی XRD نانوذرات هماتیت

1- Yener
2- Giesche

از دیگر اکسید فلزات تهیه شده با این روش، می‌توان به اکسید فلزات SiO_2 ، TiO_2 ، ZrO_2 ، Fe_2O_3 و GeO_2 اشاره کرد.

نانوذرات GeO_2 مستقیماً با افزودن محلول بی‌آب $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_4)_4$ محلول در سیکلو هگزان به میکروامولسیون AOT / سیکلو هگزان بدست می‌آید. نانوذرات SiO_2 می‌توانند به وسیله افزایش $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4)_4$ به محلول در آمونیاک آبی در میکروامولسیون AOT و پلی اکسی اتیلات نونیل فنیل اتر تهیه کرد.

به طور مشابه نانوذرات ZrO_2 را نیز می‌توان به وسیله ی هیدرولیز $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ با اسید سولفوریک در پلی اکسی اتیلات نونیل فنیل اتر تهیه کرد و سپس با آمونیاک آبی شستشو داد. نانوذرات TiO_2 را می‌توان با افزودن محلول TiCl_4 در بنزن به میکرو امولسیون متیل بنزیدیل دی فنیل آمونیوم کلرید - بنزن تهیه کرد.

فهرستی از اکسیدهای مختلف فلزات در جدول (۴-۵) آورده شده است که توسط هم‌رسوبی در میکروامولسیون‌ها بدست آمده‌اند. منظور از شرایط واکنش این است که محصول در چه دمایی کلسینه شده است (تمام دماها بر حسب درجه سانتی‌گراد می‌باشد).

۴-۸-۵. نانوسولفید فلزات

نیمه رساناهای کلئیدی به علت کاربردهای بالایشان در واکنش‌پذیری نوری و کاتالیست نوری و خواص اپتیکی غیر خطی‌شان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

CdS در AOT و مایسل معکوس تریتون با سورفکتانت‌هایی از قبیل سولفات لوریل کادمیم و کادمیم AOT تهیه شده است و توسط قطر مواد وابسته به نسبت Cd^{2+} و S^{2-} است. مواد تهیه شده از طریق AOT کوچکتر و تک‌پاش‌تر از روش مایسل معکوس مقدار تریتون هستند. CdS کلئیدی در مخلوطی از ایزواکتان / AOT / cadmium AOT به روش مایسل معکوس تهیه شده‌اند.

نانومواد PdS را می‌توان با مخلوطی از پلی اکسی اتیلن در دسیل‌اتر - n هگزان به روش مایسل معکوس تهیه کرد که Pb^{2+} از طریق الکترولیز $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ یا $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ و S^{2-} از Na_2S یا H_2S تولید می‌شود.

نیمه هادی‌های دیگری از قبیل CdS ، PbS ، Cu_2S ، CuS ، MoS_3 ، CdSe و Ag_2S نیز از این طریق ساخته شده‌اند.

کالکوزنید فلزات نیز می‌توانند از رسوبگیری مایسل‌های معکوس حاوی Na_2S و Na_2Se و یا نمک‌های مشابه آن‌ها به عنوان عامل رسوب دهنده، تهیه شوند. برای مثال اخیراً، هاریا^۱ و همکارانش نانوذرات PbS با قطر ۲-۴ نانومتر را از محلول مایسل $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ و Na_2S تهیه کرده‌اند. این محققان دریافته‌اند که به دلیل حلالیت بسیار زیاد PbS نسبت به سایر

کالکوزنیدها، استفاده از مقادیر اضافی واکنش دهنده‌ها، باعث کاهش اندازه ذرات محصول می‌شود. غلظت اضافی Pb^{2+} و یا S^{2-} اثرات فرایند استوالد را کاهش می‌دهد.

جدول ۴-۵. فهرست برخی از نانواکسیدهای فلزات مختلف با استفاده از روش میکروامولسیون

محصول	ماده اولیه	سورفکتانت	عامل رسوب دهنده	شرایط واکنش	D (nm)
LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	LiNO ₃ Ni(NO ₃) ₂ Co(NO ₃) ₂	NP-10	kerosene	400-800	19-100
Al ₂ O ₃	AlCl ₃	Triton X-114	NH ₄ OH	600-900	50-60
TiO ₂	Ti(OiPr) ₄	AOT	H ₂ O	-	20-200
Mn _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄	Mn(NO ₃) ₂ Zn(NO ₃) ₂ Fe(NO ₃) ₃	AOT	NH ₄ OH	300-600	5-37
Fe ₃ O ₄	FeCl ₂ FeCl ₃	AOT	NH ₄ OH	-	~2
Fe ₃ O ₄	FeSO ₄	AOT	NH ₄ OH	-	10
CoCrFeO ₄	CoCl ₂ CrCl ₃ Fe(NO ₃) ₃	SDS	CH ₃ NH ₂	600	6-16
CoFe ₂ O ₄	CoCl ₂ FeCl ₃	SDS	CH ₃ NH ₂	100	6-9
Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄	Ni(NO ₃) ₂ Zn(NO ₃) ₂ Fe(NO ₃) ₃	AOT	NH ₄ OH	300-600	5-30
CuM ₂ O ₅ (M = Ho, Er)	Cu(NO ₃) ₂ Ho(NO ₃) ₃ Er(NO ₃) ₃	CTAB	(NH ₄) ₂ CO ₃	900	25-30
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	Y(NO ₃) ₃ Fe(NO ₃) ₃	Igepal CA-520	NH ₄ OH + (NH ₄) ₂ CO ₃	600-1000	3
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-γ}	Y(OAc) ₃ BaCO ₃ Cu(OAc) ₂	Igepal CA-430	oxalic acid	-	3-12
SnO ₂	SnCl ₄	AOT	NH ₄ OH	600	30-70
BaFe ₁₂ O ₁₉	Ba(NO ₃) ₂ Fe(NO ₃) ₃	CTAB	(NH ₄) ₂ CO ₃	950	5-25
CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃	CTAB	NH ₄ OH	500-700	6-10

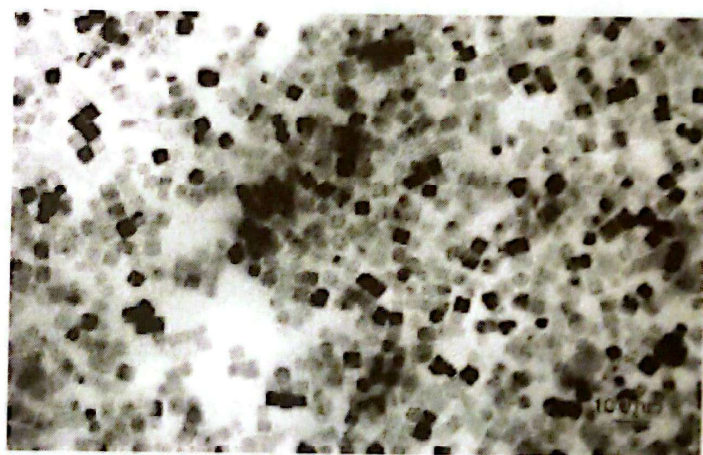
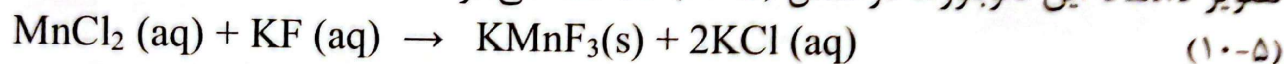
۵-۸-۵. ترکیبات نانومتری نمک‌های فلزی

بسیاری از نمک‌های فلزات از قبیل هالیدهای نقره، سولفات فلزات و کربنات فلزات دارای خواص منحصر به فردی اند. هم‌رسوبی روش معمولی، برای تهیه این نانومواد است. می‌توان این روش را با روش مایسل ترکیب کرد و نانوذرات تک‌پاش‌تر با توزیع اندازه بهتر تهیه کرد.

نانومواد هالید نقره به وسیله واکنش AgNO_3 با سدیم هالید، در مایسل AOT تهیه می‌شود. همچنین نانومواد کربنات فلزات از قبیل SrCO_3 ، CaCO_3 ، BaCO_3 به وسیلهی دمیدن CO_2 به محلول مایسل معکوس هیدروکسید فلز تهیه می‌شود.

کاندوری^۱ با استفاده از سیستم هگزااتیلن گلیکول دودسیل اتر (HEGDE) / آب / سیکلو هگزان و مایسل معکوس کلسیم - AOT توانست، نانوذرات کلسیم کربنات با قطر $5/4\text{nm}$ تهیه کند. این در حالی است که قطر نانوذرات در سیستم AOT / Ca، $13-48$ نانومتر است. نانوذرات سولفات فلزی نیز می‌توانند به این روش تولید شوند. همچنین نانوذرات AgCl و AgBr نیز با استفاده از این روش تهیه شده‌اند.

مشابه رسوبگیری از هیدروکسیدها، دو محلول مایسل حاوی یون‌های فلزات تهیه کرده و سپس به سرعت با یکدیگر مخلوط می‌شوند. با استفاده از بهینه کردن روش‌های ساخت هالیدهای ساده‌ای مانند AgCl، می‌توان هالیدهای ترکیبی موردنظر را ساخت. به عنوان مثال ساختارهای مکعبی و یا پروسکیت نانوبلورهای KMnF_3 توسط واکنش زیر بهینه می‌شود. تصویر TEM این نانوبلورها در شکل (۵-۲۴) ملاحظه می‌شود.



شکل ۵-۲۴. تصویر TEM نانوبلورهای KMnF_3

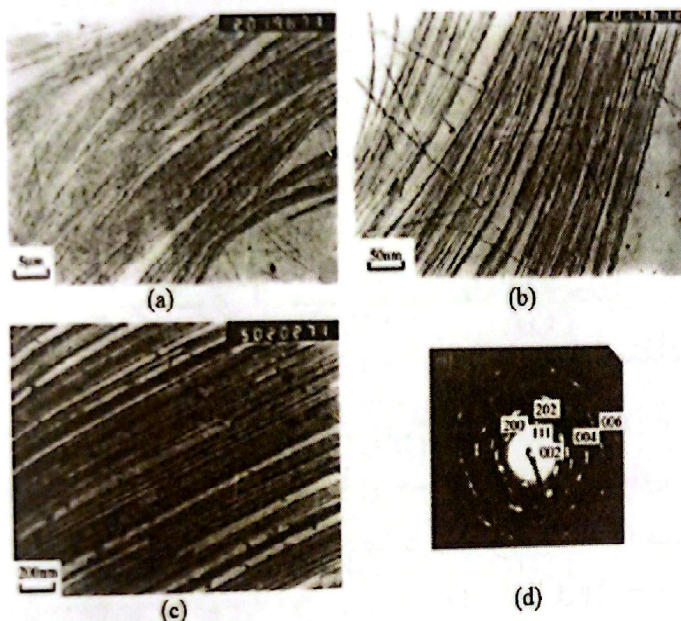
۵-۸-۶. نانوسیم‌ها

در بیشتر موارد نانومواد تهیه شده با استفاده از این روش، کروی هستند. به هر حال از آنجایی که خواص اپتیکی و الکتریکی و دیگر ویژگی‌های نانومواد تحت تأثیر شکل نانومواد است شکل‌های متنوعی از نانومواد نیز تهیه شده‌اند. برای نمونه دریافته‌اند که نانومواد مکعبی پلاتین، فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیستی بسیار خوبی را نشان می‌دهند. افزودن نانوسیم‌های CdS به فیلم اکسید آمونیوم حفره‌دار دارای پتانسیلی است که می‌توان در فوتوالکتریک، از آن استفاده کرد.

1- Kandori

2- Hexaethylene glycol dodecyl ether

کیو^۱ با استفاده از مایسل معکوس Triton X100 / هگزانول - سیکلو هگزان / آب، نانومواد BaSO_4 مکعبی را تهیه کرد. آن‌ها دریافتند که حجم آب مایسل معکوس بر روی شکل نانومواد موثر است. نانوذرات مکعبی BaSO_4 در حجم بالاتری از آب تهیه شده اند.



شکل ۵-۲۵. تصاویر TEM و الگوی
تفرق الکترونی نانوسیم‌های BaCO_3
تهیه شده به روش مایسل معکوس

به عبارت دیگر، در مایسل معکوس غیریونی سیکلو هگزان / C_{12}E_4 ، افزودن محلول آبی 0.1 M Na_2CO_3 و BaCl_2 به محلول 0.2 M سیکلو هگزان / C_{12}E_4 و مخلوط کردن دو مایسل معکوس به یکدیگر، نانوسیم‌های باریک کربنات را ایجاد می‌کند (شکل ۵-۲۴). هوپود^۲ و مانیو^۳ با استفاده از مایسل‌های معکوس نانوسیم‌های باریک سولفات را نیز تهیه کرده‌اند.

۵-۸-۷. نانوذرات کامپوزیتی

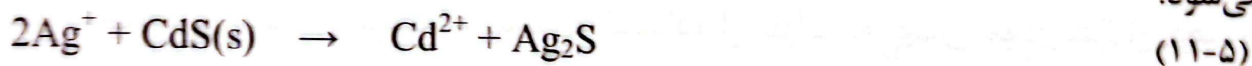
نانوذرات کامپوزیتی، ترکیبی از دو نوع ماده است که نه فقط خواص نانوذرات نیمه‌هادی قبلی را بهبود می‌بخشد بلکه خواص الکتریکی و نوری جدیدی را نیز ایجاد می‌کند. نانوذرات نیمه‌هادی کامپوزیتی می‌تواند به دو دسته تقسیم شود: نوع ساندویچی و نوع هسته - پوسته. نانومواد ساندویچی CdS/TiO_2 در سال‌های ۱۹۸۷ توسط اسپانهل^۴، ۱۹۹۰ توسط گوپیداس^۵ و ۱۹۹۵ لاولس^۶ تهیه شده‌اند. همچنین نانومواد ساندویچی CdS/SnO_2 در سال ۱۹۹۷ توسط نار^۷ تهیه شده است. این نانومواد در سلول‌های خورشیدی، کاربردهای فراوانی دارند. از طرف دیگر نانوذرات کامپوزیتی نوع هسته - پوسته مانند CdS/ZnS ، CdS/PhS ، CdS/HgS ،

1- Qi
2- Hopwood
3- Manu

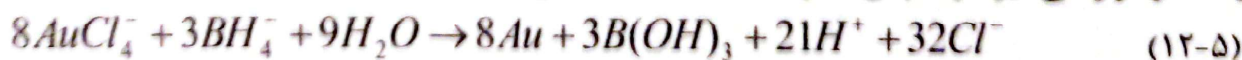
CdS/Ag_2S , $CdS/CdSe$, $CdSe/ZnS$ و $CdSe/ZnSe$ نیز با روش‌های متفاوتی تشکیل شده است.

روش مایسل معکوس یکی از مهم‌ترین روش‌ها، برای تهیه نانوذرات کامپوزیتی است. نانوذرات کامپوزیتی ساخته شده با استفاده از این روش عبارتند از: CdS/ZnS , CdS/Ag_2S , $CdSe/ZnS$ و غیره.

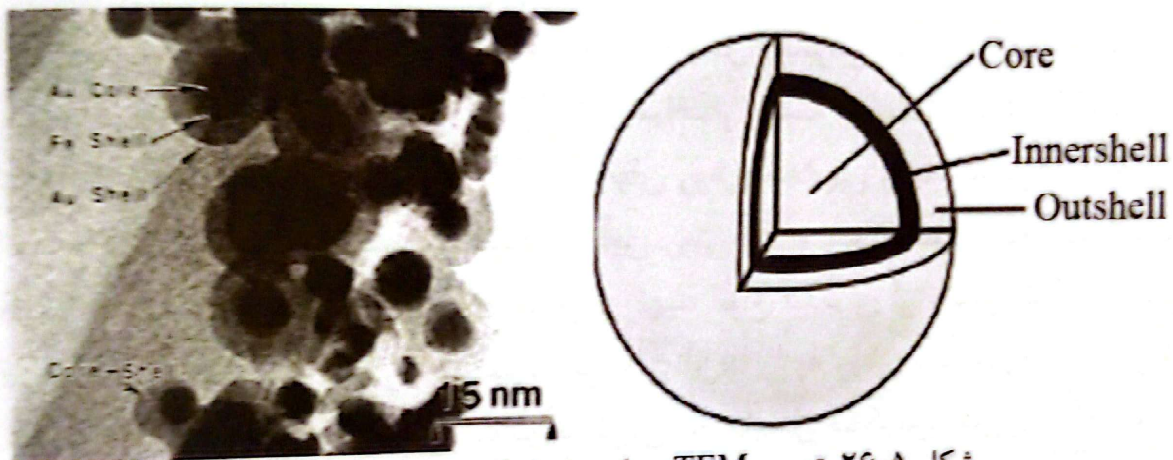
روش ساخت نانوذرات هسته - پوسته شامل دو مرحله است: مرحله اول تشکیل هسته نانوذرات در مایسل معکوس و مرحله دوم رشد پوسته بر روی هسته‌های تشکیل شده در مرحله‌ی قبل است. نانوذرات کامپوزیتی CdS/ZnS (هسته CdS و پوسته ZnS) یکی از رایج‌ترین نانوذرات کامپوزیتی هسته - پوسته است. این نانومواد نوع هسته - پوسته به روش زیر ساخته می‌شود. افزودن مایسل‌های معکوس حاوی Cd^{2+} و S^{2-} با نسبت ۲:۱ و تشکیل هسته‌های CdS . در این مایسل‌ها مقدار S^{2-} اضافی است. بعد از چند دقیقه، مایسل معکوس حاوی Zn^{2+} اضافه می‌شود. ZnS بر روی هسته‌های CdS رسوب می‌کند و ساختار هسته - پوسته CdS/ZnS را ایجاد می‌کند. برای ساخت کامپوزیت ZnS/CdS می‌توان روش مشابهی را به کار برد، با این تفاوت که مراحل واکنش تغییر می‌کند. با استفاده از این روش ما^۱ و همکارانش نانوذرات کامپوزیتی CdS/ZnS و ZnS/CdS را تهیه کرده‌اند. برای تهیه انواع دیگری از نانوذرات کامپوزیتی دو فلزی لازم نیست تا نسبت ۱:۱ رعایت شود. می‌توان آن‌ها را به روش زیر تهیه کرد. در فرایند ساخت نانوذرات Ag_2S/CdS ، بعد از مخلوط کردن دو مایسل معکوس حاوی Cd^{2+} و S^{2-} با نسبت‌های مولی یکسان، محلول $AgNO_3$ به مخلوط اضافه می‌شود و سپس واکنش زیر انجام می‌شود.



در نتیجه نانوذرات Ag_2S/CdS با قطر تقریبی ۱۰ نانومتر بدست می‌آید. بسیاری از نانوذرات فلزی مخصوصاً آهن، به سرعت اکسید می‌شوند. در نتیجه برای جلوگیری از اکسید شدن آن‌ها از فلز طلا و یا سایر فلزات نجیب برای پوشاندن نانوذرات آهن استفاده می‌شود. پوشش طلا بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. زیرا سطح نانوذرات پوشیده شده با طلا، می‌تواند با انواع مختلفی از مواد آلی پیوند برقرار کنند، که این پیوند مزایای بسیاری دارد. تکنیک به کاربردن پوشش طلا بر روی نانوذرات طلا مزایای بسیار زیادی دارد و به راحتی توسط اضافه کردن محلول مایسل در مرحله‌ی دیگر تهیه می‌شود. ابتدا نمک طلا ($HAuCl_4$) را در آب حل کرده سپس در محلول مایسل پراکنده می‌کنند. این محلول را به محلول مایسلی که حاوی فلز احیا شده با BH_4^- است، اضافه می‌کنند. یون‌های $AuCl_4^-$ آب پوشیده در اطراف ذرات فلز قرار می‌گیرد و سپس به وسیله BH_4^- احیا می‌شود.



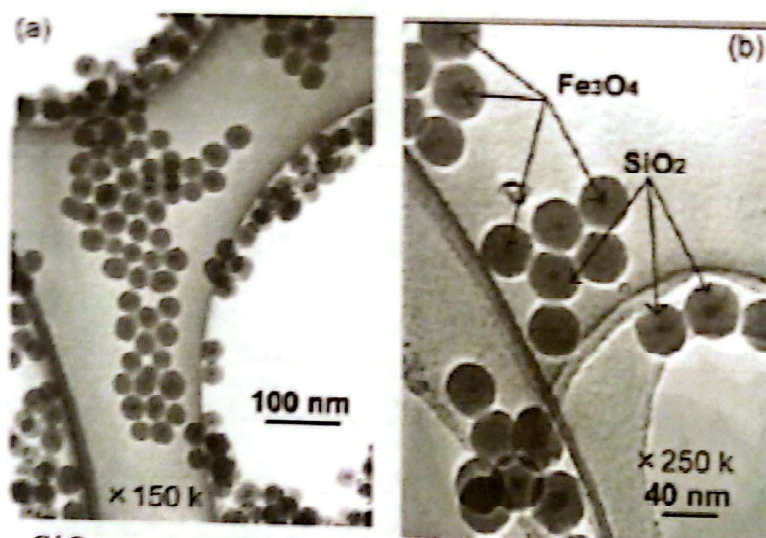
می‌توان برای احیا AuCl_4 از مقادیر مناسبی از N_2H_4^+ نیز استفاده کرد و قبل از اضافه کردن محلول مایسل طلا آن را کاهش داد. در این صورت مقداری از یون‌های طلا به نانوذرات طلا تبدیل می‌شود و در نتیجه تعدادی از نانوذرات فلزات واسطه بدون پوشش طلا خواهند بود که مشاهدات نتایج طیف‌بینی جذب اشعه X (XAS) که توسط راول^۱ و همکارانش انجام شده نشان می‌دهد که هسته‌های آهن پوشیده با طلا هنوز هم توانایی اکسید شدن دارند. اگر یک مرحله به فرایند بالا اضافه شود، بدین صورت که آزمایش با تهیه نانوذرات طلا شروع شود و سپس در ادامه با اتم‌های آهن پوشیده شود و دوباره با پوششی از طلا پوشانده شود در نتیجه نانوذرات چند لایه‌ای شبیه پیاز تهیه می‌شود و به صورت نانوذرات Au-Fe-Au خواهد بود (شکل ۵-۲۶). در نتیجه ساختار ساخته شده با سرعت کم‌تری اکسید می‌شود.



شکل ۵-۲۶. تصویر TEM و طرح شماتیکی ساختار چند لایه‌ای

تهیه ساختارهای هسته - پوسته محدود به استفاده از فلزات به عنوان مواد تشکیل دهنده هسته یا پوسته نیست. از محصولات فرایندهای هم‌رسوبی، کاهش و یا آب‌کافت نیز می‌توان برای تهیه اکسیدهای پوشیده شده با فلزات و یا پوشیده شده با اکسیدها و سیستم‌های دیگر استفاده کرد. به عنوان مثال می‌توان Fe_3O_4 را توسط دیگر اکسیدها مانند MnO با کنترل مستقیم ضخامت پوسته پوشش داد. در این آزمایش از مایسل‌های معکوس حاوی هسته‌های Fe_3O_4 با قطر ۱۰ نانومتر استفاده می‌شود. این ذرات از اکسایش خود بخودی ذرات Fe^{2+} در محلول مایسل معکوس تهیه می‌شود. سپس این محلول با محلول مایسل معکوس حاوی محلول آبی KMnO_4 با $\omega=15$ مخلوط می‌شود. به تدریج به این محلول، محلول مایسل حاوی هیدرازین اضافه می‌شود تا به تدریج یون‌های پرمنگنات کاهش یابد. در نتیجه محصول حاوی نانوذرات با ساختار هسته - پوسته است که هسته آن از جنس Fe_3O_4 با قطر ۱۰ نانومتر و پوسته MnO با ضخامت ۲/۵ نانومتر است.

سنترا^۱ و همکارانش با استفاده از روشی مشابه، اکسیدهای آهن با پوششی از SiO_2 را در یک سیستم سورفکتانت غیر یونی تهیه کرده‌اند. این محققان نانوذرات Fe_3O_4 یا Fe_2O_3 را با قطر ۱-۲ نانومتر از ترکیب محلول‌های مایسل معکوس حاوی Fe^{2+} و Fe^{3+} بدست آورده‌اند که یکی از محلول‌ها حاوی NH_4OH نیز است. سپس محلول مایسل تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) و NH_4OH را به محلول قبل اضافه کرده‌اند. در نتیجه سیلیکا با ضخامت ۱ نانومتر بر روی نانوذرات اکسید آهن قرار می‌گیرد. از NH_4OH به عنوان عامل رسوبگیری یون‌های آهن و نیز کاتالیز آبکافت TEOS استفاده می‌شود (شکل ۵-۲۷).



شکل ۵-۲۷. تصاویر TEM نانوذرات Fe_3O_4 پوشیده با SiO_2

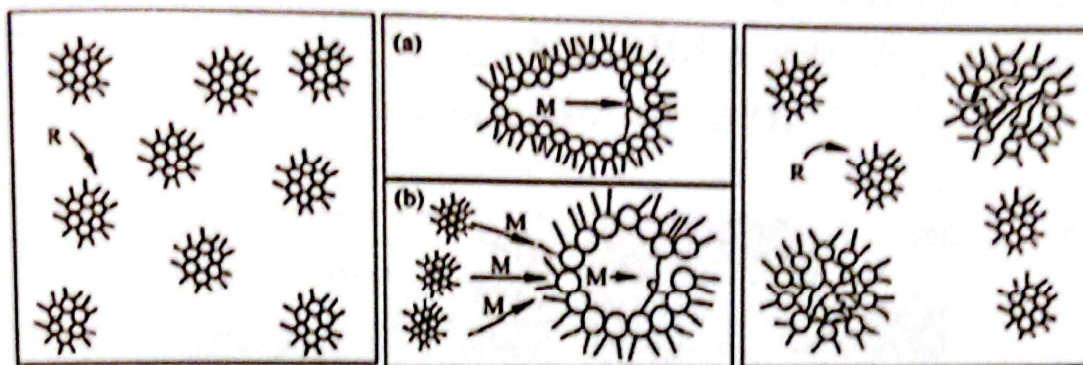
۵-۸-۸. نانوذرات آلی

تعداد کمی از نانوذرات آلی با استفاده از میکرو امولسیون‌های روغن در آب تهیه شده‌اند که معمولاً "پلیمریزاسیون میکرو امولسیونی"^۳ گفته می‌شود. اولین بار استوفر^۴ و بون^۵ پلیمریزاسیون متیل آکریلات و متیل متاکریلات را گزارش کرده‌اند. اما در طی فرایند پلیمریزاسیون، جدایی فاز رخ می‌دهد. در دهه‌های گذشته از چنین تکنیکی برای تهیه نانوذرات آلی استفاده نشده است. شاید به این دلیل باشد که در حین انجام واکنش، جدایی فاز اتفاق می‌افتد.

می‌توان نانوذرات پلیمری را با استفاده از واکنش‌های پلیمریزاسیون در میکروامولسیون‌های O/W تهیه کرد. نانوذرات پلیمری (۴۰-۱۰ نانومتر) آبریز اند و به راحتی در آب پخش می‌شوند. از دیگر مزایای این روش سرعت بالای پلیمریزاسیون و نیز جرم مولی بالای پلیمرها است. این در حالی است که این روش به مقادیر بیشتری از سورفکتانت نیاز دارد.

- 1- Sentra
- 2- Tetraethyl orthosilicate
- 3- Microemulsion polymerization
- 4- Stoffer
- 5- Bone

کاور^۱ با استفاده از میکروسکوپ الکترونی، فرایند پلیمریزاسیون را مورد مطالعه قرار داده است. او دریافته است که هر ذره‌ی پلیمری در ابتدا یک هسته‌ی یکتایی را ایجاد می‌کند و سپس در طی فرایند پلیمریزاسیون به طور پیوسته ذرات رشد می‌کنند. شکل (۵-۲۸) مکانیسم فرایند پلیمریزاسیون را در میکروامولسیون‌ها نشان می‌دهد.



شکل ۵-۲۸. طرح شماتیکی ساخت نانوذرات آلی در میکروامولسیون‌ها، I قبل از پلیمریزاسیون II رشد پلیمرها (a) اتصال بین ذرات (b) نفوذ مونومرها از طریق فاز روغنی III مرحله نهایی پلیمریزاسیون.

تطابق بین فاز روغنی و امولسیون کننده‌ها یکی از نکات کلیدی در پایداری شبکه‌های ایجاد شده است. اندازه ذرات به نوع و غلظت سورفکتانت‌ها بستگی دارد که معمولاً مقادیر کمتر سورفکتانت اندازه بزرگ‌تر ذرات را در پی دارد. حضور یک ماده الکترولیت ممکن است به تشکیل، شبکه‌های با اندازه میکرونی نیز کمک کند.

الف) نانوذرات لاتکس استایرن

اولین بار آتیک^۲ و توماس^۳ با استفاده از سیستم میکروامولسیونی آب/ هگزانال/ استایرن/ CTAB توانستند، فرایند پلیمریزاسیون را با استفاده از میکروامولسیون‌ها انجام دهند. نانوذرات لاتکس تک‌پاش با قطر ۲۰-۳۵ نانومتر تهیه شده‌اند.

همچنین می‌توان استایرن را با استفاده از سیستم دودسیل تری‌متیل‌آمونیم برمید (DTAB)^۴ و پتاسیم پرسولفات (KPS)^۵ پلیمریزه کرد که شبکه‌های تک‌پاش تهیه شده دارای قطر ۳۰-۲۰ نانومتر اند.

استایرن را می‌توان در سیستم‌های آنیونی (AOT) و غیر یونی نیز پلیمریزه کرد. در سیستم یونی، در طی فرایند پلیمریزاسیون، سیستم ژلاتینی می‌شود. در حالی که در سیستم غیر یونی ابتدا ژل ایجاد می‌شود و سپس پلیمریزاسیون آغاز می‌شود. معمولاً کنترل دما برای هسته‌زایی و رشد ذرات مهم است.

- 1- Caver
- 2- Atik
- 3- Thomas
- 4- Dodecyl trimethyl ammonium bromide
- 5- Potassium persulphate (KPS)

ب) نانوذرات متیل متاکریلات

پلیمریزاسیون امولسیون استایرن و متیل متاکریلات (MMA)^۱ به وسیله جایا کریشنا^۲ بررسی شده است. در این سیستم سورفکتانت غیر یونی (Pluronic L-31) و بنزوئیل پروکسید استفاده شده است. به دلیل اینکه سیستم‌های میکروامولسیون، در طی فرایند پلیمریزاسیون پایدار باقی نمی‌ماند، در نتیجه ذرات غیر کروی با پایداری کم ایجاد می‌شود.

۵-۹. تهیه میکروامولسیون در CO₂ فوق بحرانی

اخیراً برخی از محققان برای تهیه فلزات و کالکوژنیدها از CO₂ فوق بحرانی به عنوان فاز روغنی استفاده می‌کنند. سورفکتانت‌های رایج در میکروامولسیون در این سیستم قابل استفاده نیست. زیرا نیروهای واندروالس بین مولکولی این ترکیبات بسیار قوی است. با انتخاب سورفکتانت مناسب می‌توان میکروامولسیون‌های پایداری را در چنین حلال‌هایی طراحی کرد.

در بیشتر این سیستم‌ها، از CO₂ به عنوان حلال فوق بحرانی استفاده می‌شود و سیال فوق بحرانی CO₂ به عنوان حلالی جدید و دوستدار محیط زیست موضوع بسیاری از مقالات (به‌ویژه در ساخت نانوذرات) است. دلایل انتخاب CO₂ فوق بحرانی عبارتند از:

✓ این حلال فرایندی را طراحی می‌کند که در تمیز است به عبارت دیگر به عنوان یک "حلال سبز"^۳ شناخته می‌شود.

✓ جداسازی نانومواد تهیه شده، راحت‌تر انجام می‌گیرد. به این صورت که با کاهش فشار، حلال به صورت گاز در می‌آید و از محصول جامد جدا می‌شود.

تحقیقات جالبی توسط هان^۴ و همکارانش انجام گرفته است. آن‌ها با استفاده از حلال CO₂ فوق بحرانی، نانوذرات طلا را ساخته‌اند. ماده گزین^۵ برای پایداری سیستم آب/P104/ گزین در حضور CO₂ ناکافی است (EO)₂₇(PO)₆₁(EO)₂₇: P104 که EO: اتیلن اکسید و PO: پروپیلن اکسید است). اگر چه در فشارهای بالا، میکروامولسیون پایداری تشکیل می‌شود. نانوذرات طلا از طریق کاهش H₂AuCl₄ توسط KBH₄ تشکیل می‌شود. در ادامه با کاهش فشار حلال آزاد شده و سورفکتانت در فاز گزین باقی می‌ماند و در نتیجه نانوذرات طلا به راحتی از محلول واکنش جدا می‌شوند.

تکنیک دیگری موسوم به انبساط سریع محلول فوق بحرانی در حلال مایع (RESOLV)^۶ وجود دارد (شکل ۵-۲۹). در این روش میکروامولسیون پایدار حاوی کاتیون‌های نقره در CO₂ فوق بحرانی، با فشار از طریق یک نازل به محلول حاوی عامل کاهنده وارد می‌شود و در محیط

1- Methylmethacrylate (MMA)

2- Jayakrishnan

3- Green solvent

4- Han

5- Xylene

6- Rapid expansion of a supercritical solution into a liquid solvent (RESOLV)

ب) نانوذرات متیل متاکریلات

پلیمریزاسیون امولسیون استایرن و متیل متاکریلات (MMA)^۱ به وسیله جایا کریشنا^۲ بررسی شده است. در این سیستم سورفکتانت غیر یونی (Pluronic L-31) و بنزونیل پروکسید استفاده شده است. به دلیل اینکه سیستم‌های میکروامولسیون، در طی فرایند پلیمریزاسیون پایدار باقی نمی‌ماند، در نتیجه ذرات غیر گروی با پایداری کم ایجاد می‌شود.

۵-۹. تهیه میکروامولسیون در CO₂ فوق بحرانی

اخیراً برخی از محققان برای تهیه فلزات و کالکوزنیدها از CO₂ فوق بحرانی به عنوان فاز روغنی استفاده می‌کنند. سورفکتانت‌های رایج در میکروامولسیون در این سیستم قابل استفاده نیست. زیرا نیروهای واندروالسی بین مولکولی این ترکیبات بسیار قوی است. با انتخاب سورفکتانت مناسب می‌توان میکروامولسیون‌های پایداری را در چنین حلال‌هایی طراحی کرد.

در بیشتر این سیستم‌ها، از CO₂ به عنوان حلال فوق بحرانی استفاده می‌شود و سیال فوق بحرانی CO₂ به عنوان حلالی جدید و دوستدار محیط زیست موضوع بسیاری از مقالات (به‌ویژه در ساخت نانوذرات) است. دلایل انتخاب CO₂ فوق بحرانی عبارتند از:

✓ این حلال فرایندی را طراحی می‌کند که در تمیز است به عبارت دیگر به عنوان یک "حلال سبز" شناخته می‌شود.

✓ جداسازی نانومواد تهیه شده، راحت‌تر انجام می‌گیرد. به این صورت که با کاهش فشار، حلال به صورت گاز در می‌آید و از محصول جامد جدا می‌شود.

تحقیقات جالبی توسط هان^۴ و همکارانش انجام گرفته است. آن‌ها با استفاده از حلال CO₂ فوق بحرانی، نانوذرات طلا را ساخته‌اند. ماده گزین^۵ برای پایداری سیستم آب/P104/ گزین در حضور CO₂ ناکافی است (EO)₂₇(PO)₆₁(EO)₂₇: P104 که EO: اتیلن اکسید و PO: پروپیلن اکسید است). اگر چه در فشارهای بالا، میکروامولسیون پایداری تشکیل می‌شود. نانوذرات طلا از طریق کاهش HAuCl₄ توسط KBH₄ تشکیل می‌شود. در ادامه با کاهش فشار حلال آزاد شده و سورفکتانت در فاز گزین باقی می‌ماند و در نتیجه نانوذرات طلا به راحتی از محلول واکنش جدا می‌شوند.

تکنیک دیگری موسوم به انبساط سریع محلول فوق بحرانی در حلال مایع (RESOLV) وجود دارد (شکل ۵-۲۹). در این روش میکروامولسیون پایدار حاوی کاتیون‌های نقره در CO₂ فوق بحرانی، با فشار از طریق یک نازل به محلول حاوی عامل کاهنده وارد می‌شود و در محیط

1- Methylmethacrylate (MMA)

2- Jayakrishnan

3- Green solvent

4- Han

5- Xylene

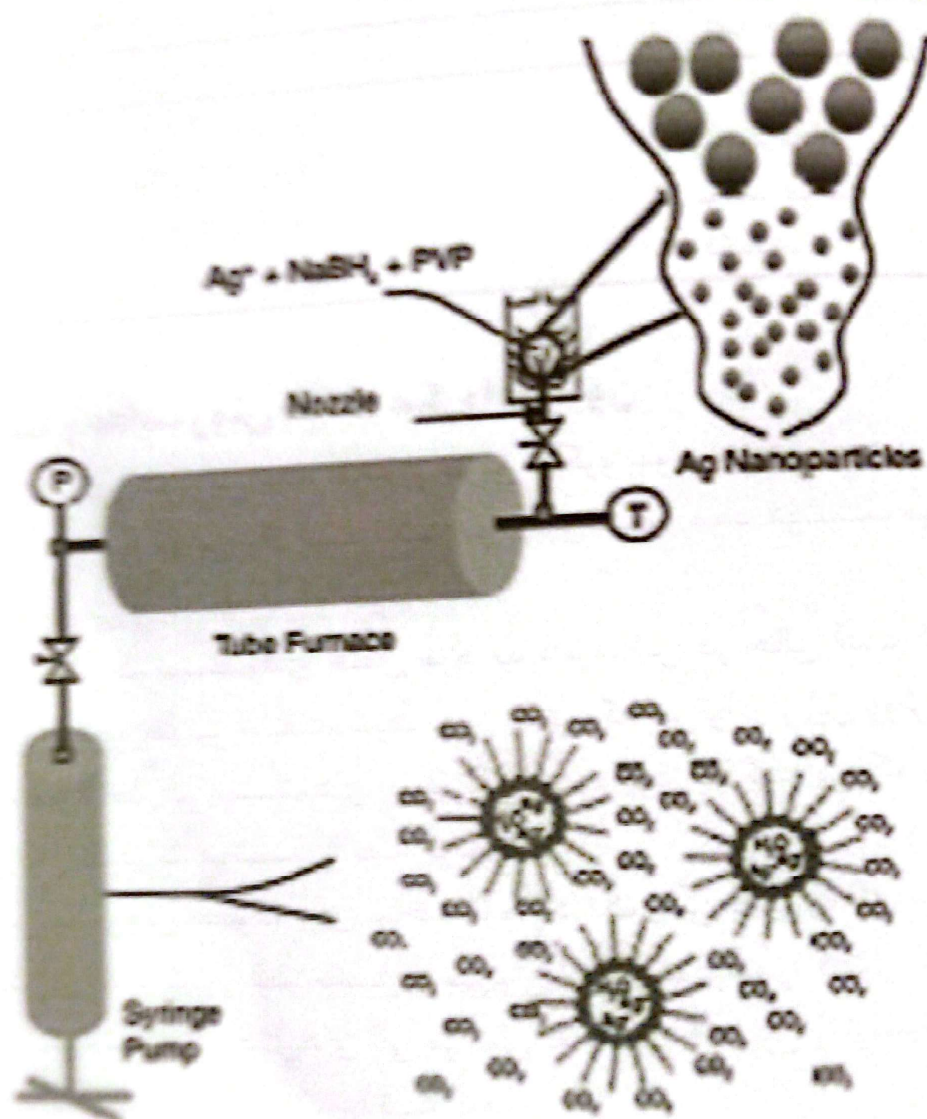
جدید منبسط می‌شود. در نتیجه یون‌های نقره کاهش یافته و نانوذرات نقره ایجاد می‌شود. همچنین می‌توان به راحتی اندازه‌ی نانوذرات نقره را نیز با استفاده از فشار محلول کنترل کرد. میکروامولسیون آب / سیال فوق بحرانی (w/sc-fluid) به همان روش میکروامولسیون‌های معمولی تهیه می‌شود. در ابتدا با استفاده از سورفکتانت مناسب، مخلوط همگن و پایداری تهیه می‌شود. که در بیشتر موارد از سورفکتانت AOT استفاده می‌شود. اگرچه در سیستم آب / AOT / sc-CO₂ میکروامولسیون پایداری تشکیل نمی‌شود و برای ایجاد سیستم پایدار به کوسورفکتانت فلئوئوردار مانند پرفلوئورو پلی اتر - فسفات (PFPE-PO₄)^۱ و یا F- پنتانول نیاز است. یکی از پایدارکننده‌های عمومی، سورفکتانت فلئوئوردار آمونیوم پرفلوئوروپلی اتر (PFPE-NH₄)^۲ است. موضوع بسیاری از مقالات شناسایی کوسورفکتانت و یا سورفکتانت مناسب، برای این گونه سیستم‌ها است. به عنوان مثال روبرتز^۳ و همکارانش با افزودن ۱۰٪ هگزان به سیستم ایزو استریک اسید / AOT / sc-CO₂، سیستم پایداری را ایجاد کرده اند. پایداری میکروامولسیون‌های آب / sc-CO₂ ممکن است، بوسیله واکنش دهنده‌های قطبی پایدارشده در مایسل معکوس، فراهم آید.

اخیراً جی^۱ و همکارانش از سیستم آب / AOT و پرفلور و پلی اتر - فسفات اتر (PFPE-PO₄)^۵ به عنوان کوسورفکتانت در CO₂ فوق بحرانی در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و فشار ۳۶۷ بار برای تهیه نانوذرات نقره به کار برده‌اند. دو محلول مایسل یکی حاوی AgNO₃ و دیگری حاوی NaBH(OAc)₃ به عنوان عامل کاهنده تهیه و سپس با هم مخلوط می‌شود. ذرات بدست آمده قطری در حدود ۵-۱۵ نانومتر دارند (شکل ۵-۳۰). این روش برای ساخت Cu، CdS و ZnS نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. می‌توان از این روش برای تهیه نانوذرات هالیدهای نقره نیز استفاده کرد.

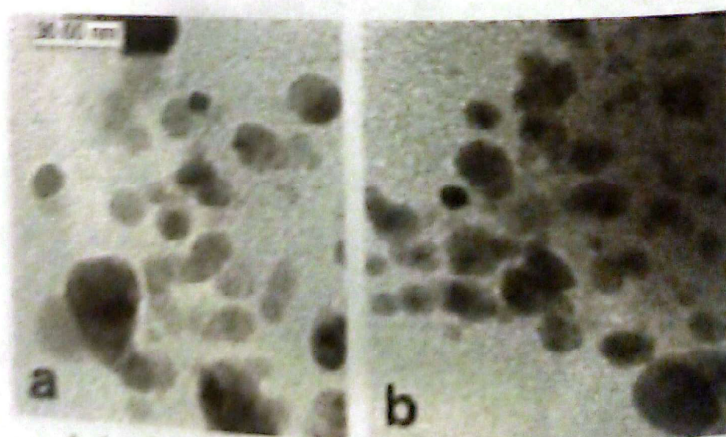
لین^۶ و همکارانش روش مایسل معکوسی را به کار برده‌اند که در آن ابتدا دانه‌های بلوری در هسته‌های مایسل رسوب می‌کند و سپس با اضافه کردن یک واکنش‌گر به تدریج رشد می‌کنند. این روش مانند روش هم‌رسوبی است، با این تفاوت که از محلول میکروامولسیون، استفاده شده است. این روش برای کاهش توزیع اندازه ذرات بسیار مناسب است. همچنین این روش، برای تهیه نانوذرات کبالت مناسب است. نانوذرات کبالت در هنگام استفاده از بورهیدرید به عنوان عامل کاهنده و در حضور مقادیر بسیار زیاد آب، تمایل به تشکیل Co₂B را دارد. در این روش بهینه شده نسبت آب به سورفکتانت را پایین و ثابت نگه می‌دارند. بعد از اینکه دانه‌های کوچک Co درون هسته مایسل‌ها تشکیل شد محلول آبی Co²⁺ و یا BH₄⁻ به تدریج به محلول میکروامولسیون اضافه می‌شود و این فرایند بارها تکرار می‌شود. با افزودن واکنشگر، ذرات کبالت

1- Perfluoropolyether-phosphate
2- Fluorinated surfactant
3- Roberts

بر روی دانه‌های کبالت قبلی رسوب می‌کند و مقدار بسیار کمی از آن‌ها هستند که جدیدی را تولید می‌کنند. اندازه ذرات نهایی می‌تواند در محدوده ۳/۸-۸/۸ نانومتر کنترل شود. این روش را می‌توان برای سایر فلزات نیز بکار برد.



شکل ۵-۲۹. طرح شماتیکی دستگاه RESOLV



شکل ۵-۳۰. تصویر TEM نانوذرات نقره در سیستم میکرو امولسیون حاوی CO_2 (a) مایع CO_2 ($25^\circ C$ و 30.0 bar) فوق بحرانی ($25^\circ C$ و 31.1 bar)

نانومواد مختلف بسیاری با استفاده از این روش ساخته شده اند. جدول (۵-۵) فهرست برخی از نانوذرات تهیه شده بوسیله میکروامولسیون آب/سیال فوق بحرانی CO_2 را نشان می دهد.

جدول ۵-۵. نانومواد تهیه شده در میکروامولسیون آب / $SC-CO_2$

مثال	محصول
Ag, Rh, Pd, Cu	فلزات
TiO_2 , TiO_2/SiO_2	اکسید فلزات
CdS, Ag_2S	سولفید فلزات
AgI, AgBr, AgCl	هالید فلزات

۵-۱۰. مزایا و معایب روش ساخت میکروامولسیون

ددها کاربرد مهم برای نانوذرات ایجاد شده از طریق میکرو امولسیون ها وجود دارد. یکی از این کاربردها ساخت مواد با کارایی بالا است مانند: مواد فوق هادی، مواد هوشمند، مواد پوششی در سنسورهای بیولوژیکی و یا شیمیایی و غیره.

می توان از این روش در سیستم های انتقال مواد بهره برد. این در حالی است که ممکن است حتی در صنایع بیو داروها نیز استفاده شود. بدین معنی که می توان از این روش برای رساندن دارو به هدف مورد نظر در سیستم های بیولوژیکی، بهره برد. به گونه ای که با اصلاح سطح مایسل ها، می توان نانوذرات هوشمند را تهیه کرد.

مایسل معکوس یک روش مطلوب برای ساخت نانومواد تک پاش با اندازه های متفاوت و متنوع می باشد. به طوری که با کنترل قطر مایسل ها می توان اندازه نانوذرات را کنترل کرد.

همچنین به دلیل استفاده از حلال های آلی می توان به راحتی اکسیژن را از سیستم حذف کرد و نانومواد که به اکسیژن حساس اند را تهیه کرد.

می توان بسیاری از نانومواد که با دیگر روش ها به سختی تهیه می شوند، توسط این روش تهیه کرد. زیرا سطح نانومواد با سورفکتانت ها پوشیده می شود. همچنین پایداری این نانوذرات در محیط بسیار بیشتر از سایر نانوذرات است. تمام مایسل ها اندازه یکسانی دارند. به همین دلیل نانوذرات تهیه شده، دارای اندازه و شکل کاملاً یکسان و همگنی اند.

نکته دیگر اینکه می توان سطح نانومواد را نیز اصلاح کرد. در سال های اخیر بخشی از روش های ساخت نانومواد به تغییر شکل و اصلاح سطحی سولفیدهای فلزات اختصاص یافته است. این اصلاح سطحی برای پایداری نانومواد بسیار مهم است به صورتی که ویژگی های فیزیکی و شیمیایی آن ها را تحت تأثیر قرار می دهد. مزیت دیگر این است که باعث می شود مواد از محلول مایسل جدا شده و در حلال های دیگر پخش شود. برخی از عوامل پوشاننده ای نانومواد عبارتند از سدیم هگزا فسفولات، تیوفنول، فنیل تری، متیل سلنیم.

علی رغم تمام مزایایی که این روش دارد اما نباید پیچیدگی سیستم های مایسل را نادیده گرفت. مخصوصاً هنگامی که نمک های یونی در هسته های آبی حل شود، ثوابت معادلات و سرعت

واکنش‌ها بسیار متغیراند و خیلی بیشتر از سیستم‌های مشابه در محلول‌های آبی توده‌ای اهمیت دارند. یون‌های حل شده هم درحالات مایسل‌های معکوس و هم در تعادلات فازی موثراند.

همچنین شناسایی و انتخاب سورفکتانت مناسب برای هر یک از سیستم‌های مایسل معکوس و نرمال از اهمیت فراوانی برخوردار است. زیرا علاوه بر پایداری سیستم، به عنوان قالبی برای نانوذرات عمل می‌کند. از سوی دیگر برخی از سورفکتانت‌های استفاده شده در این روش، گران‌قیمت است و نمی‌توان از این روش برای تولید انبوه و صنعتی نانومواد بهره برد.