

Mikroemulzijska sinteza nanočestica

KUI – 23/2013
Prispjelo 21. rujna 2012.
Prihvaćeno 1. ožujka 2013.

T. Jurkin* i M. Gotić

Institut "Ruđer Bošković", Bijenička c. 54,
10 000 Zagreb, Hrvatska

U ovom pregledu prikazane su mikroemulzijske tehnike za sintezu metalnih, metal-oksidnih, sulfidnih i polimernih nanočestica. Sinteza se izvodi u mikroemulzijama voda-u-ulju, miješanjem dviju mikroemulzija, od kojih jedna sadrži kationski prekursor, a druga precipitacijski medij ili redukcijско sredstvo. Nanočestice metala dobivaju se redukcijom metalnog kationa s jakim redukcijским sredstvima uz oslobađanje vodika prikladnim redukcijским sredstvom. Na sličan način mogu se pripraviti i nanočestice legura od soli različitih metala pod uvjetom da se metali međusobno miješaju. Mikroemulzijska tehnika veoma je pogodna i za nanošenje nanočestica na različite podloge. Na taj način mogu se dobiti visokoaktivni katalizatori od nanočestica Pt, Pd, Rh i drugih plemenitih metala. Metalni oksidi i hidroksidi pripremaju se hidrolizom ili taloženjem u vodenoj jezgri mikroemulzije. Da se spriječi oksidacija nanočestica, osobito Fe, čestice se prevlače inertnim metalima, oksidima, različitim polimerima i dr. Prevlačenjem se može postići dodatna funkcionalnost; npr. prevlačenje zlatom omogućava naknadnu funkcionalizaciju organskim spojevima koji sadrže sumpor, zahvaljujući jakoj tiolnoj vezi Au–S. Polimerne prevlake smanjuju toksičnost nanočestica i povećavaju biokompatibilnost, a funkcionalne skupine na površini omogućavaju razne primjene u biomedicini. Reakcije polimerizacije ili umrežavanja mogu se inicirati u vodenim jezgrama mikroagregata kemijskim sredstvima ili npr. UV ili ionizirajućim zračenjem. Prednosti mikroemulzijske polimerizacije su velika brzina, jednolična veličina čestica, stabilnost te visoki stupanj polimerizacije. Nanočestice magnetita pobuđuju velik interes zbog primjene u biomedicini. Magnetit je biokompatibilni materijal, a može se pripremiti u obliku dobro dispergiranih nanočestica manjih od 4 nm, koje imunosni sustav ne prepoznaje. Prikazana je vlastita metoda mikroemulzijske sinteze nanočestica magnetita potpomognuta γ -zračenjem.

Ključne riječi: *Mikroemulzijska sinteza, nanočestice, metalne nanočestice, metalni oksidi, γ -zračenje, surfaktanti, redukcijiska sredstva*

Uvod

Nanočestice i nanomaterijali imaju veliku primjenu u elektronici, fizici, dizajnu materijala, upotrebljavaju se kao senzori, katalizatori, a sve više i u biomedicini. Čestice na nanoskali (najčešće 0,1 – 100 nm) imaju drugačija, tj. bolja ili potpuno nova optička, elektronska, magnetska, površinska i mehanička svojstva. Npr. feri- i feromagnetične čestice smanjenjem dimenzija do nanometarskih veličina postaju superparamagnetične. Superparamagnetične čestice ne zadržavaju magnetizaciju nakon uklanjanja magnetskog polja, a istodobno imaju magnetska svojstva slična feromagnetičnim tvarima, što omogućuje njihovu primjenu u biomedicini. Drugi razlog za sintezu nanočestica je u dimenzijama nužnim za pojedinu primjenu; npr. za biomedicinsku primjenu potrebno je da su čestice manje od 100 nm (optimalno 6 – 15 nm) da bi mogle proći kroz kapilare i da ne budu uklonjene od makrofaga te da su uniformne (čestice uske distribucije po veličini).

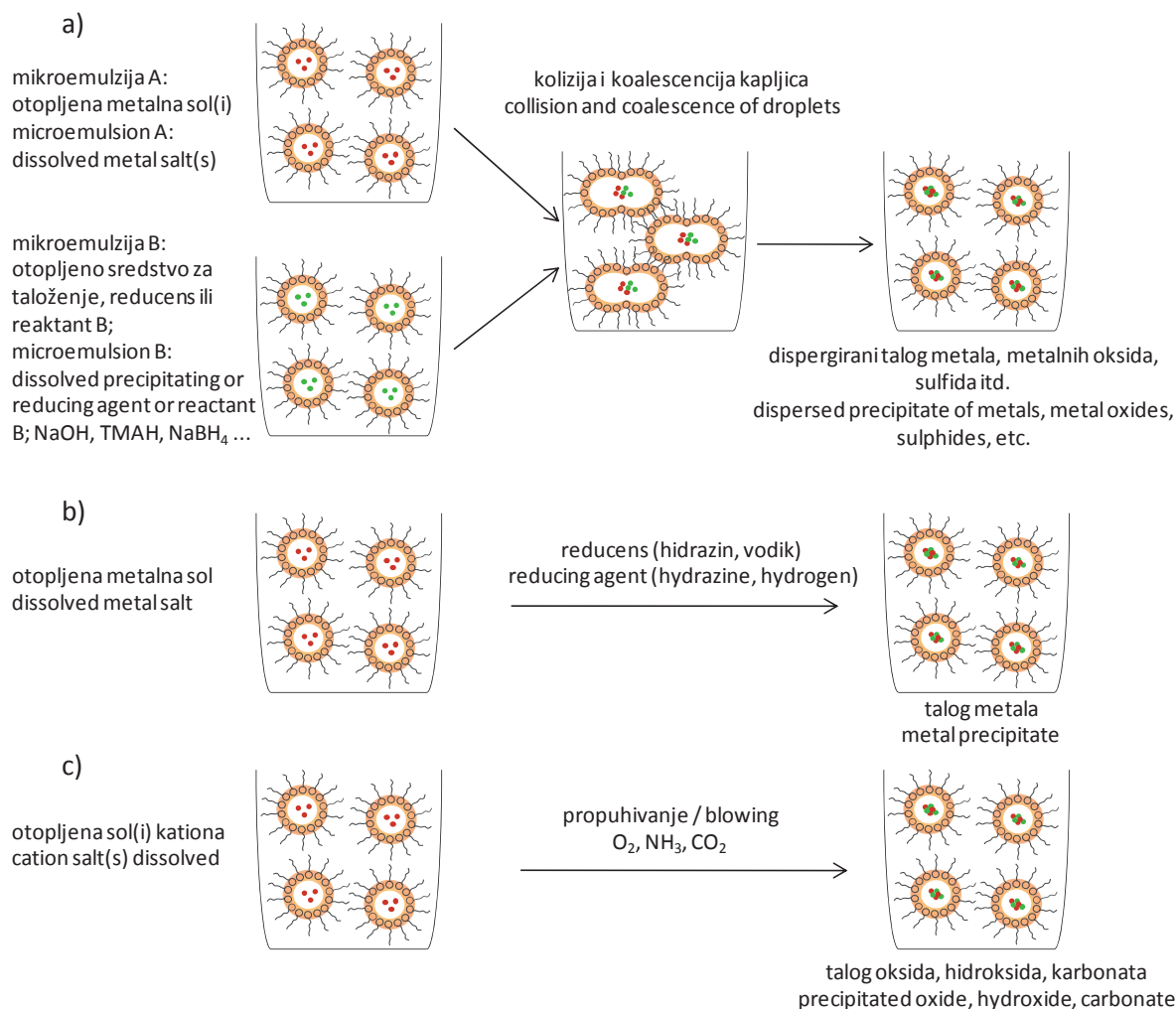
Mikroemulzije, osobito mikroemulzije v/u, izuzetno su pogodan medij za sintezu nanočestica zbog termodinamičke stabilnosti, velike topljivosti i polarnih i nepolarnih komponenti, kao i zbog mogućnosti kontrole veličine, dis-

perznosti i morfologije sintetiziranih nanočestica. Mikroemulzije se upotrebljavaju kao reakcijski medij za sintezu anorganskih nanočestica, polimerizaciju, fotokemijsku, elektrokemijsku i elektrokatalitičku te organsku sintezu.^{1,2,3} Izvedive su i biokemijske reakcije poput enzimske katalizirane sinteze u vodi netopljivih supstrata. Enzim se može otopiti u vodenoj jezgri mikroemulzije v/u i katalizirati reakciju supstrata otopljenog u uljnoj fazi.² Osim što su jako dobri nosači za farmaceutike, mikroemulzije su i dobri nanoreaktori za sintezu farmaceutskih nanonosaa.⁴ U ovom radu naglasak je na sintezi anorganskih nanočestica mikroemulzijskim tehnikama.

Sinteza anorganskih nanočestica u mikroemulzijama

Sinteza anorganskih nanočestica izvodi se u mikroemulzijama v/u. Sol topljiva u vodi otapa se u vodenoj jezgri mikroemulzije, a vodena jezgra služi kao nanoreaktor za sintezu nanočestica. Zbog male vodene jezgre i nanočestice su male. U mikroemulziji istodobno nastaje velik broj nukleusa i proces nukleacije je relativno brz, čestice rastu istom brzinom, a njihov rast ograničen je slojem surfaktanta.⁵ Surfaktant je i stabilizator jer sprječava agregaciju čestica adsorpcijom na površini čestice kad ona dosegne veličinu vodene jezgre.⁶ Zbog toga su dobivene čestice male i uniformne.

* Autor za dopisivanje: dr. sc. Tanja Jurkin
e-pošta: tjurkin@irb.hr



Slika 1 – Shematski prikaz sinteze nanočestica u mikroemulziji: a) miješanjem dviju mikroemulzija, b) izravnim dodatkom reducensa (hidrazin ili vodik) u mikroemulziju i c) propuhivanjem O₂, NH₃ ili CO₂ kroz mikroemulziju^{6,7,9}

Fig. 1 – Schematic illustration of the synthesis of nanoparticles using microemulsion techniques: a) by mixing of two microemulsions, b) by direct addition of reducing agents (hydrazine or hydrogen) and c) by introducing gas (O₂, NH₃ ili CO₂) into microemulsion^{6,7,9}

Kod sinteze čestica u mikroemulziji treba voditi računa o faznom ponašanju i topljivosti, prosječnoj koncentraciji reagirajućih komponenti u vodenoj fazi, interakcijama među agregatima, omjeru voda/surfaktant, strukturi i svojstvima vodene kapljice i dinamičkom ponašanju mikroemulzija. Veličina čestice ovisi o veličini vodene jezgre agregata, a na nju se među ostalim može utjecati omjerom koncentracija vode i surfaktanta, ω_0 (slika 3 u I. dijelu pregleda).^{6,7,8,9} Što je veći ω_0 , veći je broj "slobodnih" molekula vode. Anizotropne čestice (nanoštapići, nanožice) mogu imati znatno drugačija svojstva od sferičnih čestica, stoga je važno kontrolirati morfologiju čestica. Na veličinu čestica mogu utjecati i interakcije unutar kapljice; ionska aktivnost može biti značajno različita u vodenoj kapljici od one u čistoj vodenoj fazi, a reakcijski proces ovisi i o položaju komponenti (bliže ili dalje od međupovršinskog sloja).^{1,2,6} Konstante brzine reakcije mogu znatno odstupati od onih u vodenim otopinama. Solvatirani ioni utječu na stabilnost mikroemulzijskih agregata i faznu ravnotežu.⁵ Prosječan broj iona po kapljici može utjecati na veličinu čestica.⁵ Osim o nukleaciji veličina čestica ovisi i o agregaciji, i stoga je važna mikroemulzijska dinamika. Vodene

kapljice se stalno sudaraju, sraščuju i ponovno se odvajaju, što rezultira kontinuiranom razmjenom sadržaja vodene jezgre. Kada je kemijska reakcija brza, ukupna brzina reakcije određena je brzinom sraščivanja kapljica, i tada su veoma važna svojstva međupovršine.¹⁰ Kemijska struktura ulja, alkohola i ionska jakost vodene faze imaju značajan utjecaj na čvrstoću međupovršinskog sloja (veća ionska jakost → čvršći međupovršinski sloj), a time i na reakcijsku kinetiku.^{2,10}

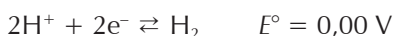
Sinteza nanočestica mikroemulzijskom tehnikom može se odvijati miješanjem dviju jednakih mikroemulzija od kojih jedna sadrži kationski prekursor, a druga precipitacijski medij (sredstvo za taloženje) ili redukcijsko sredstvo (slika 1a). Sudaranjem i sraščivanjem mikroemulzijskih agregata dolazi do razmjene sadržaja, te do kemijske reakcije i rasta čestica. Alternativno se može u mikroemulziju s prekursorom izravno uvesti precipitacijsko, odnosno redukcijsko sredstvo, na primjer plinoviti NH₃ kao precipitacijski agens (slika 1b i c).^{6,7,9} Nastale nanočestice se izoliraju destabilizacijom mikroemulzijskog sustava (npr. dodatkom male količine acetona), dispergirani talog se ekstrakcijom odvajaju

od surfaktanta (ispiranjem acetonom ili etanolom) i suši. Upotrebom dviju jednakih mikroemulzija postiže se znatno bolja kontrola disperznosti nanočestica.

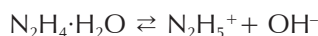
Mikroemulzijskom tehnikom mogu se sintetizirati nanočestice katalizatora, poluvodiča, supravodiča, magnetskih materijala, nosača lijekova itd. Po kemijskom sastavu sintetizirane nanočestice mogu biti katalitički aktivni metali prijelaznih elemenata i njihove legure, razni halogenidi, sulfidi i selenidi, oksidi, kompozitne nanočestice (metal/organska tvar ili polimer), slojevite metalne nanočestice i dr.

Sinteza metala

Nanočestice metala imaju raznovrsnu primjenu kao katalizatori, senzori, ferrofluidi i dr. Dobivaju se redukcijom metalnog kationa ili miješanjem dviju mikroemulzija (jedna sadrži otoplenu metalnu sol, a druga otopljeni reducens) ili izravnom redukcijom metalnih kationa vodikom (koja je za većinu metala spora), natrijevim borhidridom, topljivim hidrazinom hidratom ($N_2H_4 \cdot 2H_2O$) ili hidrazinom diklorovodikom ($N_2H_4 \cdot 2HCl$).⁵



Hidrazin u vodi daje hidrazinijev ion:

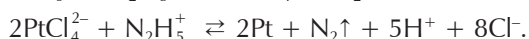


čiji je reduksijski potencijal:



Uz dobro podešen pH, na sobnoj temperaturi moguća je redukcija svih metala standardnog potencijala E° pozitivnijeg od $-0,481$ odnosno $-0,23$ V. Najčešće upotrebljavani surfaktanti su AOT, PEGDE i CTAB.^{5,6,10} Na ovaj način dobivene su nanočestice Co, Ni, Cu, Se, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Bi, Au, Fe, Cd, Ni i dr.

Jedna od prvih reduksijskih reakcija u inverznoj mikroemulziji je dobivanje nanočestica Pt veličine 3 nm redukcijom H_2PtCl_6 hidrazinom u mikroemulziji voda/PEGDE/heksan:¹¹



*Lisiecki i Pileni*¹² su pokazali kako vrsta reducensa može znatno utjecati na veličinu čestica. Sintetizirali su nanočestice Cu krenuvši od $Cu(AOT)_2$ kao prekursora, te su uz hidrazin kao reducens dobili nanočestice Cu veličine 2 – 10 nm, dok je redukcija borhidridom rezultirala česticama veličine 20 – 28 nm. To su objasnili vrlo brzom redukcijom s hidrazinom, i brzim nukleacijskim procesom koji rezultira manjim česticama.

Koncentracijom reducensa također se može utjecati na veličinu čestica. Redukcijom s hidrazinom hidratom u sustavu voda/CTAB/heksan-1-ol dobivene su nanočestice nikla s vrlo uskom distribucijom veličine (≈ 4 nm). Povećanjem koncentracije hidrazina smanjuje se veličina čestica.¹³

*Petit i sur.*¹⁴ uočili su drugačiji utjecaj vrste i koncentracije reducensa na veličinu čestica. Oni su sintetizirali nanočestice Ag u mikroemulziji v/u voda/AOT/izooktan. Uz AOT (70 %) upotrijebljen je i funkcionalizirani surfaktant $Ag(AOT)$ (ioni Na^+ zamijenjeni s Ag^+) (30 %) kao prekursor za ione Ag^+ . Kao reducens upotrijebljeni su $NaBH_4$ ili N_2H_4 . Budući da oblik i veličina čestica utječu na optička svojstva Ag, detaljno je proučavan utjecaj količine vode, vrste reducensa, koncentracije reducensa i utjecaj sastava uljne faze na veličinu i distribuciju veličine čestica. Smanjenjem sadržaja vode, a time i polumjera vodene jezgre, nastaju manje i uniformnije nanočestice Ag. Povećanjem koncentracije N_2H_4 (po mikroemulzijskom agregatu) raste prosječna veličina čestica i disperznost, dok zamjena N_2H_4 s $NaBH_4$ ne mijenja prosječnu veličinu čestica, ali se disperznost smanjuje jer je proces stvaranja metalnih čestica znatno brži (s $NaBH_4$ traje 30 min, a s N_2H_4 4 h) i nastale čestice imaju znatno manje defekata nego s hidrazinom. Uljna faza također znatno utječe na veličinu čestica djelujući na izmjenu sadržaja mikroemulzijskih agregata. Cikloheksan umjesto izooktana ne utječe na veličinu mikroemulzijskih agregata, ali smanjujući interakcijski potencijal između agregata usporava izmjenu sadržaja pa nastaju manje čestice s užom distribucijom. Uz cikloheksan kao uljnu fazu prinos redukcije je manji pa nastaje manje nanočestica Ag. Eksperimenti su pokazali da veličina mikroemulzijskih agregata ima samo posredan utjecaj na veličinu čestica; njihova primarna uloga je da stabiliziraju i spriječe proces agregacije.

U istom mikroemulzijskom sustavu autori su sintetizirali uniformne nanočestice Ag koje su se samoorganizirale u 2D i 3D strukture.¹⁵ Distribucija veličine čestica sužena je selektivnom precipitacijom čestica po veličini: dodatkom piridina u otopinu Ag u heksanu najprije dolazi do taloženja najvećih, a ponavljanjem postupka i manjih čestica. Tako izolirane uniformne nanočestice Ag (nanokristali) dispergiraju se u heksanu i deponiraju na podlogu. Uniformne čestice Ag spontano se organiziraju u heksagonske 2D strukture i heksagonske ili plošno centrirane kubične 3D strukture.

Sinteza legura

Na sličan način kao i metalne nanočestice, mogu se pripremiti i nanočestice legura od soli različitih metala pod uvjetom da se metali međusobno miješaju.⁵

*Carpenter i sur.*¹⁶ sintetizirali su elementarno željezo i legure željeza i platine, $FePt$, Fe_2Pt i $FePt_3$, u mikroemulziji v/u istovremenom redukcijom Fe^{2+} i Pt^{2+} s BH_4^- , mijenjajući omjer Fe/Pt . Upotrijebljeni su kationski surfaktant CTAB, butan-1-ol kao kosurfaktant, a kao uljna faza oktan. Feromagnetične legure $FePt$ i $FePt_3$ su veoma važni materijali za magnetsku pohranu podataka. Elementarno željezo vrlo lako oksidira na zraku, pa se legiranjem s platinom sprječava narušavanje magnetskih svojstava zbog oksidacije. Pored toga, legure Fe i Pt imaju znatno veću sposobnost magnetizacije od elementarnog željeza.

*Raghuvver i sur.*¹⁷ usporedili su svojstva nanočestica Pd-Co-Au dobivenih mikroemulzijskom tehnikom i klasičnim postupkom koji uključuje redukciju s borhidridom kod 900 °C. Katalizator Pd-Co-Au se upotrebljava za elektroka-

talitičku redukciju kisika u gorivnim ćelijama. Obično se u tu svrhu upotrebljava platina dispergirana na česticama ugljika (čade) (engl. *carbon black*), ali zbog visoke cijene Pt istraživači su u stalnoj potrazi za jeftinijim katalizatorima. U mikroemulzijskoj sintezi upotrijebljeni su AOT kao surfaktant, heptan kao uljna faza, amonijev heksakloropaladat kao prekursor za Pd, kobaltov nitrat kao prekursor za Co, divodikov tetrakloroaurat kao prekursor za Au i borhidrid kao reducens. Prekursor koji nastaje u mikroemulzijskoj sintezi nakon termičke obrade i redukcije s borhidridom kod 500 °C daje slitinu Pd-Co-Au bez faznog onečišćenja, dok u klasičnoj sintezi isti produkt nastaje tek kod 900 °C. Općenito, tretman na višim temperaturama rezultira porastom veličine čestica, te posljedičnim smanjenjem površine čestica i njihove katalitičke aktivnosti. Nastajanje katalizatora Pd-Co-Au pri nižim temperaturama i njegova veća sposobnost redukcije kisika u gorivnoj ćeliji objašnjena je boljim legiranjem paladija, kobalta i zlata na nižim temperaturama, a budući da se legiranje odvija u nanomikroemulzijskim agregatima, nanočestice imaju zadovoljavajuću kristalnost, mali obujam i veliku površinu, a time i bolju katalitičku aktivnost. Na sličan način dobiveni su i katalizatori Pt-Ru.^{18,19}

Mikroemulzijska tehnika veoma je pogodna i jednostavna tehnika za nanošenje nanočestica na različite podloge. Nanočestice Pt, Pd, Rh i drugih plemenitih metala vrlo su aktivni katalizatori u organskoj kemiji. Aktivnost katalizatora uvelike ovisi o podlozi i obilježjima disperzije. *Yoon i Wai*²⁰ dispergirali su nanočestice Pd, Rh i Rh/Pd na ugljikovim nanocijevčicama (UNC). UNC su vrlo pogodne kao podloga zbog svoje male veličine i lake i jednolike disperzije u organskom mediju. Nanočestice Pd, Rh i Rh/Pd sintetizirane su u mikroemulziji voda-u-heksanu uz AOT kao surfaktant. Prekursori metalnih iona Na₂PdCl₄ i RhCl₄ reducirani su do elementarnog stanja uvođenjem plinovitog H₂. Zatim je u mikroemulziju dodan UNC i nakon 30 min miješanja metalne nanočestice su se istaložile na površini UNC-a. U klasičnoj precipitaciji iz vodenog medija čestice su veće i aglomerirane te – što je veoma važno za katalizatore – slabo dispergirane na podlozi. Metalne nanočestice dispergirane mikroemulzijskom tehnikom na UNC pokazuju veoma jaku katalitičku aktivnost za hidrogeniranje arena i antracena.

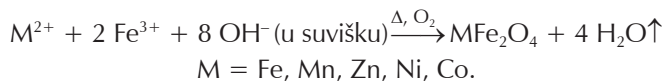
Kao jeftinija zamjena za katalizator Pt sintetizirane su čestice Ru_xSe_y kontroliranog sastava na podlozi ugljika.²¹ Primijenjena je metoda miješanja dviju mikroemulzija sa surfaktantom AOT, heptanom kao uljnom fazom, RuCl₃ i H₂SeO₃ kao izvorima kationa i NaBH₄ kao reducensom. U mikroemulziju je nakon reakcije dodan ugljik (omjer metal : ugljik = 20 : 80) uz neprekidno miješanje 2 h. Veličina čestica kontrolirana je omjerom surfaktanta i vode, ω₀. Aktivnost ovako dobivenog katalizatora Ru_xSe_y/C za redukciju kisika usporediva je s komercijalnim Pt/C katalizatorom.

Sinteza metalnih oksida i hidroksida

Metalni oksidi mogu se pripremiti hidrolizom ili taloženjem u vodenoj jezgri mikroemulzije v/u. Do taloženja metalnih hidroksida i oksida dolazi ili dodavanjem mikroemulzije v/u koja sadrži otoplenu lužinu (npr. NH₄OH, TMAH) u mikroemulziju koja sadrži vodenu otopinu metalnih iona

(slika 1) ili izravnim dodavanjem taložnog sredstva u mikroemulziju. Produkti dobiveni taloženjem blizu sobne temperature najčešće su amorfnii.⁵ Nakon centrifugiranja i ispiranja istaloženog hidroksida, slijedi termička obrada da bi se uklonila voda i da bi se hidroksid preveo u metalni oksid, kao i da bi se poboljšala kristalnost uzorka.⁵

Mikroemulzijska sinteza ferita može krenuti od otopine Fe²⁺ soli (oksidacija Fe²⁺ → Fe³⁺ na zraku) ili od otopine soli Fe³⁺,⁵



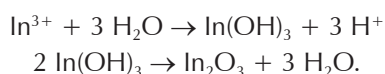
Miješanjem dviju mikroemulzija dobivene su nanočestice hematita, α-Fe₂O₃, Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ i Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ u mikroemulziji v/u voda/AOT/izooktan.²² Bolje kristalizirane čestice dobivene su termičkom obradom na različitim temperaturama. Ispitan je utjecaj koncentracije soli, aniona, omjera voda/izooktan, omjera AOT/izooktan i temperature sinteze (5, 15 i 25 °C) na veličinu i morfologiju čestica.

*Uskoković i Drofenik*²³ sintetizirali su feritne nanočestice NiZn mikroemulzijskom tehnikom (CTAB/heksan-1-ol/H₂O) i klasičnim taloženjem u vodenom mediju. Jedna mikroemulzija sadržavala je otopinu kationa Fe²⁺, Ni²⁺ i Zn²⁺, a druga trimetilamonijev hidroksid (TMAH) kao sredstvo za taloženje. Feriti NiZn uobičajeno se dobivaju sinteziranjem prekursora na temperaturama oko 1000 °C. Općenito, proces feritizacije, tj. nastajanja magnetskih čestica, izvodi se na temperaturama iznad 300 °C. Mikroemulzijskom tehnikom moguće je sintetizirati feritne nanočestice na sobnoj temperaturi. *Uskoković i Drofenik* su pokazali da u sintezi nanočestica NiZn ferita mikroemulzija ne sudjeluje samo kao inertni medij koji utječe na oblik sintetiziranih nanočestica već i na molekularnoj razini određuje način nastajanja nanočestica NiZn pri sobnoj temperaturi. Naime, u jednakim uvjetima klasičnim taloženjem ne nastaju nanočestice ferita, već neželjene nanočestice željezova oksihidroksida (δ-FeOOH). Pri taloženju u mikroemulzijskim nanovodnim agregatima nastaju feritne nanočestice (Ni_{0,5}Zn_{0,7}Fe_{1,8}O_{3,9}) bez onečišćenja. Budući da je oksidacija prekursora za Fe²⁺ u mikroemulziji mnogo brža (100 – 1000 puta brža), a taloženje unutar agregata v/u mnogo sporije nego u klasičnom taloženju, autori su pretpostavili da su specifični sintetski uvjeti odgovorni za nastajanje potpuno različitih produkata. Pretpostavili su da vodikove veze između molekula vode u sloju blizu surfaktanta stvaraju polje u kojem je lakši prijenos elektrona s Fe²⁺ na Fe³⁺. Nadalje, smanjenjem brzine taloženja raste brzina oksidacije, jer je oksidacija brža u otopini nego u talogu. Promjena pH tijekom taloženja također utječe na kemijski sastav nanočestica. Više sferične i više magnetične čestice dobivaju se na višim vrijednostima pH (pH = 11 – 13,5) zbog brže oksidacije.

Sintezom prikladnog prekursora u mikroemulziji i naknadnom kalcinacijom proizvedene su nanočestice Al₂O₃, LaMnO₃, Cu₂Ho₂O₅ i Cu₂Er₂O₅.⁵ Ovisno o temperaturi termičke obrade amornog FeOOH dobivenog mikroemulzijskom tehnikom, pripravljene su nanočestice γ-Fe₂O₃ ili α-Fe₂O₃.²⁴ Čestice barijeva ferita, BaFe₁₂O₁₉, koje se upotrebljavaju kao magnetski medij, proizvedene mikroemulzijskom sintezom imaju veličinu 5 – 15 nm, fazno su čiste i boljih magnetskih svojstava od čestica dobivenih

tradicionalnim sutaloženjem.¹⁰ Nanočestice supravodiča $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ i BiPbSrCaCuO , dobivene miješanjem dviju mikroemulzija, gušće su pakirane, bez šupljina i sa znatno boljim svojstvima od onih dobivenih klasičnim taloženjem.¹⁰

Yang i sur.²⁵ sintetizirali su indijev hidroksid, $\text{In}(\text{OH})_3$, u obliku svežnjeva nanoštapića i u obliku sferičnih agregata. U prvom dijelu sinteze pripremljena je mikroemulzija voda/CTAB/*n*-pentanol/cikloheksan, $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CTAB}) = 5$. Indijev prekursor je u vodenoj fazi u obliku vodene otopine indijeva nitrata koncentracije $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 mol dm^{-3} . Pripremljene su dvije mikroemulzije s pH 3 i 5, podešena koncentriranom dušičnom kiselinom. Obje mikroemulzije hidrotermički su tretirane 24 h u autoklavu na 140 °C, a ovisno o početnom pH nastale su nanočestice indijeva hidroksida, $\text{In}(\text{OH})_3$, u obliku svežnjeva nanoštapića ili u obliku sferičnih agregata. Termičkom obradom indijeva hidroksida na 600 °C nastaje poluvodič indijev oksid, In_2O_3 , s česticama nepromijenjenog oblika. Pojednostavljene reakcije su:

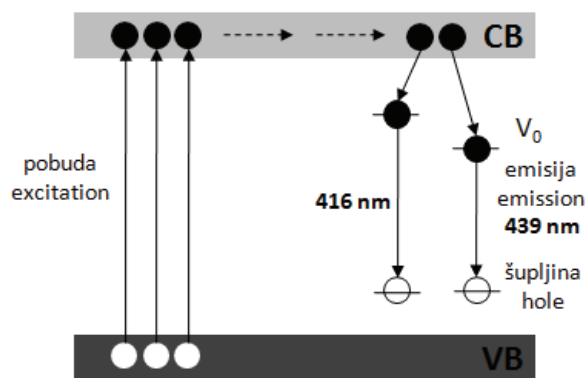


Različite oblike nanočestičnih agregata autori pripisuju različitim agregacijskim mehanizmima kod pH = 3 i 5. Kod pH = 5 nukleacija nanočestica je veoma brza, nastaje mnogo nanočestica koje rastu istovremeno i agregiraju u istom smjeru stvarajući štapičaste snopove. Kod pH = 3 raspodjela naboja na površini nanočestica je drugačija, surfaktant se adsorbira na različitim kristalnim ploham, a rastom sferičnih agregata u svim smjerovima minimizira se površinska energija sustava.

Ispitana su i fotoluminiscencijska svojstva dobivenih nanočestičnih agregata. Nakon pobude ultraljubičastim svjetlom na sobnoj temperaturi, $\text{In}(\text{OH})_3$ ne pokazuje fotoluminiscenciju, kao ni veliki mikrometarski kristali In_2O_3 , dok nanočestični agregati In_2O_3 pokazuju jaku luminiscenciju u plavom spektralnom području (410 – 440 nm). Slika 2 shematski prikazuje pobudu i emisiju nanočestičnih agregata In_2O_3 . Nakon pobude ultraljubičastim svjetlom (383 nm), elektroni (•) prelaze iz valentne (VB) u vodljivu vrpću (CB). Unutar vodljive vrpce elektroni (•) se slobodno kreću i na kraju relaksiraju na energijske razine koje su posljedica defekata u strukturi In_2O_3 , tj. kisikovih šupljina (V_O). Kisikove šupljine, nestehiometrija i ostali defekti u kristalnoj strukturi su u pravilu povezani s nanočesticama. Relaksacijom elektrona s dvije različite energijske razine kisikovih šupljina dolazi do zračenja plave svjetlosti kod 416 i 439 nm. Fotoluminiscencija traje nekoliko nanosekundi, što je tipično za fotoluminiscenciju izazvanu defektima u kristalnoj strukturi.

Duan i sur.²⁶ sintetizirali su nanočestice ZrO_2 mikroemulzijskom tehnikom. Da bi povećali topljivost vodene faze u mikroemulziji, umjesto jednog surfaktanta upotrijebili su kombinaciju triju surfaktanata: Triton X-100, Span 80 i heksan-1-ol (heksanol je zapravo kosurfaktant). Kao uljnu fazu upotrijebili su oktan, a vodena faza je bila (i) voda, (ii) vodena otopina amonijaka i (iii) vodena otopina ZrOCl_2 .

Kombinacijom triju surfaktanata autori su postigli topljivost vodene faze u mikroemulziji od $\varphi = 50 \%$, što je mnogo više od maksimalnih 30 % koje za isti sustav navode drugi



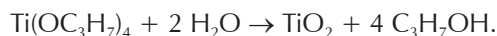
Slika 2 – Shematski prikaz fotoluminiscencijskog učinka kod nanočestica In_2O_3 ²⁵

Fig. 2 – Schematic illustration of photoluminescence of In_2O_3 nanoparticles²⁵

istraživači. Slika 3 prikazuje shemu takvog mikroemulzijskog sustava. Da bi agregat izdržao pritisak zbog porasta udjela vodene faze, površinski aktivne tvari trebaju tvoriti čvrstu ovojniciu oko vodene faze. Odabirom triju surfaktanata izbalansiran je hidrofilno-lipofilni odnos i gustoća pakiranja amfifilnih molekula u prostoru između vodene i uljne faze je veoma velika te može izdržati 50 %-tni udjel vode. Do reakcije dolazi miješanjem mikroemulzije s vodenom otopinom ZrOCl_2 i mikroemulzije s vodenom otopinom amonijaka. Dodatak etanola narušava mikroemulziju i uzrokuje taloženje prekursora. Termičkom obradom mikroemulzijskog prekursora na 950 °C nastaju jednolike čestice ZrO_2 .

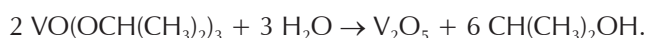
Kada sol prijelaznog metala nije topljiva ili nije stabilna u vodenoj otopini, nanočestice se dobivaju hidrolizom prikladnog prekursora slično kao u sol-gel metodi; geliranjem stabilne otopine alkoksida ili otopljenog metalnog prekursora (sol) stvara se mreža oksidnih ili alkoholnih veza reakcijama polikondenzacije i poliesterifikacije.⁵

Nanočestice TiO_2 dobivene su hidrolizom titanijeva izopropoksida:

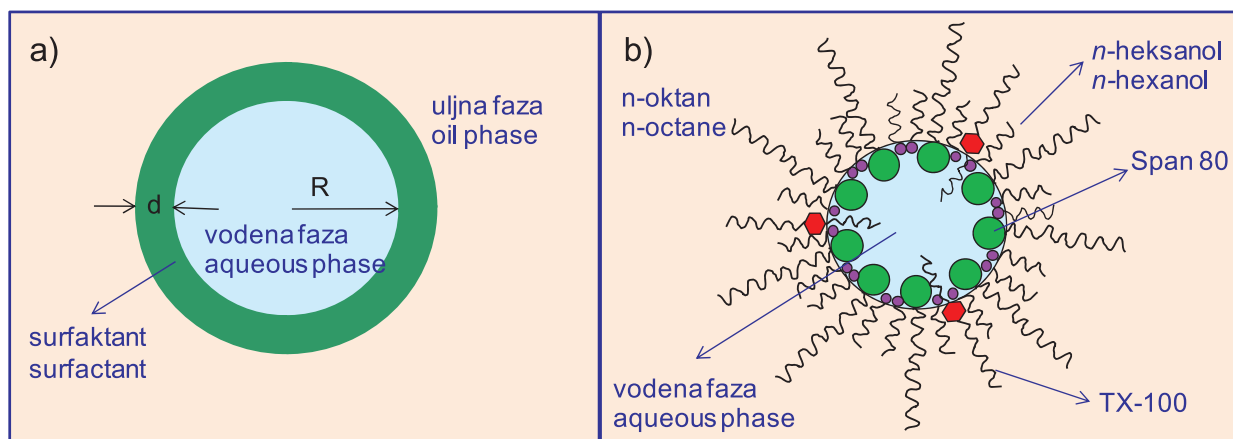


Ovisno o koncentraciji komponenti dobivene su nanočestice veličine 20 – 200 nm amorfnog TiO_2 ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}] \leq 6$) ili anatasa ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}] \geq 10$).²⁷

Hidrolizom i kondenzacijom dobiveni su nanoštapići i nanožice divanadijeva pentoksida (katalizator za razne kemijske reakcije) u mikroemulziji v/u voda/AOT/izooktan:²⁸



Lu i Wang²⁹ mikroemulzijskom su tehnikom sintetizirali nanočestice litijeva niklova kobaltova oksida, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$. Taj materijal služi kao katoda u sekundarnim (punjivim) baterijama. Litijev nitrat, niklov nitrat i kobaltov nitrat prekursori su za katione, cikloheksan je uljna faza, OP-10 (polioksietilen-oktilfenil-eter, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_6\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $n \approx 10$) služi kao neionski surfaktant i heksan-1-ol kao kosurfaktant. Dodatkom vodene otopine u uljnu fazu nastaje termodinamički stabilna mikroemulzija. Tako dobivena mikroemulzija dokapava se kap po kap u kerozin zagrijan na 200 °C.

Slika 3 – Shematski prikaz mikroemulzijskog sustava s tri surfaktanta²⁶Fig. 3 – Schematic description of microemulsion system consisting of three surfactants²⁶

Na taj način mikroemulzija gubi vodu i nastaje gel. Gel se termički obrađuje na 350 °C, a dobiveni praškasti uzorak je prekursor za dobivanje nanočestica $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$. On se termički obrađuje 2 h na temperaturama između 400 i 800 °C u atmosferi kisika. Sintetizirane nanočestice $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ velike su oko 100 nm, dok su čestice sintetizirane tehnikom sol-gel 10 – 100 puta veće. Termička obrada, koja inače traje 10 h, u mikroemulzijskoj sintezi traje samo 2 h. Elektrokemijska svojstva dobivenog materijala su istraživana galvanostatski na sobnoj temperaturi. Dobiveni materijal pokazuje male gubitke i dobar kapacitet u ciklusu punjenja i pražnjenja. Dobre elektrokemijske karakteristike materijala objašnjene su velikom površinom i malim česticama, što pogoduje umetanju iona Li u strukturu $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ i procesu elektrokemijskog punjenja/pražnjenja.

Sinteza nanočestica sulfida, halogenida, cijanida, karbonata, sulfata

Nanočestice sulfida, halogenida i dr. pripravlja se miješanjem dviju jednakih mikroemulzija, ali s različitim otopljenim ionima. Mikroemulzijskom tehnikom su sintetizirane nanočestice AgCl i AgBr velike 5 – 10 nm, kubični nanokristali KMnF_3 veliki 2 – 4 nm, čestice PbS, čestice CuS, ZnS različitih oblika (nanoštapići, sferoidi, elipsoidi) ovisno o ω_0 , štapičaste, eliptične i sferične nanočestice PbWO_4 , čestice PbCrO_4 , CuCrO_4 , $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ i dr.^{5,10,30} Miješanjem mikroemulzije AOT-izooktan s otopljenim $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ i $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\omega_0 = 5 - 20$ i izlaganjem UV svjetlu dobivene su nanokristalne čestice $\text{AFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (A = Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+).³¹

Khiew i sur.³² sintetizirali su nanočestice poluvodiča ZnS mikroemulzijskom tehnikom s kitozan-lauratom kao surfaktantom. Kitozan-laurat je netoksičan, biorazgradiv glikolipidni materijal koji tvori micelne sustave u vodenoj otopini. S različitim koncentracijama surfaktanta u mikroemulziji dobivene su nanočestice ZnS veličine 2 – 10 nm. Smanjenje veličine čestica porastom koncentracije surfaktanta objašnjava se smanjenjem "slobodne" vode i povećanjem međupovršinske čvrstoće sustava s većim koncentracijama surfaktanta.

Mikroemulzijskom tehnikom na sobnoj temperaturi dobivene su nanočestice poluvodiča CdS različitih oblika. Yang i sur.³³ postigli su kontrolu oblika čestice odabirom različitih surfaktanata u mikroemulzijskom sustavu voda/surfaktant/pentan-1-ol/cikloheksan. U jednakim uvjetima sinteze, ali uz upotrebu različitih surfaktanata, dobili su pseudosfere, nanočunjeve, nanožice i nanocijevčice kadmijeva sulfida, CdS.

Mikroemulzijskom tehnikom (voda/CTAB/butan-1-ol/oktan) sintetizirane su i kompozitne čestice LiFePO_4/C . Zbog male i usko distribuirane veličine, uske distribucije veličine, fazne čistoće i sloja ugljika na površini, ovako sintetizirane čestice su potencijalni katodni materijal u Li-ionskim baterijama.³⁴

Više istraživačkih grupa sintetiziralo je i vlakna BaSO_4 (širine 5 nm, mikrometarske dužine), uniformne (8 – 10 nm) sferične čestice BaSO_4 , čestice CaSO_4 različitih oblika (nanosfere, elipsoidi, štapići, nanožice), te nanožice PbSO_4 u različitim sustavima v/u.³⁰

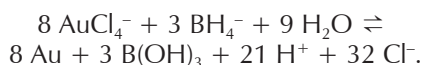
Mi i sur.³⁵ na sobnoj temperaturi dobili su uniformne, čiste i kristalne čestice BaMoO_4 u obliku pravilnog oktaedra. Čestice pokazuju jaku fotoluminiscenciju. Dobivanje pravilnih oktaedara objasnili su između ostalog i upotrebom neionskog surfaktanta Triton X-100.

Sinteza nanočestica s jednostrukom i višestrukom prevlakom (čestice s jezgrom i ljuskom, eng. core-shell)

Mnoge metalne nanočestice, osobito Fe, podložne su brzom oksidaciji. Da se to spriječi, čestice se prevlače inertnim metalima, oksidima (SiO_2), raznim polimerima i dr. Čestici se presvlačenjem može dati i dodatna funkcionalnost; npr. presvlačenje zlatom daje mogućnost naknadne funkcionalizacije s raznim organskim tvarima, jer atomi zlata rade veoma jaku vezu Au-S.^{5,30} Polimerne prevlake smanjuju toksičnost nanočestica, povećavaju biokompatibilnost, i stvaraju funkcijske skupine na površini pogodne za modifikaciju u svrhu specifične primjene u biomedicini.^{5,30,36} Razne nanočestice s prevlakama sintetizirane su kombiniranjem taloženja, redukcije i hidrolize.⁵ Mikroemulzijskom

tehnikom proizvedene su presvučene nanočestice poput Ag/SiO₂, CeO₂/SiO₂, čestice Fe₂O₃ velike 1 – 2 nm sa slojem SiO₂ debelim 1 nm, čestice CdS/HgS i HgS/CdS, Fe/Au i Fe₃O₄/Au, nanočestice Au i Pd veličine 1 – 3 nm presvučene poli(vinil-pirolidonom), nanočestice BaSO₄ obložene polianilinom i dr.^{1,30}

Mikroemulzijska tehnika omogućuje sintezu jednostruko presvučenih čestica s kontroliranom veličinom jezgre i kontroliranom veličinom sloja Au. Metalne nanočestice presvučene zlatom najčešće se dobivaju iz dviju mikroemulzija.^{5,37} U prvoj mikroemulziji v/u otopljena je sol zlata (HAuCl₄), a u drugoj jednakoj mikroemulziji je redukcijsko sredstvo (BH₄⁻). Miješanjem tih dviju mikroemulzija dolazi do redukcije iona Au³⁺ u elementarno zlato:



Sintetizirane su i dvostruko presvučene nanočestice Au-Fe-Au s jezgrom od Au, unutarnjom prevlakom Fe i vanjskom prevlakom Au.³⁸

*Tago i sur.*³⁹ sintetizirali su feritne nanočestice Fe₃O₄ i CoFe_{3-x}O₄ presvučene sa SiO₂. U mikroemulzijskoj sintezi upotrijebljena su tri surfaktanta: neionski polioksietilen(15)-cetil-eter (C15), anionski surfaktant AOT i kationski surfaktant CTAC. Kao uljna faza služio je cikloheks-1-en, osim sa CTAC s kojim ne tvori mikroemulziju, pa je upotrijebljen heksan-1-ol. Nanočestice Fe₃O₄ sintetizirane su izravnim dodavanjem vodene otopine NH₄OH u mikroemulziju v/u koja je sadržavala otopljeni FeCl₂ (oksidacijom s kisikom otopljenim u vodi). Kobalt-feritne nanočestice dobivene su dodavanjem vodene otopine CoCl₂ u mikroemulziju s formiranim nanočesticama magnetita. Taloženjem Co(OH)₂ na površini Fe₃O₄ nastao je prekursor Co(OH)₂·Fe₃O₄. Da bi se te čestice obložile sa SiO₂, u mikroemulziju je dodan Si(OC₂H₅)₄ (TEOS – tetraetoksisilan) i razrijeđena vodena otopina NH₄OH. Hidrolizom nastaje talog koji se izolira, ispere propanolom, centrifugira, suši na 80 °C i termički obrađuje 2 h na 350 °C da se ukloni surfaktant adsorbiran na površini nanočestica. Feritne nanočestice dobiju se termičkom obradom na 500 – 1000 °C (2 h). Prevlaka SiO₂ na feritnim česticama ima višestruku ulogu. SiO₂ štiti nanočestice od mehaničkih oštećenja, kao i od degradacije magnetskih svojstava zbog oksidacije iona Fe²⁺ u kontaktu s kisikom iz zraka. Pored toga SiO₂ ima veoma važnu ulogu u samoj sintezi feritnih nanočestica. Termičkom obradom feritnog prekursora na 1000 °C dolazi do agregacije i sinteriranja nanočestica, tako da su čestice bez prisustva SiO₂ znatno veće (50 – 80 nm) od termički jednako tretiranih feritnih čestica obloženih sa SiO₂ (10 – 14 nm). Prekursor se dopira kobaltovim ionima i termički obrađuje na 1000 °C da bi se postigla što bolja magnetska svojstva nanočestica. Čestice dobivene s C15 kao surfaktantom pravilnog su sferičnog oblika i uniformne veličine, dok su one dobivene s AOT i CTAC kao surfaktantom relativno velike i nepravilnog oblika.

Mikroemulzijska sinteza je dobra tehnika i za pripremu magnetskih polimernih nanočestica. *Deng i sur.*⁴⁰ su sintetizirali superparamagnetične nanočestice magnetita u lateksu poliakrilamida, dodatkom monomera akrilamida i inicijatora polimerizacije 2,2'-azobisisobutironitrilom u mikroemulziju (AOT kao surfaktant) s već sintetiziranim nanočesticama magnetita. Ove kompozitne nanočestice

ne zadržavaju magnetizaciju nakon uklanjanja vanjskog magnetskog polja i odličan su nosač za razne biomedicinske primjene.

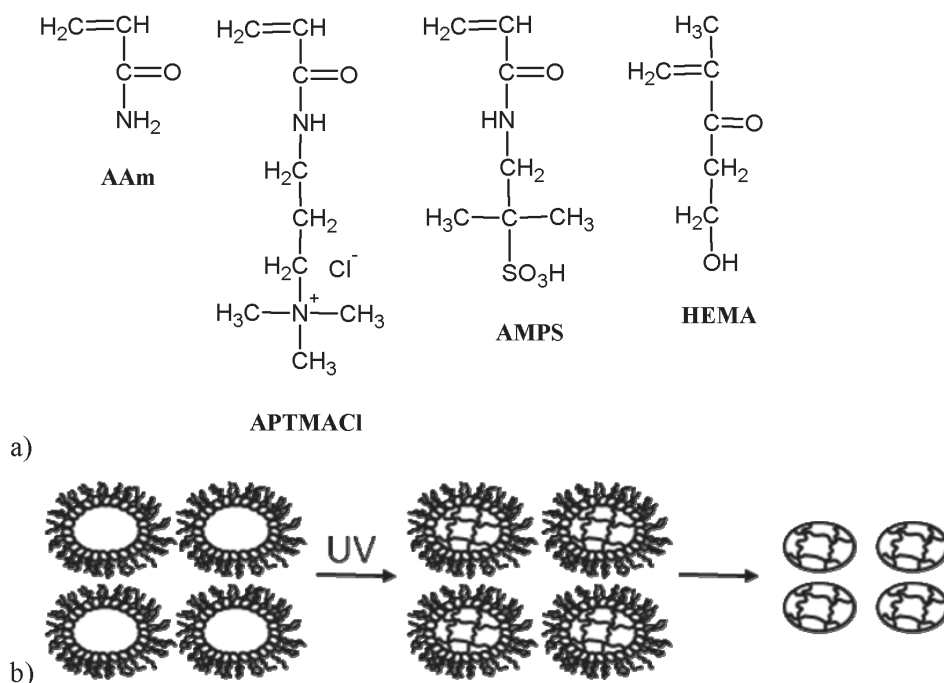
Primjena mikroemulzija u sintezi polimernih nanočestica

Osim za anorganske čestice, sinteza u mikroemulzijama vrlo je pogodna tehnika i za organske i polimerne čestice. Unutar vodene jezgre mikroemulzijskih agregata mogu se inicirati reakcije polimerizacije ili umrežavanja, kemijskim inicijatorima ili npr. UV ili ionizirajućim zračenjem. Mikroemulzijska polimerizacija ima prednost zbog velike brzine polimerizacije, uniformne veličine proizvedenih čestica i velike stabilnosti te visokog stupnja polimerizacije.³ Polimeri velike molekulske mase često se sintetiziraju u bicontinuiranim mikroemulzijama.³

*Xing i sur.*⁴¹ proizveli su polianilin dodatkom monomera anilina i vodene otopine peroksidisulfata kao oksidansa, u mikroemulziju v/u voda/CTAB/heksanol uz stalno miješanje 24 h. Polimer je istaložen dodatkom metanola, a zatim je ispran metanolom, eterom, otopinom HCl i deioniziranom vodom te je osušen na 60 °C. UV spektri su pokazali da surfaktant nije prisutan u strukturi polianilina, što znači da CTAB ima samo ulogu kalupa za polimerizaciju PANI-ja, za razliku od SDS-a i DBSA-a – surfaktanata upotrijebljenih u drugim istraživanjima, koji imaju ulogu i kalupa i dopanta.

Hidrogelovi, trodimenzionalne mreže polimernih lanaca sa sposobnošću bubrenja u vodi, imaju veliku primjenu u biomedicini, farmakologiji i kozmetici. Polielektrolitni hidrogelovi s pozitivnim ili negativnim nabojem spadaju u "inteligentne" materijale zbog velike promjene obujma izazvanih malom promjenom pH, temperature, električnog polja, otapala, ionske jakosti ili svjetlom. Hidrogelovi su slični živim tkivima i kao takvi predstavljaju privlačan materijal za regeneraciju tkiva. Upotrebljavaju se kao medij za rast stanica, kao materijal za umjetne organe, za izradu kontaktnih leća, kao senzori, kao sustavi za ciljano otpuštanje lijekova, za prepoznavanje biomolekula i proteina, itd. U usporedbi s makroskopskim hidrogelovima jedna od najvažnijih prednosti mikro- i nanohidrogelova je znatno brži odziv na promjene u njihovoj neposrednoj okolini; mikro-metarske čestice hidrogela nabubre trenutno u kontaktu s vodom, dok klasični makroskopski hidrogel nabubri tek nakon 5 – 6 sati.

Sahiner i sur.^{42,43} sintetizirali su mikro- i nanohidrogelove klasičnom polimerizacijom i mikroemulzijskom tehnikom. Pokazali su da je mikroemulzijska tehnika pogodna za sintezu nano- i mikrohidrogelova. AOT i lecitin su upotrijebljeni kao surfaktanti, a izooktan i cikloheksan kao uljna faza. Lecitin – prirodni fosfolipid (fosfatidilkolin) je biokompatibilni surfaktant zwitteronske strukture (slika 6 u 1 dijelu pregleda). Sintetizirane su mikro- i nanočestice od neutralnih, kationskih i anionskih monomera: APTMACI, AMPS, HEMA i AAm (slika 4) u mikroemulziji v/u pomoću UV zračenja ili redoks inicijatora. Otopina monomera u vodi, koncentracije 0,1 mol dm⁻³, s dodanim umreživačem N, N'-metilenbisakrilamidom i inicijatorom 2,2'-azobisisobutironitrilom pomiješa se s 15 puta većim obujmom otopine lecitina u cikloheksanu, koncentracije 0,1 mol dm⁻³. Nastali transparentno žuti organogel zatim se 8 h zrači UV



Slika 4 – a) Kemijska struktura monomera upotrijebljenih u sintezi mikro- i nanohidrogelova: akrilamid (AAm), (3-akrilamidopropil) trimetilamonijev klorid (APTMACl), 2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonska kiselina (AMPS) i 2-hidroksietil-metakrilat (HEMA). b) Shematski prikaz nastajanja hidrogelova mikroemulzijskom tehnikom (polimerizacija i umrežavanje monomera otopljenih u vodenoj jezgri mikroemulzijskog agregata inicirana UV zračenjem; naknadno uklanjanje surfaktanata).^{42,43}

Fig. 4 – a) Chemical structure of monomers used for the synthesis of micro/nano-hydrogels: acrylamide (AAm), (3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride (APTMACl), 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). b) Schematic representation of hydrogel formation by microemulsion method (UV irradiation induced polymerization/crosslinking of monomers in aqueous core of microemulsion aggregate; subsequent removal of surfactants).^{42,43}

svjetlom. Da bi se izolirale mikro- i nanočestice, gel se ispire smjesom acetona i etilnog alkohola, a zatim centrifugira. Analiza EDX je pokazala da rub nanočestice sadrži veliku koncentraciju fosforovih atoma, što pokazuje da se radi o fosfolipidnom omotaču. Biokompatibilan fosfolipidni omotač oko nanočestica omogućava da čestice mnogo lakše prelaze krvno-moždanu barijeru (engl. *blood-brain barrier*), pa takve čestice mogu dovesti molekule lijeka na ciljano mjesto u mozgu.

Sinteza magnetskih nanočestica mikroemulzijskom tehnikom potpomognutom γ -zračenjem

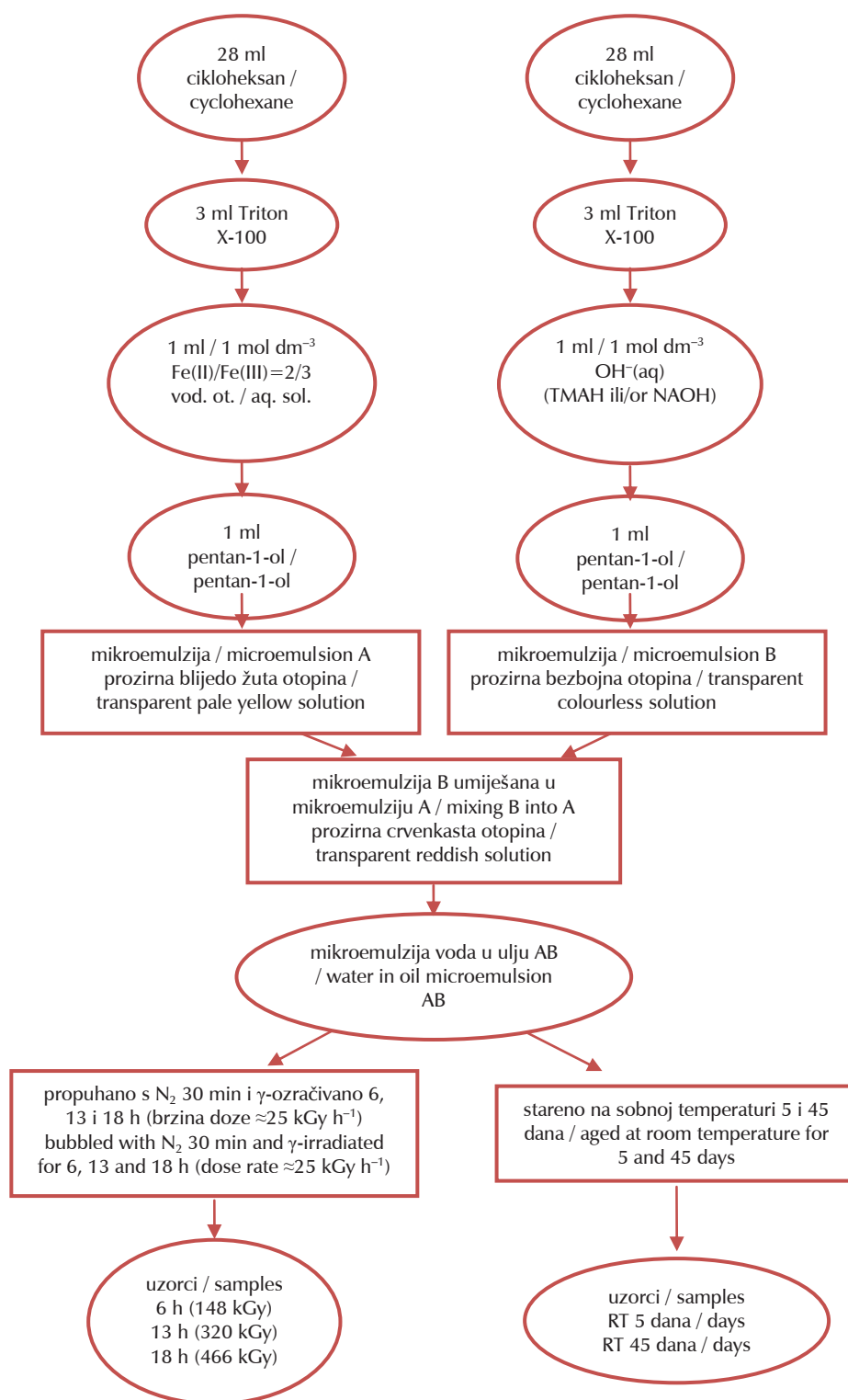
Nanočestice magnetita (Fe_3O_4) u novije vrijeme pobuđuju veliki interes zbog primjene u biomedicini. Magnetit je biokompatibilni materijal. Nanočestice magnetita mogu se sintetizirati u promjeru manjem od 4 nm, a takve male čestice imunosti sustav ne prepoznaje. Vrlo male čestice magnetita i maghemita imaju svojstvo superparamagnetičnosti, te ih je moguće izolirati ili koncentrirati na željenom mjestu uz pomoć magnetskog polja. Zbog toga se nanočestice magnetita i maghemita upotrebljavaju kao kontrastno sredstvo u magnetskom oslikavanju, za kontrolirano otpuštanje lijekova (ferofluidi), za uništavanje stanica raka hipertermijom i dr.⁸ Biokompatibilnost nanočestice magnetita može se znatno povećati presvlakama od polimernih ili drugih biološko prihvatljivih molekula. U klasičnom postupku magnetit se pripravlja sutalozanjem iz soli $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ uz dodatak lužine do $\text{pH} \geq 9$.

Nanočestice magnetita sintetizirane su mikroemulzijskom tehnikom potpomognutom γ -zračenjem.^{44,45} Sinteza γ -zračenjem (ionizirajuće zračenje) je relativno nov postupak pripreme nanokristalnih metala, legura, kompozita, čestica metalnih sulfida i metalnih oksida. Prednosti sinteze γ -zračenjem su: dobra kontrola redukcijskih uvjeta (nije potrebno dodatno redukcijsko sredstvo), sinteza na sobnoj temperaturi i pod atmosferskim tlakom (u uobičajenoj sintezi često su potrebne vrlo visoke temperature i tlakovi), dobra kontrola eksperimentalnih uvjeta (apsorbirane doze, brzine doze, atmosfere), jako visoke energije (nema ograničenja obujma reakcije) i veći prinosi materijala (veće iskorištenje).

Slika 5 shematski prikazuje mikroemulzijsku sintezu potpomognutu γ -zračenjem.

Slika 6 prikazuje TEM mikrografiju uzorka ozračivanog 18 h. Čestice su veličine 5 do 20 nm.

Difrakcija rendgenskih zraka te FT-IR i Mössbauerova spektroskopija pokazale su da je u uzorcima ozračivanim manje od 18 h smjesa getita i magnetita. Slika 7 prikazuje Mössbauerov spektar stehiometrijskog magnetita i nanočestica dobivenih γ -ozračivanjem kroz 18 h (466 kGy). Spektar stehiometrijskog magnetita, $\text{Fe}_{3,00}\text{O}_4$, (slika 7, gore) sastoji se od vanjskog sekteta koji predstavlja ione željeza u tetraedarskim položajima (Fe^{3+}) i unutarnjeg sekteta koji predstavlja ione Fe^{2+} i Fe^{3+} u oktaedarskim položajima (pri sobnoj temperaturi postoji brza izmjena elektrona između iona Fe^{2+} i Fe^{3+} , tako da jezgra osjeća samo prosječnu valenciju $\text{Fe}^{2,5+}$). Treći sektet predstavlja sumu dvaju sek-

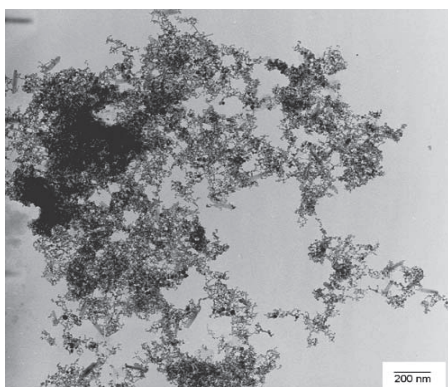


Slika 5 – Shematski prikaz sinteze nanočestica magnetita mikroemulzijskom tehnikom potpomognutom γ -zračenjem⁴⁴

Fig. 5 – Schematic overview of the procedure for the synthesis of magnetite nanoparticles using γ -irradiation assisted microemulsion technique⁴⁴

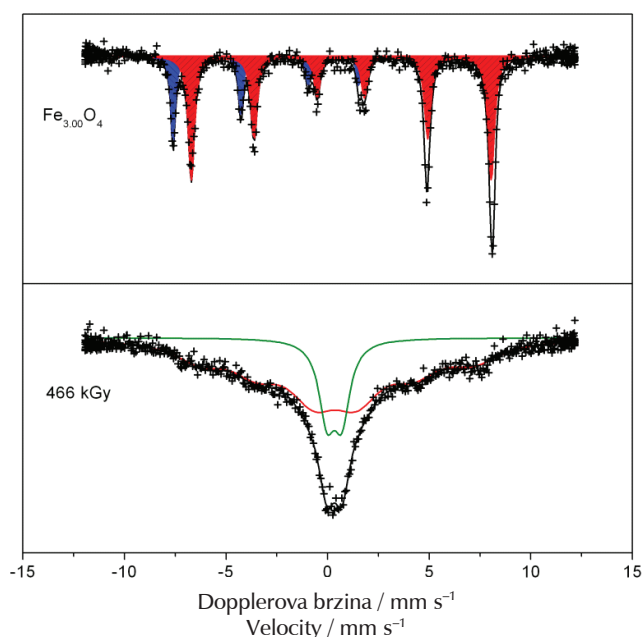
steta. Mössbauerov spektar uzorka ozračenog 18 h (slika 7, dolje) superpozicija je jednog dubleta i jednog kolabirajućeg seksteta. Budući da Mössbauerov spektar magnetita ovisi o njegovoj stehiometriji, veličini čestica i mnogim drugim svojstvima, na temelju parametara Mössbauerova

spektra (izomerni pomak, hiperfino magnetsko razdvajanje, kvadrupolno razdvajanje, širina linije) i omjera relativnih površina vanjskog i unutarnjeg seksteta, ustanovljeno je da je uzorak ozračen 18 h nestehiometrijski magnetit. Dublet odgovara malim superparamagnetičnim česticama



Slika 6 – TEM mikrografija nanočestica sintetiziranih mikroemulzijskom tehnikom potpomognutom γ -zračenjem (uzorak ozračivan 18 h – 466 kGy)⁴⁴

Fig. 6 – TEM image of synthesized nanoparticles using γ -irradiation assisted microemulsion technique (sample γ -irradiated for 18 h – 466 kGy)⁴⁴

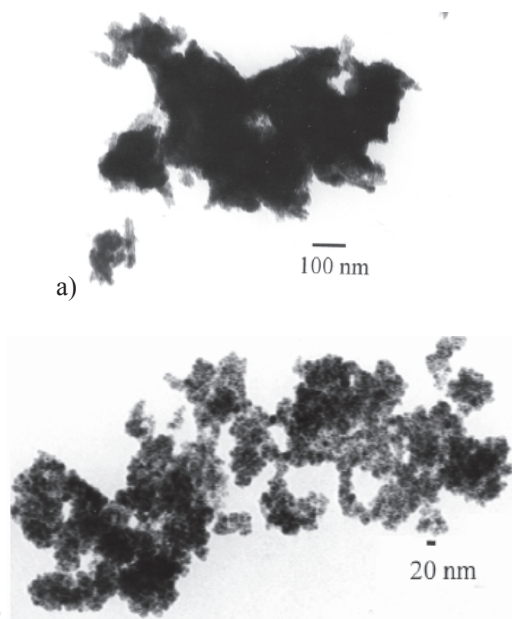


Slika 7 – Mössbauerovi spektri stehiometrijskog magnetita i uzorka (M3) sintetiziranog mikroemulzijskom tehnikom i ozračivanog 18 h brzinom doze od 25 kGy h⁻¹⁴⁴

Fig. 7 – Mössbauer spectra of stoichiometric magnetite and M3 sample synthesized by γ -irradiation of microemulsion with dose rate of 25 kGy h⁻¹ for 18 h⁴⁴

magnetita. Kod dovoljno malih nanočestica (oko 10 nm) promjena smjera magnetskog momenta na sobnoj temperaturi brža je od karakterističnog vremena mjerenja za Mössbauerovu spektroskopiju ($\approx 10^{-10}$ s) i zbog toga Mössbauerova spektroskopija ne "vidi" unutarnje magnetsko polje, tj. sekstet u Mössbauerovu spektru, već se u Mössbauerovu spektru pojavljuje dublet.⁴⁴

Sinteza magnetita mokrim postupkom zahtijeva upotrebu soli Fe²⁺. U stehiometrijskom magnetitu 33,3 % željezovih iona prisutno je kao Fe²⁺. Zbog oksidacije Fe²⁺ iona neki autori uzimaju veću početnu koncentraciju Fe²⁺ soli. Pokazalo se da veća početna koncentracija Fe²⁺ uzrokuje one-

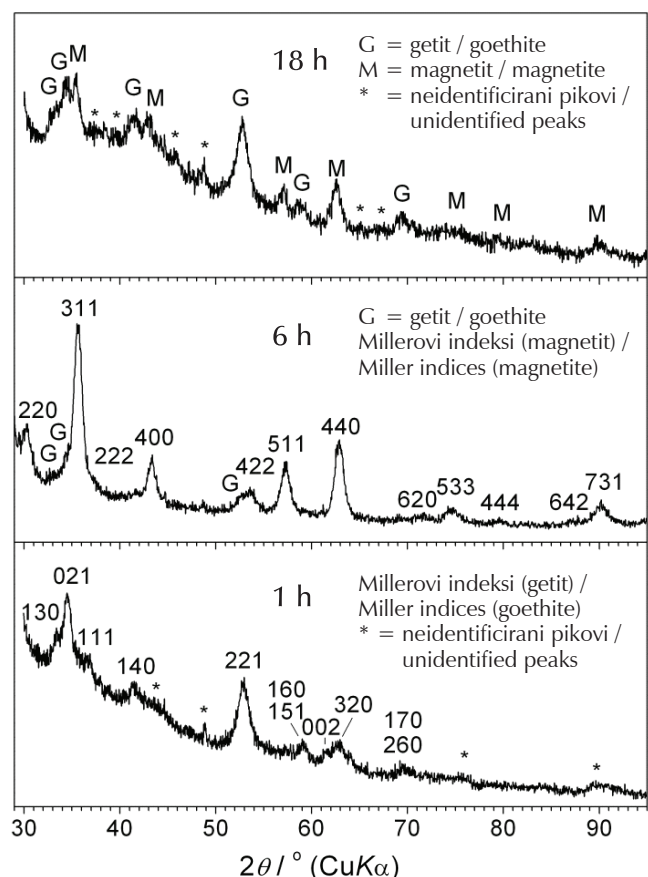


Slika 8 – TEM mikrografije uzoraka izoliranih iz mikroemulzije nakon γ -ozračivanja 1 h (a) i nakon 6 h (b)⁴⁵

Fig. 8 – TEM images of samples isolated from microemulsion after 1 h (a) and 6 h (b) γ -irradiation⁴⁵

čišćenje oksidom Fe(III) u procesu taloženja magnetita. Nadalje, pokazalo se da kisik otopljen u vodi, brzo miješanje suspenzije, sporo dodavanje lužine i mnogi drugi čimbenici rezultiraju djelomičnom oksidacijom iona Fe²⁺, što dobivanje čistog stehiometrijskog magnetita čini nemogućim. Zato bi sinteza bez upotrebe soli Fe²⁺ bila jednostavniji i praktičniji put za dobivanje nanočestica magnetita. U drugom dijelu istraživanja sinteze nanočestica magnetita mikroemulzijskom tehnikom potpomognutom γ -zračenjem polazni prekursor je bila čista sol Fe³⁺ (FeCl₃).⁴² Sinteza iz soli Fe³⁺ jednaka je prethodnom postupku (slika 5), samo je umjesto vodene otopine soli Fe²⁺/Fe³⁺ dodana otopina FeCl₃. Na taj način sustav je pojednostavljen, jer u mikroemulziji nema sulfata. Mikroemulzije su propuhane dušikom i γ -zračene 1, 6 i 18 h s brzinom doze 22 kGy h⁻¹. Slika 8 prikazuje TEM mikrografije uzoraka izoliranih iz mikroemulzije nakon γ -zračenja od (a) 1 h i (b) 6 h. Nakon 1 h zračenja uzorak sadrži nepravilne mikroometarske čestice 2D oblika koje se sastoje od veoma sitnih nanočestica. Uzorak ozračivan 6 h sastoji se od pseudosferičnih nanočestica promjera 10 – 15 nm.

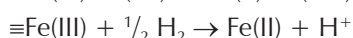
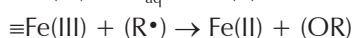
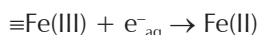
Slika 9 prikazuje rezultate difrakcije rendgenskih zraka na uzorcima zračenim 1 h (21,4 kGy), 6 h (130 kGy) i 18 h (400 kGy). Nakon 1 h zračenja uzorak se sastoji od getita kao dominantne faze, neidentificiranih primjesa i amorfne faze, što je vidljivo iz visokog položaja bazne linije. Uzorak koji je primio dozu zračenja od 130 kGy (6 h) je magnetit s tragovima getita, a iz parametara jedinične ćelije procijenjeno je da ima stehiometriju Fe_{2,71}O₄. Prema proširenju difrakcijskih linija prosječna veličina kristala iznosi 12,8 nm, što je u skladu s veličinom nanočestica 10 – 15 nm procijenjenom iz rezultata TEM-a. Uzorak ozračivan 18 h smjesa je getita, magnetita, amorfne faze i male količine neidentificirane faze. Procijenjena stehiometrija magnetita je Fe_{2,93}O₄.



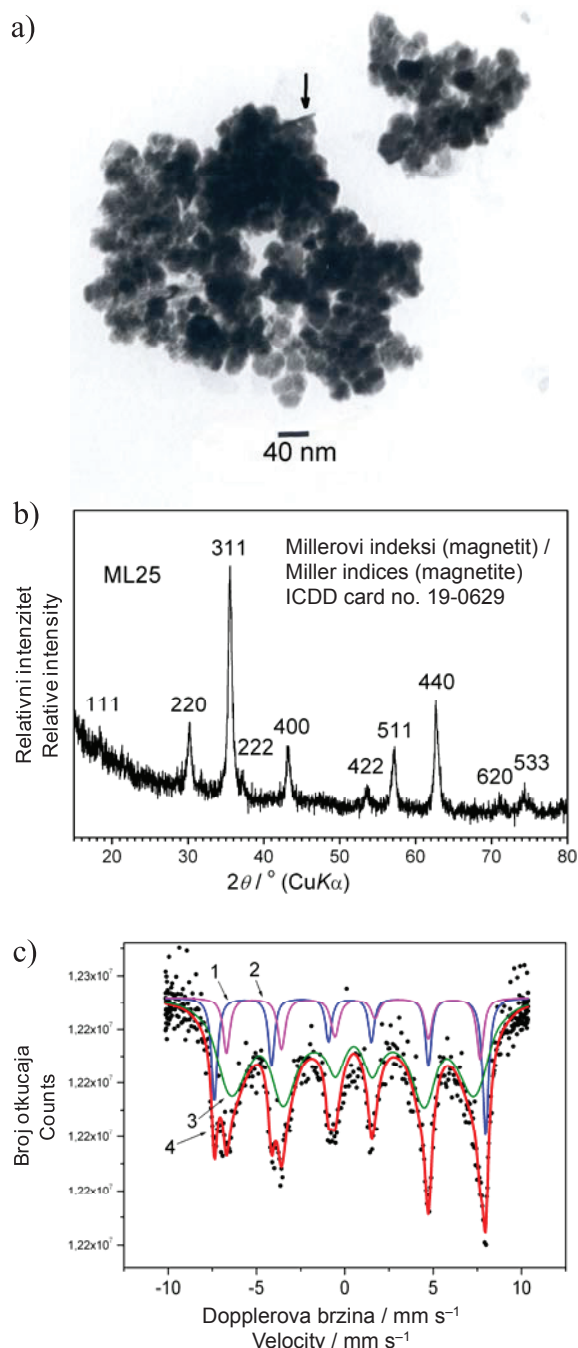
Slika 9 – Rezultati difrakcije rendgenskih zraka na uzorcima sintetiziranim u mikroemulziji i ozračivanim 1 h (21,4 kGy), 6 h (130 kGy) i 18 h (400 kGy)⁴⁵

Fig. 9 – XRD patterns of the samples synthesized using γ -irradiation of microemulsion for 1 h (21,4 kGy), 6 h (130 kGy) and 18 h (400 kGy)⁴⁵

Dakle, γ -ozračivanjem mikroemulzije zbog reduksijskih uvjeta nakon 6 h nastaje nestehiometrijski magnetit, a daljnjim ozračivanjem nastaje magnetit boljeg stehiometrijskog omjera, ali i mnogo getita. To znači da u mikroemulziji istovremeno vladaju reduksijski i oksidacijski uvjeti. Nakon 6 h ozračivanja reduksijski uvjeti su postigli maksimum, i daljnjim ozračivanjem prevladava oksidacijski produkt. Naime, iako uzorak ozračivan 18 h sadrži magnetit s boljim stehiometrijskim omjerom (više Fe^{2+}) od onog ozračivanog 6 h, on sadrži i mnogo getita, pa je, ukupno gledajući, više oksidacijski produkt od uzorka ozračivanog samo 6 h. γ -ozračivanjem mikroemulzije dolazi do redukcije iona Fe^{3+} i hidratiziranim elektronima e_{aq}^- koji nastaju radiolizom vode, ali i hvatanjem elektrona nastalih u uljnoj fazi (cikloheksanu), ii) s organskim radikalima $\text{R}\cdot$ i iii) plinovitim vodikom H_2 prema jednažbama:



Poznato je da γ -ozračivanjem organske faze (i vodene faze, u manjoj mjeri) nastaje plinoviti vodik, a nanočestice metalnih oksida to katalitički pojačavaju. Nadalje, redukcijom Fe^{3+} nastaju Fe^{2+} ioni koji adsorbirani na nanočestice taloga kataliziraju transformaciju ferihidrita u getit i dalje u magnetit. Brzina doze je veoma važan eksperimentalni



Slika 10 – Mikrostrukturalna karakterizacija uzorka dobivenog γ -ozračivanjem mikroemulzije tijekom 25 h s manjom brzinom doze (16 kGy h^{-1}). Ukupna doza je 400 kGy. TEM mikrografija prikazuje pseudosferične nanočestice velike 25 nm (a). Strelica na TEM mikrografiji prikazuje česticu štapičastog oblika. Difrakcijom rendgenskih zraka utvrđeno je da uzorak sadrži čisti podstehiometrijski magnetit s parametrom jedinične ćelije $a = 0,8370 \text{ nm}$ ($\text{Fe}_{2,83}\text{O}_4$) (b); Mössbauerova spektroskopija je potvrdila prisutnost podstehiometrijskog magnetita kao jedine kristalne faze u tom uzorku (c).⁴⁵

Fig. 10 – Microstructural characterization of the sample synthesized using γ -irradiation of microemulsion at lower dose rate (16 kGy h^{-1}) for 25 h. Absorbed dose is 400 kGy. TEM image shows pseudospherical nanoparticles of size 25 nm (a). The arrow on TEM image shows a rod-like particle; XRD analysis showed that the sample consisted of pure substoichiometric magnetite with lattice constant $a = 0,8370 \text{ nm}$ ($\text{Fe}_{2,83}\text{O}_4$) (b); Mössbauer spectroscopy confirmed the presence of substoichiometric magnetite in this sample (c).⁴⁵

parametar. Kod veće brzine doze (22 kGy h^{-1}) pH mikroemulzije pada iz lužnatog do kiselog pH. Kod manje brzine doze (16 kGy h^{-1}) pH mikroemulzije ostaje u lužnatom pH.

Slika 10 prikazuje mikrostrukturnu karakterizaciju uzorka dobivenog γ -ozračivanjem kroz 25 h uz nižu brzinu doze (16 kGy h^{-1}). Kod manje brzine doze kontrola sinteze je bolja, faznih onečišćenja je znatno manje, ali je potrebno dulje vrijeme ozračivanja da se dobije čisti nestehiometrijski magnetit. Kod manje brzine doze nanočestice su veće ($\approx 25 \text{ nm}$), a stehiometrijski omjer čistog magnetita je bolji.

Mikroemulzijska sinteza potpomognuta γ -zračenjem je pogodna tehnika za sintezu nanočestica magnetita iz čiste Fe^{3+} soli (FeCl_3). Međutim, s obzirom na to da u mikroemulziji tijekom ozračivanja vladaju redukcijski i oksidacijski uvjeti, potrebno je pažljivo podesiti brzinu doze, ukupnu dozu, kemijski sastav mikroemulzije i mnoge druge parametre da bi prevladali redukcijski uvjeti i da bi nastale nanočestice magnetita kontrolirane stehiometrije i veličine bez primjese drugih faza. Nadalje, u mikroemulziji su nanočestice u vodenoj fazi u indirektnom kontaktu s uljnom fazom preko međupovršinskog sloja. Međupovršinski sloj na granici tekuće i uljne faze omogućuje stvaranje električnog polja koje pospješuje transfer elektrona s Fe^{3+} na Fe^{2+} preko tunelskog efekta (engl. *tunneling effect*). γ -Zračenje "proizvodi" elektrone, a mikroemulzija omogućava dobar kontakt nanočestica s tekućom fazom i transfer elektrona, odnosno redukciju ferihidrita (FH) u magnetit. Naprotiv, ako se ferihidrit dispergira u vodi ili etanolu i takva suspenzija izloži γ -zračenju, do redukcije FH u magnetit ne dolazi, jer nanočestice FH nisu dobro dispergirane u sustavu, odnosno nema dobrog kontakta između čvrste i tekuće faze.⁴⁶

Zaključak

Mikroemulzijska sinteza veoma je pogodna za sintezu anorganskih nanočestica. U usporedbi s drugim tehnikama ona ima niz prednosti kao što su odlična kontrola oblika, veličine i distribucije po veličini nanočestica, kontrola agregacije i površine nanočestica, itd.

Priroda i koncentracija surfaktanta, koncentracija uljne i vodene faze, karakteristike vodene faze (ionska jakost, koncentracija prekursora), vrsta i koncentracija reducensa te koloidna stabilnost i dinamika mikroemulzijskih agregata igraju odlučujuću ulogu u kontroli veličine i distribucije veličine nanočestica.

Nanočestice katalizatora (metalnih, bimetalnih i miješanih metalnih oksida) sintetizirane mikroemulzijskom tehnikom pokazuju visoku katalitičku aktivnost. Mikroemulzijska tehnika omogućava i dobru depoziciju i disperziju nanočestica na podlogu, što je za katalizatore također veoma važno.

Mikroemulzijskom sintezom mogu se dobiti uniformne i superparamagnetične magnetske nanočestice s velikom mogućnošću primjene, od magnetske pohrane podataka do kontrolirane dostave lijekova (ferofluidi) i medicinske dijagnostike (kontrastno sredstvo u magnetskom oslikavanju). Takve magnetske nanočestice mogu se i prevlačiti (silika, polimer, Au) i tako postići nova svojstva i funkcionalnosti. Moguća je kontrola debljine prevlake.

Sinteza anizotropnih nanočestica (nanoštapići, nanožice) izaziva velik interes jer su im svojstva ovisna o obliku. Mikroemulzijskom sintezom je moguće kontrolirati omjer duljine i širine.

Mikroemulzijskom tehnikom moguće je sintetizirati i hidrogelove polimerizacijom i umrežavanjem u mikroemulziji.

Vrlo je važan razvoj mikroemulzijske sinteze anorganskih čestica uvođenjem novih surfaktanata, od kojih su mnogi izrazito biokompatibilni. Nadalje, mala topljivost vodene faze u uljnoj fazi, što je ograničavajući faktor u sintezi anorganskih čestica, stalno se povećava izborom različitih surfaktanata i kosurfaktanata, kao i odabirom uljne faze. Pored toga mikroemulzijska sinteza sve češće se kombinira s ostalim tehnikama sinteze, kao što su hidro/solvotermalna sinteza, termička obrada, ionizirajuće zračenje, itd.

U ovom pregledu naveden je primjer sinteze magnetskih nanočestica mikroemulzijskom sintezom potpomognutom γ -zračenjem.

ZAHVALA

Autori zahvaljuju dr. sc. Darku Babiću na kritičkom čitanju teksta i mnogobrojnim prijedlozima za njegovo poboljšanje.

Popis simbola i kratica

List of symbols and abbreviations

a	– parametar jedinične ćelije, nm – unit cell parameter, nm
E°	– standardni elektrodni potencijal, V – standard electrode potential, V
θ	– difrakcijski kut, ° – diffraction angle, °
φ	– obujamski udjel, % – volume fraction, %
ω_0	– množinski (koncentracijski) omjer vode i surfaktanta – amount (concentration) ratio of water to surfactant
AAM	– akrilamid – acrylamide
AMPS	– 2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonska kiselina – 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulphonic acid
AOT	– Aerosol-OT, natrijev bis(2-etilheksil)-sulfosukcinat – Aerosol-OT, sodium bis(2-ethylhexyl)-sulphosuccinate
APTMACl	– (3-akrilamidopropil)trimetilamonijev klorid – (3-acrylamidopropyl)trimethylammonium chloride
CB	– vodljiva vrpca – conduction band
CTAB	– cetiltrimetilamonijev bromid – cetyltrimethylammonium bromide
CTAC	– cetiltrimetilamonijev klorid – cetyltrimethylammonium chloride
C15	– polioksietilen(15)cetil-eter – polyoxyethylene(15)cetyl ether
DBSA	– dodecilbenzensulfonska kiselina – dodecylbenzenesulphonic acid

- EDX – spektroskopija raspršenja rendgenskih zraka
– energy dispersive x-ray spectroscopy
- FT-IR – infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformatom
– Fourier transform infrared spectroscopy
- HEMA – 2-hidroksietil-metakrilat
– 2-hydroxyethyl methacrylate
- OP-10 – polioksietilen-oktilfenil-eter
– polyoxyethylene octylphenyl ether
- o/w – oil-in-water microemulsion
– mikroemulzija ulje u vodi
- PANI – polianilin
– polyaniline
- PEGDE – (pentaetilen-glikol)-dodecil-eter
– (pentaethylene glycol) dodecyl ether
- SDS – natrijev dodecilsulfat
– sodium dodecylsulphate
- Span 80 – sorbitan monooleat; sorbitan (Z)-mono-9-oktadecenoat
– sorbitan monooleate; sorbitan (Z)-mono-9-octadecenoate
- TEM – transmisijska elektronska mikroskopija
– transmission electron microscopy
- TEOS – tetraetilortosilikat (tetraetoksisilan)
– tetraethyl orthosilicate
- TMAH – tetrametilamonijev hidroksid
– tetramethylammonium hydroxide
- Triton X-100 – polioksietilen(9)-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-eter
– polyoxyethylene(9) 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl ether
- UNC – ugljikove nanocijevčice
– carbon nanotubes
- UV – ultraljubičasto
– ultraviolet
- VB – valentna vrpca
– valence band
- u/v – mikroemulzija ulje u vodi
– oil-in-water microemulsion
- v/u – mikroemulzija voda u ulju
– water-in-oil microemulsion
- w/o – water-in-oil microemulsion
– mikroemulzija voda u ulju
- V_O – kisikova šupljina
– oxygen vacancy
- XRD – difrakcija rendgenskih zraka
– X-ray diffraction
- kground, *New Concepts, Applications, Perspectives*, Chapter 9, Blackwell Publ. (John Wiley and Sons), Chichester, 2009., str. 259–301.
5. B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, *Chem. Rev.* **104** (2004) 3893–3946.
 6. I. Capek, Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.* **110** (2004) 49–74.
 7. S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis, *Appl. Catal., A* **265** (2004) 207–219.
 8. A. K. Gupta, M. Gupta, Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials* **26** (2005) 3995–4021.
 9. K. M. Lee, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, Synthesis and characterization of stable colloidal Fe₃O₄ particles in water-in-oil microemulsions, *IEEE T. Magn.* **28** (1992) 3180–3182.
 10. V. Pillai, P. Kumar, M. J. Hou, P. Ayyub, D. O. Shah, Preparation of nanoparticles of silver halides, superconductors and magnetic materials using water-in-oil microemulsions as nano-reactors, *Adv. Colloid Interface Sci.* **55** (1995) 241–269.
 11. Izvorni literaturni navod: M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Marie, The preparation of monodisperse colloidal metal particles from micro-emulsions, *Colloids Surf.* **5** (1982) 209–225, preuzeto iz lit. 5.
 12. Izvorni literaturni navod: I. Lisiecki, M. P. Pileni, Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 3887–3896, preuzeto iz lit. 5.
 13. Izvorni literaturni navod: D.-H. Chen, S.-H. Wu, Synthesis of nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsions, *Chem. Mater.* **12** (2000) 1354–1360, preuzeto iz lit. 7.
 14. C. Petit, P. Lixon, M. P. Pileni, In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 12974–12983.
 15. A. Taleb, C. Petit, M. P. Pileni, Synthesis of highly monodisperse silver nanoparticles from AOT reverse micelles: A way to 2D and 3D self-organization, *Chem. Mater.* **9** (1997) 950–959.
 16. E. E. Carpenter, J. A. Sims, J. A. Wienmann, W. L. Zhou, C. J. O'Connor, Magnetic properties of iron and iron platinum alloys synthesized via microemulsion techniques, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 5615–5617.
 17. V. Raghuvver, P. J. Ferreira, A. Manthiram, Comparison of Pd–Co–Au electrocatalysts prepared by conventional borohydride and microemulsion methods for oxygen reduction in fuel cells, *Electrochem. Commun.* **8** (2006) 807–814.
 18. L. Xiong, A. Manthiram, Catalytic activity of Pt–Ru alloys synthesized by a microemulsion method in direct methanol fuel cells, *Solid State Ionics* **176** (2005) 385–392.
 19. S. Rojas, F. J. García-García, S. Järas, M. V. Martínez-Huerta, J. L. García Fierro, M. Boutonnet, Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion: Electrocatalysts for fuel cell applications, *Appl. Catal. A* **285** (2005) 24–35.
 20. B. Yoon, C. M. Wai, Microemulsion-templated synthesis of carbon nanotube-supported Pd and Rh nanoparticles for catalytic applications, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 17174–17175.
 21. Ch. Venkateswara Rao, B. Viswanathan, Ru_xSe_y/C electrodes for oxygen reduction – A reverse microemulsion method of fabrication of electrode material, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 16538–16543.

Literatura References

1. B. K. Paul, S. P. Moulik, Uses and applications of microemulsions, *Curr. Sci.* **80** (2001) 990–1001.
2. M.-J. Schwuger, K. Stickdorn, Microemulsions in Technical Processes, *Chem. Rev.* **95** (1995) 849–864.
3. M. Malmsten, Surfactants and Polymers in Drug Delivery. Chapter 5. Microemulsions, Marcel Dekker, New York, Basel, 2002.
4. V. B. Patravale, A. A. Date, Microemulsions: Pharmaceutical Applications, u C. Stubenrauch (ur.), *Microemulsions: Bac-*

22. D. O. Yener, H. Giesche, Synthesis of pure and manganese-, nickel-, and zinc-doped ferrite particles in water-in-oil microemulsions, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 1987–1995.
23. V. Uskoković, M. Drofenik, A mechanism for the formation of nanostructured NiZn ferrites via a microemulsion-assisted precipitation method, *Colloids Surf. A* **266** (2005) 168–174.
24. O. S. Petrova, E. A. Gudilin, A. E. Chekanova, A. V. Knot'ko, G. P. Murav'eva, Yu. V. Maksimov, V. K. Imshennik, I. P. Suzdalev, Yu. D. Tret'yakov, Microemulsion synthesis of mesoporous γ -Fe₂O₃ nanoparticles, *Dokl. Chem.* **410** (2006) 174–177.
25. J. Yang, C. Lin, Z. Wang, J. Lin, In(OH)₃ and In₂O₃ nanorod bundles and spheres: Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis and luminescence properties, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 8973–8979.
26. G.-R. Duan, X.-J. Yang, G.-H. Huang, L.-D. Lu, X. Wang, Water/span80/Triton X-100/n-hexyl alcohol/n-octane microemulsion system and the study of its application for preparing nanosized zirconia, *Mater. Lett.* **60** (2006) 1582–1587.
27. P. D. Moran, J. R. Bartlett, G. A. Bowmaker, J. L. Woolfrey, R. P. Cooney, Formation of TiO₂ sols, gels and nanopowders from hydrolysis of Ti(OiPr)₄ in AOT reverse micelles, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **15** (1999) 251–262.
28. N. Pinna, U. Wild, J. Urban, R. Schlögl, Divanadium pentoxide nanorods, *Adv. Mater.* **15** (2003) 329–331; N. Pinna, Nanoparticle Synthesis in Reverse Micelles. URL: <http://www.nanoparticles.org/pdf/26-Pinna.pdf> (6. 6. 2012.).
29. C.-H. Lu, H.-C. Wang, Synthesis of nano-sized LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ via a reverse-microemulsion route, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 428–431.
30. T. Sottmann, C. Stubenrauch, Phase Behaviour, Interfacial Tension and Microstructure of Microemulsions, u C. Stubenrauch (ur.), *Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives*. Chapter 1, Blackwell Publ. (John Wiley and Sons), Chichester, 2009., str. 1–47.
31. Izvorni literaturni navod: S. Vaucher, M. Li, S. Mann, Synthesis of Prussian blue nanoparticles and nanocrystal superlattices in reverse microemulsions, *Angew. Chem., Int. Ed.* **39** (2000) 1793–1796, preuzeto iz lit. 5.
32. P. S. Khiew, S. Radiman, N. M. Huang, Md. Soot Ahmad, K. Nadarajah, Preparation and characterization of ZnS nanoparticles synthesized from chitosan laurate micellar solution, *Mater. Lett.* **59** (2005) 989–993.
33. X.-H. Yang, Q.-S. Wu, L. Li, Y.-P. Ding, G.-X. Zhang, Controlled synthesis of the semiconductor CdS quasi-nanospheres, nanoshuttles, nanowires and nanotubes by the reverse micelle systems with different surfactants, *Colloids Surf., A* **264** (2005) 172–178.
34. Z. Xu, L. Xu, Q. Lai, X. Ji, Microemulsion synthesis of LiFePO₄/C and its electrochemical properties as cathode materials for lithium-ion cells, *Mater. Chem. Phys.* **105** (2007) 80–85.
35. Y. Mi, Z. Huang, F. Hu, X. Li, Room temperature reverse-microemulsion synthesis and photoluminescence properties of uniform BaMoO₄ submicro-octahedra, *Mater. Lett.* **63** (2009) 742–744.
36. F. Sayar, G. Güven, E. Pişkin, Magnetically loaded poly(methyl methacrylate-co-acrylic acid) nano-particles, *Colloid Polym. Sci.* **284** (2006) 965–978.
37. J. Lin, W. Zhou, A. Kumbhar, J. Wiemann, J. Fang, E. E. Carpenter, C. J. O'Connor, Gold-coated iron (Fe@Au) nanoparticles: Synthesis, characterization, and magnetic field-induced self-assembly, *J. Solid State Chem.* **159** (2001) 26–31.
38. E. E. Carpenter, A. Kumbhar, J. A. Wiemann, H. Srikanth, J. Wiggins, W. Zhou, C. J. O'Connor, Synthesis and magnetic properties of gold-iron-gold nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A* **286** (2000) 81–86.
39. T. Tago, T. Hatsuta, K. Miyajima, M. Kishida, S. Tashiro, K. Wakabayashi, Novel synthesis of silica-coated ferrite nanoparticles prepared using water-in-oil microemulsion, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 2188–2194.
40. Y. Deng, L. Wang, W. Yang, S. Fu, A. Elaissari, Preparation of magnetic polymeric particles via inverse microemulsion polymerization process, *J. Magn. Magn. Mater.* **257** (2003) 69–78.
41. S. Xing, Y. Chu, X. Sui, Z. Wu, Synthesis and characterization of polyaniline in CTAB/hexanol/water reversed micelle, *J. Mater. Sci.* **40** (2005) 215–218.
42. N. Sahiner, W. T. Godbey, G. L. McPherson, V. T. John, Microgel, nanogel and hydrogel–hydrogel semi-IPN composites for biomedical applications: Synthesis and characterization, *Colloid Polym. Sci.* **284** (2006) 1121–1129.
43. N. Sahiner, M. Singh, In situ micro/nano-hydrogel synthesis from acrylamide derivatives with lecithin organogel system, *Polymer* **48** (2007) 2827–2834.
44. M. Gotić, T. Jurkin, S. Musić, Factors that may influence the micro-emulsion synthesis of nanosize magnetite particles, *Colloid Polym. Sci.* **285** (2007) 793–800.
45. M. Gotić, T. Jurkin, S. Musić, From iron(III) precursor to magnetite and vice versa, *Mater. Res. Bull.* **44** (2009) 2014–2021.
46. T. Jurkin, K. Zadro, M. Gotić, S. Musić, Investigation of solid phase upon γ -irradiation of ferrihydrite-ethanol suspension, *Radiat. Phys. Chem.* **80** (2011) 792–798.

SUMMARY**Microemulsion Synthesis of Nanoparticles***T. Jurkin* and M. Gotić*

Nanoparticles and nanomaterials have wide applications in electronics, physics, material design, being also utilized as sensors, catalysts, and more and more in biomedicine. Microemulsions are an exceptionally suitable medium for the synthesis of nanoparticles due to their thermodynamical stability, great solubility of both polar and nonpolar components, as well as their ability to control the size, dispersity and shape of the particles. This review presents microemulsion techniques for the synthesis of inorganic nanoparticles. It takes place in water-in-oil microemulsions by mixing one microemulsion with a cationic precursor, and the other with a precipitating or reducing agent, or by direct addition of reducing agents or gas (O_2 , NH_3 ili CO_2) into microemulsion (Fig. 1). Metal nanoparticles are used as catalysts, sensors, ferrofluids etc. They are produced by reducing the metal cation with a suitable reducing agent. In a similar way, one can prepare nanoparticles of alloys from the metal salts, provided that the metals are mutually soluble. The microemulsion technique is also suitable for depositing nanoparticles onto various surfaces. Highly active catalysts made from nanoparticles of Pt, Pd, Rh and other noble metals may be obtained in this way. Metal oxides and hydroxides may be prepared by hydrolysis or precipitation in the water core of microemulsion. Precipitation can be initiated by adding the base or precipitating agent into the microemulsion with water solution of metal ions. Similarly, nanoparticles may be prepared of sulphides, halogenides, cyanides, carbonates, sulphates and other insoluble metal salts.

To prevent oxidation of nanoparticles, especially Fe, the particles are coated with inert metals, oxides, various polymers etc. Coating may provide additional functionality; e.g. coating with gold allows subsequent functionalization with organic compounds containing sulphur, due to the strong Au–S bond. Polymer coatings decrease toxicity of the nanoparticles and increase their biocompatibility, and the functional groups on the surface enable specific applications in biomedicine. Microemulsion synthesis is convenient both for organic and polymer particles. Polymerization or crosslinking reactions may be initiated in the water core of microaggregates by using chemicals, UV or ionizing radiation (Fig. 3). Microemulsion polymerization is advantageous due to fast reactions, uniform particle size, great stability and high polymerization degree. Magnetite nanoparticles induce great interest due to biomedical applications. Magnetite is a biocompatible material that may be prepared in the form of well-dispersed nanoparticles smaller than 4 nm, which are not recognized by the immune system. The authors' own approach for the synthesis of magnetite nanoparticles using γ -irradiation assisted microemulsion technique is described (Figs. 5–10).

*Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54,
10 000 Zagreb, Croatia*

*Received September 21, 2012
Accepted March 1, 2013*