

MASTEROPPGAVE I KJEMI

**Syntese av Ag-nanopartikler i mikroemulsjoner;
kontrollere morfologi ved å variere
mikroemulsjonsparametere, reaktanter og
stabilisatorer**

Av

Gunnstein Osmundsvaag

Oktober 2014



Kjemisk institutt

Universitetet i Bergen

Forord

Arbeidet med denne oppgaven ble utført ved Kjemisk institutt på Universitetet i Bergen under veiledning av Tore Skodvin.

Først vil jeg takke Tore Skodvin for veiledning og støtte under arbeidet. Jeg vil rette en særlig takk til ansvarlig ved elektronmikroskopisk felleslaboratorium, Irene Heggstad, for hjelp til opptak av TEM bilder.

Jeg vil også takke familie, venner og medstudenter ved Universitetet i Bergen for støtte og inspirasjon gjennom fem flotte år.

Gunnstein Osmundsvaag

Bergen, oktober 2014

Sammendrag:

I denne oppgaven har hovedfokuset vært å undersøke hvorvidt Ag-nanopartikler kan fremstilles i et W/O mikroemulsjonsystem bestående av AOT og dekan. Effekten av å variere ulike parametere som vann-til-surfaktantforhold, reduksjonsmidler, reaktantkonsentrasjon og tilsetningsmetode er undersøkt. De fremstilte partiklene er separert fra mikroemulsjonen ved å tilsette polar fase til mikroemulsjonen inntil en faseovergang kan observeres. Deretter ble partiklene sentrifugert ut av løsningen. For målinger på de fremstilte partiklene er det benyttet UV-VIS spektrometer, DLS og TEM.

Natriumborhydrid og askorbinsyre ble benyttet som reduksjonsmiddel og tilsatt direkte til mikroemulsjonene. Resultatene viser at Ag-nanopartikler kan fremstilles i mikroemulsjonssystemet. UV-VIS spektrene indikerer at partikkelstørrelsen øker med vann-til-surfaktantforholdet. Reaktantkonsentrasjonen har en innvirkning på endelig partikkelstørrelse, men det ble ikke etablert en tydelig sammenheng mellom reaktantkonsentrasjonen og den endelige partikkelstørrelsen. Valget av reduksjonsmiddel påvirker reaksjonshastigheten og stabiliteten til de fremstilte partiklene.

Målinger med TEM og DLS viste seg vanskelig å utføre. Det foreligger dermed ikke tilstrekkelig med målinger til å kvantifisere effekten av de ulike parameterne. Dermed vil det være noe usikkerhet knyttet til resultatene i denne oppgaven.

Forkortelser

UiB	Universitetet i Bergen
CMC	kritisk micellekonsentrasjon
HLB	Hydrofil-lipofil balanse
CCP	kritisk pakkeparameter
PIT	Faseinversjonstemperatur
SPR	Surface plasmon resonance (overflate-plasmonresonans)
UV	Ultrafiolett
VIS	Visible (her: synlig lys)
LED	Light emitting diode (lysdiode)
TEM	Transmisjons elektronmikroskop
DLS	Dynamisk lysspredning
ME	Mikroemulsjon
Ag-NPs	Nanopartikler av sølv
PDI	Polydispersity index (polydispersitetsindeksen)
W_0	[Vann]/[Surfaktant]
O/W	Olje i vann
W/O	Vann i olje
AOT	Aerosol OT (dioctyl sodium sulfosuccinate)
CTAB	Cetyltrimethylammonium bromide
MoS _x -NPs	Molybdenum sulfid-baserte nanopartikler
NP-5	Polyoxyethylene(5)nonylphenyl ether
Vit – C	Vitamin C (Ascorbinsyre)
PVP	Polyvinylpyrrolidone
NaBH ₄	Natriumborhydrid
AgNO ₃	Sølvnitrat
C ₆ H ₈ O ₆	Ascorbinsyre

Innholdsfortegnelse

1. Bakgrunn	9
2. Teori	10
2.1 Surfaktanter	10
2.2 Surfaktantaggregater	11
2.3 Mikroemulsjoner	13
2.4 Syntese av nanopartikler ved utfelling	17
2.5 Syntese av nanopartikler i mikroemulsjoner	20
2.5.1 Kjernedannelse og vekstprosesser	21
2.5.2 Utvekslingsrate	22
2.5.3 Surfaktantfilmfleksibilitet	23
2.5.4 Dråpestørrelse	25
2.5.6 Partikkel stabilisering	26
2.6 Kontroll av morfologi og størrelse på nanokrystalline strukturer	27
2.6.1 Vann-til-surfaktant forhold (W_0)	28
2.6.2 Valg av surfaktant	29
2.6.3 Valg av co-surfaktant	30
2.6.4 Valg av løsemiddel	31
2.6.5 Tilsats av ioniske forbindelser	32
2.6.6 Reaktantkonsentrasjon	32
2.7 Nanopartikler av sølv	33
2.7.1 Surface Plasmon Resonance (SPR)	33
2.7.2 Mie teori	34
2.7.3 Mie teori og nanopartikler av sølv	35
2.8 Målinger ved dynamisk lysbrytning (DLS)	37
2.9 UV-VIS spektroskopi	40
2.10 Transmisjonselektronmikroskopi (TEM)	41
2.11 Reduksjon av sølvnitrat til metallisk sølv	41
3. Eksperimentelt arbeid	43
3.1 Benyttede kjemikalier	43
3.2 Benyttede instrumenter	45
3.3 Målinger av micellestørrelse	46
3.4 Innledende forsøk	47
3.5 Metode	49

3.6 Variasjon av tilsetningsmetode	50
3.7 Reaksjonsforløp	51
3.8 Variasjon av reaktantkonsentrasjoner	51
3.9 Valg av reduksjonsmiddel.....	53
3.10 Variasjon av W_0	54
3.11 Separasjon av partiklene	56
3.12 TEM og DLS målinger på de fremstilte partiklene.....	58
4. Resultater og diskusjon	59
4.1 Målinger av micellestørrelse	59
4.2 Variasjon av tilsetningsmetode	60
4.3 Reaksjonsforløp	61
4.4 Variasjon av reaktantkonsentrasjoner	64
4.5 Valg av reduksjonsmiddel.....	66
4.6 Variasjon av W_0	69
4.7 Separasjon av partiklene	73
4.8 TEM og DLS målinger	76
5. Oppsummering og konklusjon	81
6. Videre arbeid	83
Referanseliste	85
Appendiks A	89
Appendiks B	91

1. Bakgrunn

Nanopartikler er definert som partikler med radius fra 1 og opp til 100 nm, med egenskaper som i stor grad skiller seg fra bulkmateriale [1]. Det er en økende interesse for nanopartikler av edle metaller som følge av de mange bruksområdene. Per dags dato benyttes nanopartikler innenfor blant annet katalyse [2], optikk [3], biomedisin [4] og mikroelektronikk [5].

Flere ulike metoder kan benyttes for fremstilling av nanopartikler. Allerede tidlig på 1980-tallet ble kolloidale løsninger av nanopartikler av platina, palladium og rhodium fremstilt av Friberg og Gault ved hjelp av mikroemulsjoner [6]. En mikroemulsjon er en termodynamisk stabil, isotrop blanding av olje og vann ved hjelp av en eller flere surfaktanter [7]. Ved fremstilling av metalliske nanopartikler er såkalte reverserte mikroemulsjoner mest brukt, hvor domener av vannfasen er dispergert i oljefasen. Størrelsen på disse domenene, kalt miceller, varierer mellom 1 – 100 nm, og avhenger av sammensetningen til systemet [7]. Ved å la reaksjonen foregå inne i micellene så man i det tidlige arbeidet for seg at partikkelstørrelse og form ville være bestemt av disse.

I utgangspunktet antok man at hver micelle gav opphav til en enkelt partikkel og at det totale innholdet av reaktanter i denne micellen ville bidra til partikkelvekst. Man så videre for seg at micellene var monodisperse og at de ikke utvekslet innhold med hverandre [8]. Reverserte eller omvendte mikroemulsjoner utgjorde dermed et attraktivt system for fremstilling av partikler hvor en tilsynelatende enkelt kunne kontrollere både form og størrelse ved å justere komposisjonen til mikroemulsjonen. Eksperimentelle resultater viste derimot at de fremstilte partiklene var større enn det man i utgangspunktet forventet [6].

Til tross for at dette i dag er en mye brukt metode for fremstilling av nanopartikler er det fremdeles flere ubesvarte spørsmål rundt selve reaksjonsmekanismen i en mikroemulsjon. Den vil i flere tilfeller avvike sterkt fra tilsvarende reaksjon i bulkfase. Der en tidligere mente at størrelse og form på de fremstilte partiklene ville været gitt direkte fra størrelse og form på micellene, vet man i dag at dette ikke nødvendigvis er tilfelle.

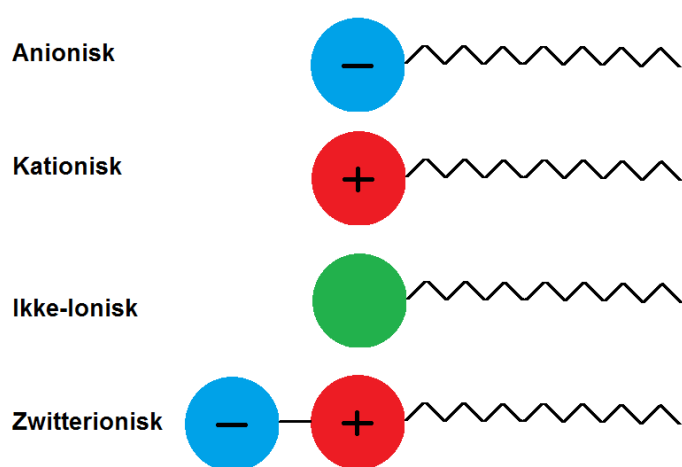
2. Teori

2.1 Surfaktanter

En surfaktant er en forbindelse som senker overflatespenningen til det mediet det er løst i, og/eller grenseflatespenningen mot andre faser. Surfaktanter er som regel amfifile organiske forbindelser. En amfifil forbindelse inneholder både en lipofil og en hydrofil del. Dette fører til at forbindelsen vil legge seg i grenseflaten mellom en polar og en upolar væske, og dermed senkes grenseflatespenningen mellom de to fasene [9].

Den lipofile delen består ofte av en eller flere hydrokarbonkjeder, ofte referert til som surfaktantens halegruppe. Fluorerte surfaktanter kan ha fluorkarbonkjeder og siloksan surfaktanter siloksankjeder. Den hydrofile delen, ofte referert til som surfaktantens hodegruppe, er den delen som normalt klassifiserer surfaktanten. Dersom surfaktanten har en negativt ladd hodegruppe kalles den en «anionisk surfaktant». Dersom surfaktanten har en positivt ladd hodegruppe kalles den en «kationisk surfaktant». En «zwitterionisk surfaktant», eller en «amfotær surfaktant», har en hodegruppe som både har en positiv og en negativ ladning mens en «ikke-ionisk surfaktant» har en hodegruppe uten ladning[9].

En nyttig parameter for å karakterisere surfaktanter er Hydrofil-lipofil balansen (HLB), en skala som går fra 1- 20. Den refererer til balansen mellom den hydrofile og den lipofile delen av surfaktantmolekylet. En surfaktant med en høy HLB er hydrofil og har dermed en sterk affinitet til vann, men en svakere affinitet til olje. Lipofile surfaktanter har lav HLB [10].



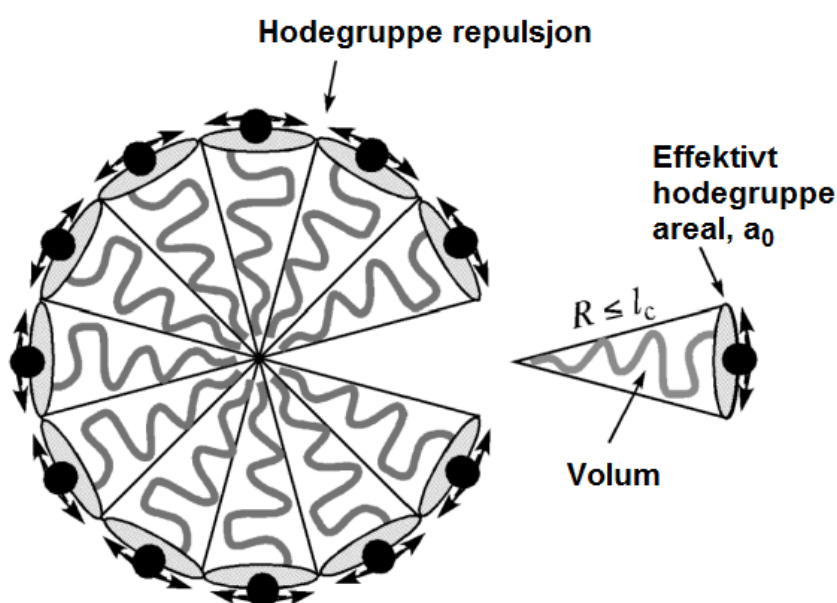
Figur 2. 1 – Klassifisering av surfaktanter på bakgrunn av strukturen til den polare hodegruppen

2.2 Surfaktantaggregater

En viktig parameter for surfaktanter er kritisk micellekonsentrasjon (CMC). Ved lave konsentrasjoner vil surfaktanten løses i vannfase som monomerer, men når konsentrasjonen av surfaktanten når CMC vil surfaktantmolekylene organiseres spontant og danne aggregater kalt miceller [11].

Vannmolekyler i væskefase kan danne en 3-dimensjonal hydrogenbundet struktur av hydrogenbandene med hulrom. Det vil hele tiden være en likevekt mellom dannelse og ødeleggelse av disse bindingene, og som følge av dette er vannmolekylene stadig i bevegelse. Ved tilsats av et hydrokarbon vil hydrokarbonene befinne seg i hulrommene mellom vannmolekylene og dermed begrense mulighetene for bevegelsene for vannmolekylene. Dette resulterer i et mer ordnet system og entropien senkes. Ved dannelsen av miceller vil de upolare hydrokarbonkjedene gå fra den ordnede polare fasen og sammen danne et upolart miljø. Dermed økes entropien i vannfasen [12]. Samtidig vil den polare hodegruppen til surfaktanten opprettholde kontakten med vannfasen og slik danne et ytre «skall».

Det er til en viss grad mulig å forutse form og fasong på micellene [13]. Figur 2.1 viser at dersom en surfaktant skal kunne danne en sfærisk micelle vil dette legge geometriske begrensinger på hode- og halegruppene. Hodegruppene opptar et effektivt areal « a_0 » (per molekyl) og halegruppene har et volum « V » samt en maks lengde « l_c ».



Figur 2. 2 - Micellens form avhenger av størrelse og form på monomeren den er satt sammen av [14]

For en sfærisk micelle med radius R kan aggregeringsnummeret « n » uttrykkes på to måter. Enten ved micellearealet som hodegruppen til monomeren opptar, eller ved volumet som halegruppene opptar.

$$n = \frac{4\pi R^2}{a_0} = \frac{4/3 \pi R^3}{V} \quad \text{Så:} \quad R = \frac{3V}{a_0} \quad (2.1)$$

Siden R må være $\leq l_C$, kan sfæriske miceller kun dannes dersom $3V/a_0 < l_C$,

$$\text{dvs. når} \quad \left[\frac{V}{a_0 l_C} \right] \leq \frac{1}{3} \quad (2.2)$$

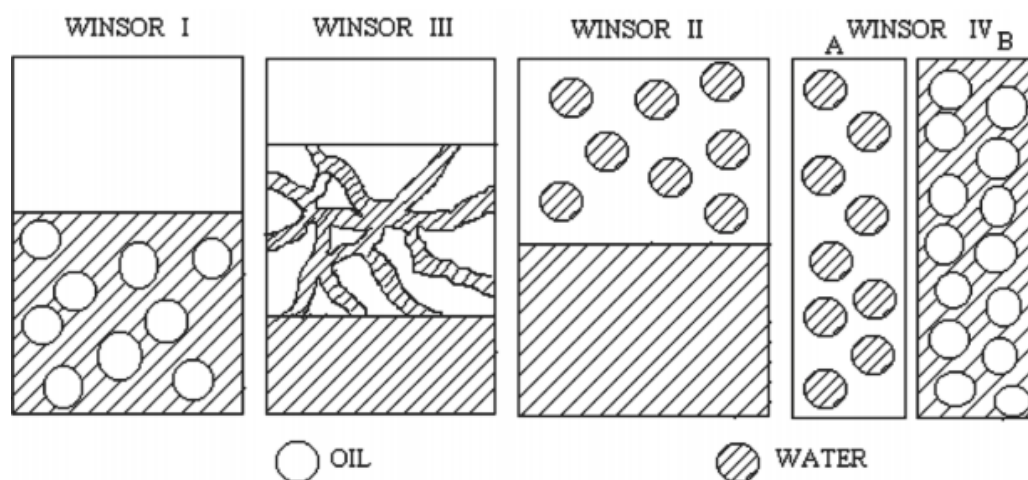
Brøken i parenteser i formel 2.2 kalles den kritiske pakkeparameteren (CPP) [15]. Denne verdien avgjør hvilken form aggregatet er ventet å danne [13]. For eksempel er sylindereformede miceller ventet når $1/3 < CCP < 1/2$. Noe forenklet CCP ansees som avhengig av størrelsesforholdet mellom hodegruppen og halegruppen på monomeren. Den avhenger likevel ikke kun av den fysiske geometrien til monomeren isolert. Effektivt hodegruppeareal, a_0 , for en ionisk surfaktant vil være avhengig av ionestyrken i det polare løsemiddelet. Arealet vil minke dess sterkere elektrostatiske skjerming løsemiddelet gir. På tilsvarende måte kan a_0 for en «ikke-ionisk surfaktant» senkes ved å øke temperaturen, som følge av den resulterende dehydreringen av hodegruppene.

Kunnskap om HLB, CMC og CCP kan være nyttig når man skal velge surfaktant for ulike applikasjoner, spesielt når målet er å sette sammen en mikroemulsjon for syntese av nanopartikler med kontrollert størrelse og form.

2.3 Mikroemulsjoner

En mikroemulsjon er en optisk klar, termodynamisk stabil (isotrop) blanding av to væsker som i utgangspunktet ikke er blandbare med hverandre [16]. Systemet er stabilisert av en eller flere surfaktanter. Det skilles hovedsakelig mellom tre ulike typer mikroemulsjoner, olje-i-vann (O/W), vann-i-olje (W/O eller reversert mikroemulsjon) og bikontinuerlig mikroemulsjon. Mikroemulsjoner har karakteristiske egenskaper som ultralav grenseflatespenning, stort grenseflateareal og mulighet til å løse både olje- og vannløselige komponenter.

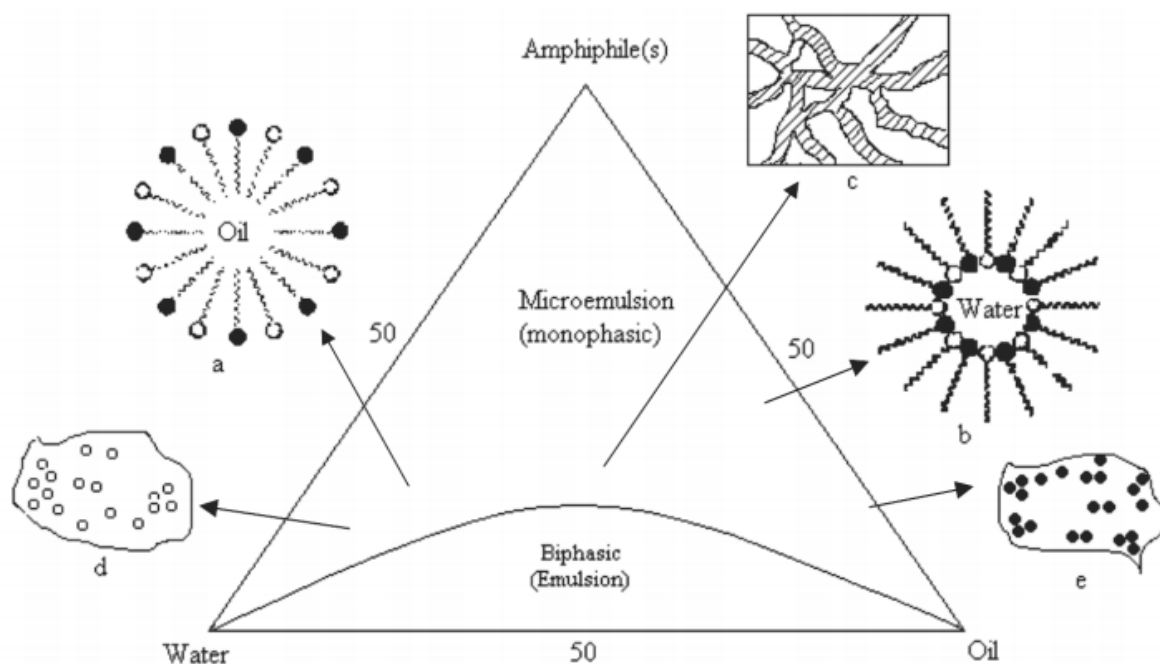
I tillegg til én-fase mikroemulsjoner finnes en rekke systemer hvor flere faser eksisterer i likevekt. Disse betegnes som Winsor system og er skissert i figur 2.3.



Figur 2.3 – Fire ulike fasedannelses situasjoner for vann-surfaktant-olje blandinger [17]

Et Winsor I system består av en O/W mikroemulsjon i likevekt med en oljefase. Et Winsor II system er en w/o mikroemulsjon i likevekt med en vannfase. Et Winsor III system har en bikontinuerlig mikroemulsjon i likevekt med både en olje og en vannfase. Winsor IV er en én-fase (isotrop) micellær løsning [18].

Trekomponent mikroemulsjoner blir ofte karakterisert ved hjelp av tertiære fasediagram. De tre komponentene mikroemulsjonen består av blir avmerket på hvert hjørne i en likesidet trekant, og fraksjoner av komponentene blir merket av langs kantene. Trekanten karakteriserer faseoppførselen ved ulike massefraksjoner av de tre komponentene. Diagrammet kan også enkelt utvides til å vise faseoppførsel ved tilsats av en 4. komponent, som for eksempel en co-surfaktant, eller en annen variabel som trykk, temperatur eller tilsats av en ionisk komponent.



Figur 2. 4 – Trekomponent mikroemulsjoner; Et tertiært fasediagram som skildrer de ulike strukturene i a) En O/W mikroemulsjon; b) En w/o mikroemulsjon; c) En bikontinuerlig mikroemulsjon; d) og e) ulike dispergeringer [17]

Mikroemulsjoner skiller seg fra vanlige emulsjoner ved dråpestørrelse og stabilitet. Vanlige emulsjoner er mer eller mindre kinetisk stabilisert og utsatt for Ostwald Ripening, en prosess hvor materiale går fra mindre dråper til større, som følge av høyere løselighet for mindre dråper [11]. Prosessen fører til en senkning i fri energi og viser dermed til termodynamisk ustabilitet.

Dannelsen av miceller er som tidligere vist en spontan prosess (se avsnitt 2.2). Disse micellene har mulighet for å løse en signifikant mengde upolare molekyl i hydrokarbondomenet på innsiden av micellen, og dermed danne en O/W-mikroemulsjon. Det er noe vanskeligere å forklare dannelsen av w/o mikroemulsjoner på tilsvarende måte.

Skjematisk kan dette forklares ved å se på endringen i fri energi når en fase løses i en fase den i utgangspunktet ikke er blandbar med. Dette skjer ved at den dispergeres som små dråper, hvilket medfører en entropiendring som noe forenklet kan uttrykkes ved

$$\Delta S = nk_B [\ln \phi + [(1 - \phi) / \phi] \ln(-\phi)] \quad (2.3)$$

Hvor n er antallet dråper som dannes av den dispergererte fasen, k_B er Boltzmanns konstant og ϕ er volumfraksjon av dispers fase [19].

Dannelsen av dråper fører også til en økning i grenseflateareal. Summen av fri energi for dannelsen av mikroemulsjonen uttrykkes som summen av fri energi for utvidelse av overflatearealet, samt den medfølgende endringen i entropi. [20]

$$\Delta G = \Delta A \gamma_{12} - T \Delta S \quad (2.4)$$

Her er ΔA er endringen i grenseflate areal, γ_{12} grenseflatespenningen mellom de to fasene (olje og vann), T er temperaturen gitt i kelvin og ΔS er entropiforandringen.

$$\Delta A \gamma_{12} < T \Delta S, \quad \gamma_{12} < \frac{T \Delta S}{\Delta A} \quad (2.5)$$

Dannelsen av dråper vil føre til at ΔS og ΔA er positiv. For at dannelsen av mikroemulsjonen skal være spontan må γ_{12} være tilstrekkelig lav. Tilsats av en egnet surfaktant, og eventuelt co-surfaktant, vil kunne senke denne i tilstrekkelig grad slik at fri energi totalt blir negativ og dannelsen av miceller kan skje.

Vi har tidligere sett at HLB og CCP er nyttige parametere for karakteriseringen av et mikroemulsjonssystem. Dette er variabler som vil avhenge av hvilket system surfaktantmonomeren befinner seg i. Winsor satte opp et forhold (R) for et surfaktantsjikt (C) mellom en vann- (w) og en oljefase (o), og definerte $R = \frac{A_{co}}{A_{cw}}$ [18], hvor A_{co} og A_{cw} er den samlede interaksjonen per areal mellom henholdsvis surfaktantsjiktet og oljefasen, og surfaktantsjiktet og vannfasen. Dette forholdet har senere blitt utvidet til også å dekke både interaksjoner innad i fasene og i surfaktantsjiktet, men konseptet er at dersom $R \gg 1$ vil surfaktantsjiktet forsøke å øke arealet mot oljefasen. Dette oppnås ved at sjiktet spontant krummes med oljefasen på den konvekse siden, og det dannes en w/o emulsjon. Dersom $R \ll 1$ vil det motsatte være tilfellet og det dannes en O/W emulsjon.

Den spontane (/naturlige/foretrukne) krummingen, C_0 , er definert som den krummingen surfaktantfilmen danner i et system bestående av like mengder vann og olje. Det vil da ikke være noen begrensinger på filmen, og den velger den krummingen som gir minimum fri energi. Krummingen er definert som positiv mot oljefasen og negativ mot vannfasen. Når en endrer sammensetningen av systemet, ved å øke mengden olje eller vann, vil surfaktantfilmens krumming avvike fra C_0 . C_0 er bestemt av sammensetningen til olje- og vannfasen, og hvilken surfaktant som benyttes. Dersom oljen i et system erstattes med en olje

som i en større grad kan penetrere mellom hydrokarbonhalene på surfaktanten vil dette føre til en reduksjon av C_0 .

For ioniske surfaktanter vil elektrolyttinnhold og temperatur påvirke C_0 . En økning av saltkonsentrasjon vil føre til en mer effektiv elektrostatiske skjerming av de ioniske hodegruppene. Dette medfører en redusert repulsjon mellom disse og en reduksjon i C_0 . Temperaturøkning vil føre til en sterkere elektrostatiske repulsjon på grunn av større spredning av motioner som ville bidratt til skjerming mellom hodegruppene. Dette ville gitt en økning i C_0 , men samtidig fører det også til at hydrokarbonhalene blir mer sammenfiltret, noe som igjen resulterer i en senkning av C_0 . Disse to effektene konkurrerer med hverandre, men totalt sett vil det elektrostatiske bidraget være dominerende, og vi får en lavere reduksjon av C_0 som følge av en økning i temperatur.

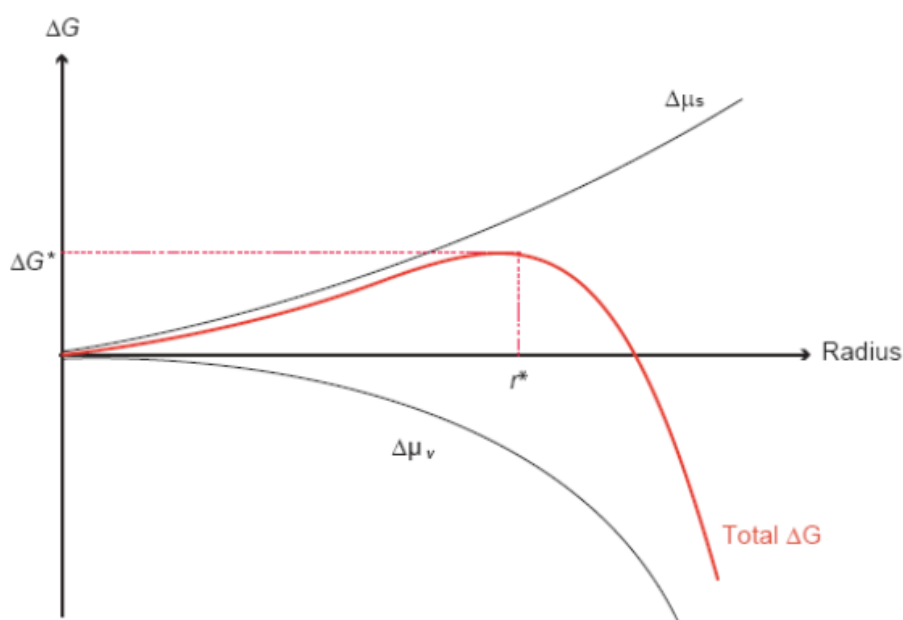
Mikroemulsjoner dannet ved hjelp av «ikke-ioniske surfaktanter» er derimot i større grad temperaturavhengige. For surfaktanter av typen poly(oksyetylen)-alkylestere (C_iE_j) vil elektrolyttinnhold ha relativt lite å si. En temperaturøkning vil derimot føre til at vann i mindre grad løser de hydrofile hodegruppene, og som et resultat av dette trenger den polare fasen i mindre grad inn i surfaktantsjiktet og vi får en sterk senkning av C_0 . Det eksisterer en spesifikk faseinversjonstemperatur (PIT) hvor krumningen til surfaktantfilmen endres fra positiv til negativ. Dette punktet ble definert som; [21]

- om $T < PIT$, vil en O/W – mikroemulsjon dannes (winsor I),
- om $T > PIT$, vil en W/O – mikroemulsjon dannes (winsor II),
- om $T = PIT$, vil en middel-fase mikroemulsjon dannes (winsor III), med en spontan krumming lik null, og et HLB nummer på omtrent 10.

Stivheten, eller fleksibiliteten, til surfaktantlaget er også en viktig parameter for å forstå mikroemulsjonens dynamikk. Parameteren film-bøyingenergi ble først introdusert av Helfrich [22]. Denne viser til energien som kreves for å deformere en grenseflatefilm bort fra den foretrukne gjennomsnittlige krumningen. Teoretisk er det forventet at dette avhenger av halelengden på surfaktanten, samt arealet hvert surfaktantmolekyl opptar i selve filmen og den elektrostatiske interaksjonen mellom hodegruppene. Surfaktantfilmfleksibiliteten vil øke når man endrer sammensetningen til mikroemulsjonen mot fasegrensene, som følge av den økte forskjellen mellom den naturlige krumningen surfaktanten danner og den krumningen den faktisk opptar i mikroemulsjonen.

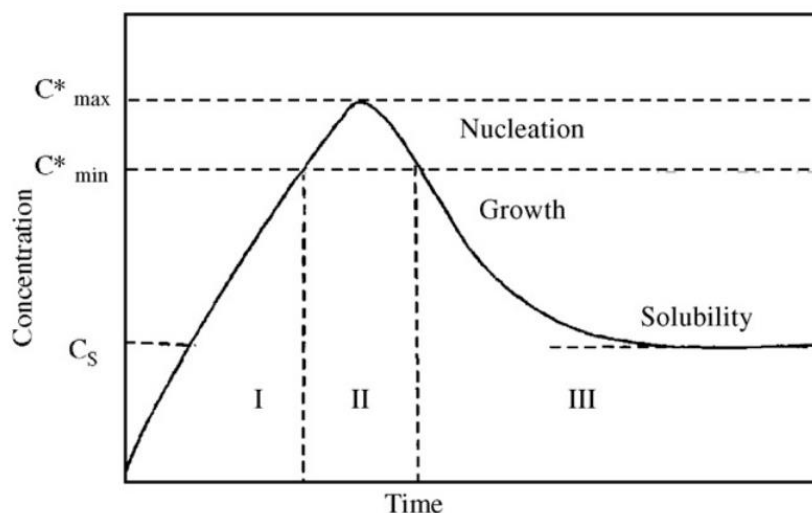
2.4 Syntese av nanopartikler ved utfelling

Utfellingsreaksjoner er reaksjoner hvor kjernedannelse, vekst, forgroving (coarsening) og/eller agglomereringsprosesser skjer samtidig. I en utfellingsreaksjon vil lite løselige komponenter felles ut av en overmettet løsning. Forholdene for overmetning oppstår som regel som følge av en kjemisk reaksjon. Overmettede løsninger er termodynamisk ustabile med hensyn til utfelling, og for at dette skal kunne skje må den løste komponenten danne kjerner. Kjernedannelsen fører til en økning i overflateenergi, samtidig som bulkenergien senkes. En kombinasjonen av disse termene vil avsløre en kritisk radius, r^* , som de dannede kjernene må overgå for å være stabile mot at de spontant løses igjen (figur 2.5).



Figur 2. 5 – Endring i Gibbs fri energi ved kjernedannelsen [23]

En modell basert på LaMer-diagrammet [24] (figur 2.6) viser hvordan partikkelvekst avhenger av konsentrasjonen av det oppløste stoffet og tid. Nye kjerner, med radius $> r^*$, vil dannes så lenge konsentrasjonen er over kritisk kjernedannelseskonsentrasjon, C_{\min}^* . Med mindre det stadig tilsettes mer av det oppløste stoffet vil løsningen etter en tid ikke lenger være overmettet. Dermed dannes ikke lenger nye kjerner og vi går over i en vekstfase. For et stort flertall av utfellingsreaksjoner vil vekstprosessen begrenses av diffusjon og ikke av reaksjonshastigheten. Det gjenværende løste stoffet vil vokse på de dannede kjernene inntil konsentrasjonen når løselighetsproduktet til det løste stoffet.



Figur 2. 6 – Skjematisk oversikt over partikkelvekst i en sekvens med kjernedannelse, vekst og utfelling [25]

I utgangspunktet vil størrelsen på de dannede partiklene dermed avhenge av forholdet mellom hastigheten på kjernedannelsen og veksten. Videre vil antallet partikler avhenge av antallet kjerner som dannes. En sakte kjernedannelse vil føre til et lavt antall dannede kjerner, og størrelsen på partiklene avhenger av hvor mye av det løste stoffet som «er igjen» til å vokse på disse kjernene. En hurtig kjernedannelse vil derimot føre til mange kjerner og, i teorien, mindre partikkelstørrelse. I tillegg til den «kontrollerte» veksten av løst stoff på dannede kjerner vil også prosesser som «Ostwald ripening» og aggregering forekomme. Disse vil også påvirke den endelige størrelsen på partiklene og ikke minst størrelsesdistribusjonen.

Ved syntese av nanopartikler er det ønskelig å kunne kontrollere både endelig størrelse på partiklene og sørge for at størrelsesdistribusjonen er tilstrekkelig smal. Ved å kontrollere graden av overmetning i starten av reaksjonen kan man til en viss grad også kontrollere antall kjerner som dannes. Som nevnt vil flere kjerner føre til mindre størrelse på partiklene da det løste stoffet vil fordeles over flere kjerner. Gjennom kontrollert tilførsel av reaktantene vil man kunne «utvide» vekstfasen og dermed la kjernene vokse til ønsket størrelse. Overflatekjemien og ladningen til partiklene vil være viktige faktorer for å forhindre ukontrollert agglomerering ved syntese av partikler ved utfelling. Tilførsel av en stabilisator er en av mulighetene for å forhindre videre partikkelvekst.

Som tidligere nevnt vil det være termodynamisk gunstig å minimere overflate/volum forholdet for partiklene. Dette medfører at det i utgangspunktet er uunngåelig at små partikler felles ut av løsning med mindre en stabilisator er til stede. Man kan benytte seg av to ulike former for stabilisering av nanopartikler. 1. *Sterisk stabilisering* mellom partikler ved hjelp av

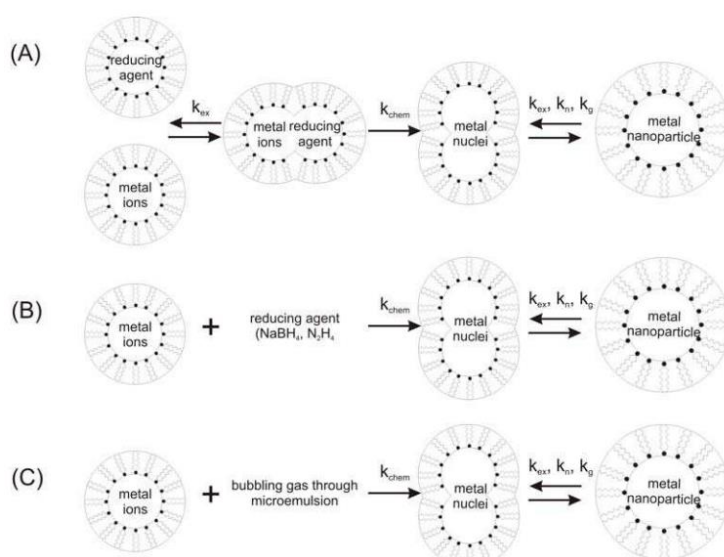
surfaktanter, polymerer eller andre organiske komponenter, ofte kalt capping agents. Disse komponentene binder seg til overflaten av partiklene og danner dermed et sjikt som begrenser videre vekst. 2. *Elektrostatisk stabilisering (van der Waals)* er stabilisering som følge av adsorpsjon av ioniske komponenter som f.eks. H^+ eller OH^- . Disse vil medføre en elektrostatisk repulsjon mellom partiklene og på den måten begrense graden av agglomerering.

En av mulighetene for videre forsøk på å ta kontroll over partikkelveksten ved utfellingsreaksjoner er å la reaksjonen foregå i en mikroemulsjon. Selve mekanismene knyttet til partikkelvekst i mikroemulsjoner er noe uklare og sterkt omdiskutert, men det vi med sikkerhet kan si er at de skiller seg fra tilsvarende reaksjoner i bulkfase [26].

2.5 Syntese av nanopartikler i mikroemulsjoner

Bruk av mikroemulsjoner som rammeverk for syntese av nanopartikler er et voksende felt internasjonalt. Mest brukt for fremstilling av metalliske nanopartikler er W/O mikroemulsjoner. Polare eller ioniske reaktanter befinner seg inne i micellene. Slike mikroemulsjoner er dynamiske system, og micellene vil kollidere som følge av Brownske bevegelse. Dersom kollisjonen er kraftig nok vil micellene koalesere, danne dimerer og utveksle innhold.

Det er denne koalesensen som danner grunnlaget for partikkelsyntese i mikroemulsjoner. Man kan for eksempel danne to mikroemulsjoner, én med et salt av et metall og én med et egnet reduksjonsmiddel, for så å blande samme mikroemulsjonene (figur 2.7 A). Andre varianter av denne metoden kan være at en reaktant tilsettes i løsning, gass eller som fast stoff til en mikroemulsjon som allerede inneholder den andre reaktanten (figur 2.7 B og C).



Figur 2. 7 – En skjematisk illustrasjon av 3 ulike teknikker for fremstilling av nanopartikler i mikroemulsjoner [27]

Per i dag eksisterer det ikke en allmenn enighet rundt selve mekanismene knyttet til dannelsen av partikler i mikroemulsjoner. Eksperimentelle resultater viser at ulike parametre, som for eksempel utvekslingsrate, filmfleksibilitet, reaktantkonsentrasjon osv., i ulik grad påvirker størrelsen til det endelige produktet [26, 28-33]. Samspillet mellom de ulike parameterne er også forsøkt etablert ved hjelp av datasimuleringer. Dette samspillet er avgjørende for den endelige partikkelstørrelsesdistribusjonen, men for å forstå hver enkelt parameters bidrag bør de først diskuteres hver for seg.

2.5.1 Kjernedannelse og vekstprosesser

En av egenskapene til mikroemulsjonen er at den separerer reaktantene fra hverandre. Dette påvirker både kjernedannelsen og vekstprosessene. Tidlige studier av fremstilling av partikler i mikroemulsjoner beskrev reaksjoner hvor man så for seg at partikkelveksten var et resultat av tilførsel av monomerer gjennom kontrollert diffusjon [6]. Vekst som følge av tilførsel av monomerer er imidlertid ikke den eneste formen for partikkelvekst. Partiklene vokser også som følge av koagulasjon og Ostwald ripening.

I bulkfase vil den endelige partikkelstørrelsen i stor grad avhenge av hastigheten til kjernedannelsen og veksten, som vist ved LaMer-diagrammet i figur 2.5. Sakte kjernedannelse fører til færre kjerner som igjen gir større partikler med en bredere størrelsesdistribusjon. Dersom kjernedannelsen foregår hurtig vil dette gi flere kjerner, og de endelige partiklene vil være mindre og mer monodisperse. For at en stabil kjerne skal dannes må et kritisk antall monomerer samles. Det kritiske antallet monomerer i bulkfase er bestemt for flere reaksjoner. Partikkeldannelse i mikroemulsjoner skiller seg fra bulk som følge av at materialutvekslingen spiller en viktig rolle i mekanismen for partikkeldannelsen. Dette vil i stor grad avhenge av sammensetningen til mikroemulsjonen, og data fra bulkfase vil ikke lenger kunne brukes direkte [31].

De andre formene for partikkelvekst vil også påvirkes av mikroemulsjonen. Ostwald ripening vil for eksempel bare kunne forekomme dersom partiklene kommer i umiddelbar nærhet av hverandre. Tar man utgangspunkt i mekanismen hvor dråpene kolliderer og danner dimerer forutsettes en tilstrekkelig stor kanalåpning mellom dråpene. Som et resultat av dette vil surfaktantfilmens fleksibilitet være med å påvirke i hvor stor grad Ostwald ripening bidrar til vekstprosessen.

Selve reaksjonen inne i mikroemulsjonen kan katalyseres av overflaten til allerede dannede aggregater. Større aggregater vil ha en sterkere evne til å katalysere reaksjonen som følge av et større overflateareal. Vekstprosessen vil dermed være raskere på større nanopartikler. Dette kalles autokatalyse. Autokatalyse avhenger ikke i like stor grad av kanalåpningen mellom dimerene som Ostwald ripening. Her er partikkelveksten et resultat av utveksling av reaktanter mellom dråpene og ikke utvekslingen av allerede dannede partikler.

2.5.2 Utvekslingsrate

For å diskutere effekten av utvekslingsraten mellom micellene må vi skille mellom to tilfeller som avhenger av utvekslingsraten k_{ex} og reaksjonsraten k_r .

a) $k_{ex}/k_r \gg 1$

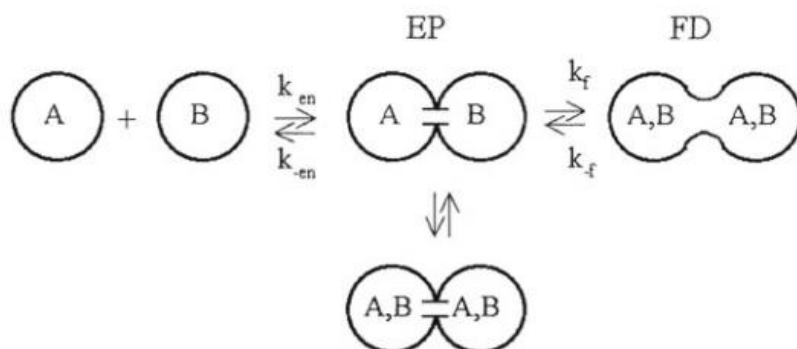
I dette tilfellet vil hver micelle oppføre seg som en mindre del av en bulkfase, siden alle reaktantene er statistisk fordelt i alle micellene fra begynnelsen av. Reaksjonshastigheten er av lavere størrelsesorden relativt til utvekslingshastigheten. Systemet kan betraktes som et «statisk» pseudo-fase system, hvor utvekslingen av materiale mellom micellene ikke spiller noen rolle for kinetikken i reaksjonen. Reaksjonen vil dermed gå som i bulkfase og for at det skal dannes monodisperse partikler er det viktig at prosessene for kjernedannelsen og partikkelveksten er klart adskilte.

b) $k_{ex}/k_r < eller = 1$

I dette tilfellet vil utvekslingsraten ha en innvirkning på partikkeldannelsen. Om man tar utgangspunkt i mekanismen foreslått av Fletcher et al. [34], illustrert i figur 2.8, kan kollisjonsraten k_{en} for uladde partikler med radius r og diffusjons koeffisient D beregnes ved Smoluchowskis ligning;

$$k_{en} = 16\pi NDr = \frac{8000RT}{3\eta} \quad (2.6)$$

Hvor N er Avogadros konstant, R gasskonstanten, T den absolutte temperaturen og η viskositeten til løsningen. Et tilsvarende uttrykk kan utledes for å dekke ladde partikler ved Fuoss-onsager ligningen [35], men for å illustrere poenget er Smoluchowskis ligning tilstrekkelig.

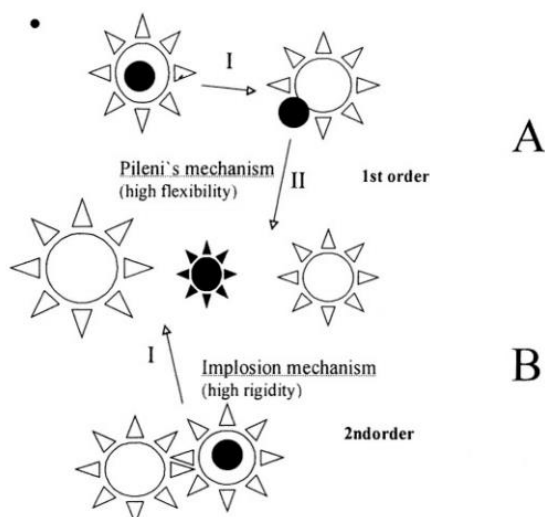


Figur 2. 8 – Foreslått mekanisme for dannelsen av nanopartikler i mikroemulsjoner [34]

For et enkelt system med lav viskositet vil dette gi en verdi i størrelsesorden $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Hver kollisjon resulterer ikke nødvendigvis i utveksling av materiale. Forholdet mellom kolliderende dråper og dråper som danner en dimer og utveksler innhold er gitt ved $k_{\text{ex}} = y k_{\text{en}}$ [36]. Hvorvidt en kollisjon medfører materialutveksling vil avhenge av filmfleksibiliteten. For relativt «stive» filmer som AOT mikroemulsjoner vil $y = 10^{-3}$. Det vil si at bare 1 av 1000 kollisjoner er «effektive kollisjoner», hvor reaktantene utveksles [34]. Fleksible surfaktantfilmer kan ha y -verdier ned mot 10^{-1} . Dette fører igjen til at mikroemulsjoners utvekslingstid karakteristisk ligger i området $10 \mu\text{s} < t_{\text{ex}} < 1 \text{ ms}$. Man kan da behandle reaksjoner med halv-liv reaksjonstid t_r som er mye høyere enn 0.01-1 ms som om de skulle foregå i et «statisk» pseudo-fase system, og selve hastigheten for utvekslingen av materiale kan neglisjeres. For reaksjoner med t_r som er mye lavere enn 0.01 - 1 ms vil denne utvekslingen av materiale være med på å kontrollere kinetikken for reaksjonen. Dette gjelder for reaksjoner som er tilnærmet diffusjonskontrollerte, det vil si de aller fleste utfellingsreaksjoner.

2.5.3 Surfaktantfilmfleksibilitet

Filmfleksibiliteten avhenger av hvilke komponenter mikroemulsjonen består av. Surfaktant, cosurfaktant, olje samt dråpestørrelse er avgjørende. Som nevnt i avsnitt 2.5.2 vil filmfleksibiliteten være med på å påvirke utvekslingsraten. I tillegg til dette er den også avgjørende for stabiliseringsmekanismene av de dannede partiklene. Når en partikkel er dannet inne i en dråpe finnes to mulige stabiliseringsmekanismer, avhengig av surfaktant filmfleksibiliteten. For svært fleksible filmer har Pileni et al.[37] foreslått mekanismen skissert i figur 2.9 (A)



Figur 2. 9 – Mekanisme for stabilisering av nanopartikler dannet i mikroemulsjoner.[36]

Først vil partiklene nærme seg grenseflaten til dråpen og deler av surfaktantfilmen vil bli adsorbent til partikkelen som deretter forlater dråpen. Denne prosessen medfører en inversjon av krummingen til surfaktantfilmen og forutsetter dermed en fleksibel surfaktantfilm. For mindre fleksible filmer har Rivadula et al. [38] foreslått mekanismen som er skissert i figur 2.9 (B). Hele surfaktantfilmen blir adsorbent over til partikkelen ved en andre ordens «implosjonsmekanisme» når dråpen med partikkelen kolliderer med en tom dråpe. Denne mekanismen forutsetter at de dannede partiklene og dråpene er av tilnærmet lik størrelse.

Fleksibiliteten til surfaktantfilmen er også med på å påvirke hvilke vekstmekanismer som gjør seg gjeldende i partikkelsyntesen. Som nevnt i avsnitt 2.5 vil fleksibiliteten til surfaktantfilmen være med på å avgjøre størrelsen på kanalen som dannes mellom to dråper når de kolliderer og danner en dimer.

2.5.4 Dråpestørrelse

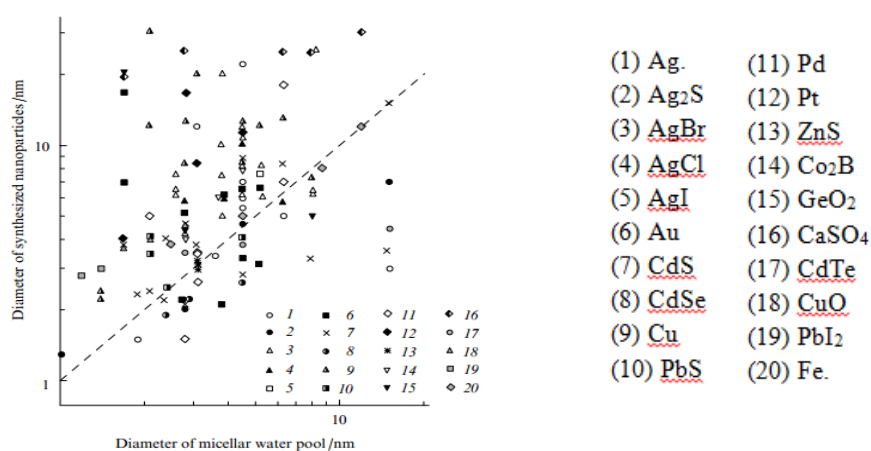
Da mikroemulsjonsteknikken for fremstilling av partikler ble introdusert trodde man at størrelsen på micellene i mikroemulsjonen ville begrense endelig partikkelstørrelse. Eksperimentelle resultater viser derimot at forholdet mellom dråpestørrelse og endelig partikkelstørrelse er langt fra lineært. Dråpestørrelse i AOT baserte mikroemulsjoner er relativt nøyaktig beskrevet ved;

$$d_p = (0.35 W + 1) \text{ nm} \quad (2.7)$$

hvor W er $[\text{vann}]/[\text{surfaktant}]$

Formelen er basert på eksperimentelle resultater og tar hensyn til at selve surfaktantskallet har en tykkelse på ~ 1 nm [39].

Figur 4.10 viser en samling eksperimentelle resultater i AOT-baserte mikroemulsjoner. Diameteren til micellene er plottet mot diameteren til de syntetiserte partiklene. Den stiplede linjen viser hvor forholdet mellom de to ville vært 1:1.



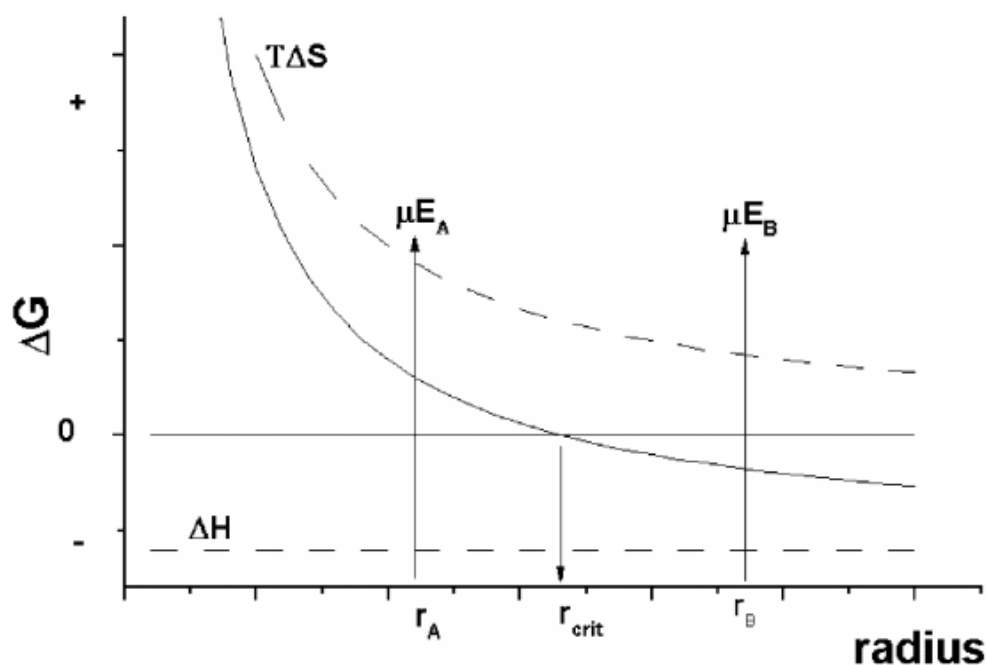
Figur 2. 10 – Sammenheng mellom diameteren på dråpen og diameteren på de fremstilte partiklene i AOT-baserte mikroemulsjoner. Den stiplede linjen viser hvor dråpe og partikkel er lik [40]

Figuren viser at dråpestørrelsen langt i fra begrenser den endelige partikkelstørrelsen i like stor grad som man i utgangspunktet trodde. Flertallet av forfatterne av de første artiklene som omhandlet syntese av partikler i mikroemulsjoner mente at partikkelstørrelse var «kontrollert» av størrelsen på micellene. Noe avhengig av hva man legger i begrepet «kontrollert» kan man si at dette i beste fall er misvisende.

2.5.6 Partikkelstabilisering

De dannede partiklene i mikroemulsjoner kan stabiliseres ved tilsats av en overflateaktiv komponent som adsorberes til de dannede partiklenes overflate. Som nevnt i avsnitt 2.4 er det mulig med både sterisk og elektrostatisk stabilisering av nanopartikler fremstilt i mikroemulsjoner ved tilsats av nye surfaktanter, polymerer eller ioniske komponenter.

En annen form for stabilisering av de dannede partiklene er surfaktantadsorpsjon fra surfaktantsjiktet rundt dråpene i mikroemulsjonen. Denne adsorpsjonen kan stoppe videre vekst av partiklene. Til tross for at bruk av ligander for å begrense partikkelvekst er en mye brukt teknikk er det ikke etablert en allment akseptert formulering av denne «capping kontrollen». Leff et al. [41] gav en statistisk termodynamisk forklaring på størrelseskontroll av nanopartikler av gull syntetisert i et vann/organisk tofasesystem tilsatt en alkyltiol. En minimum stabil størrelse ble funnet hvor surfaktanten er i overskudd, samt at partikkelstørrelsen vil reduseres om man senker surfaktantkonsentrasjonen. Dette ble forklart ved å anta at den positive entropiendringen som følge av adsorpsjon av surfaktant til partikkeloverflaten vil minske når partikkelen vokser.



Figur 2. 11 – Grafisk fremstilling av sammenhengen mellom fri energi (separert i komponentene $T\Delta S$ og ΔH) og partikkel radius. r_{crit} viser minimum stabil kritisk radius. r_A og r_B viser to radii i to mikroemulsjoner μ_A og μ_B [26]

Figur 2.11 viser en skjematisk oversikt over hvordan forfatterne så for seg at Gibbs energi for dannelsen av en surfaktantdekket partikkel ville endre seg mot radius til partikkelen. Figuren viser at en stabil kritisk radius kan forutsees. Det er også merket av to tilfeller μE_A og μE_B . For førstnevnte er endelig partikkelstørrelse begrenset av de andre parameterne til mikroemulsjonen. For sistnevnte ($r_B > r_{crit}$) vil adsorpsjonen av surfaktant til partikkeloverflaten begrense størrelsen til de dannede partiklene.

Partikkelkontroll ved surfaktantadsorpsjon kan enkelt identifiseres ved at partikkelstørrelsen vil være bortimot konstant, uavhengig av andre faktorer som for eksempel reaktantkonsentrasjon.

2.6 Kontroll av morfologi og størrelse på nanokrystalline strukturer

I avsnitt 2.5 er det redegjort for hvordan mikroemulsjoner kan brukes som rammeverk for syntese av nanopartikler, samt hvordan de ulike parameterne knyttet til mikroemulsjonene påvirker mekanismene for dannelsen av partiklene. I dette avsnittet vil jeg drøfte hvordan parameterne knyttes opp mot de ulike variablene forbundet med dannelsen av mikroemulsjoner. Dette inkluderer vann-til-surfaktant forholdet, typen surfaktant(er), hvilket løsemiddel som benyttes og tilsats av eventuelle ioniske forbindelser.

2.6.1 Vann-til-surfaktant forhold (W_0)

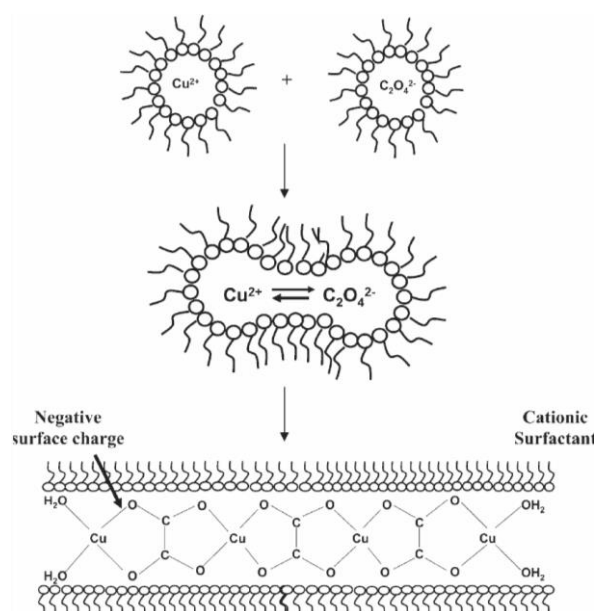
Vannråpene i reverserte mikroemulsjoner spiller en viktig rolle for størrelsen til produktet som fremstilles. En rekke artikler har tatt for seg hvorvidt partikkelstørrelse kan kontrolleres ved å variere W_0 , men til forvirring ser disse ut til å ende ved ulike konklusjoner. Som nevnt i avsnitt 2.5.4 vil dråpestørrelsen i et mikroemulsjonssystem øke med W_0 , gitt at de resterende parameterne holdes konstant. Figur 2.10 viser imidlertid at forholdet mellom endelig partikkelstørrelse og dråpestørrelse ikke kan generaliseres. Dråpestørrelse alene kan ikke hindre veksten til partiklene. Når partikkelen vokser og når dråpestørrelsen vil i utgangspunktet «surfaktantskallet» hindre videre vekst. Siden dette ikke kan betraktes som et hardt og fast skall vil dette, under press fra de voksende partiklene, også vokse ved å utveksle vann og surfaktantmolekyler med andre miceller [40]. Når bruk av mikroemulsjoner først ble tatt i bruk som teknikk for fremstilling av nanopartikler var det i den tro at partikkelstørrelsen kunne kontrolleres av dråpestørrelsen. I senere tid har ulik oppførsel blitt observert når dråpestørrelsen økes. Det er påvist tilfeller hvor partikkelstørrelsen øker [1], hvor partikkelstørrelsen holdes tilnærmet konstant, tilfeller hvor man får en bimodal distribusjon[42] og tilfeller hvor et bestemt forhold mellom dråpe- og partikkelstørrelse ikke eksisterer [43].

En økning av vann-til-surfaktant forholdet vil også øke fleksibiliteten til surfaktantfilmen i micellen. Dette er med på å påvirke vekstmekanismene i mikroemulsjonen, som nevnt i avsnitt 2.5.3. En økning i filmfleksibiliteten vil igjen medføre raskere utvekslingsrate som også kan resultere i større partikler.

2.6.2 Valg av surfaktant

Variasjon av surfaktantene er en viktig parameter for reverserte micellære systemer og surfaktanter kan påvirke både størrelsen og morfologien til det syntetiserte produktet. Valget av surfaktant vil i stor grad påvirke dråpestørrelse og filmfleksibilitet, som igjen påvirker vekstmekanismene og utvekslingsraten. En surfaktant med en lengre halegruppe vil som følge av steriske interaksjoner ha utfordringer med å pakkes effektivt inn i «surfaktantskallet»[29].

Valget av surfaktant vil også påvirke stabiliseringen av det fremstilte produktet. Ikke bare kan adsorpsjon av surfaktanten bidra til å begrense størrelse på sfæriske nanopartikler, men det kan også være med på å kontrollere morfologien til det fremstilte produktet. Et eksempel på dette er syntese av såkalte nanorods av transisjonsmetalloksalater ved bruk av surfaktanten CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) [44]. Dette er en kationisk surfaktant.. Den foreslåtte mekanismen for dette er at som følge av at metalloksalatet har et negativ ladet oksygenatom på den ene sideflaten vil den kationiske hodegruppen til CTAB-molekylet innordne seg lineært for å stabilisere denne flaten. Slik fremmes videre vekst på de andre flatene (figur 2.12). Dersom en surfaktant uten en kationisk hodegruppe benyttes vil ikke denne stabiliseringen kunne finne sted og sfæriske partikler dannes.



Figur 2. 12 – Foreslått mekanisme for dannelsen av nanorods av transaksjonsmetalloksalater ved hjelp av en kationisk surfaktant [45]

2.6.3 Valg av co-surfaktant

Oppgaven til en eventuell co-surfaktant er å senke grenseflatespenningen mellom den polare og den upolare fasen i tilstrekkelig grad slik at en mikroemulsjon kan dannes. Flere studier er gjort for å utforske hvilken effekt tilsats av en co-surfaktant har på den endelige partikkelstørrelsen. Tilsats av små mengder NP-5 til en AOT basert mikroemulsjon for fremstilling av MoS_x resulterte i mindre partikler. Effekten ble knyttet til en høyere fluiditet i surfaktantfilmen og en økning i radiusen til spontan krumming. Dette gir blant annet en større surfaktantfilmfleksibilitet som igjen hever utvekslingsraten [46]. Dette fører videre til en raskere kjernedannelse og medførte i dette tilfellet partikler med mindre radius enn de som ble fremstilt uten tilsats av NP-5.

Co-surfaktanter kan også tilsettes for stabilisering av partiklene. Selektiv stabilisering slik det ble nevnt for CTAB ved fremstilling av nanorods av transisjons-metall oksalater er også oppnåelig.

2.6.4 Valg av løsemiddel

Valg av løsemiddel spiller en avgjørende rolle for dannelsen av mikroemulsjonen og dermed også for syntesen. Målinger gjort på nanopartikler av sølv fremstilt i mikroemulsjonssystemer basert på *iso*-oktan og sykloheksan viste at systemet med *iso*-oktan resulterte i større partikler enn når sykloheksan ble brukt [47]. Det ble observert store forskjeller i utvekslingsraten for de to ulike systemene. Dette knyttes til interaksjonen mellom løsemiddelet og halegruppen(e) til surfaktanten(e). Sykloheksan har et lavere molekylært volum sammenlignet med *iso*-oktan og dette gir det en sterkere evne til å penetrere mellom surfaktanthalene. Penetreringen medfører en økning i den spontane krummingen til surfaktantfilmen og senker filmfleksibiliteten. Siden *iso*-oktan har et større molekylært volum vil dette ikke kunne penetrere mellom surfaktanthalene i like stor grad. Det gir igjen en sterkere interaksjon halegruppene i mellom, og dermed en sterkere interaksjon mellom micellene. Dette resulterer i en høyere utvekslingsrate. Disse ideene gir en plausibel forklaring på de eksperimentelle resultatene, men er ikke allment aksepterte. I målinger på surfaktantfilmfleksibiliteten i mikroemulsjoner basert på AOT ble det funnet at lengden til hydrokarbonkjeden i løsemiddelet bare har en moderat effekt. [48, 49]

En sterkere interaksjon mellom løsemiddelet og halegruppen til surfaktantene vil gi et mer stabilt micellært system. Dette førte igjen til en økt evne til å stabilisere større partikler, noe som igjen kan påvirke polydispersiteten til det endelige produktet. [31]

2.6.5 Tilsats av ioniske forbindelser

Det er utført undersøkelser på hvordan tilsats av ioniske forbindelser påvirker partikkelstørrelsen. Kitchens et al.[50] og Saiwan et al. [51] observerte at til tross for at opprinnelig dråpestørrelse og form endrer seg dramatisk har dette liten effekt på de fremstilte partiklene. Kitchens et al. observerte en sterk økning i vekstraten ved økning av elektrolyttkonsentrasjon. Dette ble knyttet til en destabilisering av det micellære systemet.

2.6.6 Reaktantkonsentrasjon

Eksperimentelle resultater har vist at reaktantkonsentrasjonene påvirker den endelige partikkelstørrelsen og størrelsesdistribusjonen [47, 52]. Tidligere har dette blitt forklart ved at høyere konsentrasjoner medfører raskere reaksjoner som igjen gir en hurtigere kjernedannelse. Datasimuleringer har derimot indikert at konsentrasjonen også påvirker vekstmekanismene, autokatalyse og såkalt ripening [42]. Som følge av dette er det vanskelig å forutsi konkret hvordan konsentrasjonen påvirker endelig partikkelstørrelse.

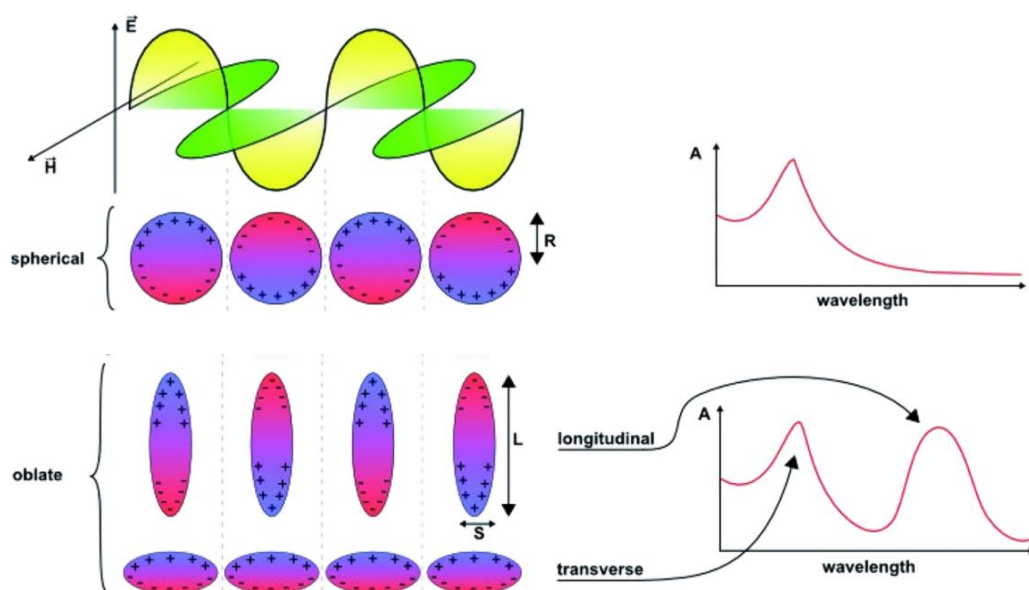
Eksperimentelle resultater viser at endelig partikkelstørrelse minker når en av reaktantene er i overskudd. Dette forklares ved at når en av reaktantene er i overskudd vil kjernedannelsen være raskere og derav gi mindre partikler, slik det er etablert i bulkfase. Simuleringer har derimot indikert at et overskudd av en av reaktantene ikke påvirker kjernedannelsen i mikroemulsjoner, men har en sterk påvirkning på vekstmekanismene [26]. Som tidligere nevnt vil vekst ved ripening være begrenset av størrelsen på kanalåpningen mellom dimerene. Autokatalyse er derimot ikke begrenset i like stor grad. Når reaktantene er i likevekt vil partiklene kunne vokse seg større enn kanalåpningen som følge av autokatalyse. Når en av reaktantene er i overskudd vil bidraget til autokatalyse på partikkelveksten senkes, og som følge av dette minskes også partikkelstørrelsen. Siden vekst ved ripening er raskere enn ved autokatalyse vil vekstprosessen også være raskere når en av reaktantene er i overskudd.

2.7 Nanopartikler av sølv

Nanopartikler, nanoprismar og nanodisker av sølv er eksempler på todimensjonale plasmoniske nanostrukturer. De fysiske egenskapene til metallpartikler i nanoskala avviker i stor grad fra bulk materiale. Nanopartikler av sølv har høstet mye oppmerksomhet for sterke optiske effekter som følge av deres morfologi og størrelse. Disse oppstår som følge av de dimensjonale begrensingene som legges på elektrontettheten i nanopartiklene.

2.7.1 Surface Plasmon Resonans (SPR)

En av de viktigste egenskapene til metaller er at de leder elektrisitet veldig effektivt. Den fysiske modellen for å beskrive elektrondynamikken i metaller er «frie elektron»-modellen[53]. I metaller er molekylorbitalene delokaliserte fra atomkjernen og elektronene står fritt til å bevege seg rundt i materialet. Dersom man eksponerer metallet for en elektromagnetisk bølge vil det assosierte elektriske feltet medføre at de frie elektronene beveger seg med det elektriske feltet med lav spredning og danner en oscillerende dipol med en bestemt frekvens. Denne oscilleringen kalles plasmon [54]. Den naturlige frekvensen som elektronene i en spesifikk partikkel kan oscillere ved kalles plasmonfrekvensen.

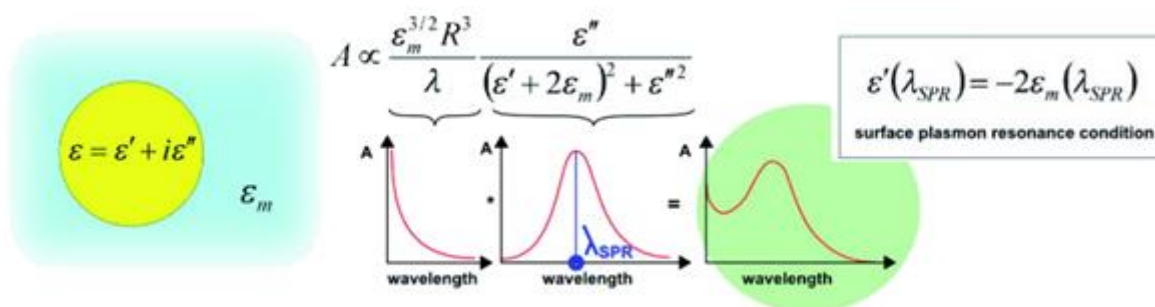


Figur 2.13 – Illustrasjon av SPR effekten [55]

Dersom frekvensen til det oscillerende elektriske feltet samsvarer med den naturlige frekvensen til partikkelen vil dette føre til at absorpsjonen fra den oscillerende dipolen øker betraktelig. Den assosierte elektromagnetiske bølgen blir dermed i større grad absorbert og spredt. Dersom den elektromagnetiske bølgen har en bølgelengde som er innenfor det synlige området for lys vil den forsterkede absorpsjonen og spredningen føre til at partiklene «farges». For sfæriske partikler resulterer dette i at plasmonresonans skjer for en bestemt frekvens. For avlange (oblate) nanopartikler kan to resonansfrekvenser relateres til den langsgående (longitudinale) og tverrgående (transverse) aksen [55]. Dette er illustrert i figur 2.13.

2.7.2 Mie teori

Mie teori beskriver absorpsjonen og forholdet mellom de fysiske parameterne; brytningsindeks, dielektrisitetskonstanten til metallet, radius til partikkelen, den dielektriske konstanten til det omliggende mediet og bølgelengden til den innkommende strålingen ved plasmon resonans frekvens. Uten å gå i detalj i formelen vist i figur 2.14 kan dette benyttes for å relatere λ_{SPR} fra et UV/VIS- spekter av en prøve bestående av nanopartikler til partikkelradius.



Figur 2. 14 – Relasjon av λ_{SPR} til partikkelstørrelse ved hjelp av Mie teori [55]

2.7.3 Mie teori og nanopartikler av sølv

Grunnet de unike optiske egenskapene til nanopartikler av sølv kan mye informasjon rundt morfologien til nanopartiklene avdekkes ved å analysere UV-VIS spektre av nanopartikler i løsning. UV-VIS spekteret til nanopartikler av sølv avhenger av størrelsen på partiklene. Når diameteren øker vil plasmon resonansfrekvensen forskyves til lengre bølgelengder.

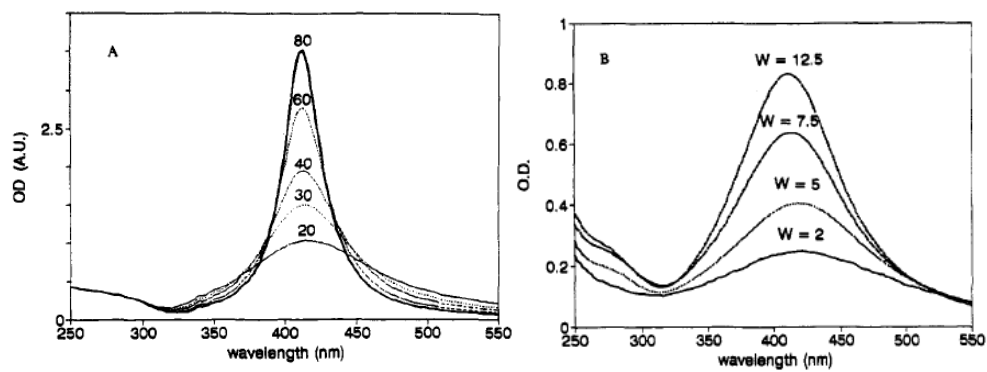
UV-VIS spekteret for en dispersjon av kolloidalt sølv med relativt lav konsentrasjon kan beregnes ved hjelp av Mie teori. For små sfæriske partikler (diameter < 20 nm) vil absorpsjonsspekteret avhenge av dipolledet i Mie ligningen. For en dispersjon av N partikler pr. volumenhet vil absorbansen være gitt av

$$A = CNl/2.303 \quad (2.8)$$

Her er C og l absorpsjonstverrsnittet og den optiske veilengden, C er gitt som

$$C = 18\pi V \varepsilon^2(\omega) / \lambda [(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2] \quad (2.9)$$

hvor V og λ er volumet til den sfæriske partikkelen og bølgelengde til det innkommende lyset (som tilsvarer en frekvens ω). Den komplekse relative permittiviteten til metallet er gitt som $\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, og et maksimum i absorpsjonen skjer ved $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$. Bølgelengden ved dette maksimumet avhenger av mediet rundt partiklene. Bredden og intensiteten til resonansen er bestemt av $\varepsilon_2(\omega)$ ved resonansfrekvensen. For sølv er $\varepsilon_1(\omega)$ en lineær funksjon av frekvensen. $\varepsilon_2(\omega)$ er relativt konstant i UV-VIS delen av spekteret når diameteren til partiklene er større en gjennomsnittlig fri veilengde for elektronene (52 nm). Når størrelsen synker under dette vil $\varepsilon_2(\omega)$ være avhengig av størrelsen til partiklene. Dette medfører at bredden til absorpsjonstoppen øker samtidig som intensiteten avtar. Dette er illustrert i figur 2.15. [47]



Figur 2.15 – (A) simulerte absorpsjonssepter for metallisk sølv ved ulike diametre (gitt i ångstrøm). (B) absorpsjonsspekter for metallisk sølv fremstilt i 30% AgAOT - 70% NaAOTi vann/iso-oktan reversfase miceller med varierende W_0 [47]

2.8 Målinger ved dynamisk lysspredning (DLS)

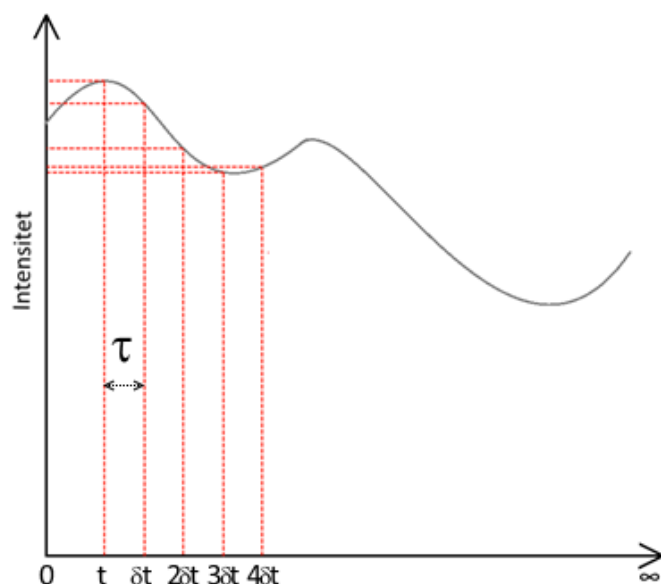
Dynamisk lysspredning kan benyttes for å bestemme partikkelstørrelse og størrelsesdistribusjoner. All materie, med unntak av mørk materie, vekselvirker med elektromagnetisk stråling på en eller annen måte. For eksempel vil en forbindelse absorbere lys ved en gitt bølgelengde, og dette kan brukes til å identifisere forbindelsen. Dette fenomenet utnyttes i IR- og UV-spektroskopi.

En annen form for interaksjon er spredning eller bøyning av stråling i tilfeldige retninger i det mediet som strålingen passerer igjennom. Når DLS benyttes for å bestemme partikkelstørrelse er partiklene som regel suspendert i en væske. De suspenderte partiklene vil da være utsatte for Brownske bevegelser. Hastigheten som partiklene beveger seg i er proporsjonal med diffusjonskoeffisienten, D . Stokes-Einsteins' s ligning;

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d(H)} \quad (2.10)$$

Denne knytter diffusjonskoeffisienten til den hydrodynamiske diameteren $d(H)$ for partikkelen. Dermed kan man, ved å måle diffusjonskoeffisienten bestemme størrelsen til partikkelen.

Den vanligste formen for DLS overvåker svingningene i intensiteten til det spredte lyset som følge av interferens mellom det spredte lyset fra forskjellige partikler i prøven. Den målte intensiteten vil avhenge av hvorvidt interferensen er konstruktiv eller destruktiv mellom de spredte strålene fra partiklene. Dette avhenger av posisjonen til partiklene. Interferensen vil dermed variere med tid ettersom partiklene beveger seg som følge av Brownske bevegelser, noe som resulterer i svingninger i intensitet.



Figur 2. 16 – Intensiteten til det spredte lyset vil variere med tid som følge av Brownske bevegelser

Over en kort tidsperiode (t), relativt til de Brownske bevegelsene, vil to målte intensiteter ha en sterk «korrelasjon». Det vil si at $I(0)$ og $I(t)$ vil være omtrent den samme. Dersom flere par av intensitetsverdier ble målt over det samme tidsintervallet, vil gjennomsnittsverdien til intensitetsproduktet, $I(0)I(t)$, være tilnærmet lik $I^2(0)$. Om tidsintervallet forlenges vil intensitetsverdiene ha en svakere «korrelasjon». Graden av korrelasjon kan kvantifiseres ved hjelp av en «auto-korrelasjons funksjon» for intensiteten til det spredte lyset:

$$G(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t + \tau) dt = \langle I_s(t)I_s(t + \tau) \rangle, \quad (2.11)$$

hvor T er integrasjon tiden og τ er tidsintervallet mellom målingene.

$G(\tau)$ kan direkte relateres til diffusjonen i en dispersjon av monodisperse partikler:

$$G(\tau) = A_0 + A \exp(-\Gamma \tau),$$

hvor A_0 er bakgrunn signalet, A en instrumentkonstant og Γ er dempningskonstanten.

Videre vil dempningskonstanten gi diffusjonskoeffisienten ved:

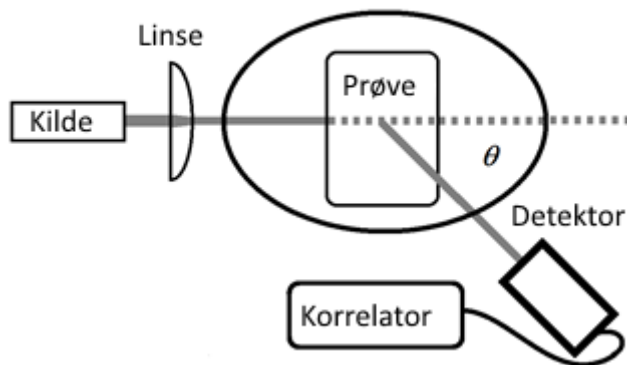
$$\Gamma = Dq^2, \quad (2.12)$$

hvor D er diffusjonskoeffisienten og spredningsvektoren q definert som

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.13)$$

hvor λ er bølgelengden til den elektromagnetiske strålingen, brytningsindeksen til prøven og vinkelen til detektoren i forhold til prøven som vist på figur 2.17

Diffusjonskoeffisienten kan så relateres til partikkelstørrelse ved hjelp av D. Stokes-Einsteins' s ligning (2.10)



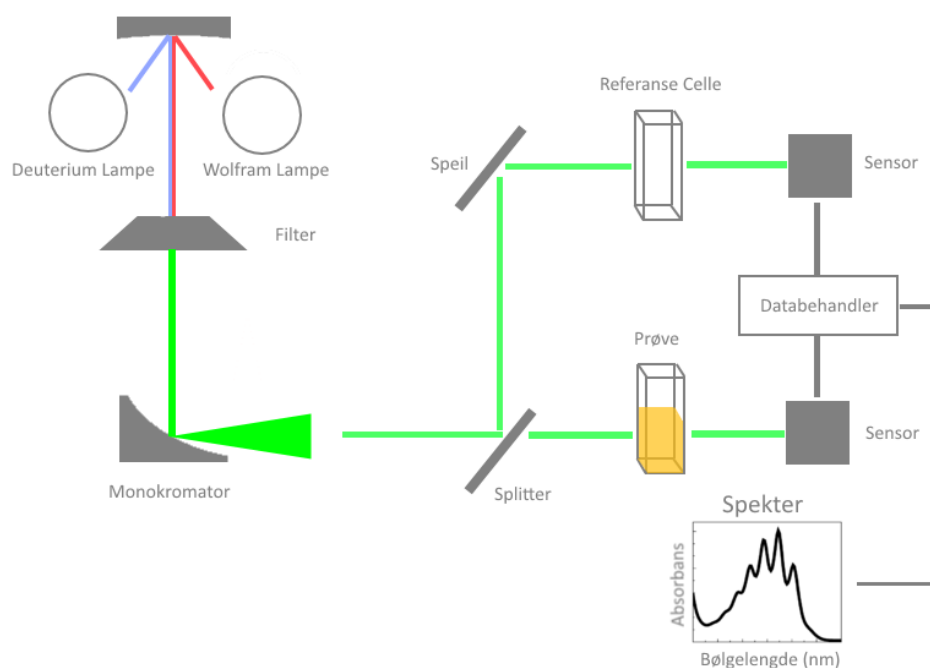
Figur 2. 17 – Skisse av et «fast vinkel» DLS instrument

2.9 – UV-VIS spektroskopi

UV-VIS spektroskopi er en mye brukt teknikk innenfor analytisk kjemi for kvantifisering av forskjellige analytter, som for eksempel ioner av transisjonsmetall, sterkt konjugerte organiske forbindelser og biologiske makromolekyl. Spektroskopisk analyse utføres som regel på løsninger, men målinger kan også gjøres på faste stoff og gasser. Kvantitativ analyse ved hjelp av UV-VIS spektroskopi baseres på Beer-Lamberts lov som viser at absorbansen er direkte proporsjonal med konsentrasjonen av forbindelsen som absorberer. Bølgelengden ved absorpsjonstoppe kan også korreleres til ulike typer bånd i et gitt molekyl og kan dermed gi informasjon om funksjonelle grupper i molekylet.

Instrumentet, kalt et UV-VIS spektrometer måler intensiteten (I) som passerer igjennom en prøve og sammenligner denne med intensiteten til lyset før det passerer igjennom en referanse prøve (I_0). Forholdet I/I_0 kalles transmittans og oppgis normalt i prosent (%T). Målinger oppgis også i absorbans, som defineres som $A = -\log(\%T/100\%)$

Instrumentet består ofte av to lamper, en wolframlampe (300-2500 nm) og en deuteriumlampe (190-400 nm) som sammen dekker UV-VIS delen av det elektromagnetiske spekteret. Såkalte «Xenon arc lamper», en spesiell type gassutladningslampe (160-2000 nm) kan også benyttes, samt LED lamper for den synlige delen av det elektromagnetiske spekteret.



Figur 2. 18 – Sjematisk oversikt over et standard UV-VIS spektrometer

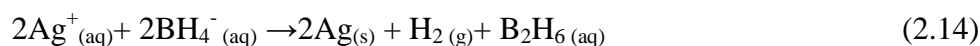
I denne oppgaven benyttes UV-VIS spektroskopi for å bestemme bølgelengden ved absorpsjonstoppen til en prøve med nanopartikler av sølv. For UV-VIS spektre av dispersjoner av Ag-nanopartikler vil λ_{maks} i spekteret være λ_{SPR} . Denne kan så, ved hjelp av Mie-teori, relateres til størrelsen på partiklene. Målingene gir ikke informasjon om monodispersitet, men om man sammenligner λ_{maks} for ulike prøver kan man si noe om partikkelstørrelse prøvene i mellom.

2.10 - Transmisjonselektronmikroskop (TEM)

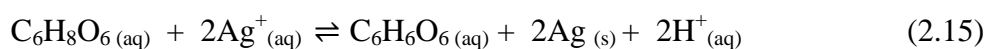
I motsetning til et vanlig mikroskop hvor synlig lys sendes til prøven bruker et elektronmikroskop elektroner i avbildningen. Apparatet består av en elektronlaser og en samling av elektromagnetiske linser. En prøve på maksimalt noen få hundre nanometer blir truffet av en elektronlaserstråle med høy energi og intensitet. Noen av elektronene treffer atomene på overflaten av prøven og blir spredd mens andre passerer gjennom prøven og projiseres videre slik at de danner en to-dimensjonal projeksjon av prøven. Detektoren kan også plasseres foran prøven og detektere elektronene som blir reflektert. Dette kalles «bright-field mode» til forskjell fra «dark-field mode» som først beskrevet. I «bright-field mode» vil områder hvor flere elektroner blir absorbert fremstå som lysere. De tykkere delene av prøven vil fremstå som mørkere.

2.11 – Reduksjon av sølvnitrat til metallisk sølv

Et mye brukt reduksjonsmiddel for syntese av nanopartikler av sølv er natriumborhydrid . Reduksjonen av sølvnitrat av natriumborhydrid kan skrives som [56]



Et annet reduksjonsmiddel som benyttes i denne oppgaven er askorbinsyre (også kalt vitamin-C). Reaksjonen for askorbinsyre kan skrives som [57]



3. Eksperimentelt arbeid

3.1 Benyttede kjemikalier

Benyttede kjemikalier er listet i tabell 3.1 og ble benyttet som levert, uten videre rensing.

Tabell 3. 1 – Benyttede kjemikalier og deres spesifikasjoner

Forbindelse	Molekylformel	Molekylvekt (g/mol)	Tetthet (g/cm ³)*	Renhetsgrad (%)	Produsent
AOT	C ₂₀ H ₃₇ NaO ₇ S	444,56	1,10	≥ 98	Sigma – Aldrich
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,07	0,789		
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	142,28	0,730	≥ 98	Sigma – Aldrich
Natriumborhydrid	NaBH ₄	37,83	4,074	≥ 98,0	Sigma – Aldrich
Mono-natriumsitrat	NaH ₂ C ₆ H ₅ O ₇	214,11	-	≥99,5	Sigma- Aldrich
Tri-natriumsitrat dihydrat	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O	294,10	-	≥98	Sigma- Aldrich
Sølvnitrat	AgNO ₃	169,87	4,35	≥ 99.8	Sigma – Aldrich
Askorbinsyre	C ₆ H ₈ O ₆	176,12	1,65	>99,5	Sigma - Aldrich
Polyvinylpyrrolidone (PVP)	(C ₆ H ₉ NO) _n	40 000	1,20	-	Sigma - Aldrich

3.2 Benyttede instrumenter

Benyttet vekt var en **Mettler Toled AX205 DeltaRange**. Denne har en maks kapasitet på 81,0 g med en feilmargin på 0,01 mg eller en maks kapasitet på 220,0g med en feilmargin på 0,1 mg.

Ultralydbadet som ble benyttet var et **Bandelin Sonorex Super RK 102 H**.

UV-VIS spektrene ble tatt opp på et **PerkinElmer Lambda 25** UV/VIS spektrometer. Dette består av en deuteriumlampe og en wolframlampe som samlet gir en rekkevidde fra 190-1100 nm. Wolframlampen opererer ned til 326 nm. Absorbansrekkevidden er fra -3 til 4 A. Benyttede kyvetter var semi-micro kyvetter av polystyren.

Partikkelstørrelsesmålinger ble forsøkt på micellene og de endelige fremstilte partiklene med en **Malvern Instruments ® Zetasizer Nano zs**. Denne består av en 4 mW He-Ne laser, som opererer ved en bølgelengde på 633 nm. Benyttede kyvetter var kvarts.

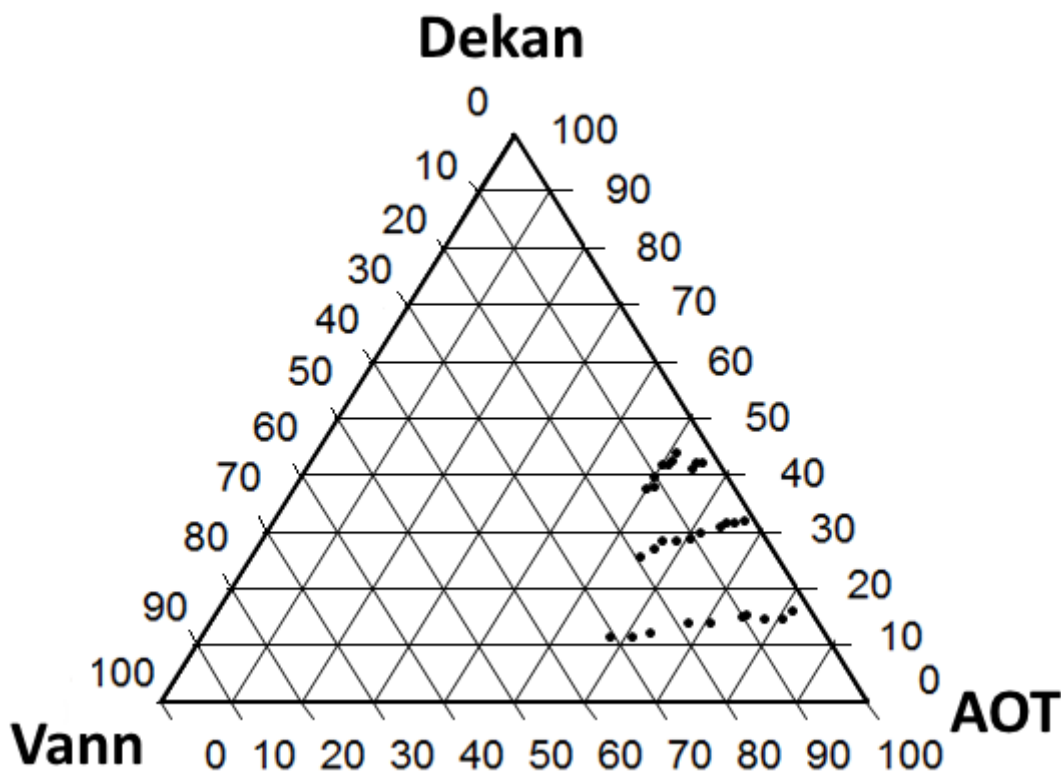
PHILIPS CM 200 kV transmisjonsmikroskop med **STEM** detektor. Filament: lanthanumhexaborid. KV range opptil 200 kV. Forstørrelse opptil 800 000 ganger. Tilkoblet **EDAX** energidispersiv røntgen mikroanalyseutstyr for elementdeteksjon. **GATAN** kamera med **OIS** datasystem.

Prøvene ble satt til miksing på en **Heto Rotamix** roterende prøvekarusell.

3.3 – Målinger av micellestørrelse

Det var ønskelig å karakterisere micellene i AOT/Dekan/Vann-mikroemulsjonen før den ble benyttet til fremstilling av sølvpartikler. 30 prøver ble klargjort og målinger med ZetaSizer® Nano zs ble utført på disse. Innveide mengder er oppgitt i appendiks A-1.

For å kontrollere at instrumentet fungerte som det skulle ble tre NaCl løsninger på ~10mM tilsatt noen dråper 60 nm, 220 nm og 505 nm polystyrenstandard til hver sin løsning.



Figur 3. 2 – Mikroemulsjonssystemene listet i appendiks A-1 plottet i et fasediagram. Enheten er masseprosent

3.4 – Innledende forsøk

Med utgangspunkt i «*Reuse of surfactant/oil phase in nanoparticle synthesis using W/O microemulsions*» [59] ble det først forsøkt å utføre syntesen med 0,1 M sølvnitrat og 0,05 M natriumborhydrid, Reaktantløsningene ble tilsatt til 0,5 M AOT/Dekan til $W_0 = 10$. Ved blanding av de to mikroemulsjonene gav dette ingen synlig reaksjon etter en halv time, slik Sarkar, et. al. beskriver. Etter 2-3 timer på en Heto Rotamix kunne en tynn rødfarge observeres. Den samme rødfargen kunne derimot også observeres i mikroemulsjonen tilsatt sølvnitratløsningen. To nye mikroemulsjoner ble tilsatt sølvnitrat. Begge ble oppbevart på prøverør av klart glass, men den ene ble tildekket med aluminiumsfolie slikt at lys ikke kom til. Samtidig ble syntesen gjentatt og denne gangen tildekket med aluminiumsfolie. Den tildekkede mikroemulsjonen tilsatt sølvnitrat forble fargeløs 24 timer senere. Mikroemulsjonen som ikke var tildekket hadde fått en rødlig farge. Den tildekkede mikroemulsjonen hvor syntesen var forsøkt var også fargeløs.

Reaktantløsningene ble så forsøkt blandet i vannfase, noe som umiddelbart resulterte i utfelling av et grå/sort bunnfall trolig bestående av metallisk sølv. Syntesen ble så gjentatt med gradvis høyere konsentrasjoner av både sølvnitrat og natriumborhydrid. En reaksjon i mikroemulsjon ble observert når konsentrasjonene var 0,3 M sølvnitrat og 0,15 M natriumborhydrid. Dette gav umiddelbart en grå/sort løsning og etter få minutter kunne et bunnfall observeres med en blank løsning over. Flere reaktantkonsentrasjoner mellom 0,1-0,3 M sølvnitrat og 0,05-0,15 M natriumborhydrid ble undersøkt, men ingen resulterte i den typiske gul-oransje til rød-brune fargen som kjennetegner nanopartikler av sølv. Disse innledende forsøkene kunne tyde på at reaktantene var forurenset.

Samtlige av de benyttede stoffene ble erstattet med nye og det ble igjen forsøkt å gjennomføre syntesen med 0,1 M sølvnitrat og 0,05 M natriumborhydrid. Denne gangen var resultatet en tydelig oransje/rød farging av løsningen allerede etter få minutter. UV-VIS spekter av løsningen ble forsøkt tatt opp, men disse gav ikke den karakteristiske toppen for nanopartikler av sølv rundt 400 nm. Syntesen ble igjen gjentatt med gradvis høyere konsentrasjoner. Flere av disse gav en klar rødlig løsning men UV-VIS spektrene gav fremdeles ingen topp rundt 400 nm. Mangelen på tydelig absorpsjon av lys innenfor den synlige delen av det elektromagnetiske spekteret gav mistanke om at problemet kunne ligge i spektrometeret.

I et forsøk på å avdekke om dette var tilfellet ble reaksjonen utført i vann ved å kjøle ned en vannløsning med sølvnitrat i et isbad og tilsette natriumborhydrid i løsning dråpevis under

omrøring. Dette gav en tydelig gul/oransje farge, og ved opptak av UV-VIS spekter ble en klar topp rundt 400nm observert. Det ble dermed konkludert med at spektrometeret var i god stand og forsøkene ble gjentatt. Dette gav fremdeles ikke resultater.

Forsøk med natriumsitrat (både mono-natriumsitrat og tri-natriumsitrat) som reduksjonsmiddel ble gjennomført. 0,1 M løsninger av mono-natriumsitrat i mikroemulsjon gav ingen synlig reaksjon. For 0,2 M løsninger av mononatrium sitrat og 0,1 M løsninger av tri-natriumsitrat resulterte syntesen i et hvitt bunnfall og kollaps av mikroemulsjonen. Videre arbeid med natriumsitrat som reduksjonsmiddel ble ikke utført.

Asorbinsyre som reduksjonsmiddel gav tydelig reaksjon med til 0,05 M askorbinsyre og 0,05 M sølvnitrat. Da heller ikke disse gav absorpsjon i området rundt 400 nm ble det besluttet å forsøke å gjøre målingene ved et annet UV-VIS-spektrometer. Dette gav den karakteristiske toppen rundt 400 nm og det ble dermed byttet halogenpære på UV-VIS-spektrometeret.

3.5 – Metode

For samtlige prøver er reaktantløsninger og mikroemulsjoner forberedt samme dag. Løsningene med sølvnitrat ble oppbevart i lystette glassbeholdere og benyttet innen en time etter tilberedning. Vann-i-olje mikroemulsjonene ble opparbeidet ved å blande dekan og AOT til en klar løsning for så å tilsette reaktantløsningene slik at det ble dannet mikroemulsjoner. Mikroemulsjonen med reduksjonsmiddelet ble så tilsatt mikroemulsjonen med sølvnitrat så snart de to dannet blanke og klare løsninger. Blandingen av de to mikroemulsjonene ble så satt på en roterende prøvekarusell for å sikre god blanding til målinger ble tatt.

En viktig observasjon som ble gjort var at dersom en mikroemulsjon tilsatt sølvnitrat ble utsatt for lys ville den danne en rødlig løsning innen få timer. Dette skyldes trolig at natriumborhydrid dekomponeres relativt raskt i nøytrale og sure løsninger [60]. Videre ble det også avdekket at dersom de forberedte mikroemulsjonene fikk stå over lengre tid med reaktantene tilsatt ville dette gi konsekvenser for utfallet av syntesen. Det ble derfor tillagt stor vekt at samtlige prøver ble opparbeidet på lik måte og innenfor det samme tidsrommet. Dermed sikres det at grunnlaget for sammenligning av de ulike prøvene er sterkest mulig.

Som referanseløsning i UV-VIS-spektroskopimålingene av partikler i mikroemulsjon ble det i utgangspunktet benyttet en tilsvarende mikroemulsjon, uten reaktanter tilsatt. For syntesen hvor W_0 varieres ble det besluttet å benytte én referanse for samtlige prøver, da det tidligere ble observert at mikroemulsjoner med ulik W_0 gav neglisjerbare forskjeller i UV-VIS-spekteret.

Etter fremstilling av partiklene i mikroemulsjon var det ønskelig å separere disse og re-dispergere de i etanol for opptak av TEM-bilder. Det ble først forsøkt å separere partiklene fra mikroemulsjonen ved hjelp av sentrifuge. Den tilgjengelige sentrifugen hadde en øvre grense på 14000 RPM og genererer da 21255 g. Sentrifugeringen pågikk i en time ved 25°C. Dette viste seg ikke å være tilstrekkelig for separasjon av partiklene fra mikroemulsjonen. Det ble derfor besluttet å forsøke å bryte opp mikroemulsjonen før sentrifugering.

Etter separasjon ble partiklene re-dispergert i etanol ved hjelp av et ultralydbad. Prøvene ble så sentrifugert ved 14000 RPM i en time, filtratet fjernet før bunnfallet på nytt ble re-dispergert i etanol. Denne prosessen ble gjentatt fem ganger for hver prøve for å fjerne eventuelle rester av surfaktanter, dekan og reaktanter.

3.6 – Tilsetningsmetode

Det var ønskelig å undersøke hvorvidt tilsetningsmetode har en effekt på reaksjonsforløpet. Det var ikke et ønske om å avdekke en eventuell trend, men undersøke hvorvidt måten de to mikroemulsjonene med reaktantene blandes på er en faktor man bør være konsekvent på videre i det eksperimentelle arbeidet. For å avdekke dette ble tre mikroemulsjoner forberedt. Disse ble blandet til totalt fire prøver. For to av prøvene ble 5 mL av mikroemulsjonene som inneholdt de to ulike reduksjonsmiddelene tilsatt dråpevis til hver sine tilsvarende volum av mikroemulsjon med sølvnitrat. For de to resterende prøvene ble mikroemulsjonene med reduksjonsmidlene tilsatt i sin helhet med en gang til hver sine tilsvarende volum av mikroemulsjon med sølvnitrat. Prøvene fikk så stå til omrøring i en time før UV-VIS-spekteret ble tatt opp. Prøvene ble forberedt i små volum og derfor blandet direkte i semi-micro kyvetter.

Tabell 3. 2 - Mikroemulsjoner med sølvnitrat

[AgNO ₃] (M)	AgNO ₃ (g)	AOT (g)	Dekan (g)	W ₀
0,1001	0,2722	0,9306	20,2720	7,2165

Tabell 3. 3 - Mikroemulsjoner med natriumborhydrid

[NaBH ₄] (M)	NaBH ₄ (g)	AOT (g)	Dekan (g)	W ₀
0,1253	0,29871	0,9090	20,0511	8,1074

Tabell 3. 4 - Mikroemulsjoner med askorbinsyre

[Vit-C] (M)	Vit-C (g)	AOT (g)	Dekan (g)	W ₀
0,1256	0,2913	0,9031	20,0505	7,9584

3.7 – Reaksjonsforløp

I et forsøk på å følge partikkeldannelsen i mikroemulsjonen ble UV-VIS-spektre tatt opp under selve syntesen. Det ble benyttet askorbinsyre som reduksjonsmiddel da det tidligere var observert at reaksjonen tilsynelatende gikk ved en lavere hastighet med askorbinsyre som reduksjonsmiddel, sammenlignet med natriumborhydrid. En mikroemulsjon med askorbinsyre som reduksjonsmiddel ble tilsatt direkte til en kyvette som inneholdt tilsvarende mengde av en mikroemulsjon med sølvnitrat. Målingene ble startet umiddelbart etter tilsetningen og ett spektrum ble tatt opp hvert minutt i 100 minutter.

Tabell 3. 5 - Mikroemulsjoner med sølvnitrat

[AgNO ₃] (M)	AgNO ₃ (g)	AOT (g)	Dekan (g)	W ₀
0,1004	0,2512	1,4829	20,0618	4,1793

Tabell 3. 6 - Mikroemulsjoner med askorbinsyre

[Vit-C] (M)	Vit-C (g)	AOT (g)	Dekan (g)	W ₀
0,1252	0,2511	1,5105	20,0846	4,1013

3.8 – Variasjon av reaktantkonsentrasjoner

Et sett med prøver ble satt opp for å avdekke hvilke konsentrasjoner av reaktantene som gav partikler i ønsket størrelsesorden. Samtidig var det ønskelig å avdekke hvilke konsentrasjoner som gav mulighet til å ta opp UV-VIS-spekter av prøvene uten å måtte fortynne dem. En mulighet ville være å foreta fortynninger etter at syntesen var utført, enten ved tilsats av dekan eller tilsvarende mikroemulsjon uten reaktanter. Dette ville i så fall ha medført en endring, enten i reaktantkonsentrasjonen, W₀ eller antallet og/eller konsentrasjonen av miceller i systemet og dermed bidra som en mulig feilkilde. Dette ville også medføre at eventuell informasjon knyttet til intensiteten i absorbanstoppen går tapt. Samtidig var det en målsetning at resultatene kunne si noe om hvilken effekt reaktantkonsentrasjonene har på endelig partikkelstørrelse og størrelsesdistribusjon.

Tolv mikroemulsjoner ble forberedt til så lik W₀ som mulig og tilsatt ulike konsentrasjoner av natriumborhydrid og sølvnitrat. Disse ble så blandet i like mengder (0.5 mL) ved hjelp av pipette til 36 ulike prøver. Prøvene fikk stå til omrøring i en time før UV-VIS-spekteret ble tatt opp. Prøvene ble forberedt i små volum og derfor blandet direkte i semi-micro kyvetter.

Tabell 3. 7 - Mikroemulsjoner med sølvnitrat

#	[AgNO ₃] (M)	AgNO ₃ (g)	AOT (g)	Dekan (g)	W ₀
1	0,025	0,2911	0,9154	21,0563	7,8452
2	0,050	0,2915	0,9278	20,4991	7,7509
3	0,075	0,3069	0,9439	20,2555	8,0210
4	0,100	0,2805	0,9204	20,3051	7,5195
5	0,125	0,2848	0,9716	20,4719	7,2314
6	0,150	0,2795	0,9139	20,9460	7,5438

Tabell 3. 8 - Mikroemulsjoner med natriumborhydrid

#	[NaBH ₄] (M)	NaBH ₄ (g)	AOT (g)	Dekan (g)	W ₀
1	0,025	0,2871	0,9426	20,3251	7,5146
2	0,075	0,2819	0,9121	20,7723	7,6258
3	0,125	0,2837	0,8890	20,2543	7,8719
4	0,175	0,2722	0,9306	20,2720	7,2165
5	0,225	0,3146	0,8934	20,1801	8,6878
6	0,150	0,2895	0,9463	20,5282	7,5478

Tabell 3. 9 - Referanse

H ₂ O (g)	AOT (g)	Dekan (g)	W ₀
0,3062	0,9718	20,33751	7,7726

3.9 – Valg av reduksjonsmiddel

For å undersøke hvorvidt to ulike reduksjonsmidler ville gi ulike resultater ved samme konsentrasjon ble ni mikroemulsjoner forberedt til tre ulike W_0 verdier. Mikroemulsjonene av sølvnitrat og natriumborhydrid, samt sølvnitrat og askorbinsyre med korresponderende nummer ble blandet i like mengder (10mL av hver) ved hjelp av pipette. Prøvene fikk stå til omrøring i to timer før UV-VIS-spekter ble tatt opp.

Tabell 3. 10 - Mikroemulsjoner med sølvnitrat

#	[AgNO ₃] (M)	AgNO ₃ (g)	AOT (g)	Dekan (g)	W_0
1	0,1004	0,2451	0,9246	20,0301	6,5397
2	0,1004	0,2512	1,4829	20,0618	4,1793
3	0,1004	0,2491	1,8188	20,0222	3,3789

Tabell 3. 11 - Mikroemulsjoner med natriumborhydrid

#	[NaBH ₄] (M)	NaBH ₄ (g)	AOT (g)	Dekan (g)	W_0
1	0,1248	0,2514	0,9341	20,1143	6,6398
2	0,1248	0,2479	1,4911	20,0046	4,1015
3	0,1248	0,2486	1,8287	20,0812	3,3538

Tabell 3. 12 - Mikroemulsjoner med askorbinsyre

#	[Vit-C] (M)	Vit-C (g)	AOT (g)	Dekan (g)	W_0
1	0,1252	0,2621	0,9299	20,0984	6,9534
2	0,1252	0,2511	1,5105	20,0846	4,1013
3	0,1252	0,2499	1,7945	19,9846	3,4356

Tabell 3. 13 - Referanser

#	H ₂ O (g)	AOT (g)	Dekan (g)	W_0
1	0,2421	0,9482	20,3345	6,2991
2	0,2447	1,5214	20,1147	3,9680
3	0,2612	1,7648	19,9458	3,6514

3.10 – Variasjon av W_0

Med målsetning om å avdekke hvilken effekt vann/surfaktant forholdet (W_0) har på dannelsen av partiklene ble mikroemulsjoner med fire forskjellige AOT konsentrasjoner forberedt. Volumer av disse ble så tilsatt løsninger av henholdsvis sølvnitrat, natriumborhydrid og askorbinsyre. Mikroemulsjonene med korresponderende nummer i tabellene 3.15-17 ble blandet. Prøvene fikk så stå til omrøring i en time før UV-VIS-spekteret ble tatt opp. Etter 70 timer ble et nytt UV-VIS-spekter tatt opp for å undersøke stabiliteten til de dannede partiklene i mikroemulsjon.

Tabell 3. 14 - Løsninger av AOT og Dekan

	AOT	Dekan	AOT (masse%)
A	0,9484	20,0604	4,5142
B	1,8435	20,0332	8,4269
C	2,8604	20,1581	12,4267
D	3,9867	21,1243	15,8765

Tabell 3. 15 - Mikroemulsjoner med sølvnitrat

#	[AgNO ₃] (M)	AgNO ₃ (g)	Løsning	Løsning (g)	W_0
1	0,1001	0,0295	A	2,0133	8,0077
2	0,1001	0,0315	B	2,0074	4,5970
3	0,1001	0,0301	C	2,0749	2,8781
4	0,1001	0,0303	D	2,0078	2,3467
5	0,1001	0,0350	A	2,0111	9,5224
6	0,1001	0,0304	B	2,0144	4,4197
7	0,1001	0,0296	C	2,0036	2,9351
8	0,1001	0,0361	D	2,0048	2,7981

Tabell 3. 16 - Mikroemulsjoner med askorbinsyre (Vitamin-C)

#	[Vit-C] (M)	Vit-C (g)	Løsning	Løsning (g)	W_0
1	0,1256	0,0340	A	2,0106	9,2311
2	0,1256	0,0305	B	2,0098	4,4472
3	0,1256	0,0344	C	2,0011	3,4138
4	0,1256	0,0320	D	2,0211	2,4580

Tabell 3. 17 - Mikroemulsjoner med natriumborhydrid

#	[NaBH ₄] (M)	NaBH ₄ (g)	Løsning	Løsning (g)	W ₀
5	0,1253	0,0301	A	2,0051	8,2124
6	0,1253	0,0323	B	2,0455	4,6272
7	0,1253	0,0318	C	2,0047	3,1444
8	0,1253	0,0328	D	2,0068	2,5360

**Figur 3. 3** – Fremstilte partikler i mikroemulsjon ved varierende W₀ etter 1 time. Prøvene er merket med nummer som i tabell 3.15-17**Figur 3. 4** – Fremstilte partikler i mikroemulsjon ved varierende W₀ etter 70 timer. Prøvene er merket med nummer som i tabell 3.15-17

3.11 – Separasjon av partiklene

Det ble i utgangspunktet forsøkt å separere partiklene fra mikroemulsjonen ved hjelp av sentrifuge. Sarkar, D. et. al [59] benyttet en Optima Max-E Ultrasentrifuge som genererte en «g-verdi» på 50000. Deres FTIR målinger viser neglisjerbare forskjeller på den filtrerte mikroemulsjonen sammenlignet med en tilsvarende ren mikroemulsjon uten tilsatte reaktanter. En tilsvarende sentrifuge var ikke tilgjengelig så en Hettich Universal 320R ble benyttet. Denne har en øvre grense på 14000 RPM og generer da 21255 g med den tilgjengelige rotoren. Etter forsøk på separasjon ved sentrifugering ble det konkludert med at dette ikke var tilstrekkelig. En times sentrifugering resulterte i noe bunnfelling, men supernatanten hadde fortsatt en tydelig farge. Det ble besluttet å avslutte arbeidet på de bunnfelle partiklene, ettersom disse sannsynligvis ikke utgjør et representativt utvalg for størrelsesdistribusjonen. Samtidig var utbyttet så lavt at det ville medført problemer ved videre rensing av partiklene.

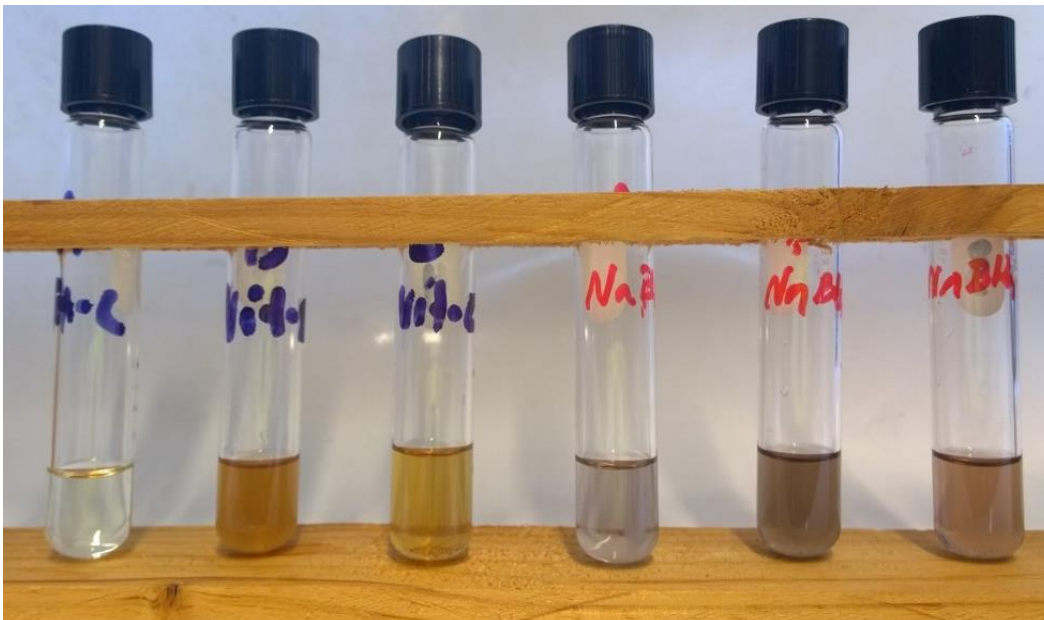
Forsøk på å tilsette polar fase til en faseforandring, for så å separere partiklene ved sentrifuge ble også gjennomført. Tilsats av destillert vann til faseseparasjon resulterte i at partiklene ble liggende igjen i den polare fasen på bunnen av prøveglasset med en klar upolar fase over. Samtidig medførte faseseparasjonen en fargeforandring fra gul-oransje / rød-brun til grå-sort. Den upolare fasen ble fjernet ved hjelp av pipette og partiklene ble utfelt ved sentrifugering. Etter sentrifugeringen ble den polare supernatanten fjernet og partiklene redisperget i etanol ved hjelp av et ultralydbad. Løsningen forble grå-sort også etter redispergeringen. Prosessen ble gjentatt flere ganger, både for partikler fremstilt med askorbinsyre og natriumborhydrid i forskjellige konsentrasjoner samt for ulike W_0 verdier. Dette kan tyde på at partiklene er ustabile ovenfor aggregering eller videre vekst når mikroemulsjonen bryter sammen. Oksidering av sølvpartiklene kan også være en årsak på den grå-sort utfellingen. Det samme resultatet ble observert når faseseparasjonen utførtes ved å tilsette etanol.

10 wt% PVP40 ble tilsatt til vannløsningen før den ble tilsatt mikroemulsjonen til faseseparasjon. For partiklene fremstilt ved hjelp av natriumborhydrid førte dette til at partiklene forble i den polare fasen og beholdt den gul-oransje / rød-brune fargen. For partiklene fremstilt ved hjelp av askorbinsyre førte dette til en fargeforandring til grå-sort. Det ble forsøkt å tilsette PVP40 løsningen til mikroemulsjonen dråpevis frem til løsningen ble uklar. Løsningen ble deretter godt blandet før den fikk stå i ro i 15 minutter. Etanol ble så tilsatt til faseseparasjon. Både for partiklene fremstilt ved hjelp av natriumborhydrid og

askorbinsyre forble de i den polare fasen, med en klar upolar fase over. For begge ble den gul-oransje / rød-brune fargen beholdt. Den upolare fasen ble så fjernes ved hjelp av pipette og partiklene kunne igjen felles ut ved sentrifugering. Redispergering i ren etanol gav nå en tydelig gul-oransje / rød-brun farge på løsningen.



Figur 3. 5 – Fremstille partikler i mikroemulsjon. Fra venstre; prøve 1, 2 og 3 fra tabell 3.10 og 3.12, fremstilt med askorbinsyre som reduksjonsmiddel, etterfulgt av prøve 1,2 og 3 fra tabell 3.10 og 3.11, fremstilt med natriumborhydrid som reduksjonsmiddel



Figur 3. 6 – Fremstille partikler separert fra mikroemulsjon og redispergert i etanol. Fra venstre: Prøve 1, 2 og 3 fra tabell 3.10 og 3.12, fremstilt med askorbinsyre som reduksjonsmiddel, etterfulgt av prøve 1,2 og 3 fra tabell 3.10 og 3.11, fremstilt med natriumborhydrid som reduksjonsmiddel

3.12 – TEM og DLS målinger på de fremstilte partiklene:

For samtlige av disse er målinger med god kvalitet oppnådd. DLS målinger ble forsøkt utført på samtlige av prøvene vist i tidligere avsnitt. Målinger ble gjort på prøvene både i mikroemulsjon og etter separasjon og redispergering etanol.

Samtlige prøver vist i tidligere avsnitt ble separert og redispergert i etanol minimum fire ganger før videre studier ved hjelp av TEM ble utført. TEM-grider av karbon med en tynn Formvar film som elektroner kan passere igjennom ble benyttet. En dråpe av partikkelsuspensjonen (i etanol) ble plassert på TEM-griden. Denne fikk så stå til tørking slik at etanolen dampes av og partiklene blir liggende igjen på griden.

4. Resultater og diskusjon

4.1 – Målinger av micellestørrelse

I følge Malvern Instruments ® er DLS en ideell teknikk for karakterisering av surfaktant-miceller. Det viste seg likevel vanskelig å oppnå målinger med tilfredsstillende kvalitet. Målingene på polystyrenstandard er listet i tabell 4.1 og figurer som viser korrelasjonskoeffisienten mot tid samt intensiteten mot størrelse er vist i appendiks A-2.

Tabell 4. 1 – Målinger utført på polystyrenstandard

Oppgitt størrelse (nm)	61.8 nm ± 11.03 %	220 nm ± 8.00 %	505 nm ± 1.58 %
Målt gjennomsnitt (nm)	62.56	220.6	488.9
Avvik fra oppgitt størrelse (%)	1.2	0.3	-3.2

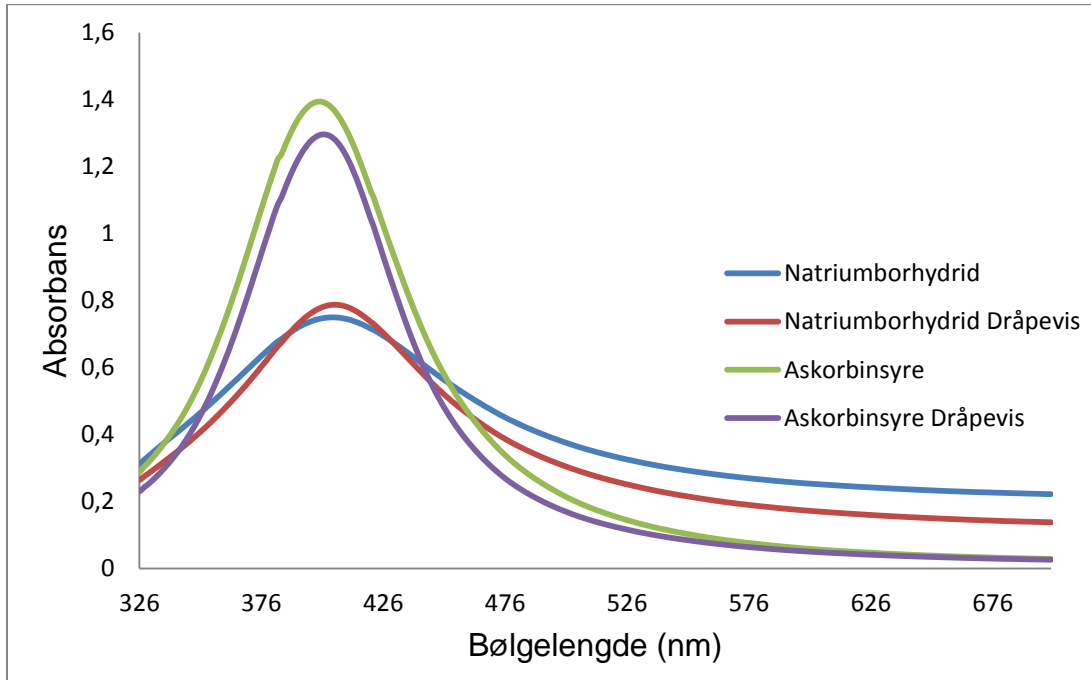
Tre parallelle målinger ble tatt for hver av prøvene og et gjennomsnitt av disse ble benyttet. Foruten polystyrenstandard på 505 nm er de målte resultatene innenfor de oppgitte feilmarginene. Det ble ikke gjort videre forsøk for å avdekke hvorvidt dette skyldes instrumentet eller det faktum at standardløsningen var noe foreldet. Basert på dette ble det konkludert med at instrumentet var operativt.

Tidligere brukere av instrumentet hadde gjort tilsvarende observasjoner, det vil si funnet det vanskelig å måle på surfaktantmiceller. Det kan stilles spørsmål om hvorvidt DLS målinger kan betraktes som en ideell teknikk for dette.

I etterkant av målingene ble en service utført på instrumentet hvor det ble avdekket at instrumentets laser leverte en noe lavere intensitet enn hva den i utgangspunktet skulle. Hvorvidt dette kan være årsaken til at målingene ikke lot seg utføre er det ikke grunnlag for å avgjøre, men det er en mulig forklaring.

4.2 – Variasjon av tilsetningsmetode

Figur 4.1 viser UV-VIS spektrene mikroemulsjonene en time etter tilsetningen av natriumborhydrid og askorbinsyre til mikroemulsjoner med sølvnitrat.



Figur 4. 1 – UV-VIS-spektre for natriumborhydrid og askorbinsyre tilsatt i sin helhet med en gang og dråpevis

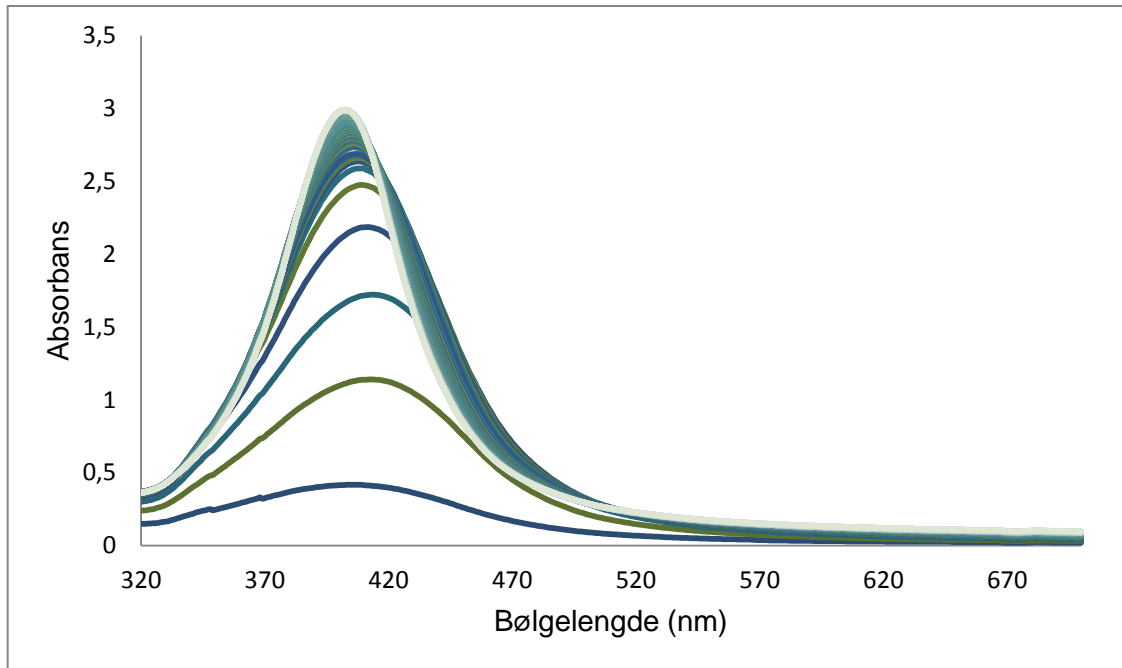
De to ulike tilsetningsmetodene ser ut til å gi små utslag på λ_{maks} -verdiene for absorpsjonstoppene. For natriumborhydrid gav en dråpevis tilsetning en forskyving fra 400 nm til 402 nm. For askorbinsyre er λ_{maks} lokalisert ved 406 nm for begge prøvene. En dråpevis tilsetning kan se ut til å gi noe smalere absorpsjonstopper. Som nevnt i avsnitt 3.6 var målet å avdekke hvorvidt måten de to mikroemulsjonene blandes på har en innvirkning på reaksjonen. Ut fra disse resultatene kan det se slik ut. Det ble besluttet å tilsette mikroemulsjonen med reduksjonsmiddelet i sin helhet til mikroemulsjonen med sølvnitrat, for så å blande de to godt, i det videre arbeidet. Dette på bakgrunn av at en dråpevis tilsetning er vanskeligere å utføre på mest mulig konsekvent måte og dermed kan indusere en feilkilde.

4.3 – Reaksjonsforløp

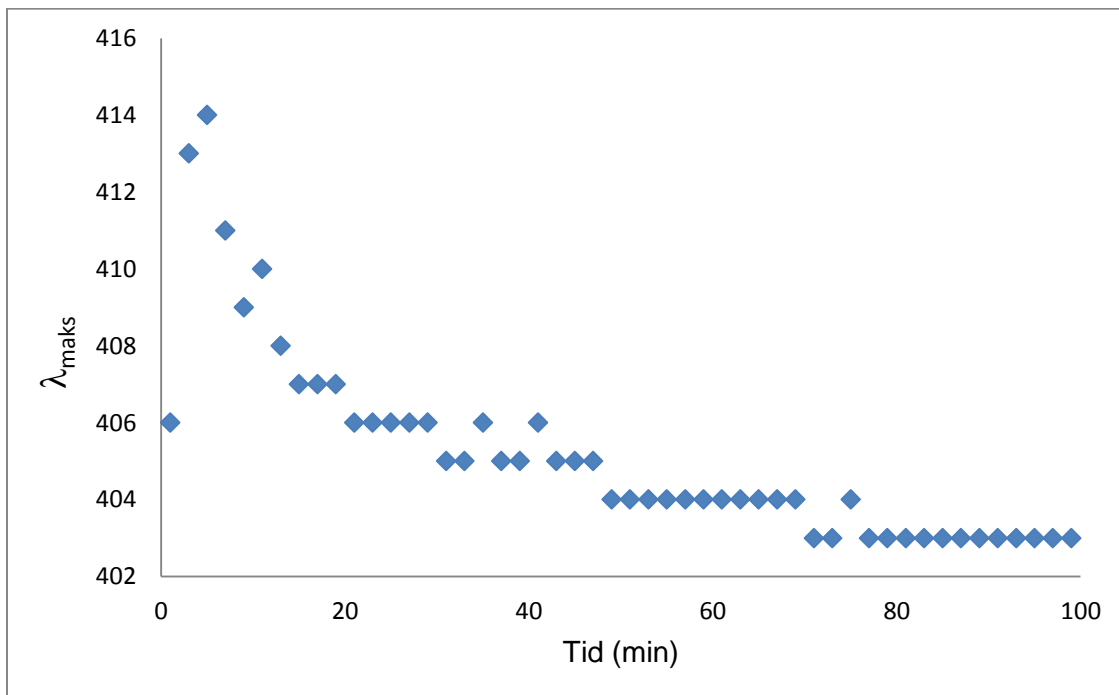
Figur 4.2 viser en samling av UV-VIS spekter som ble tatt opp over 100 minutter. En økning i absorptans fra 1 min. (nederste kurve) til 100 min. (øverste kurve) kan observeres. Vi ser store forskjeller mellom de første målingene. Etter hvert som reaksjonen forløper blir endringene i UV-VIS spekteret mindre og mindre. Figur 4.3 viser λ_{maks} plottet mot tid. Samtidig som absorptansen ved λ_{maks} øker skyves λ_{maks} fra 414 nm til 403 nm. Økningen i absorptans gir en indikasjon på hvor fort partiklene dannes. Figur 4.4 viser endringen i absorptans plottet mot tid. Vi ser her at liten forandring forekommer etter 60 minutt.

Forskyvingen i λ_{maks} kan gi informasjon om hvordan størrelsesdistribusjonen forandrer seg etter hvert som reaksjonen går. Det ser ut til at det dannes større partikler i starten av reaksjonen sammenlignet med senere. Dette i kontrast til hva man normalt ser i bulkfase hvor det sent i reaksjonen forventes en vekst på allerede dannede kjerner fra starten av reaksjonen. Basert på det som er etablert for partikkeldannelse i bulkfase kan det forventes at et gitt antall kjerner dannes i starten av reaksjonen og at man senere får en videre vekst på disse dannede kjernene.

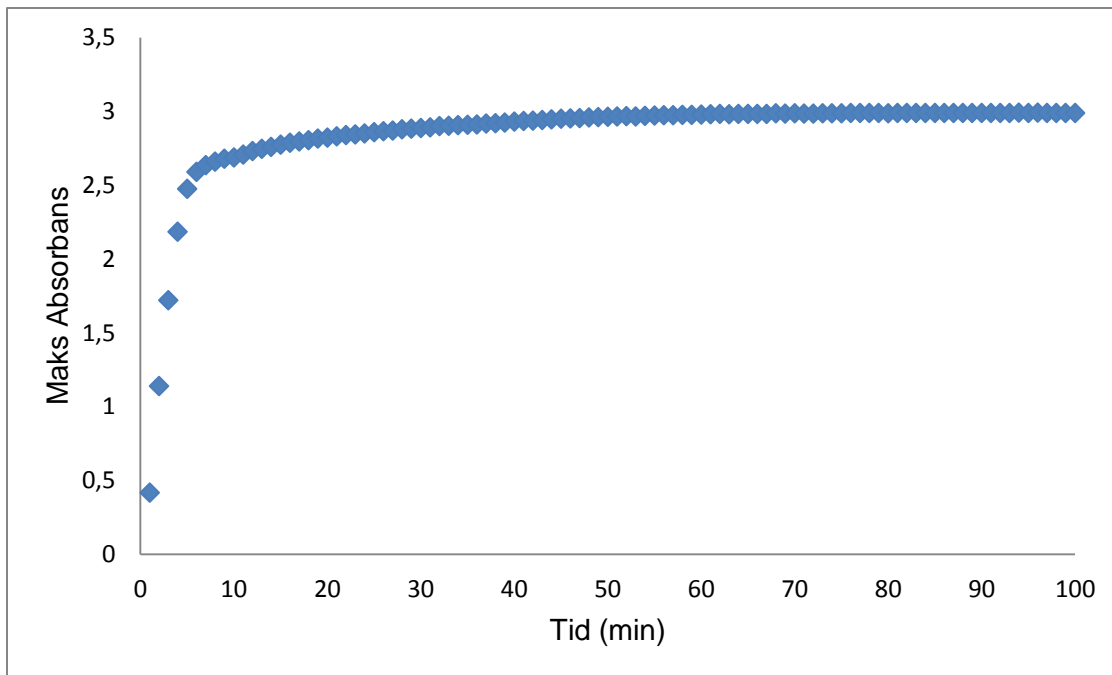
En mulig forklaring på den observerte trenden kan være at det i en mikroemulsjon ikke foregår en like avgrenset «kjernedannelsesperiode». Statistisk sett vil det i starten være mer sannsynlig at en micelle med en dannet partikkel i kolliderer med en micelle som inneholder sølvnitrat og ikke en allerede dannet kerne. En slik kollisjon vil kunne føre til vekst på den allerede dannede partikkelen. Etter hvert som reaksjonen pågår vil dette antallet minke. En annen mulig forklaring kan være mangelen på blanding av de to mikroemulsjonene. Dette kan føre til at konsentrasjonen av reaktanter ikke er homogen i starten av syntesen og at man i et avgrenset område av løsningen har et større overskudd av askorbinsyre. En tredje mulig forklaring kan være at reaksjonen gir en endring i pH i vannpoolen. Dette kan bidra til ytterligere stabilisering av den negative hodegruppen til surfaktanten AOT, som igjen medfører en reduksjon i dråpestørrelse.



Figur 4. 2 - Samling av totalt 100 UV-VIS spekter. Ett spekter ble tatt opp hvert minutt under reaksjonen



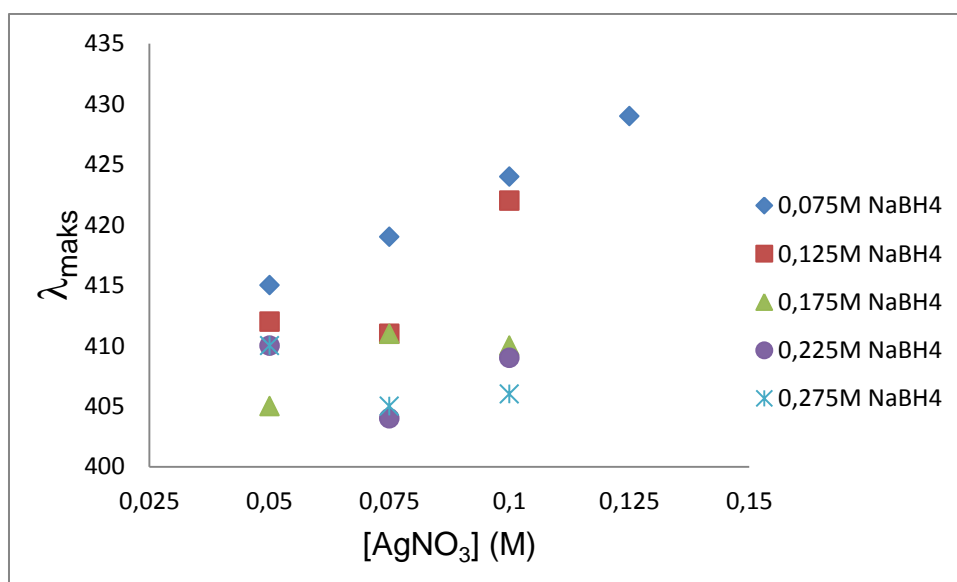
Figur 4. 3 - λ_{maks} for hvert av UV-VIS spektrene plottet mot tid i minutter



Figur 4. 4 - Maks absorbans for hvert av spektrene plottet mot tid i minutter

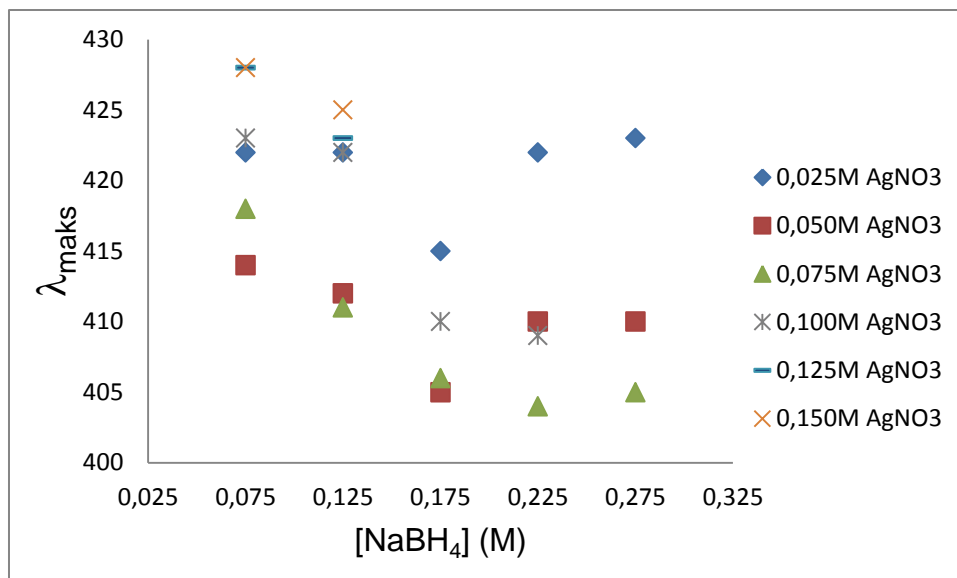
4.4 – Variasjon av reaktantkonsentrasjoner

Målet med prøvene var å avdekke hvilke konsentrasjoner som gav mulighet til å ta opp UV-VIS-spekter av prøvene uten å foreta fortynninger. Spekter tilhørende samtlige prøver er vist i appendiks B-1. Ikke alle prøvene ga spekter med en veldefinert λ_{maks} -verdi. For eksempel gav ingen av prøvene med den laveste konsentrasjonen av natriumborhydrid (0,025 M) spekter med den karakteristiske toppen for nanopartikler av sølv rundt 400 nm. Prøvene med de høyeste konsentrasjonene kan se ut til å ha en absorbans som strekker seg ut over spektrometerets rekkevidde. Ved fortynning med dekan gav også disse kontinuerlige kurver med veldefinert λ_{maks} . Det ble likevel besluttet å ikke ta disse med grunnet den potensielle problematikken rundt fortynningen.



Figur 4.5 - λ_{maks} for hver [NaBH₄] plottet mot [AgNO₃]

Figur 4.5 viser λ_{maks} for fem av NaBH₄ konsentrasjonene plottet mot AgNO₃ konsentrasjon. For 0,075 M NaBH₄ kan en tilnærmet lineær økning i λ_{maks} med sølvnitratkonsentrasjon observeres, mens det for de høyere konsentrasjonene er en mindre klar sammenheng. Basert på disse prøvene kan man dermed ikke konkludere vedrørende reaktantkonsentrasjonens påvirkning av partikkelsyntesen.



Figur 4. 6 - λ_{maks} for hver [AgNO₃] plottet mot [NaBH₄]

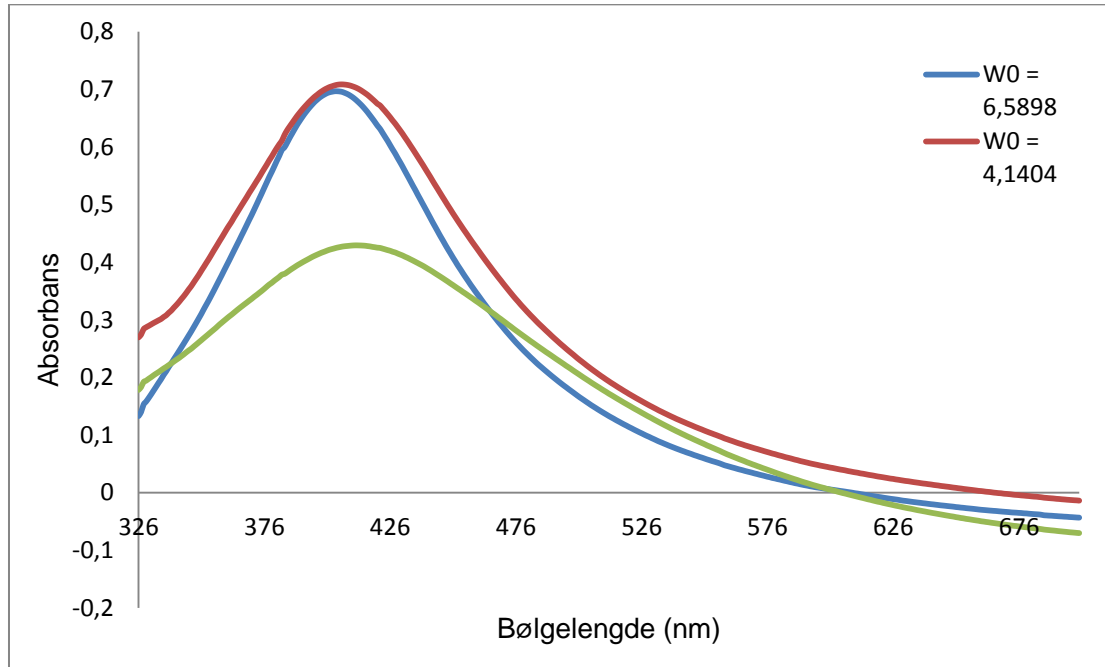
Figur 4.6 viser λ_{maks} for fem av AgNO₃ konsentrasjonene plottet mot NaBH₄ konsentrasjon. Heller ikke her kan en tydelig trend observeres på tvers av alle konsentrasjonene. Ved lave konsentrasjoner av NaBH₄ kan det se ut som om partikkelstørrelsen minker med økende konsentrasjon av NaBH₄ før den flater ut etter 0,175 M NaBH₄. Unntaket er for 0,025 M AgNO₃ hvor λ_{maks} holder seg tilnærmet konstant med ett unntak for 0,175 M NaBH₄. Dette kan forklares ved at kjernedannelsen er raskere ved de høyeste konsentrasjonene. En manglende klar trend og små forskjeller innenfor et relativt stort konsentrasjonsområde kan også indikere at partikkelvekst er begrenset av vekstmekanisme og/eller stabiliseringsmekanismer.

Det ble vurdert å gjenta syntesen med flere prøver i konsentrasjonsområdet 0,075 M - 0,175 M NaBH₄ og 0,075 M – 0,175 M AgNO₃. For å sammenligne λ_{maks} -verdier når AgNO₃ er i overskudd, NaBH₄ i overskudd og når de to reaktantene er i støkiometrisk likevekt. Dette ble ikke gjort på bakgrunn av den observerte ustabiliteten til reaktantene i systemet. De innledende forsøkene viste at AgNO₃ blir utsatt for reduksjon i en AOT / dekanmikroemulsjon dersom den utsettes for lys. En annen viktig observasjon var at tiden fra NaBH₄ tilsettes til mikroemulsjonen og til den benyttes i syntesen påvirker dens reduserende evne betraktelig. Det vil dermed ikke være riktig å hevde at de to reaktantene er i støkiometrisk likevekt dersom for eksempel en mikroemulsjon tilsatt 0,1 M NaBH₄ og en mikroemulsjon tilsatt 0,1 M AgNO₃ benyttes. Natriumborhydrid fremstår dermed som et lite egnet reduksjonsmiddel dersom målet er å avdekke hvordan ulike forhold mellom reaktantene

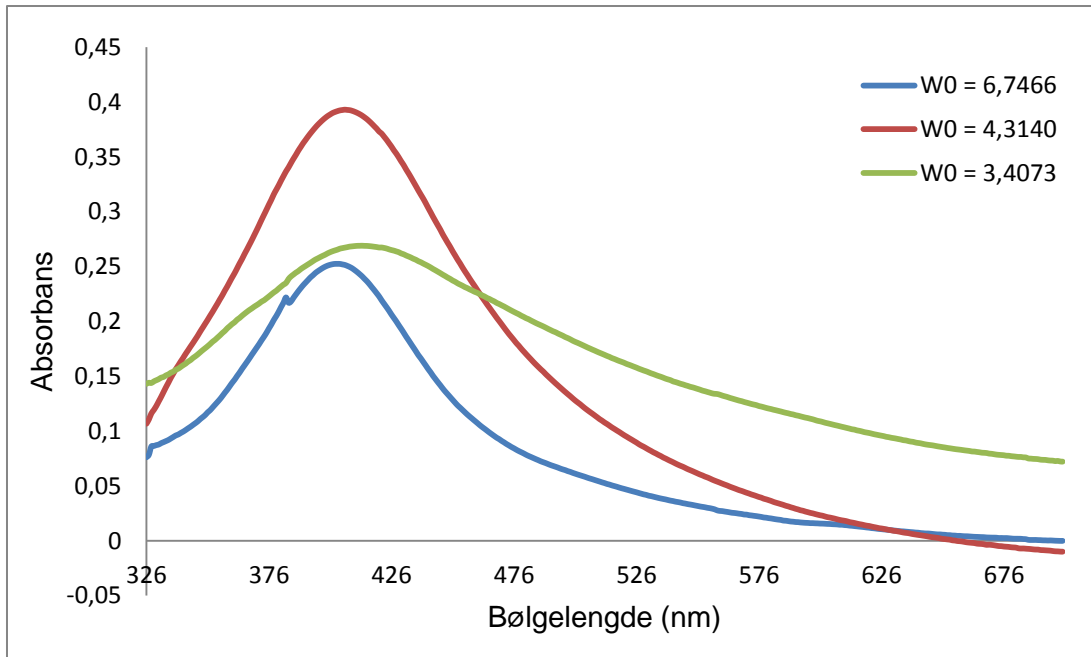
påvirker partikkelstørrelse. AgNO_3 tendens til å reduseres kan til en viss grad overkommes ved å benytte lystette beholdere. Man skal være forsiktig med å trekke konklusjoner basert på disse resultatene, men det å variere reaktantkonsentrasjoner gir tilsynelatende lite kontroll over den endelige partikkelstørrelsen.

4.5 – Valg av reduksjonsmiddel

Innledende forsøk viste at reaksjonen tilsynelatende foregår ved en høyere hastighet for natriumborhydrid sammenlignet med tilsvarende konsentrasjoner av askorbinsyre. Ved blanding av to mikroemulsjoner tilsatt henholdsvis 0,1 M sølvnitrat og 0,125 M natriumborhydrid observerte man en umiddelbar fargeforandring. For tilfellet hvor askorbinsyre ble benyttet med samme konsentrasjon kunne en fargeforandring først observeres etter noen minutter. Fargeforandringen foregikk også over et lengre tidsrom. Vi ser dermed at reaksjonshastigheten varierer med hvilket reduksjonsmiddel som benyttes. Figur 4.7 og 4.8 viser UV-VIS spektrene henholdsvis for 0,125 M natriumborhydrid og 0,125 M askorbinsyre ved de tre valgte W_0 verdiene.

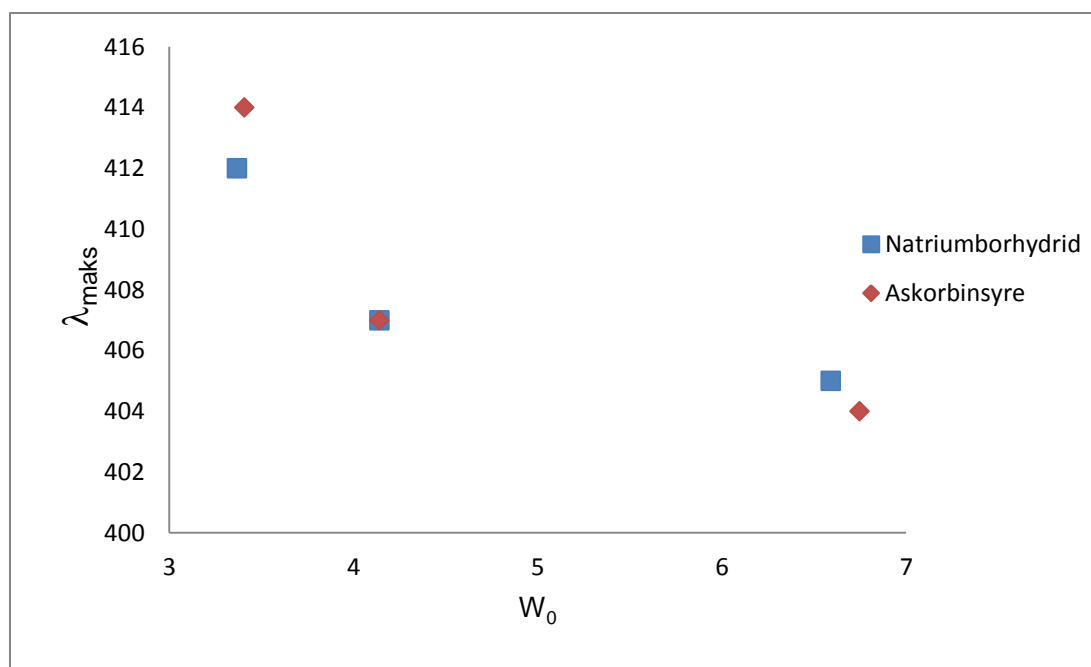


Figur 4.7 - UV-VIS spektrale absorptivitet for 0,125 M natriumborhydrid og 0,100 M AgNO_3 ved 3 ulike W_0 verdier



Figur 4.8 - UV-VIS spektre for 0,125 M askorbinsyre og 0,100 M sølvnitrat ved 3 ulike W_0 verdier

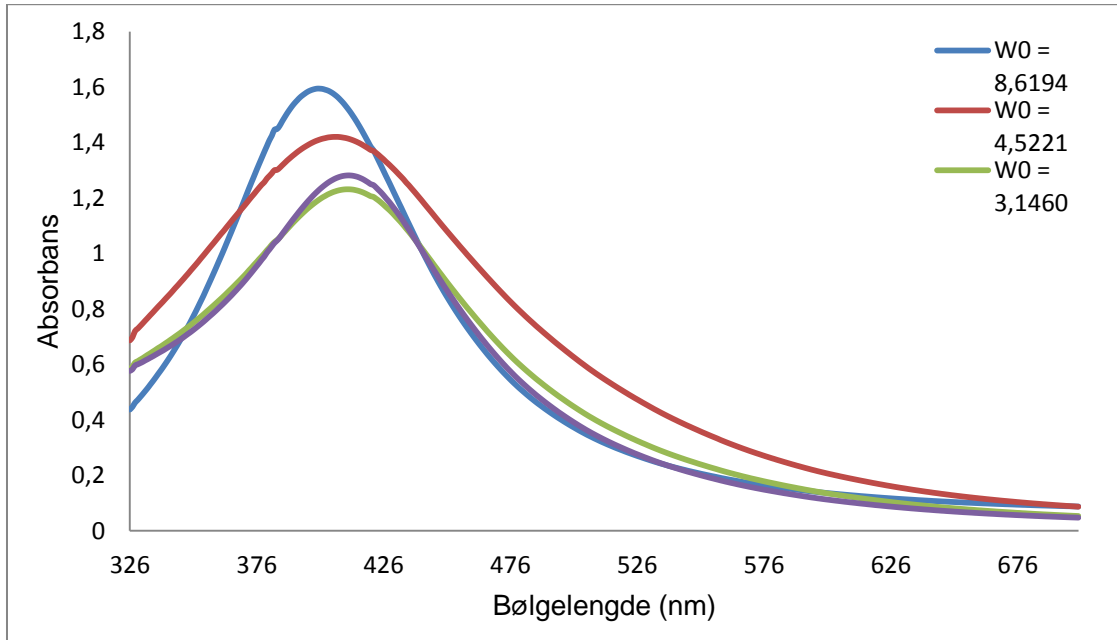
I figur 4.9 er λ_{maks} for begge reduksjonsmidlene plottet mot W_0 . Fra denne figuren ser man små forskjeller mellom de to reduksjonsmidlene. Det kan dermed se ut til at valget av reduksjonsmiddel har liten innvirkning på den endelige partikkelstørrelsen til de dannede partiklene innenfor dette konsentrasjonsområdet. Dette til tross for store observerte forskjeller i reaksjonshastighet. En mulig forklaring på dette kan være at partiklene stabiliseres ved adsorpsjon av surfaktanter til partikkeloverflaten. Dette er en prosess som kan være mer termodynamisk gunstig ved en bestemt partikkelstørrelse, slik det ble beskrevet i avsnitt 2.5.6.



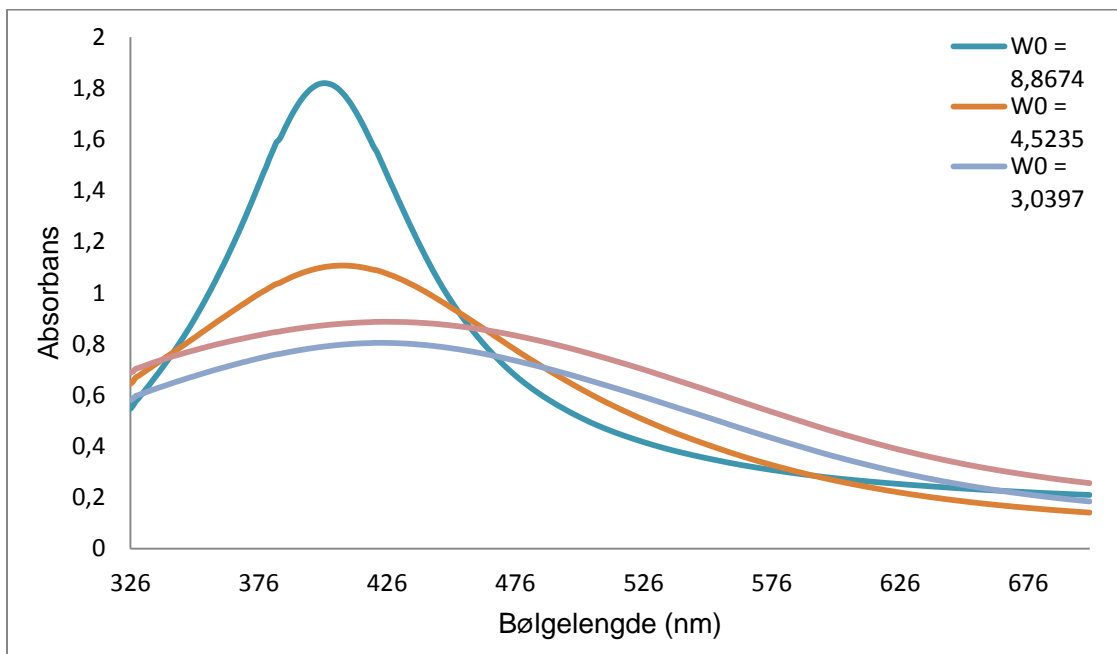
Figur 4. 9 - λ_{maks} for hvert av UV-VIS spektrene plottet mot W_0

4.6 – Variasjon av W_0

Figur 4.10 og 4.11 viser UV-VIS spektrene for henholdsvis askorbinsyre og natriumborhydrid ved de ulike W_0 verdiene tatt opp to timer etter at reaksjonen ble startet.

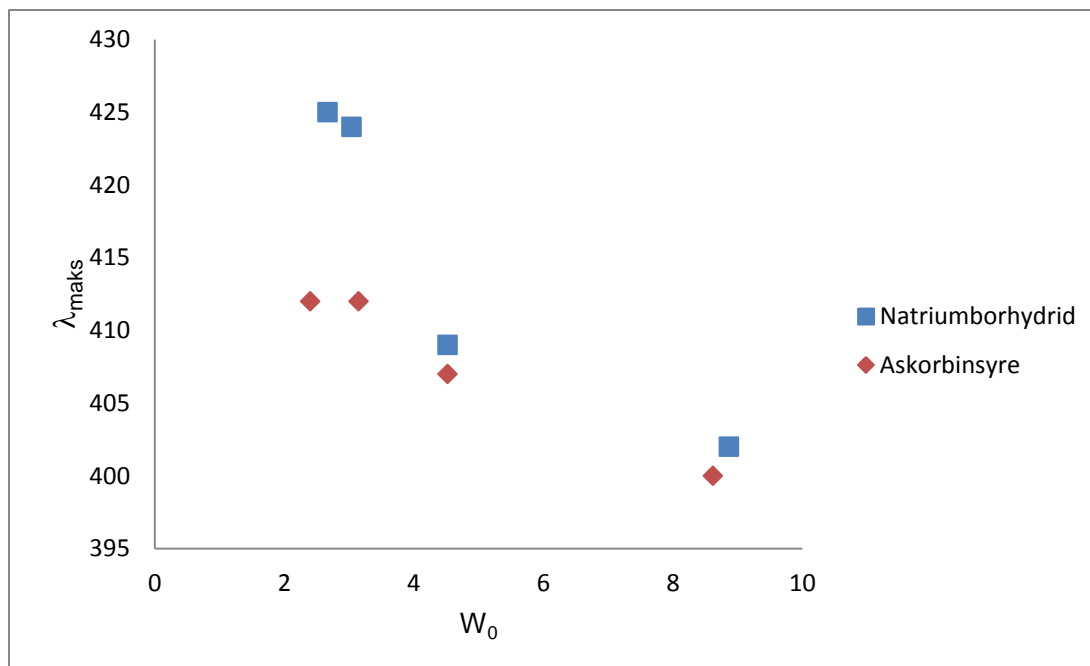


Figur 4. 10 - UV-VIS spektrene for 0,126 M askorbinsyre og 0,100M sølvnitrat ved fire ulike W_0 verdier 2 timer etter syntesen ble startet



Figur 4. 11 - UV-VIS spektrene for 0,125 M natriumborhydrid og 0,100M sølvnitrat ved fire ulike W_0 verdier 2 timer etter syntesen ble startet

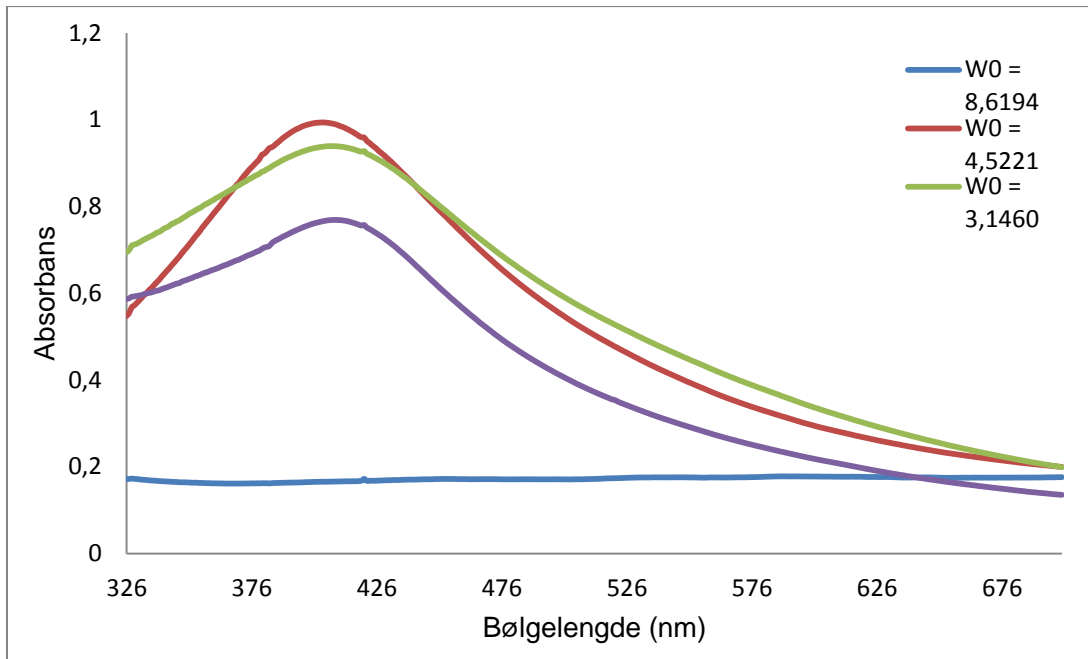
Vi ser en økning i absorbans med W_0 totalt sett, men for de to laveste verdiene av W_0 er det bare små forskjeller. Samtidig som intensiteten avtar øker også bredden til absorpsjonstoppen.



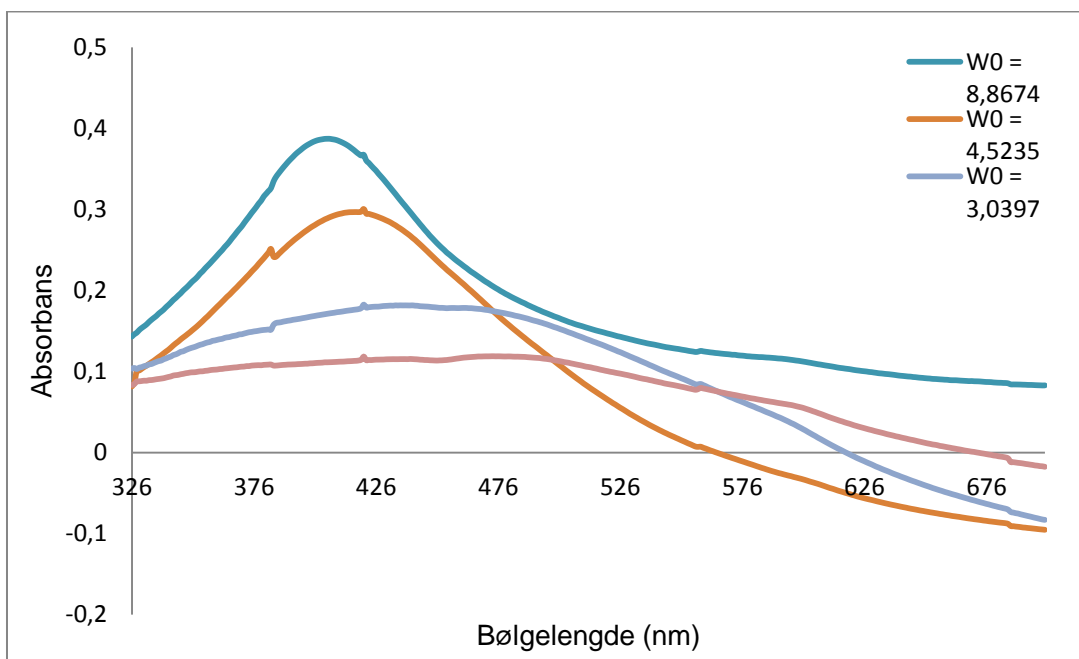
Figur 4.12 - λ_{maks} for hvert av UV-VIS spektrene tatt to timer etter syntesen ble startet plottet mot W_0

Figur 4.12 viser λ_{maks} for begge reduksjonsmidlene plottet mot W_0 . Fra denne figuren ser vi en reduksjon i λ_{maks} når W_0 økes. I avsnitt 2.5.4 ble forholdet mellom dråpestørrelse og W_0 i en AOT basert W/O mikroemulsjon gjort rede for. En økning i W_0 gir en økning i dråpestørrelsen. Man ville i flere tilfeller også forvente en økning i partikkelstørrelse når dråpestørrelsen økes. Fra Mie-teorien forventes at λ_{maks} øker med partikkelstørrelse. Figur 4.12 kan dermed indikere en reduksjon i partikkelstørrelsen når dråpestørrelsen øker. Om man sammenligner spektrene med de vist i figur 2.15 i avsnitt 2.7.3 ser man derimot en tilsvarende trend. Petit, C. et al forklarer dette ved at når partikkelstørrelsen senkes, øker interaksjonen mellom partikkelen og mediet rundt den. Dette medfører en økning i bredden til den observerte toppen og en senkning i intensitet. Det er viktig å bemerke at til tross for at en økning i partikkelstørrelse normalt sett medfører en forskyving av λ_{maks} mot en høyere bølgelengde vil λ_{maks} også avhenge av partikkelens interaksjon med omgivelsene, slik det ble gjort rede for i avsnitt 2.7.3. Det dermed ikke utelukkende benyttes λ_{maks} verdier for å avgjøre størrelsen til nanopartikler fremstilt i et mikroemulsjonssystem.

Figur 4.13 og 4.14 viser UV-VIS spektrene for henholdsvis askorbinsyre og natriumborhydrid ved de ulike W_0 70 timer etter syntesen ble startet.



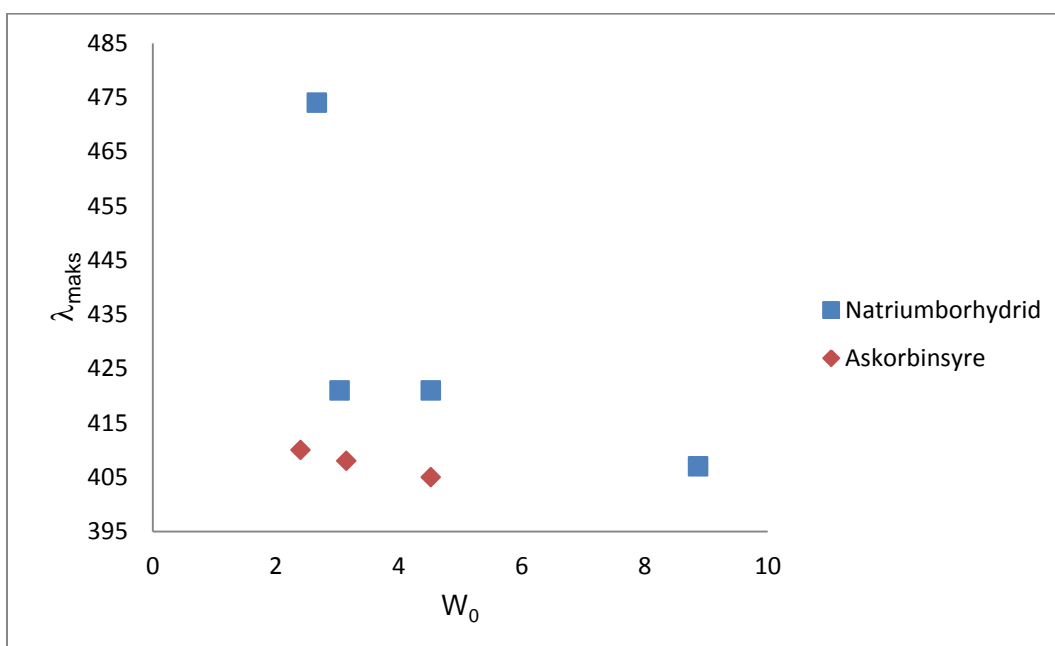
Figur 4.13 - UV-VIS spektrene for 0,126 M askorbinsyre og 0,100M sølvnitrat ved fire ulike W_0 verdier 70 timer etter syntesen ble startet



Figur 4.14 - UV-VIS spektrene for 0,125 M natriumborhydrid og 0,100M sølvnitrat ved fire ulike W_0 verdier 70 timer etter syntesen ble startet

Partiklene fremstilt ved hjelp av askorbinsyre ved den høyeste W_0 verdien mangler nå en tydelig absorpsjonstopp. Fra bildet i figur 3.4 ser man at løsningen (merket med nummer 1) har gått fra å ha en klar gulfarge på bildet i figur 3.3 til nå å være fargeløs. Et sort bunnfall var

dannet i bunnen av reagensrøret. Dette lot seg ikke redispergere ved hjelp av ultralydbad. De resterende løsningene var fortsatt fargede løsninger. Det kunne også observeres noe bunnfall i disse løsningene. Heller ikke dette lot seg redispergere ved hjelp av ultralydbad. Fra UV-VIS spektrene ser man også at absorpsjonstoppene har blitt noe bredere. En mulig forklaring for denne breddeutvidelsen kan være en utvidelse / forstyrrelse av partikkeldistribusjonen som følge av videre partikkelvekst etter to timer eller aggregering av de dannede partiklene. Vi ser fremdeles at en reduksjon i W_0 gir bredere absorpsjonstopper. Samtidig ser man endringer i intensiteten til absorpsjonstoppene i sammenlignet med UV-VIS spektrene tatt opp etter to timer. Dette skyldes trolig hovedsakelig utfellingen som ble observert i prøvene.

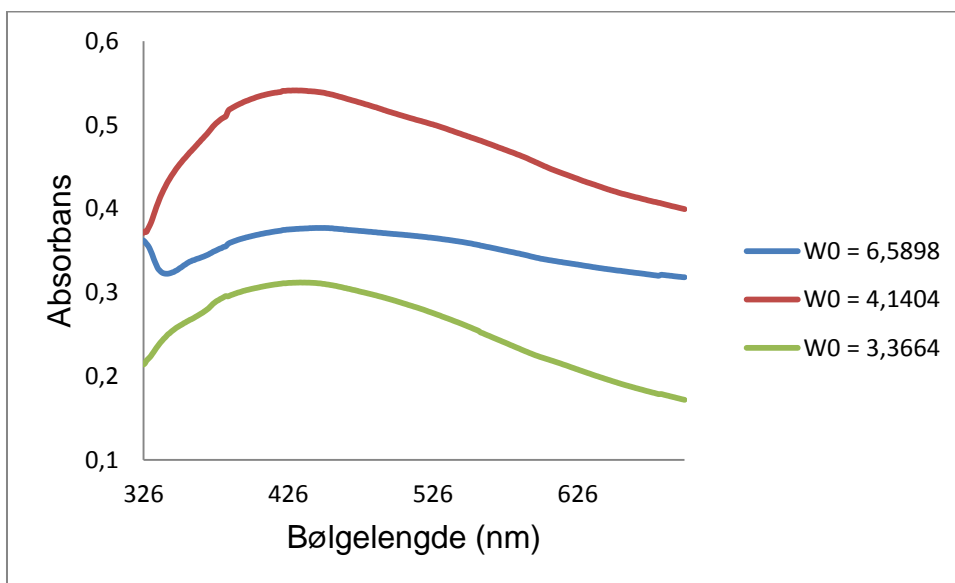


Figur 4.15 - λ_{maks} for hvert av UV-VIS spektrene tatt 70 timer etter syntesen ble startet plottet mot W_0

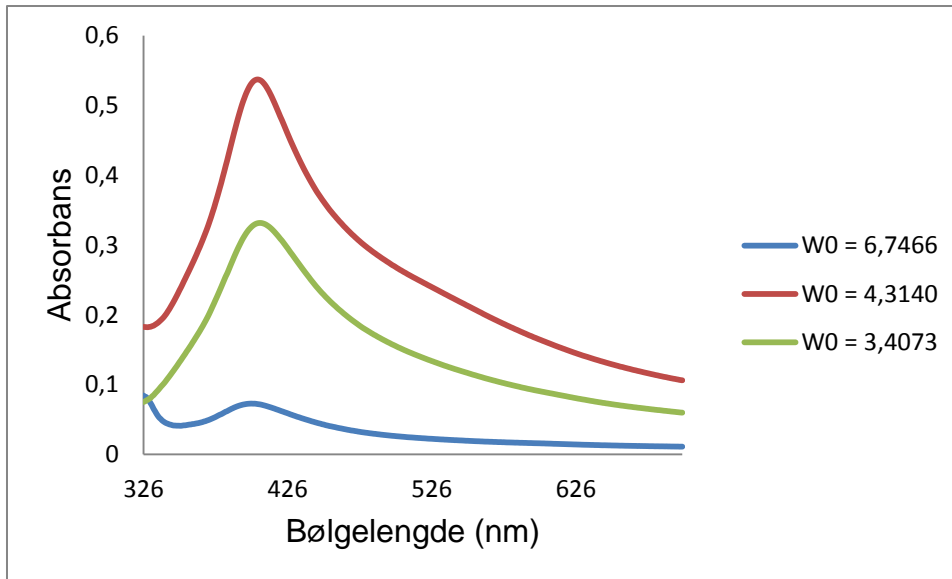
Figur 4.15 viser λ_{maks} UV-VIS spektrene tatt 70 timer etter syntesen ble startet for begge reduksjonsmidlene plottet mot W_0 . Siden spekteret for askorbinsyre ved $W_0 = 8,6194$ ikke lenger har en tydelig absorpsjonstopp er denne prøven ikke tatt med. Den observerte trenden med en reduksjon av λ_{maks} med W_0 er fortsatt relativt tydelig, selv om forskjellene mellom prøvene er betraktelig mindre. Basert på dette er det tydelig at partikkeldistribusjonen i prøvene endrer seg i varierende grad fra 2 til 70 timer for ulike verdier av W_0 .

4.7 – Separasjon av partiklene

Når mediet rundt nanopartikler av sølv endres kan man forvente at plasmon absorpsjonstopppen også endrer seg. Som nevnt i avsnitt 2.7.3 avhenger denne i varierende grad av mediet rundt partikkelen, alt etter partikkelens størrelse. Dersom man kjenner partikkelstørrelse og brytningsindeksen kan denne forflytningen beregnes ved hjelp av Mie teori. Ettersom den benyttede teknikken for separasjon ikke er basert på tilsetninger av nøyaktige volumer vil utbytte av separasjonene trolig variere. Det er ikke gjort noe forsøk på å kvantifisere dette. Eventuell informasjon som kunne vært hentet fra intensitetene til absorpsjonstoppene UV-VIS spektrene vil dermed være tapt.

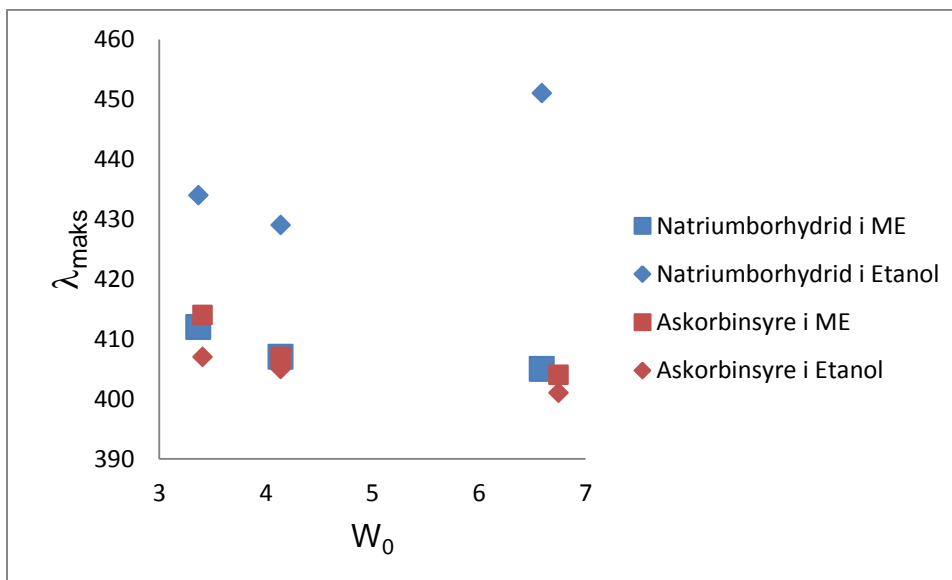


Figur 4. 16 - UV-VIS spektre for 0,125 M natriumborhydrid og 0,100 M AgNO_3 ved tre ulike W_0 verdier etter separasjon og redispersering i etanol



Figur 4. 17 - UV-VIS spektre for 0,125 M askorbinsyre og 0,100 M sølvnitrat ved 3 ulike W_0 verdier etter separasjon og redispergering i etanol

Figur 4.16 og 4.17 viser prøvene fra avsnitt 4.4 etter separasjon og redispergering i etanol. For natriumborhydrid kan en tydelig økning i absorpsjonstoppenes bredde observeres. Fra bildet i figur 3.6 ser man at disse prøvene har fått en noe mer grålig farge sammenlignet med før separasjonen, som vises i bildet i figur 3.5. For askorbinsyre er forskjellene mindre.



Figur 4. 18 - λ_{maks} for hvert av UV-VIS spektrene før separasjon (merket i ME) og etter separasjon og redispergering i etanol (merket i Etanol) plottet mot W_0

I figur 4.18 er λ_{maks} for hvert av UV-VIS spekterne før og etter separasjon plottet mot W_0 . Om man sammenligner λ_{maks} verdiene nå med verdiene før separasjon ser vi noen mindre endringer for askorbinsyre men større endringer for natriumborhydrid. Dette kan tyde på at partiklene fremstilt ved hjelp av natriumborhydrid i større grad er utsatt for aggregering, agglomerering og/eller videre vekst når de separeres. En forskyving i λ_{maks} er forventet når partiklene redispergeres i et medium med enn annen brytningsindeks. Om man antar at brytningsindeksen til mikroemulsjonen er tilnærmet lik brytningsindeksen til dekan (1.41) og sammenligner dette med brytningsindeksen til etanol (1.36) er en forskyving mot en lavere bølgelengde forventet når partikler ved samme størrelse separeres fra mikroemulsjonen og redispergeres i etanol.

4.8 – TEM og DLS målinger:

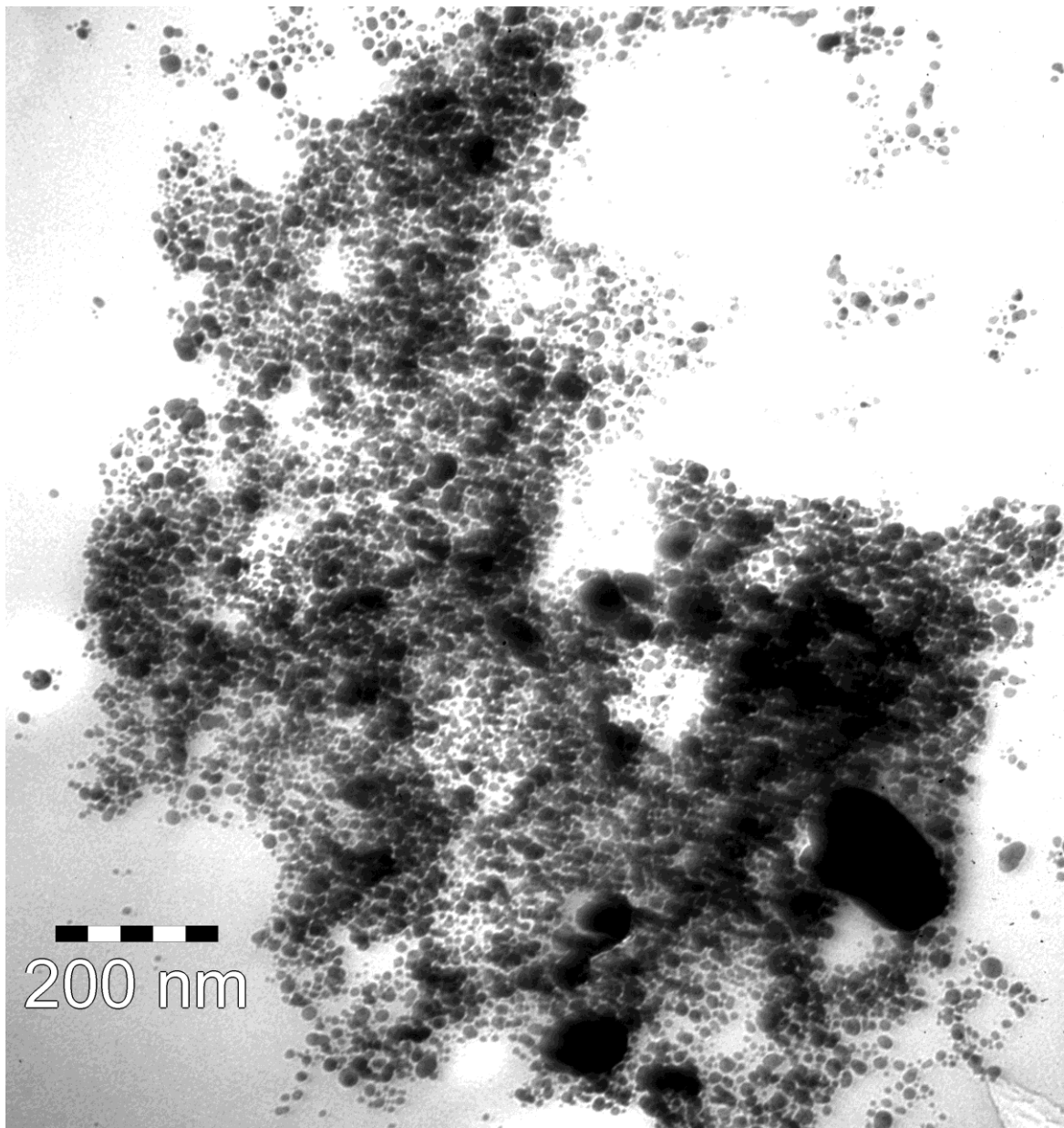
Flere eksempler på DLS målinger utført på kolloidale suspensjoner av nanopartikler av sølv ved hjelp av et ZetaSizer® Nano ZS instrument er publisert [61-64]. Til tross for dette var det ikke mulig å foreta målinger på prøvene med det tilgjengelige instrumentet. Den medfølgende programvarens kvalitetsrapport oppgav at målinger ikke kunne gjennomføres. Dette kunne skyldes at konsentrasjonen var for høy eller at prøven var farget. Instrumentets brukermanual[65] informerer om at så lenge lyset fra instrumentets laser ikke blir fullstendig absorbert av løsningen skal målinger kunne foretas, men at kvaliteten på målingene kan bli redusert. Fortynninger ble utført gradvis til prøvene ikke lenger hadde noe synlig farge. Målinger lot seg fortsatt ikke utføre. Programmets kvalitetsrapport oppgav at målinger ikke kunne utføres enten som følge av at korrelasjonsfunksjonens skjæring var utenfor rekkevidde, eller at polydispersitetsindeksen var for høy. Dette som følge av at prøven består av store partikler/aggregater/støv eller at feil måleposisjon er valgt. Måleposisjonen ble i utgangspunktet valgt av instrumentets programvare etter en optimaliseringsprosess. Når denne ikke klarte å finne en posisjon hvor målingene kunne utføres ble forsøk på å justere denne manuelt utført. Ulike verdier for instrumentets dempingsfaktor ble også forsøkt uten at dette gav resultater.

Utfordringene med gjennomføringen av målingene kan skyldes uregelmessigheter i det tilgjengelige instrumentet. Som nevnt i avsnitt 4.1 ble en service utført på instrumentet i etterkant av at målingene ble gjort. Her ble det avdekket at instrumentets laser hadde en noe lavere intensitet enn hva den i utgangspunktet skulle. Dette kan være årsaken til at målingene ikke lot seg utføre som forventet.

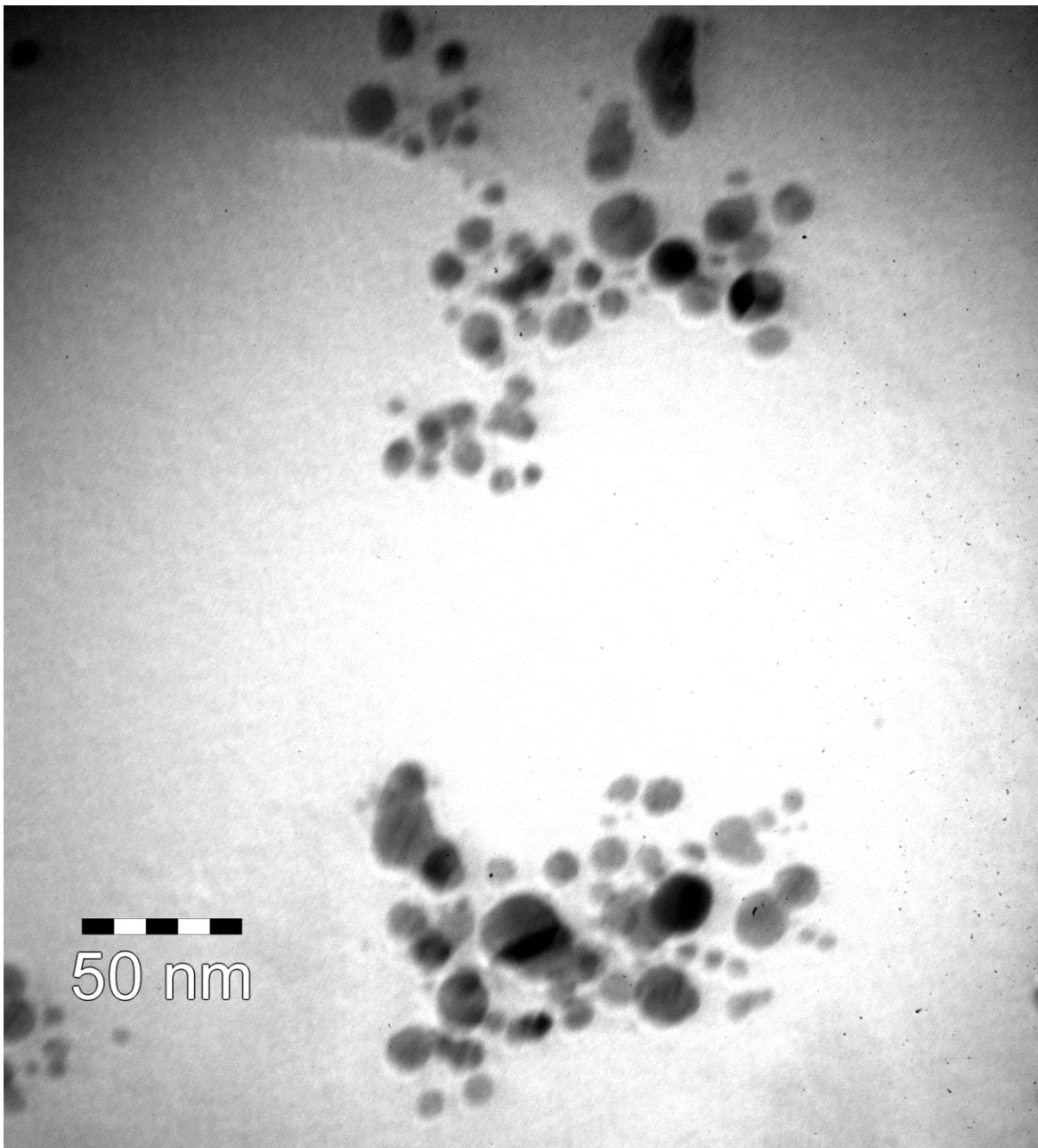
Også TEM målingene bød på utfordringene. For de første prøvene gikk Formvar filmen på gridene i oppløsning før prøven kunne observeres igjennom mikroskopet. Sprekker i formvar-filmen kunne observeres i elektronmikroskopet. Det var ikke mulig å studere eventuelle partikler som måtte befinne seg på den ødelagte filmen. Formvar er en polymer dannet av polyvinyl alkohol og formaldehyd. Polymeren er uløselig i vann, etanol og alifatiske hydrokarboner, men løselig i etylen-di-klorid, kloroform og dioksan. Prøvene med nanopartikler skal derfor i utgangspunktet ikke kunne løse Formvar-filmen. Ansvarlig personell ved elektronmikroskopet mente at problemet måtte skyldes forurensinger i prøvene. Et forsøk på å eliminere eventuelle forurensinger ble gjort ved at prøvene gjentatte ganger ble sentrifugert, separert og redispergert både i vann og etanol før de til slutt ble løst i etanol på

nytt. Dette gav ikke resultater. Etter flere forsøk på å studere prøvene ved hjelp av TEM gav en av prøvene mulighet til å studere partiklene nærmere. I dette tilfellet holdt formvar-filmen seg hel. Det var ingen påviselig forskjell i hvordan denne prøven var opparbeidet sammenlignet med prøvene hvor gridene gikk i stykker.

Partiklene som lot seg studere i elektronmikroskopet var fremstilt med 0,125 M natriumborhydrid og 0,100 M AgNO_3 i en mikroemulsjon med $W_0 = 7,662$. Sammensetningen av den aktuelle prøven er listet i tabell 3.2 og 3.4 i avsnitt 3.6, UV-VIS spekteret er vist i figur 4.1 i avsnitt 4.2



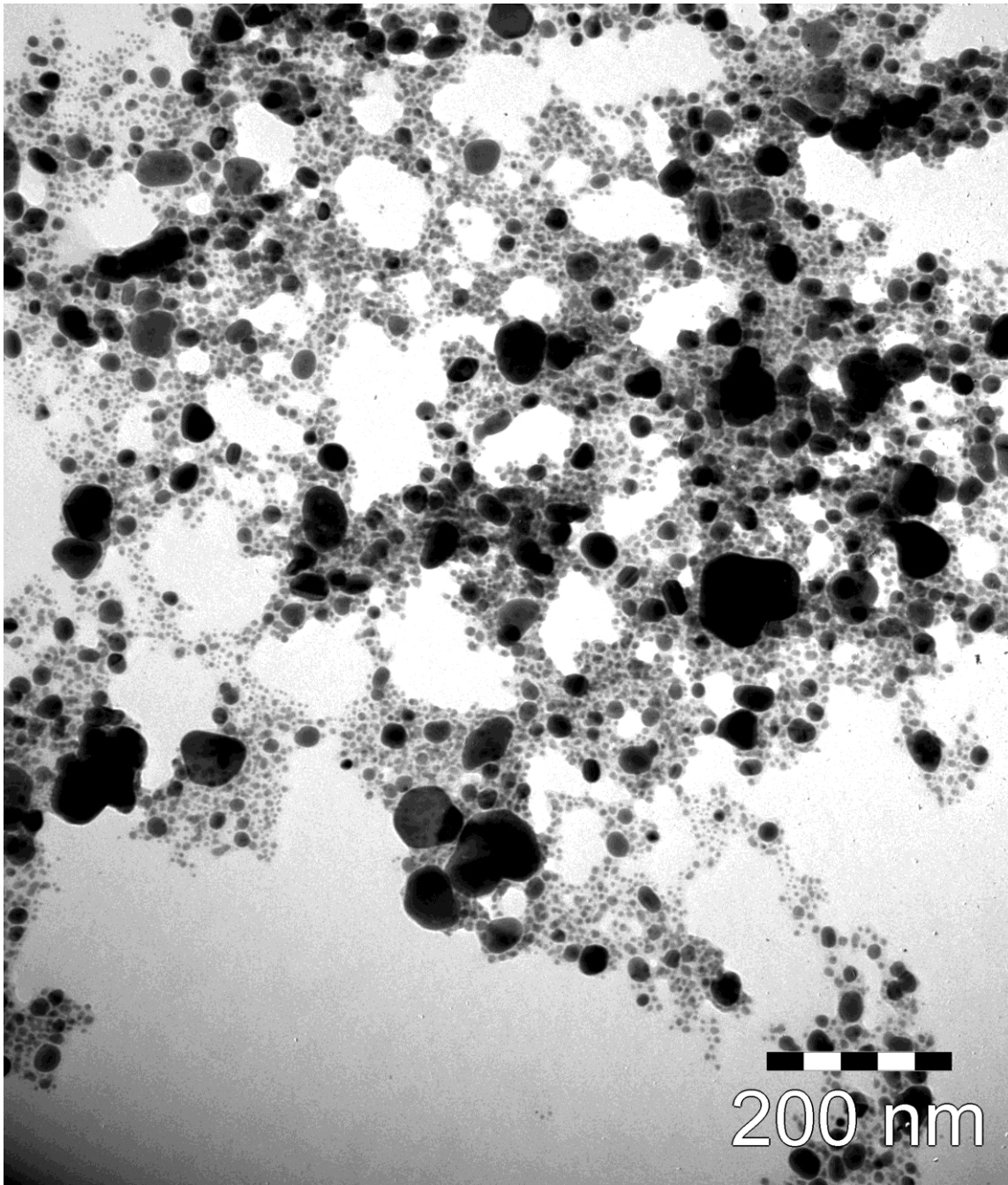
Figur 4. 19 – TEM-bilde av Ag-nanopartikler. Partiklene ble separert fra mikroemulsjon en måned før TEM bildet ble tatt



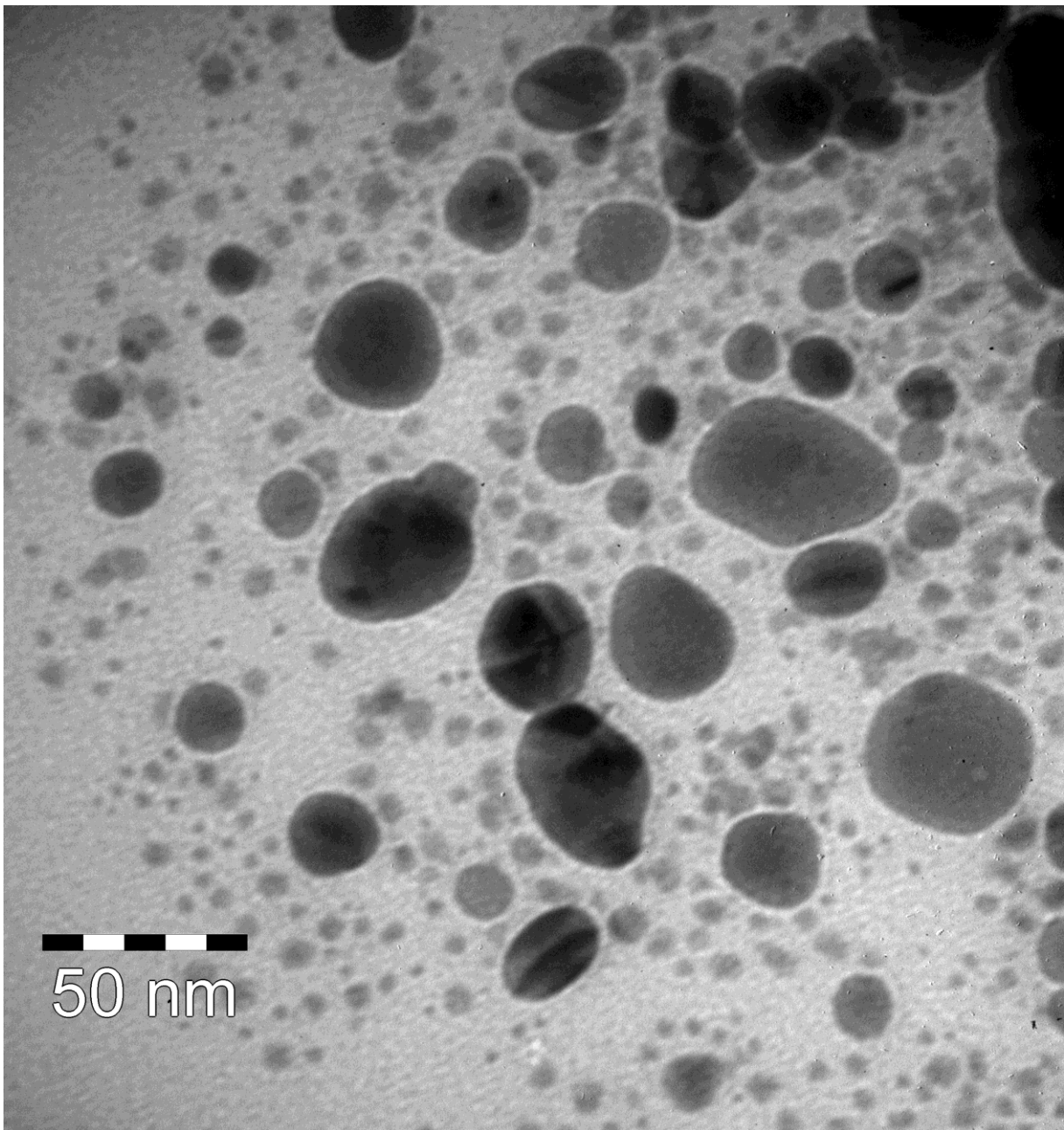
Figur 4. 20– TEM-bilde av Ag-nanopartikler. Partiklene ble separert fra mikroemulsjon en måned før TEM bildet ble tatt

Figur 4.19 og 4.20 viser bilder av sølvpartiklene tatt ved hjelp av TEM. Bildet holder noe lav kvalitet, som følge av en ujevn film som ligger over selve partiklene. Dette gav problemer med å stille fokus skarpt. Denne filmen består antagelig av olje- og surfaktantrester i prøven, eller en annen form for forurensing. Flertallet av partiklene ser ut til å ha en diameter i størrelsesordenen 10 - 15 nm. Partikler ned til 5 nm og opp til 30 nm kan også observeres i figur 4.20. Prøven ser i stor grad ut til å bestå av sfæriske partikler.

TEM-bildene viser for få partikler og har for lav kvalitet til at en kan beregne en størrelsesfordeling basert på disse. Bildet i figur 4.19 viser en relativt stor samling partikler med tilsynelatende stor grad av monodispersitet. I deler av bildet ligger partiklene så tett sammen at det er vanskelig å skille enkeltpartiklene fra hverandre. Dette gjør det vanskelig å benytte seg av programvare for å bestemme PDI. Partiklene ble separert fra mikroemulsjon en måned før TEM bildet ble tatt.



Figur 4. 21 - TEM-bilde av Ag-nanopartikler. Partiklene ble separert fra mikroemulsjon syv måneder før TEM bildet ble tatt



Figur 4. 22- TEM-bilde av Ag-nanopartikler. Partiklene ble separert fra mikroemulsjon syv måneder før TEM bildet ble tatt

Figur 4.21 og 4.22 viser bilder av sølvpartikler fra samme prøve tatt ved hjelp av TEM syv måneder etter at de ble separert fra mikroemulsjonen. Bildet i figur 4.21 viser tydelig at de avbildede partiklene ikke lenger er like monodisperse sammenlignet med de avbildede partiklene i figur 4.19. Det kan tyde på at partiklene er ustabile for videre vekst, aggregering og/eller agglomerering. Fra bilde i figur 4.22 ser vi at partikler med mindre diameter ned mot 5 nm fremdeles eksisterer i løsningen.

5. Oppsummering og konklusjon

Siden de to på forhand antatt viktigste metodene for å karakterisere partiklene ikke kunne nyttes som forutsatt (DLS og TEM) er det vanskelig å trekke ut all informasjon som det eksperimentelle arbeidet har gitt. UV-VIS spektroskopi, som i utgangspunktet var tiltenkt som en «støttemetode» er ikke veldig egnet til å gi detaljinformasjon om partikkelstørrelser og størrelsesfordelinger. Konklusjoner rundt partikkelstørrelse og størrelsesdistribusjoner kan ikke trekkes basert på UV-VIS spektre og/eller TEM bilder alene. UV-VIS spektrene gir indikasjoner om hvorvidt Ag-nanopartikler er dannet og de inneholder også noe informasjon om hvilken størrelsesorden de befinner seg i. TEM bildene kan gi klare målinger på partiklenes geometriske størrelse, morfologi og grad av monodispersitet, men det er viktig å huske på at det er et mindre utvalg av partikler som studeres. DLS-baserte instrumenter kan gi raskt målinger av partikkelstørrelse og størrelsesdistribusjoner, men også her kan resultatene være misvisende; DLS forutsetter at de suspenderte partiklene er sfæriske. Størrelsen som måles er den hydrodynamiske diameteren og ikke den geometriske som avbildes ved hjelp av TEM. Det merkes også at i polydisperse løsninger kan det spredte lyset fra større partikler overskygge det spredte lyset fra mindre partikler og dermed føre til at disse ikke kommer med. Kombinasjon av målinger fra flere teknikker er nødvendig for å kunne nøyaktig kvantifisere partikkelstørrelsen og størrelsesdistribusjonen. Slike målinger er ikke oppnådd i denne oppgaven.

Bruk av mikroemulsjoner som rammeverk for fremstilling av Ag-nanopartikler:

UV-VIS spektrene og TEM bildene viser at det er mulig å danne Ag-nanopartikler i W/O mikroemulsjoner. Det er mulig å separere disse fra mikroemulsjonen og redispergere de i et polart løsningsmiddel. Dersom separasjonen innebærer at mikroemulsjonen brytes ved tilsats av en polar komponent må en stabilisator benyttes for å unngå at partiklene er ustabile ovenfor videre vekst eller aggregering.

Kontroll over partikkelstørrelse ved variasjon av reaktantkonsentrasjon:

Basert på UV-VIS spektre er det tydelig at valget av reaktantkonsentrasjonen har en innvirkning på endelig partikkelstørrelse. For de lavere benyttede konsentrasjonene av AgNO_3 gav en økning i konsentrasjonen av NaBH_4 tilsynelatende partikler med mindre diameter inntil et visst punkt hvor forandringene avtok. For den laveste benyttede konsentrasjonen av NaBH_4 gav en økning konsentrasjonen av AgNO_3 tilsynelatende partikler med større diameter. Det ble ikke etablert en tydelig sammenheng mellom reaktantkonsentrasjonen og endelig partikkelstørrelse.

Kontroll over partikkelstørrelse ved variasjon av reduksjonsmiddel:

Basert på UV-VIS spektre og visuelle observasjoner fremgår det tydelig at valget av reduksjonsmiddel kan ha innvirkning på reaksjonshastigheten. For de valgte reduksjonsmidlene og de benyttede konsentrasjonene er det mindre forskjeller på endelig partikkelstørrelse ved like konsentrasjoner. Valg av reduksjonsmiddel ser ut til å ha stor effekt på de fremstilte partiklenes stabilitet når de separeres fra mikroemulsjonen. Basert på UV-VIS spektre før og etter separasjon er endringene i λ_{maks} partiklene fremstilt med askorbinsyre betraktelig mindre enn for partiklene fremstilt med natriumborhydrid.

Kontroll over partikkelstørrelse ved variasjon av W_0 :

Variasjon av W_0 gir den tydeligste trenden i UV-VIS spektrene. Basert på spektrene tatt en time etter at reaksjonen ble startet gir en økning i W_0 tilsynelatende også en økning i partikkelstørrelse. Etter 70 timer er trenden mindre tydelig, men fortsatt markant.

6. Videre arbeid

I denne oppgaven er det fokusert på å avdekke hvilke parametere som påvirker syntesen av Ag-nanopartikler i mikroemulsjoner. utfordringer med utføringen av DLS målinger og studering av partiklene ved TEM har medført at det ikke foreligger nok data til å trekke konklusjoner med tilfredsstillende sikkerhet rundt partikkelstørrelser og størrelsesdistribusjoner. Om disse problemene overkommes vil det i større grad være mulig å avdekke hvorvidt mikroemulsjonssystemet er et egnet system for å fremstille monodisperse Ag-nanopartikler. Dette vil også åpne for muligheter til å studere de ulike parameterne tilknyttet mikroemulsjonen mer grundig.

Andre mikroemulsjonsparametere som kan studeres er variasjon av løsningsmiddel, tilsats av ioniske forbindelser og tilsats av co-surfaktant(er). Det er også mulig å fremstille nanopartikler av andre transisjonsmetaller for å sammenligne hvorvidt de ulike parameterne har samme effekt for syntesen av andre nanopartikler.

Målet for denne oppgaven var innledningsvis å undersøke hvorvidt det var mulig å benytte seg av det samme mikroemulsjonssystemet i flere omganger. Basert på Sarkar, D et. al. [59] ønsket jeg å separere de dannede partiklene ved hjelp av en sentrifuge for så å gjenbruke mikroemulsjonen på nytt til syntese av nanopartikler. Dette forutsetter tilgang på en sentrifuge som generer tilstrekkelig med sentrifugalkraft til å separere partiklene fra mikroemulsjonen. Dersom gjenbruk av mikroemulsjonen lar seg gjennomføre vil dette kunne bidra til en signifikant reduksjon i kostnadene knyttet til syntesen. I tillegg til å være økonomisk gunstig er det også mer miljøvennlig.

Som følge av natriumborhydrids ustabilitet i denne W/O mikroemulsjonen vil det være mer fordelaktig å bruke for eksempel askorbinsyre som reduksjonsmiddel i videre arbeid.

Referanser

1. Zhang, W.Z., X.L. Qiao, and J.G. Chen, *Synthesis of nanosilver colloidal particles in water/oil microemulsion*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **299**(1-3): p. 22-28.
2. Salehi-Khojin, A., et al., *Nanoparticle Silver Catalysts That Show Enhanced Activity for Carbon Dioxide Electrolysis*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **117**(4): p. 1627-1632.
3. Wang, J.F., et al., *Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires*. Science, 2001. **293**(5534): p. 1455-1457.
4. Cao, Y.W.C., R.C. Jin, and C.A. Mirkin, *Nanoparticles with Raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection*. Science, 2002. **297**(5586): p. 1536-1540.
5. Sun, S.H., et al., *Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices*. Science, 2000. **287**(5460): p. 1989-1992.
6. Boutonnet, M., J. Kizling, and P. Stenius, *The Preparation of Monodisperse Colloidal Metal Particles from Micro-Emulsions*. Colloids and Surfaces, 1982. **5**(3): p. 209-225.
7. Slomkowski, S., et al., *Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011)*. Pure and Applied Chemistry, 2011. **83**(12): p. 2229-2259.
8. Gobe, M., et al., *Preparation and Characterization of Monodisperse Magnetite Sols in W/O Microemulsion*. Journal of Colloid and Interface Science, 1983. **93**(1): p. 293-295.
9. Rosen, M.J. and J.T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*. 2012, Wiley: Hoboken, N.J. p. 1 online resource (xvi, 600 p.).
10. Griffin, W.C., *Classification of Surface-Active Agents by 'HLB'*. Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1949. **1**(5): p. 311-326.
11. McNaught, A.D., A. Wilkinson, and International Union of Pure and Applied Chemistry., *Compendium of chemical terminology : IUPAC recommendations*. 2nd ed. 1997, Oxford England ; Malden, MA, USA: Blackwell Science. vii, 450 p.
12. Silverstein, T.P., *The Real Reason Why Oil and Water Don't Mix*. Journal of Chemical Education, 1998. **75**(1): p. 116.
13. Israelachvili, J.N., D.J. Mitchell, and B.W. Ninham, *Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II, 1976. **72**: p. 1525-1568.
14. Berg, J.C., *An introduction to interfaces & colloids : the bridge to nanoscience*. 2010, Singapore ; Hackensack, NJ: World Scientific. xviii, 785 p.
15. Evans, D.F. and H. Wennerström, *The colloidal domain : Where physics, chemistry, biology and technology meet*. Advances in interfacial engineering series. 1994, New York, N.Y.: VCH. 32+515 s.
16. Danielsson, I. and B. Lindman, *The Definition of Micro-Emulsion*. Colloids and Surfaces, 1981. **3**(4): p. 391-392.
17. Moulik, S.P. and A.K. Rakshit, *Physicochemistry and Applications of Microemulsions*. Journal of Surface Science Technology, 2006. **22**(3-4): p. 159-186.
18. Winsor, P.A., *Hydrotrophy, Solubilisation and Related Emulsification Processes .1. To .4*. Transactions of the Faraday Society, 1948. **44**(6): p. 376-398.
19. Overbeek, J.T.G., *Microemulsions, a Field at the Border between Lyophobic and Lyophilic Colloids*. Faraday Discussions, 1978. **65**: p. 7-19.
20. Tadros, T.F. and B. Vincent, *Encyclopaedia of Emulsion Technology*, in *Encyclopaedia of Emulsion Technology*, P. Becher, Editor. 1980, Marcel Dekker, INC: New York.
21. Shinoda, K. and H. Saito, *Stability of O/W Type Emulsions as Functions of Temperature and Hlb of Emulsifiers - Emulsification by Pit-Method*. Journal of Colloid and Interface Science, 1969. **34**: p. 238.

22. Helfrich, W., *Elastic Properties of Lipid Bilayers - Theory and Possible Experiments*. Zeitschrift Fur Naturforschung C-a Journal of Biosciences, 1973. **C 28**(11-1): p. 693-703.
23. Chin, W.S., C.H. Sow, and A.T.S. Wee, *Science at the nanoscale : an introductory textbook*. 2010, Singapore: Pan Stanford Publishing. xi, 214 pages.
24. Pound, G.M. and V.K.L. Mer, *Kinetics of Crystalline Nucleus Formation in Supercooled Liquid Tin_{1,2}*. Journal of the American Chemical Society, 1952. **74**(9): p. 2323-2332.
25. Destree, C., et al., *Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions*. Adv Colloid Interface Sci, 2006. **123-126**: p. 353-67.
26. Lopez-Quintela, M.A., *Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2003. **8**(2): p. 137-144.
27. Zielińska-Jurek, A., et al., *Nanoparticles Preparation Using Microemulsion Systems*. Microemulsions - An Introduction to Properties and Applications. 2012, Croatia: InTech.
28. Pileni, M.P., *The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals*. Nature Materials, 2003. **2**(3): p. 145-150.
29. Pileni, M.P., *Control of the size and shape of inorganic nanocrystals at various scales from nano to macrodomains*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(26): p. 9019-9038.
30. Pileni, M.P., *Colloidal assemblies used as template to control: Size, shape and the self organization of nanoparticles*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1998. **216**: p. U589-U589.
31. Lopez-Quintela, M.A., et al., *Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2004. **9**(3-4): p. 264-278.
32. Uskokovic, V. and M. Drofenik, *Synthesis of materials within reverse micelles*. Surface Review and Letters, 2005. **12**(2): p. 239-277.
33. Holmberg, K., *Surfactant-templated nanomaterials synthesis*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **274**(2): p. 355-364.
34. Fletcher, P.D.I., A.M. Howe, and B.H. Robinson, *The Kinetics of Solubilisate Exchange between Water Droplets of a Water-in-Oil Microemulsion*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1987. **83**: p. 985-1006.
35. Fuoss, R.M. and L. Onsager, *Conductance of Unassociated Electrolytes*. Journal of Physical Chemistry, 1957. **61**(5): p. 668-682.
36. Liz-Marzán, L.M. and P.V. Kamat, *Nanoscale materials*. 2003, Boston: Kluwer Academic Publishers. xv, 499 p.
37. Pileni, M.P., *Water-in-Oil Colloidal Droplets Used as Microreactors*. Advances in Colloid and Interface Science, 1993. **46**: p. 139-163.
38. Rivadulla, J.F., et al., *Optical properties of platinum particles synthesized in microemulsions*. Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(44): p. 8997-9004.
39. Mittal, K.L., B. Lindman, and P. Bothorel, *Surfactants in solution*. 1984, Plenum Press: New York, London. p. p. 1663.
40. Tovstun, S.A. and V.F. Razumov, *Preparation of nanoparticles in reverse microemulsions*. Russian Chemical Reviews, 2011. **80**(10): p. 953-969.
41. Leff, D.V., et al., *Thermodynamic Control of Gold Nanocrystal Size - Experiment and Theory*. Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(18): p. 7036-7041.
42. Tojo, C., M.C. Blanco, and M.A. Lopez-Quintela, *Microemulsions as microreactors: a Monte Carlo simulation on the synthesis of particles*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **235**: p. 688-691.
43. Monnoyer, P., A. Fonseca, and J.B. Nagy, *Preparation of Colloidal Agbr Particles from Microemulsions*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 1995. **100**: p. 233-243.
44. Vaucher, S., M. Li, and S. Mann, *Synthesis of Prussian blue nanoparticles and nanocrystal superlattices in reverse microemulsions*. Angewandte Chemie-International Edition, 2000. **39**(10): p. 1793-1796.

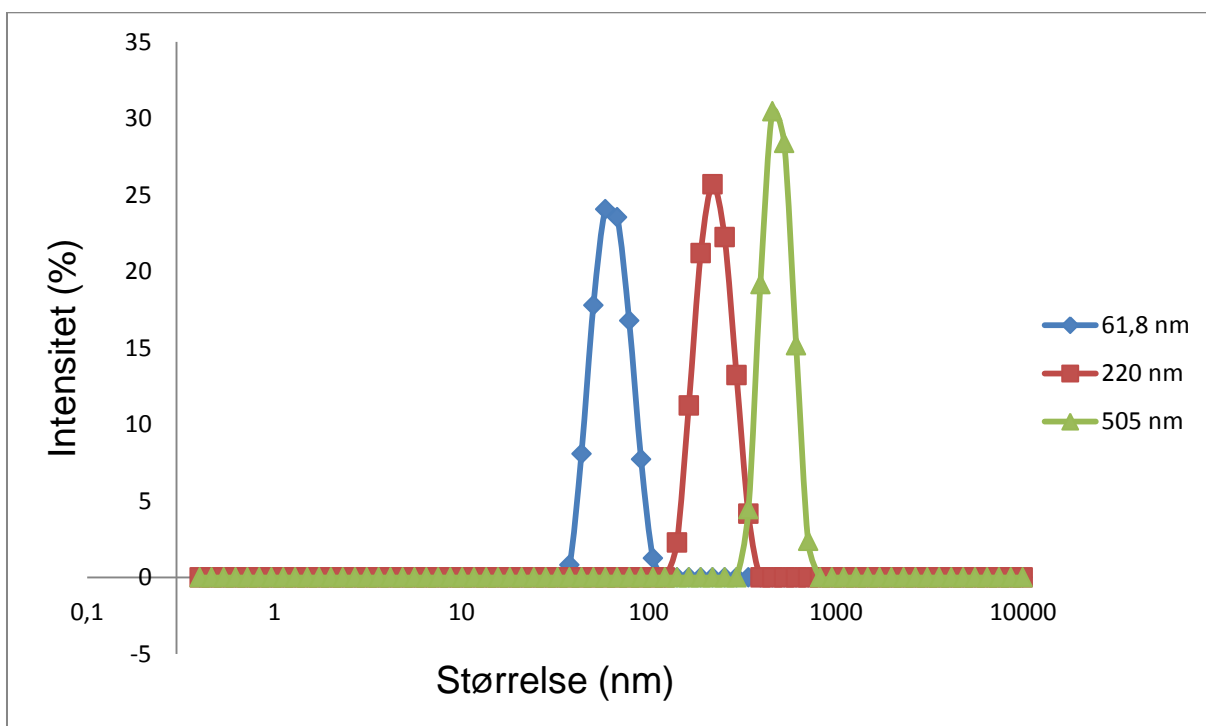
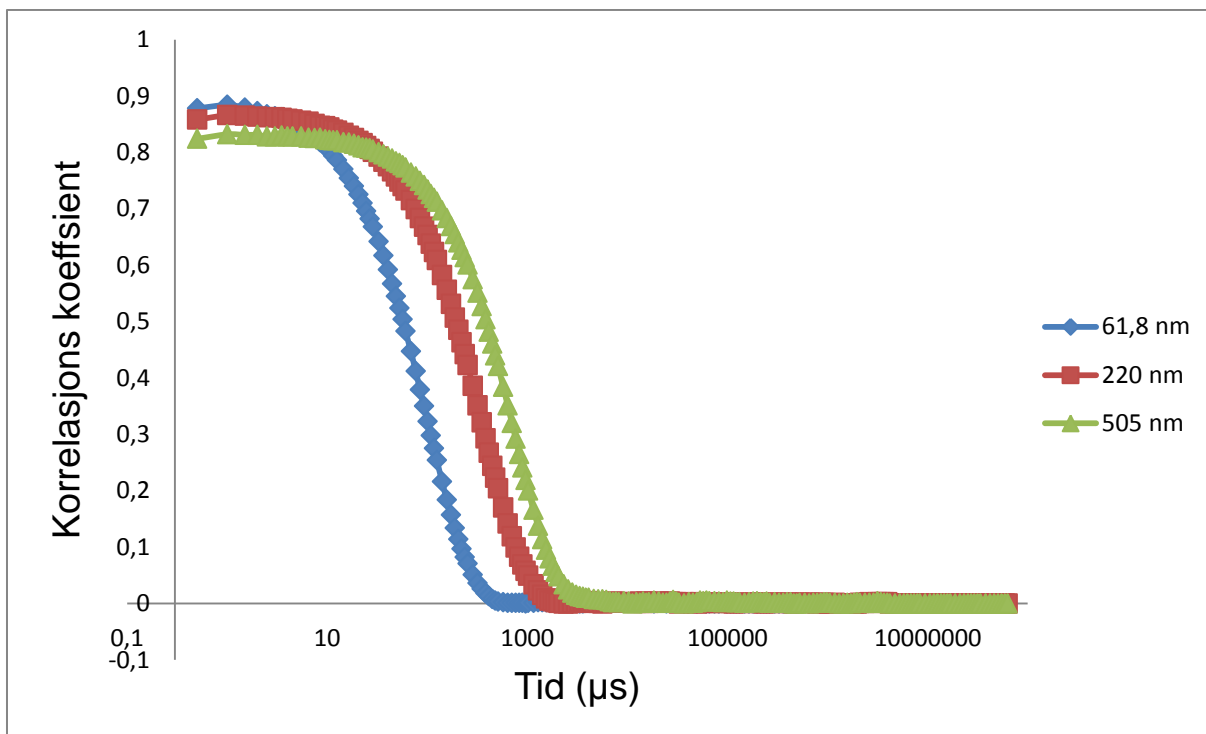
45. Ranjan, R., et al., *Controlling the Size, Morphology, and Aspect Ratio of Nanostructures Using Reverse Micelles: A Case Study of Copper Oxalate Monohydrate*. Langmuir, 2009. **25**(11): p. 6469-6475.
46. Marchand, K.E., et al., *Investigation of AOT-based microemulsions for the controlled synthesis of MoS_x nanoparticles: an electron microscopy study*. Colloids and Surfaces a- Physicochemical and Engineering Aspects, 2003. **214**(1-3): p. 239-248.
47. Petit, C., P. Lixon, and M.P. Pileni, *In-Situ Synthesis of Silver Nanocluster in Aot Reverse Micelles*. Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(49): p. 12974-12983.
48. Gradzielski, M., D. Langevin, and B. Farago, *Experimental investigation of the structure of nonionic microemulsions and their relation to the bending elasticity of the amphiphilic film*. Physical Review E, 1996. **53**(4): p. 3900-3919.
49. Eastoe, J. and D. Sharpe, *Properties of phosphocholine microemulsions and the film rigidity model*. Langmuir, 1997. **13**(13): p. 3289-3294.
50. Kitchens, C.L., M.C. McLeod, and C.B. Roberts, *Chloride ion effects on synthesis and directed assembly of copper nanoparticles in liquid and compressed alkane microemulsions*. Langmuir, 2005. **21**(11): p. 5166-5173.
51. Saiwan, C., et al., *Nano-titanium dioxide synthesis in AOT microemulsion system with salinity scan*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2004. **37**(2): p. 279-285.
52. Wu, M.L., D.H. Chen, and T.C. Huang, *Preparation of Pd/Pt bimetallic nanoparticles in water/AOT/isooctane microemulsions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **243**(1): p. 102-108.
53. Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, *Solid state physics*. 1976, New York,: Holt. xxi, 826 pages.
54. Vericat, C., M.E. Vela, and R.C. Salvarezza, *Self-assembled monolayers of alkanethiols on Au(111): surface structures, defects and dynamics*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2005. **7**(18): p. 3258-3268.
55. Cademartiri, L. and G.A. Ozin, *Concepts of nanochemistry*. 2009, Weinheim Chichester: Wiley-VCH xix, 261 pages.
56. Solomon, S.D., et al., *Synthesis and study of silver nanoparticles*. Journal of Chemical Education, 2007. **84**(2): p. 322-325.
57. Capek, I., *Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions*. Advances in Colloid and Interface Science, 2004. **110**(1-2): p. 49-74.
58. Sottmann, T. and C. Stubenrauch, *Phase Behaviour, Interfacial Tension and Microstructure of Microemulsions*, in *Microemulsions*. 2009, John Wiley & Sons, Ltd. p. 1-47.
59. Sarkar, D., et al., *Reuse of surfactant/oil phase in nanoparticle synthesis using w/o microemulsions*. Aiche Journal, 2008. **54**(2): p. 582-587.
60. Banfi, L., E. Narisano, and R. Riva, *Sodium Borohydride*, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. 2001, John Wiley & Sons, Ltd.
61. Tomaszewska, E., et al., *Detection Limits of DLS and UV-Vis Spectroscopy in Characterization of Polydisperse Nanoparticles Colloids*. Journal of Nanomaterials, 2013.
62. Drescher, D., et al., *Specific biomolecule corona is associated with ring-shaped organization of silver nanoparticles in cells*. Nanoscale, 2013. **5**(19): p. 9193-9198.
63. Lawler, D.F., et al., *Silver nanoparticle removal from drinking water: flocculation/sedimentation or filtration?* Water Science and Technology-Water Supply, 2013. **13**(5): p. 1181-1187.
64. Bunghez, I.R., et al., *Antioxidant silver nanoparticles green synthesized using ornamental plants*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2012. **14**(11-12): p. 1016-1022.
65. Limited, M.I., *Zetasizer nano series user manual*. 2012(1): p. 190.

Appendiks A – Eksperimentelle data

Appendiks A-1: Tabell med eksperimentelle data fra målinger på micelle størrelse

#	Innveide mengder			W ₀	Massefraksjoner		
	Dekan (g)	AOT (g)	Vann (g)		Dekan (%)	AOT (%)	Vann (%)
1	3,0021	5,9554	0,2145	0,8886	42,2158	55,5757	2,2085
2	3,1001	6,0127	0,3034	1,2449	42,3942	54,5678	3,0379
3	3,0381	6,0810	0,4401	1,7855	41,0770	54,5661	4,3570
4	3,3730	5,9063	0,5145	2,1491	43,9806	51,1074	4,9120
5	3,3451	6,0145	0,6725	2,7585	42,7274	50,9831	6,2895
6	3,3344	6,1001	0,7846	3,1732	41,9046	50,8757	7,2197
7	3,3458	6,0047	0,8914	3,6624	41,9094	49,9152	8,1754
8	3,2145	6,1210	1,1452	4,6158	39,6112	50,0561	10,3327
9	3,0478	6,1458	1,2127	4,8681	38,0295	50,8912	11,0794
10	3,0049	6,0254	1,3544	5,5456	37,5835	50,0131	12,4034
11	1,0465	8,0373	0,2243	0,6885	15,9904	81,5002	2,5094
12	1,0280	8,4129	0,4379	1,2842	14,8301	80,5443	4,6256
13	1,0368	8,2031	0,6791	2,0425	14,8577	78,0161	7,1263
14	1,0774	7,8713	0,8735	2,7377	15,5236	75,2619	9,2145
15	1,0744	8,0145	0,9845	3,0306	15,1027	74,7644	10,1329
16	1,0517	7,9456	1,5484	4,8077	14,1008	70,6985	15,2007
17	1,1024	8,1256	1,9864	6,0311	13,8679	67,8356	18,2964
18	1,0345	8,0456	2,8457	8,7260	12,2318	63,1318	24,6364
19	1,0125	8,0045	3,2488	10,0132	11,6335	61,0349	27,3316
20	1,0654	7,9945	3,8456	11,8675	11,5974	57,7521	30,6505
21	4,2217	13,1650	0,2585	0,4845	32,1093	66,4509	1,4398
22	4,2857	13,3504	0,5252	0,9705	31,6756	65,4822	2,8422
23	4,3756	13,3764	0,7715	1,4229	31,6668	64,2452	4,0881
24	4,2004	13,0761	1,0093	1,9043	30,8462	63,7265	5,4272
25	4,3457	13,4840	1,7413	3,1859	29,8280	61,4209	8,7512
26	4,2467	13,5147	2,1482	3,9215	28,7163	60,6476	10,6360
27	4,3547	13,4481	2,6544	4,8696	28,6063	58,6265	12,7672
28	4,4581	13,4571	3,1852	5,8394	28,3578	56,8073	14,8350
29	4,2477	13,3458	3,5365	6,5375	27,0660	56,4345	16,4995
30	4,1245	13,2541	4,2145	7,8448	25,7681	54,9529	19,2790

Appendiks A-2: Figurer fra DLS målinger av polystyrenstandard



Appendiks B – UV-VIS spektre

Appendiks B-1: UV-VIS spektre fra variasjon av reaktantkonsentrasjoner. Løsninger merket med A inneholder natriumborhydrid. Løsninger merket med B inneholder sølvnitrat. Konsentrasjonene er oppgitt i tabell 3.7 og 3.8. Nummereringen er den samme.

