

METODE I METODOLOGIJE U FIZIČKOJ HEMIJI KOLOIDA

MMFHI 2017/2018

Bojana Vasiljević

Koloidni sistemi

Disperzni sistemi – koloidni sistemi – čestice jedne ili više supstanci koje su raspoređene (dispergovane) u okružujućoj sredini – **HETEROGENI SISTEMI**

Disperzna faza – faza čije su čestice dispergovane

Disperzno sredstvo (sredina) – faza u kojoj su čestice dispergovane

Čestice veličine 1-1000 nm

Koloidne čestice koje su manje od 100 nm imaju u mnogim slučajevima osobine koje su različite od čestica većih dimenzija!

Podela koloidnih sistema prema:

1. Veličini čestica
2. Obliku čestica
3. Solvataciji
4. Agregatnom stanju

Prema veličini čestica disperzne faze, koloidni sistemi dele se na:

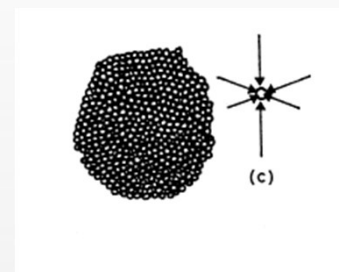
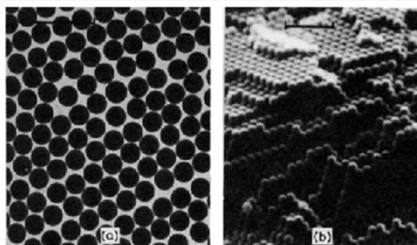
- Grubo disperzne sisteme – suspenzije i emulzije ($> 100 \text{ nm}$)
- Prave koloidne sisteme ($1 - 100 \text{ nm}$)
- Visoko disperzni sistemi, pravi rastvori ($< 1 \text{ nm}$)

Podela koloidnih sistema prema:

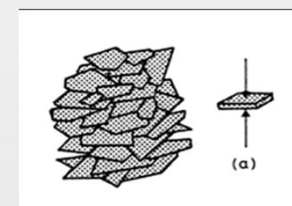
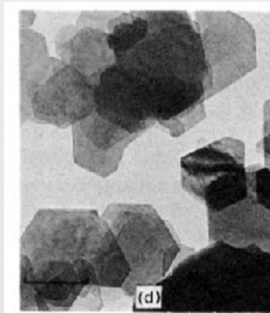
1. Veličini čestica
2. Obliku čestica
3. Agregatnom stanju
4. Solvataciji

Prema obliku čestica disperzne faze, koloidni sistemi dele se na:

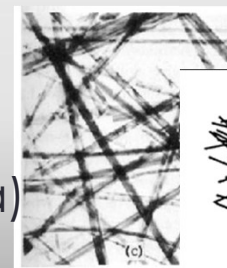
- Laminarne disperzne sisteme (čestice približno sfernog oblika)



- Korpuskularne disperzne sisteme (čestice oblika lamela i tankih listića)



- Fibrilarne disperzne sisteme (čestice u obliku štapića i vlakana)



Podela koloidnih sistema prema:

1. Veličini čestica
2. Obliku čestica
3. Solvataciji
4. Agregatnom stanju

Prema solvataciji – prema afinitetu čestica disperzne faze ka česticama disperzne sredine.

Liofilni koloidi – čestice imaju jak afinitet prema česticama disperzne sredine, stabilni su, nema grupisanja i taloženja, nastaju sponatnim rastvaranjem

Liofobni koloidi - mali afinitet, čestice nisu solvatisane, nestabilni, lako se grupišu i talože, nastaju dispergovanjem u sredstvu u kome se ne rastvaraju

Hidrofobni i hidrofilni (voda)

Lipofobni i lipofilni (masti i ulja)

Podela koloidnih sistema prema:

1. Veličini čestica
2. Obliku čestica
3. Solvataciji
4. Agregatnom stanju

		Disperzna faza		
		Gas	Tečno	Čvrsto
Disperzna sredina	Gas	/	Aerosol	Aerosol
	Tečno	Pena	Emulzija	Sol, gel
	Čvrsto	Čvrsta pena	Čvrsta emulzija	Čvrsti sol

Koloidni sistemi - primeri

Pena



Čvrsta pena



Koloidni sistemi - primeri

Emulzije



Čvrste emulzije



TEČNO U ČVRSTOM

Opal je koloidni kristal u kome je u silicijum dioksidu rasporedjeno 5-10% molekula vode

Koloidni sistemi - primeri

Aerosol – čvrste
čestice u gasu

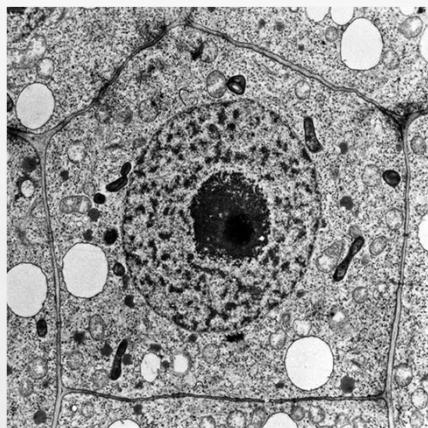


Aerosol – tečnost u
gasu



Koloidni sistemi - primeri

Sol



Gel



Čvrsti sol - Cranberry glass – disperzija čestica zlata u staklu



DOBIJANJE KOLOIDA 1

-**DISPERZIONIM METODAMA** (sitnjenje, dispergovanje grubo disperznih sa dodatnom stabilizacijom stabilizatorima ili peptizatorima)

-**KONDENZACIONIM METODAMA** (agregacija, kondenzacija manjih čestica u veće)

-**MEHANIČKO DISPERGOVANE**-u koloidnim mlinovima

-**ELEKTRODISPERGOVANJE**-električnom varnicom ili lukom (električno pražnjenje); elektrode od materijala npr. metala koji se disperguje, uronjene u disperzno sredstvo

-**HEMIJSKO DISPERGOVANJE**-peptizacijom ili rastvaranjem u podesnom rastvaraču

PEPTIZACIJA- proces suprotan koagulaciji. Čestice taloga **adsorbuju jone**, postaju **naelektrisane**, **odbijaju se** i prelaze u rastvor obrazujući koloid. **Peptizator** je supstanca koja peptizuje talog i to je najčešće neki **elektrolit**. Peptizacija je uspešna kod svežih taloga sa malim kristalima koji se još nisu ukрупnili. Npr. talog $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se peptizuje dodatkom HCl ili FeCl_3 . Lako se peptizuje $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 ...

DOBIJANJE KOLOIDA 2

-ULTRAZVUČNO DISPERGOVANJE-ultrazvučnim talasima (10^5 - 10^6 Hz)

HEMIJSKE METODE KONDENZACIJE- različitim hemijskim reakcijama (**hidroliza, oksidacija, redukcija, dvojna izmena**) pri čemu nastaju teškorastvorna jedinjenja ili dolazi do kristalizacije.

DVOJNA IZMENA: nastaju teško rastvorna jedinjenja npr. **As₂S₃** provođenjem **H₂S** kroz rastvor neke **As soli**

HIDROLIZOM soli mnogih metala koji grade nerastvorne okside (Fe, Cr, Al, Ce...). Hidroliza zagrevanjem, razblaživanjem.

REDUKCIJOM: npr. solovi metala (Au, Ag, Pt, Ir): dodavanjem nekog redukcionog sredstva (H₂, CO₂) u razblaženi rastvor soli metala

KONDENZACIJA SMANJENJEM RASTVORLJIVOSTI RASTVORKA-promenom rastvarača ili promenom temperature. Npr. voda u organskom rastvaraču (etar, hloroform) ako se naglo ohladi nastaje koloidna disperzija leda u organskom rastvaraču.

Najvažnije osobine koloidnih sistema potiču od:

- Veličine čestica, bar u jednoj dimenziji 1-1000nm
- Oblika čestica i njihove fleksibilnosti
- Površinskih pojava i površinskih osobina čestice uključujući i naelektrisanje
- Interakcije između čestica disperzne faze
- Interakcije između koloidnih čestica i vrsta koje čine disperzionu sredinu

ZAŠTO SU VAŽNI KOLOIDNI SISTEMI?

Oblasti nauke i tehnologije u kojima su koloidi vrlo značajni sistemi:

Analitička hemija

Fizička hemija

Biohemija i molekularna biologija

Proizvodnja različitih hemijskih proizvoda

Nauka o materijalima

Nauka o životnoj sredini

Geologija, nauka o nafti i zemljištu
proizvodnja nafte i prerada mineralnih
sirovina

Različite forme vizuelnih tehnologija

Kućni proizvodi, kućna hemija

Zašto koloidne čestice?

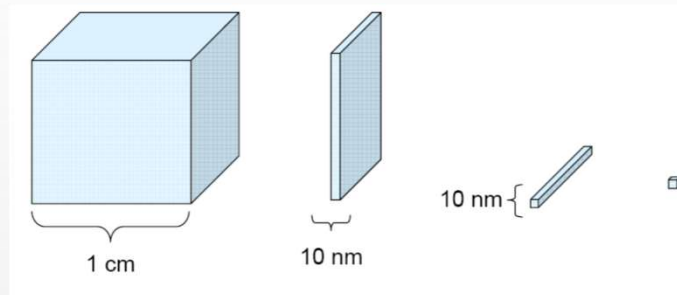
Dimenzije koloidnih čestica



Odnos površine
čestice prema
zapremini čestice



Nanomaterijali



N	1	10^6	10^{12}	10^{18}
A_1 (cm ²)	6	2	4×10^{-6}	6×10^{-12}
A_{tot} (cm ²)	6	2×10^6	4×10^6	6×10^6

Zbog prisustva velikog broja čestica, ukupna površina sistema je velika, samim tim interakcije na granici faza su od velikog značaja i one određuju ponašanje sistema

Nanomaterijali

Primeri

Dve dimenzije (par nm u prečniku, dužine do nekoliko cm)	Tri dimenzije (<100 nm u prečniku)
Ugljenične i neorganske nanotube	Nanočestice
Ugljenični i neorganski nanoštapići	Fulereni
Nanoljuspice	Dendrimeri
Nanožice i nanovlakna	Kvantne tačke
Biopolimeri	

Procesi za dobijanje nanomaterijala

Top-down	Bottom-up
Mlevenje u mlinovima velike energije	Kristalizacija
Mehanohemijsko mlevenje	Sol-gel sinteza
Kondenzacija iz gasne faze	Samo-organizovanje čestica
Elektro-eksplozije, laserska ablacija, spaterovanje...	Hemijska depozicija iz pare

Nanočestice zlata - PRIMER

Nanočestice zlata imaju primene u različitim poljima nauke kao što su kataliza, markeri za elektronsku mikroskopiju, učestvuju u procesu DNK sekvencioniranja...

Postoji mnogo procedura za sintezu nanočestičnog zlata u zavisnosti od željene veličine nanočestica.

Zlatne čestice je prvi put sintetisao Faradej 1857 redukcijom AuCl_4 jona korišćenjem fosfora u ugljendisulfidu (sinteza u dve faze).

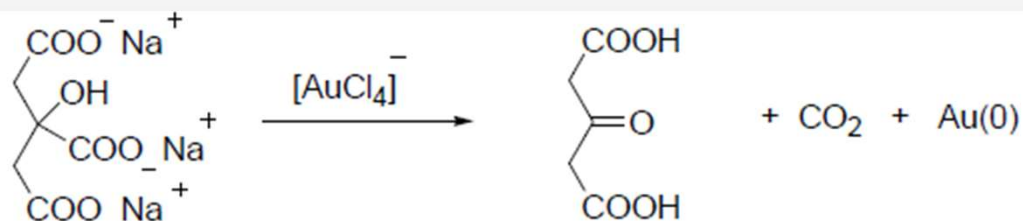
Procedure za sintezu zlatnih hidrosolova uključuju:

- (1) Redukciju vodenog rastvora AuCl_4 jona različitim redukcionim sredstvima kao što su limunska kiselina, natrijum borhidrid ...
- (2) Zračenjem indukovana redukcija jona zlata
- (3) Sonoheмиjska redukcija jona zlata...

Za proceduru (1) najčešće je neophodno korišćenje površinski aktivne supstance koja vrši stabilizaciju nanočestica

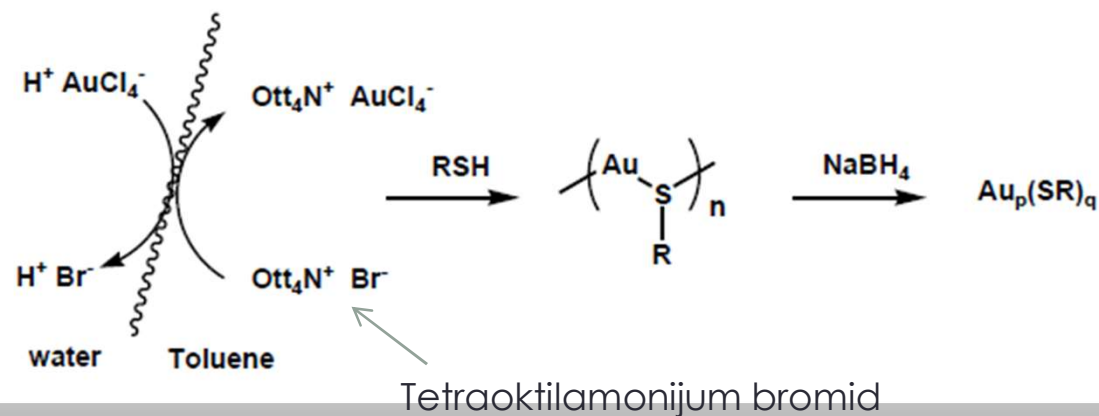
- Prekursor je HAuCl_4 , druge soli zlata
- Stabilizator (karboksilati, amini, tioli, polimeri)
- Redukujuće sredstvo: limunska kiselina i njene soli, askorbinska kiselina, borhidridi

Turkevich-eva sinteza



Sinteza u jednoj fazi –
polarni rastvarač
Stabilizator je u isto vreme
i redukcionno sredstvo
Velike čestice
Elektrostatička
stabilizacija

Brust and Schriffin sinteza



Sinteza iz dve faze
Stabilizator je različit od
redukujćeg sredstva
Male čestice, ali
podložne agregaciji
Sterna stabilizacija

Parametri koji kontrolišu veličinu čestica

- Brzina reakcije: brзом reakcijom nastaju manje nanočestice
- Stabilizator: Veća količina stabilizatora vodi ka manjim nanočesticama

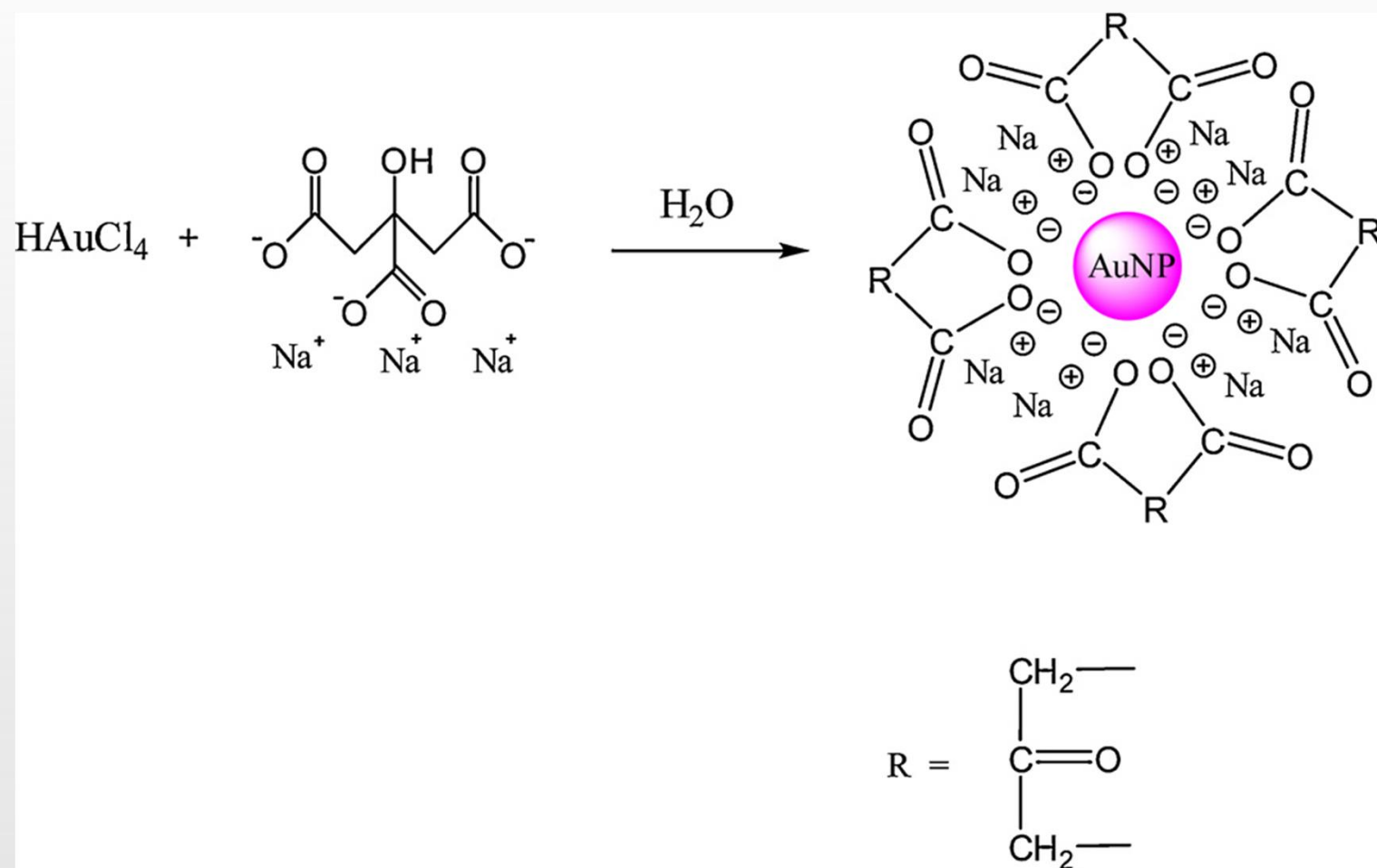
Parametri koji kontrolišu disperznost veličine čestica

- Temperatura: visoke temperature vode manjoj disperznosti
- Stabilizator: slabiji stabilizator omogućava manju disperznost

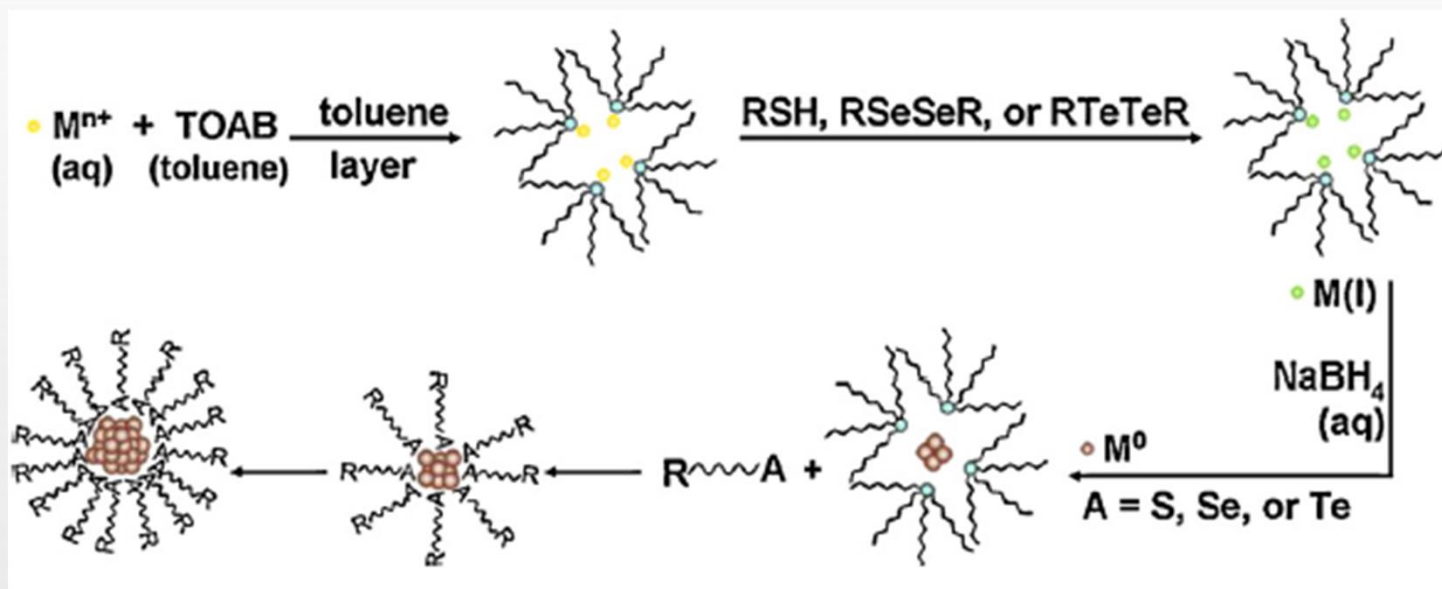
Parametri koji kontrolišu oblik nanočestica

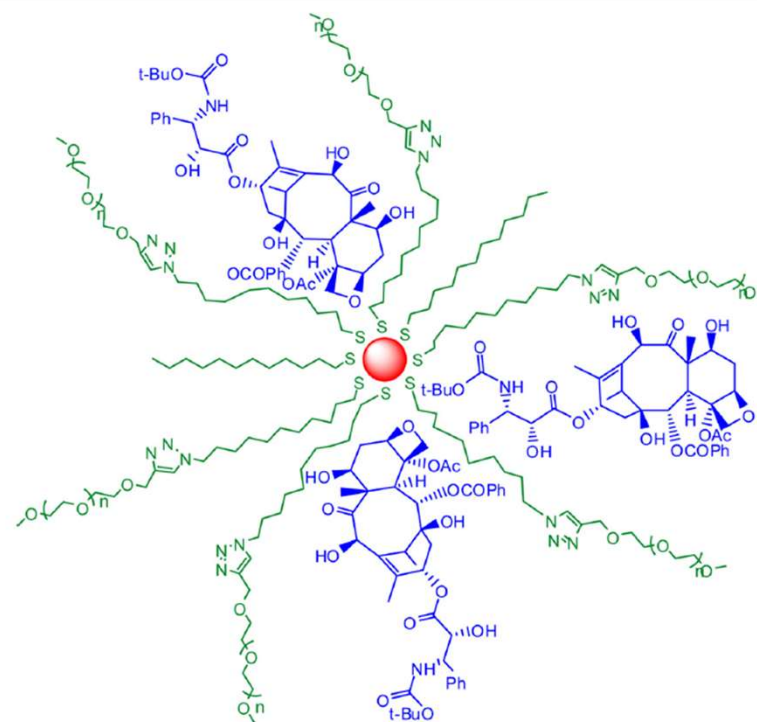
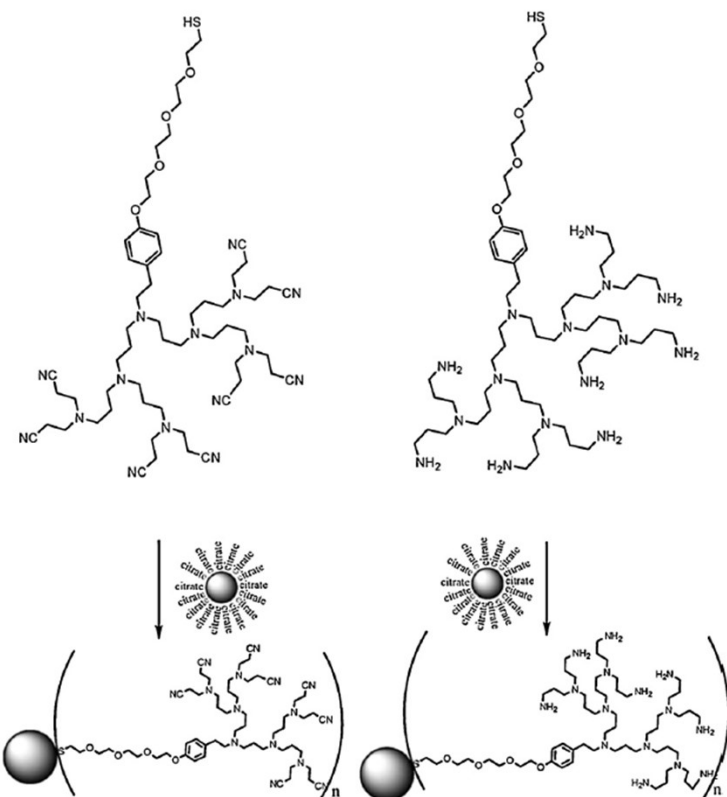
- Različita stabilizacija ravni čestica koje služe kao centri nukleacije

Turkevich-eva sinteza



Brust and Schriffin sinteza





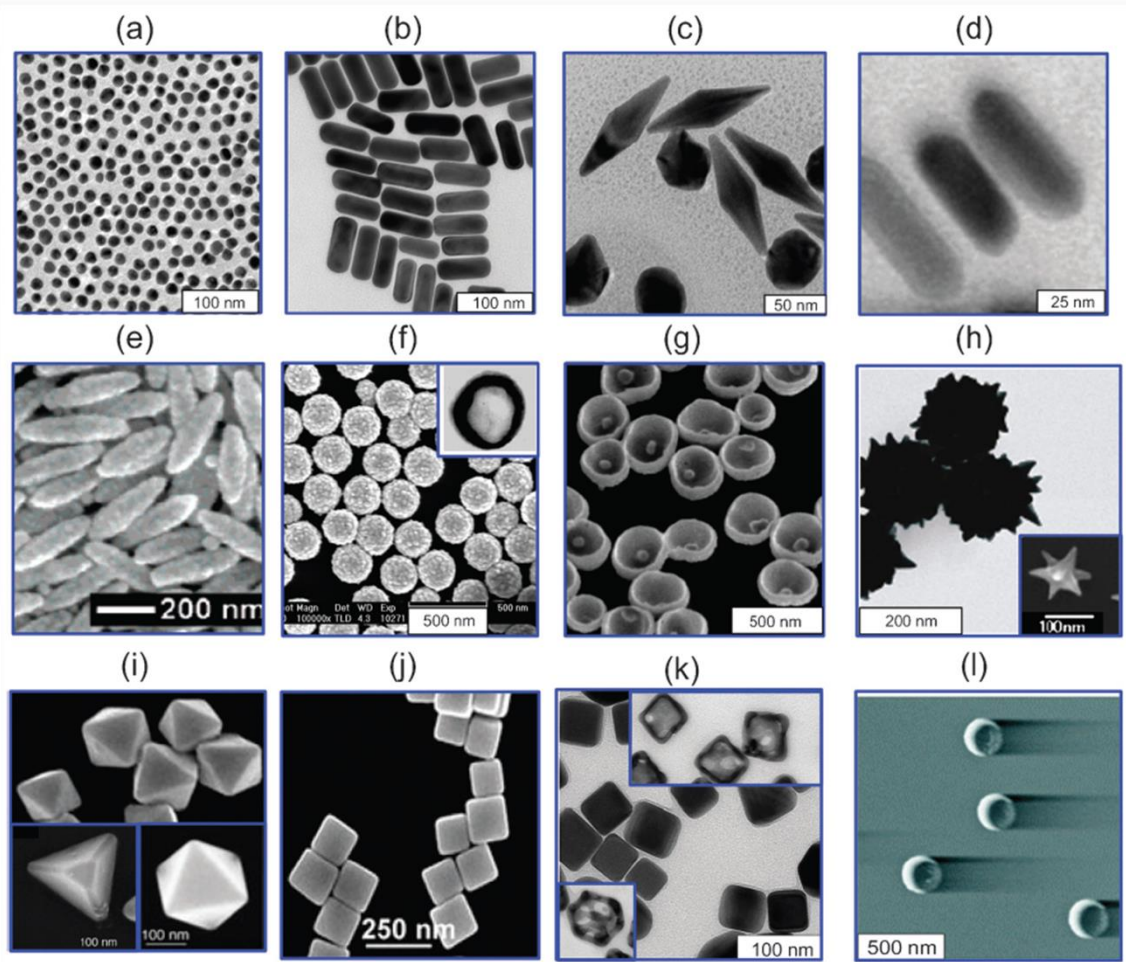
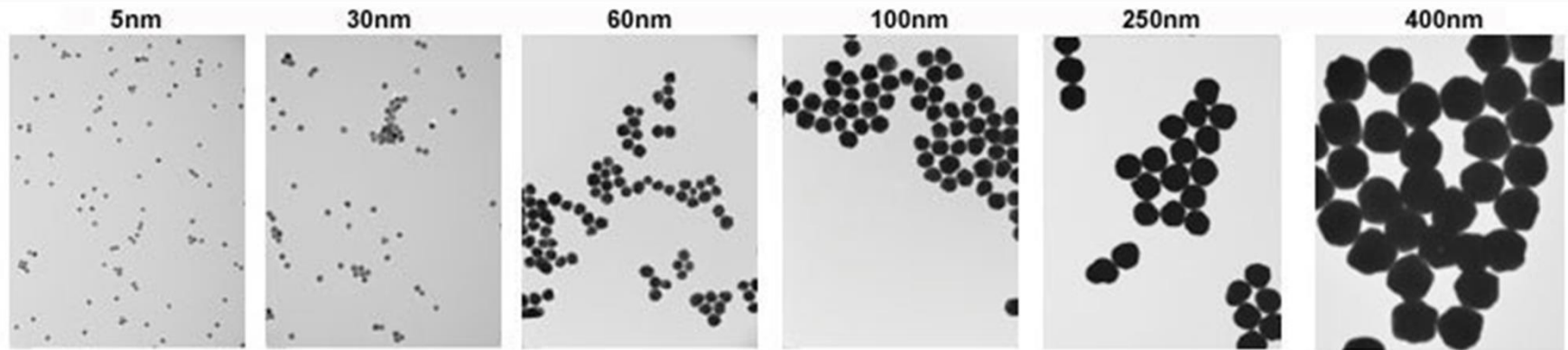


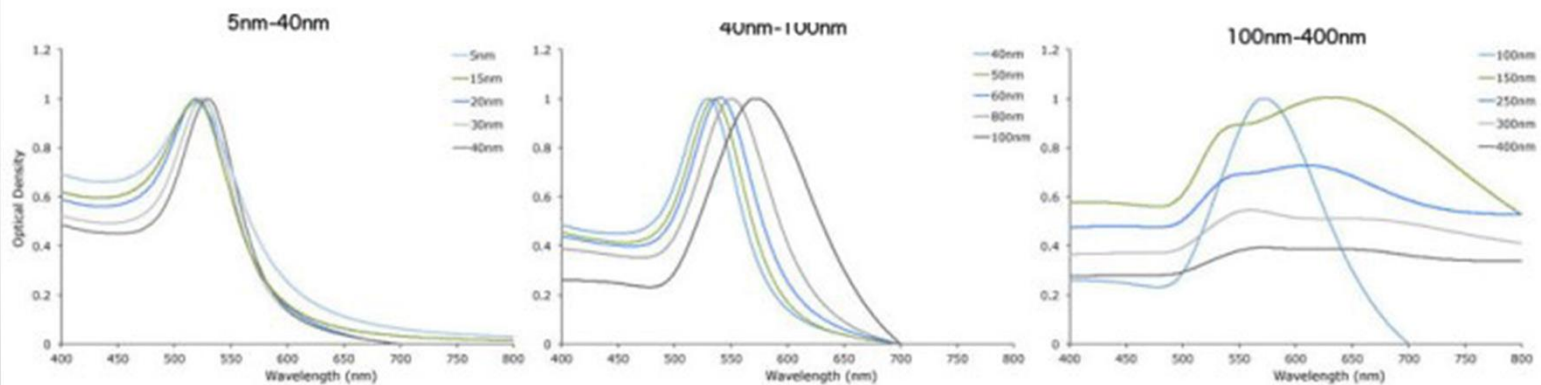
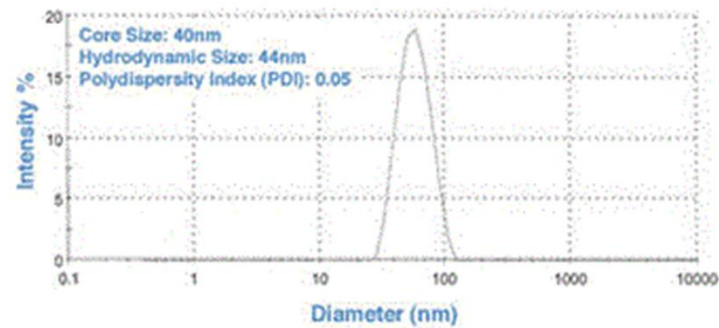
Fig. 2 Various types of plasmon-resonant nanoparticles: 16 nm nanospheres (a);²⁵ gold nanorods (b);⁴⁴ gold bipyramids (c);⁴⁵ gold nanorods surrounded by silver nanoshells (d);²⁵ “nanorice” (gold-coated Fe_2O_3 nanorods) (e);⁴⁶ SiO_2/Au nanoshells (f)²⁵ (the inset shows a hollow nanoshell⁴⁷); nanobowls with bottom cores (g);⁴⁸ spiky SiO_2/Au nanoshells (h)⁴⁹ (the inset shows a gold nanostar⁵⁰); gold tetrahedra, octahedra, and cubooctahedra (i);^{51,52} gold nanocubes (j);⁵¹ silver nanocubes and gold–silver nanocages obtained from them (in the insets) (k);⁵³ and gold nanocrescents (l).⁵⁴ Adapted from the data of the cited papers by permission from The Royal Society of Chemistry, Elsevier, IOP Publishing,

Nanočestično zlato

Tem



Dynamic Light Scattering



Interakcija nanočestica zlata i svetlosti je zavisna od veličine čestica zlata (generalno to važi za plemenite metale) – pojavljuje se oštra i intenzivna apsorpciona traka u vidljivoj oblasti.

Nastaje kao posledica interakcije i rezonancije između slobodnih elektrona kod plemenitih metala i oscilujuće električne komponente EM zračenja

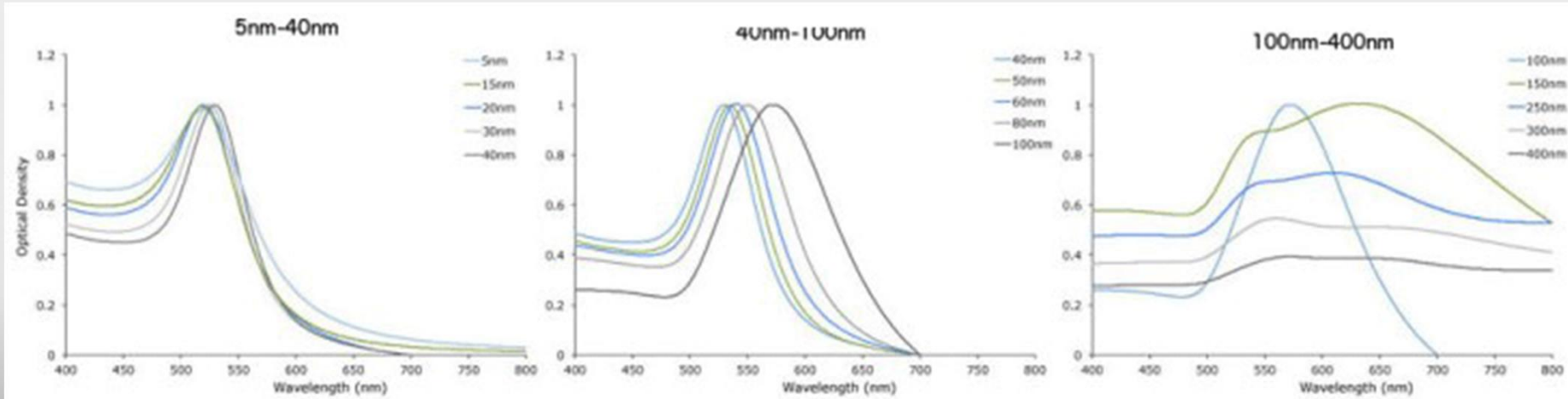
Površinska plazmonska rezonancija

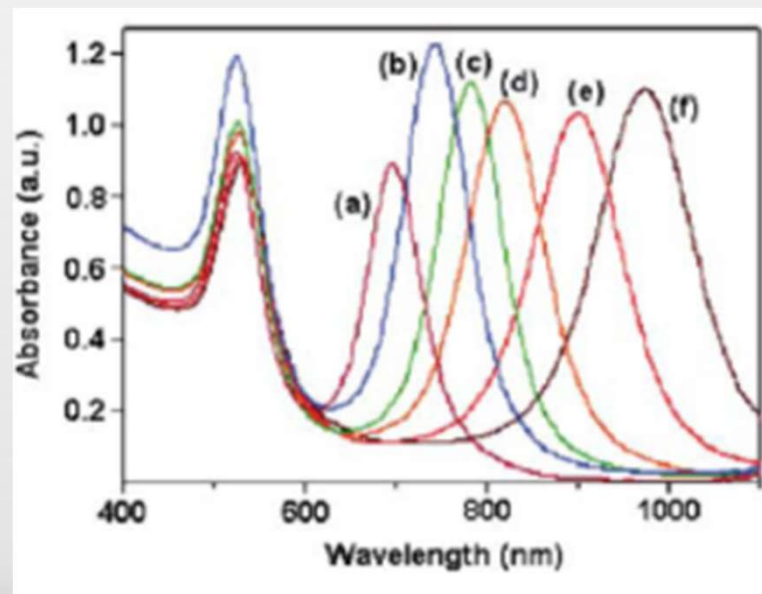
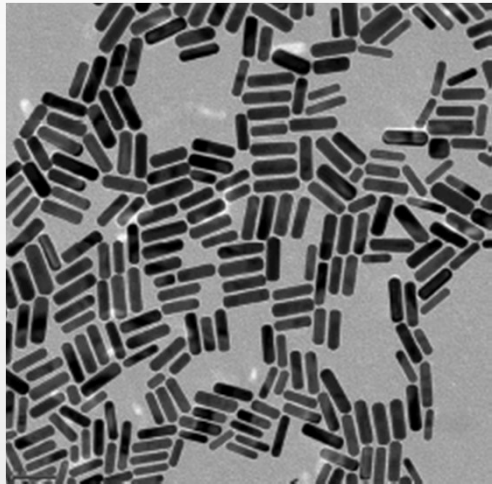


Nanočestice zlata imaju veliki broj lako polarizabilnih elektrona u provodnoj zoni, što je potreban uslov za interakciju sa elektromagnetnim poljem i pojavu nelinearnih optičkih fenomena. U poređenju sa drugim organskim i neorganskim hromoforima, nanočestice zlata dijametra većeg od 2 nm su izuzetno fotostabilne, imaju skoro 100% efikasnost konverzije svetlosti u toplotu i sposobnost da pojačaju magnetno polje na nanometarskim rastojanjima od površine metala.

Kod monodisperznih nanočestica zlata ($\sim 30\text{nm}$) javlja se apsorpcija zračenja na oko ($\sim 450\text{ nm}$ – plavo zeleni deo spektra) dok se reflektuje crveni deo spektra ($\sim 700\text{ nm}$).

Kako se povećava veličina čestica, apsorpcioni maksimum se pomera ka većim talasnim dužinama i crveni deo spektra se apsorbuje, a uzorci imaju svetlo plavu ili purpurnu boju.





Epitaxial Growth of Heterogeneous Metal Nanocrystals: From Gold Nano-octahedra to Palladium and Silver Nanocubes

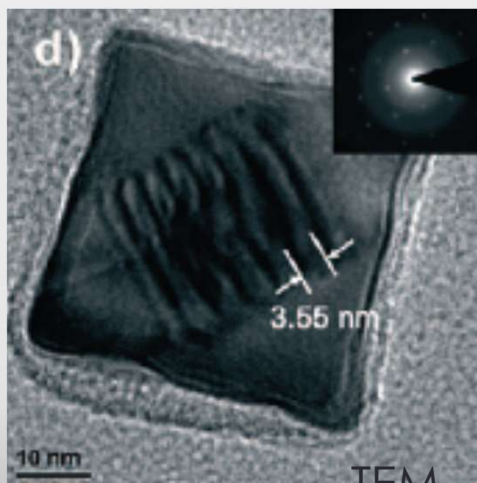
Feng-Ru Fan, De-Yu Liu, Yuan-Fei Wu, Sai Duan, Zhao-Xiong Xie,* Zhi-Yuan Jiang, and Zhong-Qun Tian*

Sinteza bimetalnih core-shell nanokockica

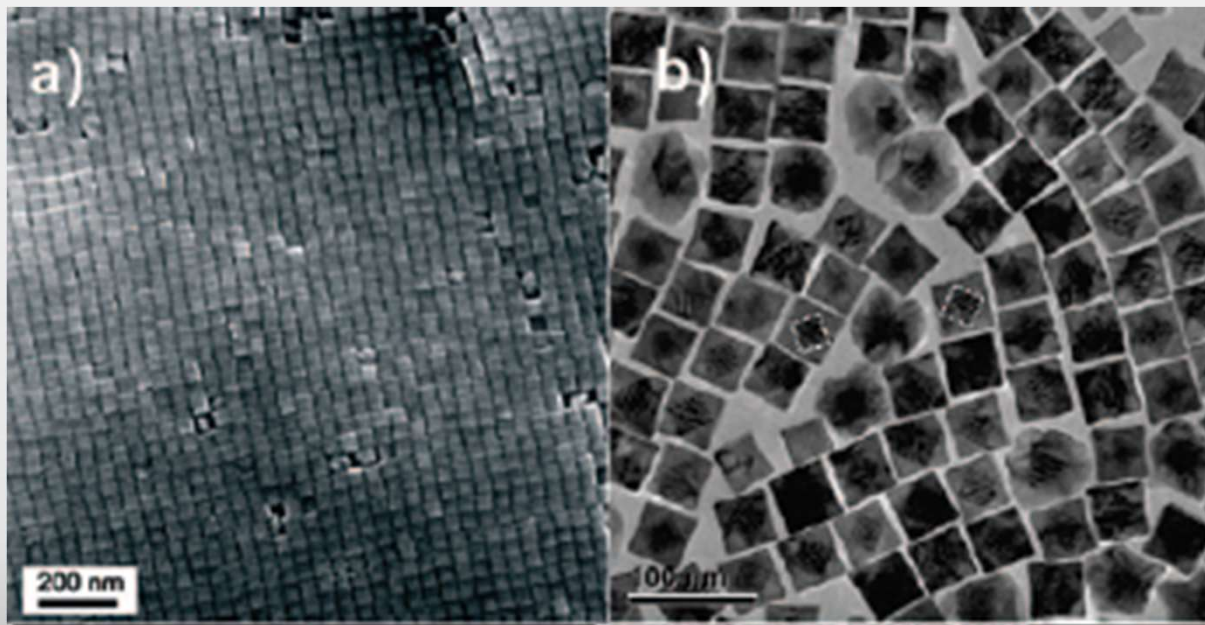
↓
Jezgro-omotač

Unutrašnjost nanočestica je jedan materijal, a omotač je drugi materijal

- Nanočestice zlata 3 nm – centri nukleacije
- Nanooktaedri zlata 30 nm – jezgro (core)
- Redukcijom H_2PdCl_4 askorbinskom kiselinom uz pomoć surfaktanta (CTAB) dobijen je omotač (shell) od Pd
- Au@Pd
- Au@Ag



TEM

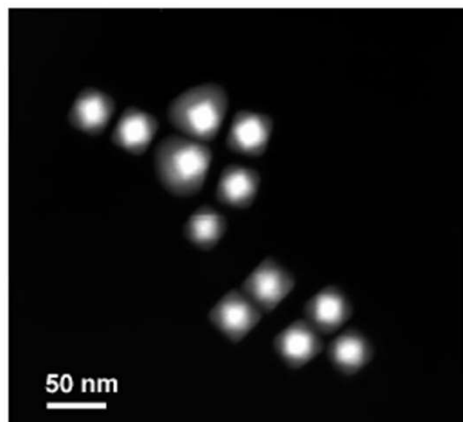


SEM

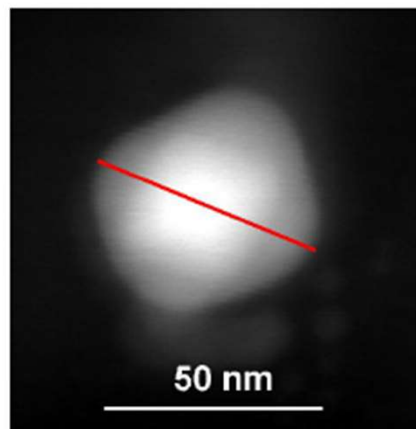
TEM

STEM+EDS

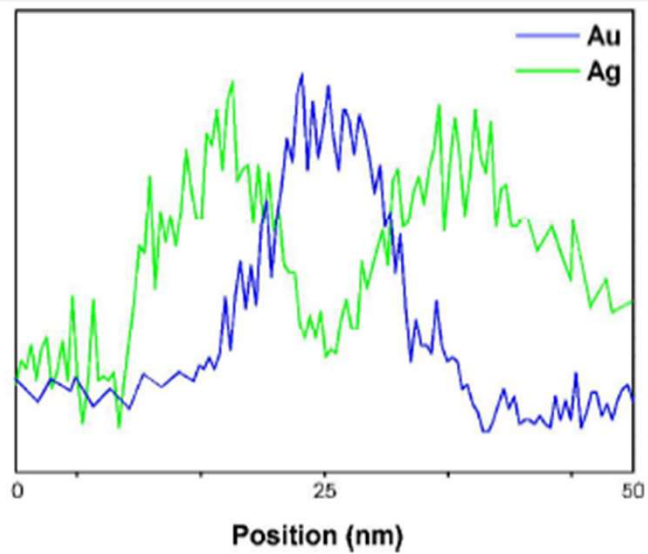
a)



b)



Au@Ag



d)

