

ĐIỀU CHẾ VÀ LÀM SẠCH HỆ KEO

II. ĐIỀU CHẾ HỆ KEO

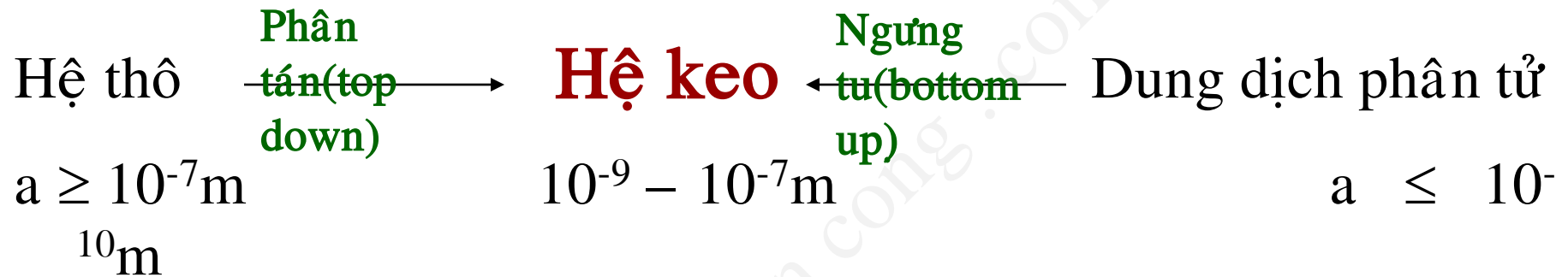
A- Phương pháp phân tán (Top down)

B- Phương pháp ngưng tụ (Bottom up)

II. LÀM SẠCH HỆ KEO

CHƯƠNG 6

I. ĐIỀU CHẾ HỆ KEO



Điều chế hệ keo thỏa mãn 2 điều kiện:

- Tương phân tán ít tan hay không tan trong môi trường phân tán.
- Trong hệ phải có mặt chất ổn định (làm bền hệ keo)

A. Phương pháp phân tán

Đặc điểm:

- Dùng công để thắng lực tương tác bên trong phân tử và tạo ra hạt mới (làm tăng diện tích bề mặt).
- Kích thước hạt khoảng 10^{-7}m .

$$W = \sigma \Delta S + q$$

Trong đó:

ΔS : độ tăng bề mặt của hệ.

σ : sức căng bề mặt.

q : nhiệt tạo ra trong quá trình điều chế.

1/ Phân tán cơ học

- Máy nghiền bi.

2/ Phân tán bằng siêu âm

- Điều chế keo kim loại dễ nóng chảy, hợp kim trong dung môi hữu cơ, keo lưu huỳnh, keo hydroxid kim loại, các dung dịch cao phân tử,...
- Quá trình phân tán sẽ đạt đến một cân bằng động

3/ Phân tán bằng hồ quang

- **Phương pháp Bredig** (tạo hồ quang giữa 2 điện cực bằng kim loại dưới nguồn điện một chiều): điều chế sol kim loại trong nước.
- **Phương pháp Svedberg** (sd nguồn điện xoay chiều tần số cao): điều chế sol kim loại trong môi trường phân tán hữu cơ.

4/ Phương pháp keo tán

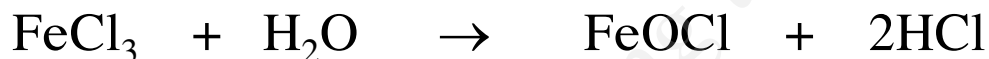
Phương pháp keo tán hay pepti- hóa là phương pháp chuyển kết tủa do sự keo tụ gây ra thành trở lại dung dịch keo.

Phương pháp keo tán có 4 loại:

a- Rửa kết tủa: tách được chất gây keo tụ (chất điện ly) ra khỏi hệ.

b- Dùng chất điện ly: thêm vào chất điện ly có tác dụng làm bền hệ keo để phục hồi lại hệ keo.

VD: kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ có thể keo tán bằng FeCl_3 :

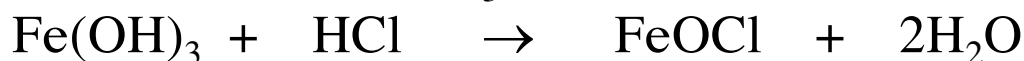


FeOCl là chất làm bền ổn định hệ keo.

c- Dùng chất hoạt động bề mặt: chất HĐBM bị hấp phụ lên bề mặt hạt keo sẽ tạo lớp vỏ solvat hóa bền có tác dụng keo tán.

d- Phản ứng hóa học: phản ứng hóa học xảy ra giữa các chất thêm vào hệ tạo ra các chất điện ly có tác dụng ổn định hệ keo.

VD: keo tán $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bằng HCl



B. Phương pháp ngưng tụ

Quá trình ngưng tụ tạo hệ keo là quá trình kết tinh từ dung dịch quá bão hòa.

Quá trình này gồm 2 giai đoạn:

1/ Giai đoạn tạo mầm tinh thể:

Tốc độ tạo mầm tinh thể tỷ lệ với độ quá bão hòa tương đối:

$$V_1 = k_1 \frac{C_q - C_b}{C_b}$$

Trong đó:

C_q : nồng độ quá bão hòa.

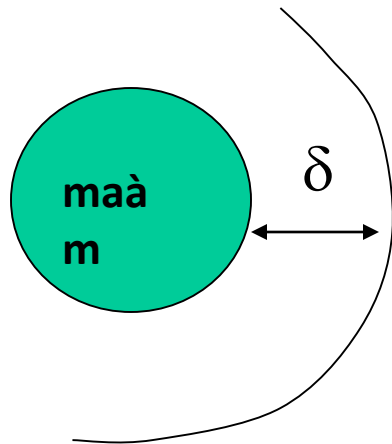
C_b : nồng độ bão hòa.

k_1 : hệ số tỷ lệ

2/ Giai đoạn phát triển mầm

Gọi V_2 là vận tốc phát triển mầm, ta có:

•



$$V_2 = \frac{DS}{\delta} (C_q - C_b)$$

Trong đó:

D: hệ số khuếch tán.

S: diện tích bề mặt tinh thể.

δ : chiều dày lớp dung dịch qua đó sự khuếch tán xảy ra.

- ❖ Khi $V_1 > V_2$: kích thước hạt nhỏ và đồng đều
→ hệ đơn phân tán
- ❖ Khi $V_2 > V_1$: hạt có kích thước không đồng đều
→ hệ đa phân tán

Người ta có thể dùng các chất ức chế để điều khiển quá trình

VD:

$K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$,...ngăn cản sự tạo mầm.

Còn KBr, KI, **polymer tan trong nước**... kìm hãm sự phát triển của mầm do chúng bị hấp phụ trên bề mặt của mầm.

- ❖ Có 2 nhóm phương pháp ngưng tụ:

Phương pháp vật lý và phương pháp hóa học.

a- Phương pháp vật lý

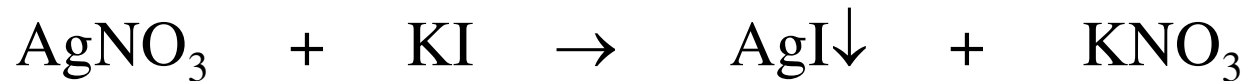
- Ngưng tụ trực tiếp: khi thay đổi các thông số trạng thái của hệ như nhiệt độ, áp suất,...để hình thành tướng mới (tạo sương mù từ hơi nước, keo P_2O_5 ,...).
- Sự thay thế dung môi: trộn lưu huỳnh bão hòa trong nước với rượu để tạo thành keo lưu huỳnh.

b- Phương pháp hóa học

Nguyên tắc: tạo tướng mới bằng cách ngưng tụ các chất từ dung dịch quá bão hòa thông qua phản ứng hóa học.

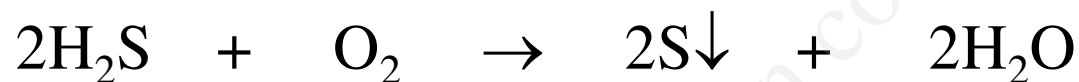
Chú ý: điều kiện nồng độ chất phản ứng, thứ tự trộn lẫn, nhiệt độ,...

➤ Phản ứng trao đổi:

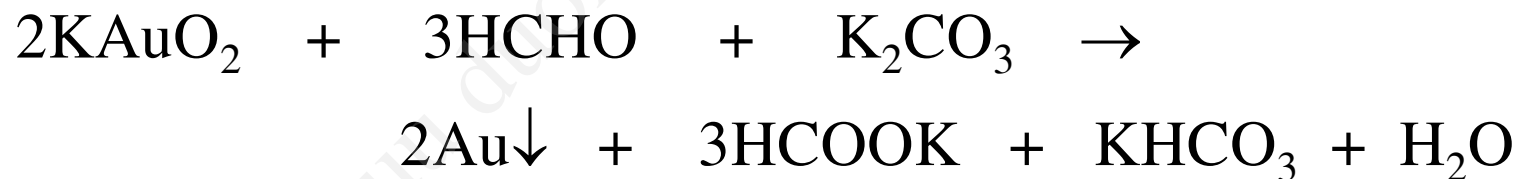


Một trong hai tác chất thừa sẽ là chất ổn định hệ keo và quyết định dấu của hạt keo.

➤ Phản ứng oxy hóa khử:



Chất ổn định cho sol là $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ được tạo thành do các phản ứng phụ phức tạp khác.



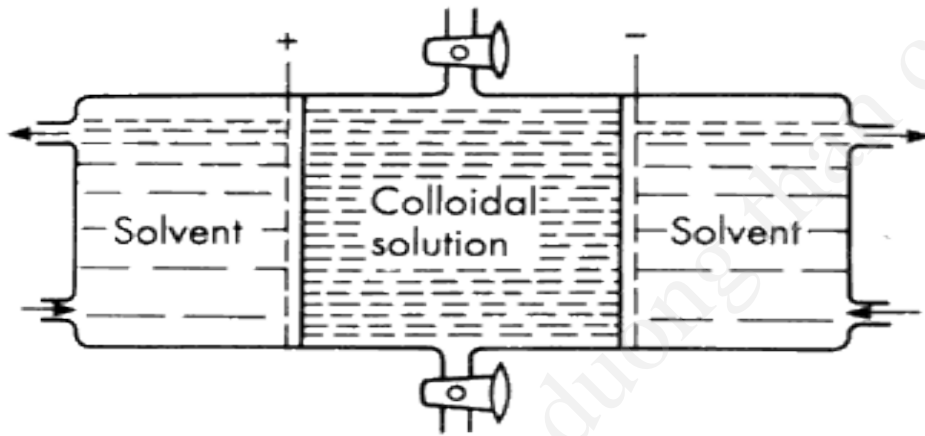
➤ Phản ứng thủy phân:



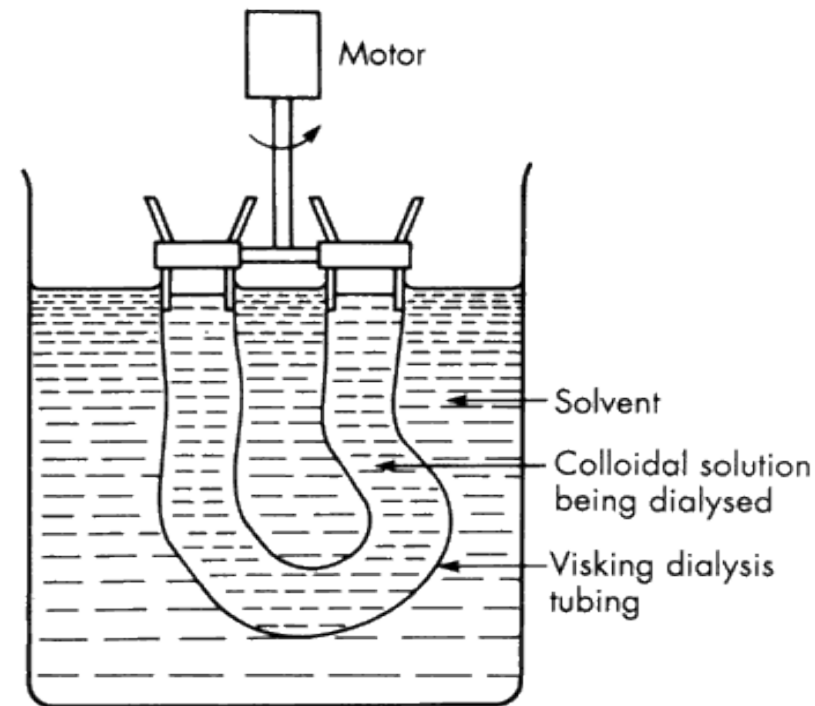
• II- LÀM SẠCH HỆ KEO

Loại các chất điện ly, các chất có tác dụng xấu đến tính bền vững của hệ keo bằng các phương pháp sau:

1/ Thẩm tích hoặc điện thẩm tích.



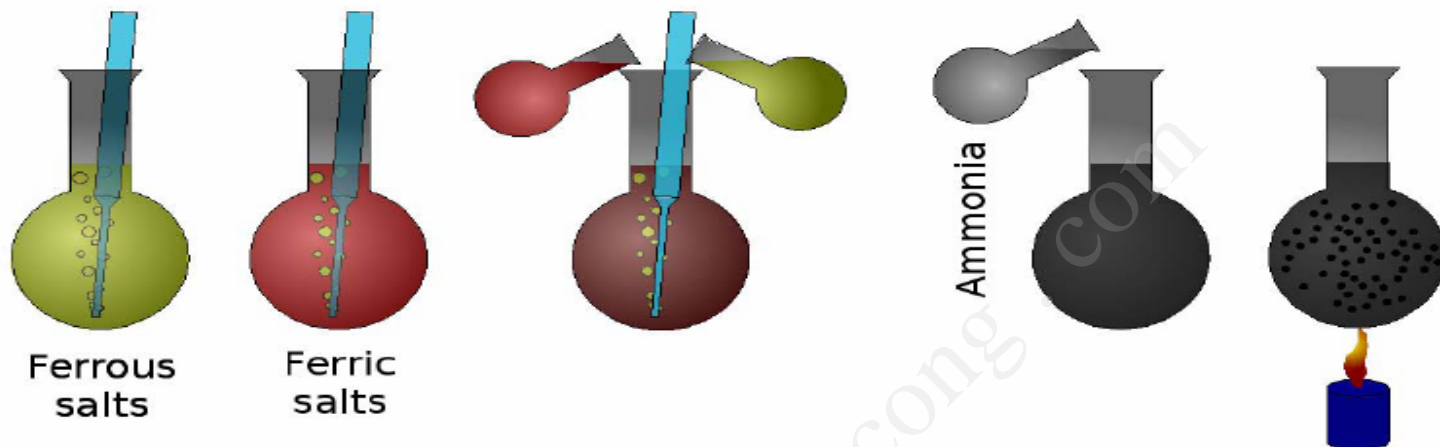
2/ Siêu lọc



Một số ví dụ về tổng hợp hệ nano bằng phương pháp bottom-up

Chemical synthesis

Fe₃O₄

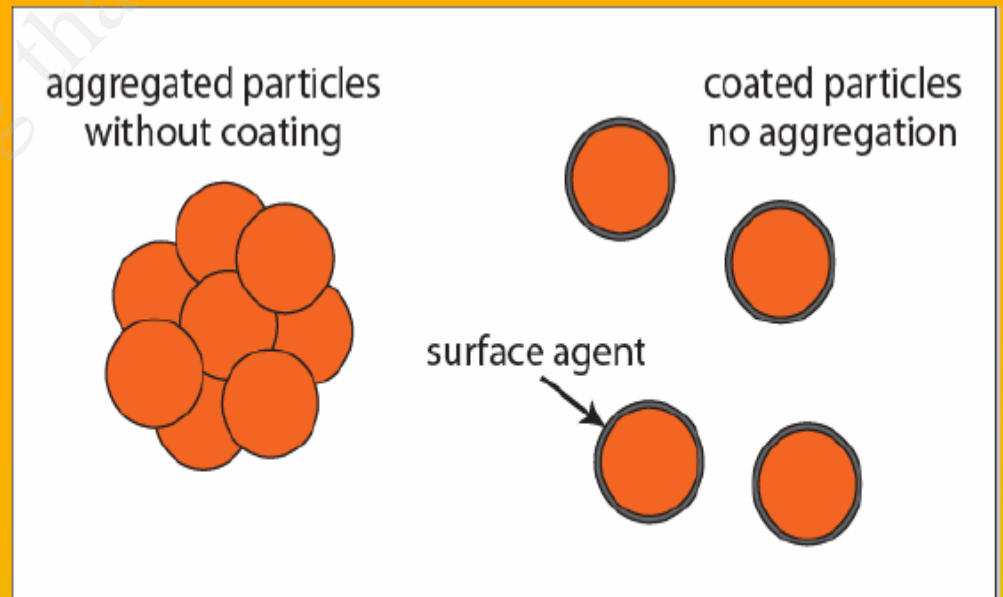


- coprecipitation of $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (or $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (or $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) salts by NH_4OH
- synthesized under N_2 atmosphere and vigorous stirring
- nanocrystals of **Fe₃O₄** formed after heating

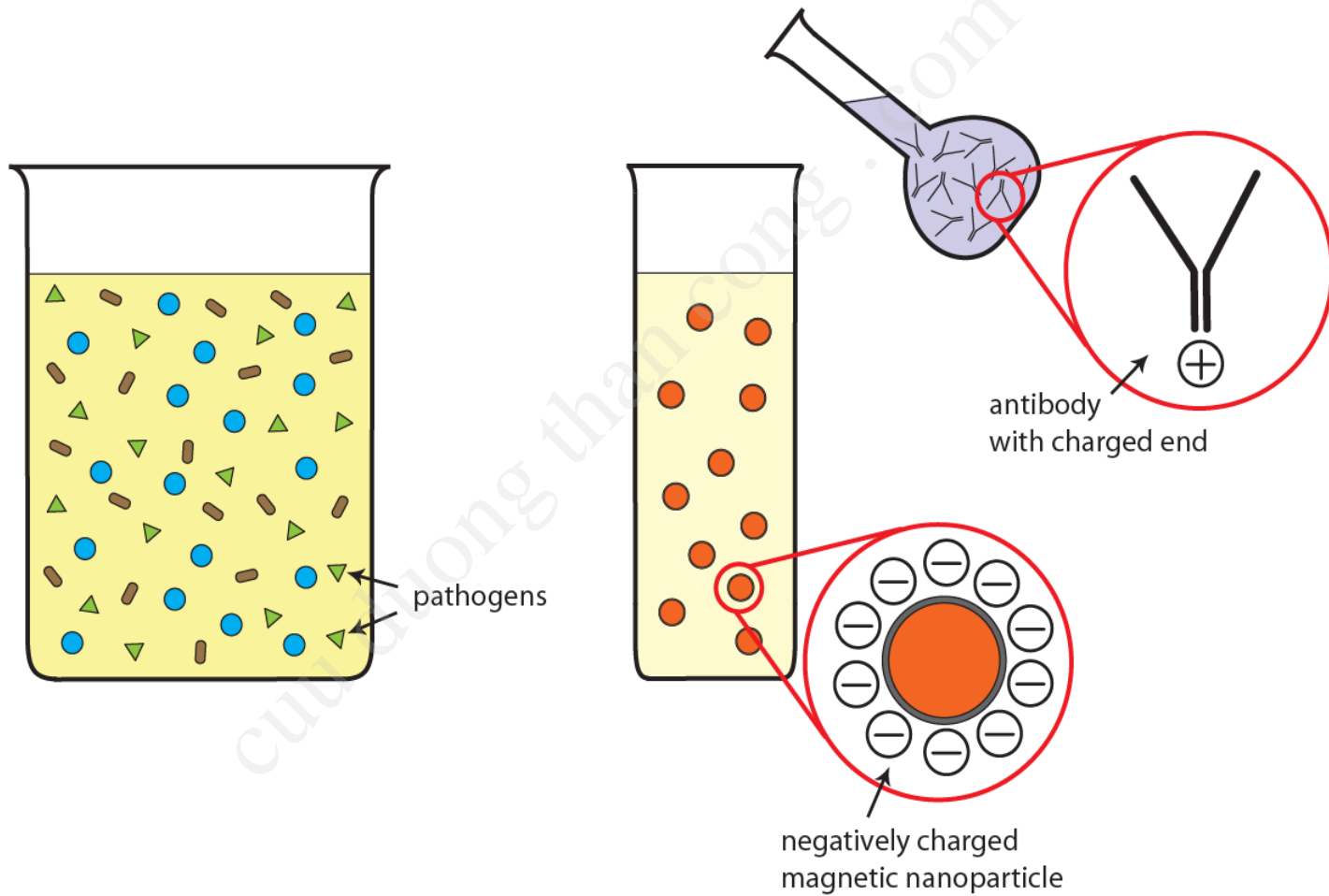


Surface issues

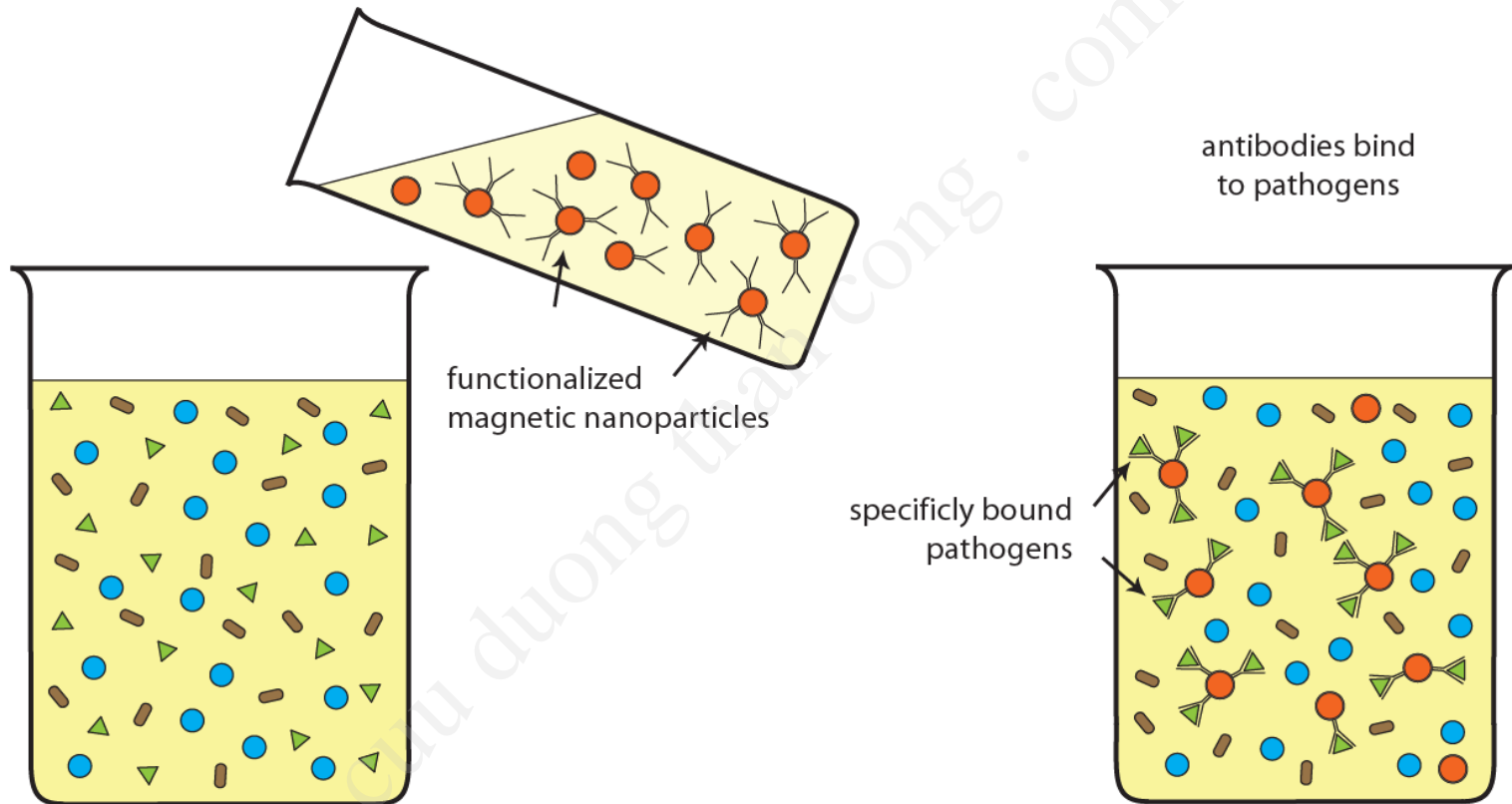
- coating with **biocompatible stabilizer** (surfactant, polymer, ...)
- surface agents attached onto the surface of the particle using different molecular groups at the ends ($-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_2^+$)
- avoids aggregation
- **dextran** coating used
(biocompatible polysaccharide)



Magnetic separation *in vitro*

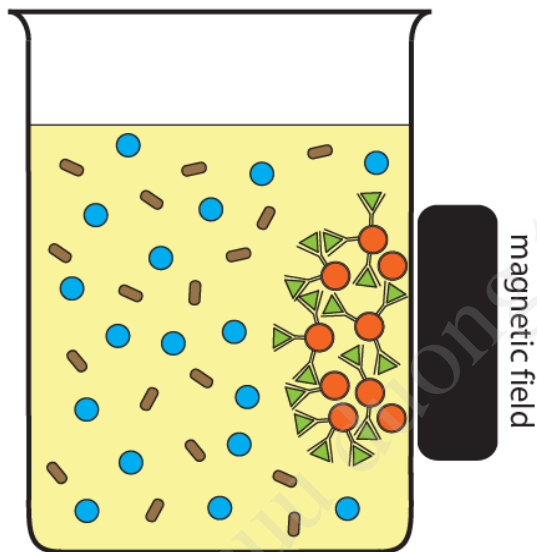


Magnetic separation *in vitro*

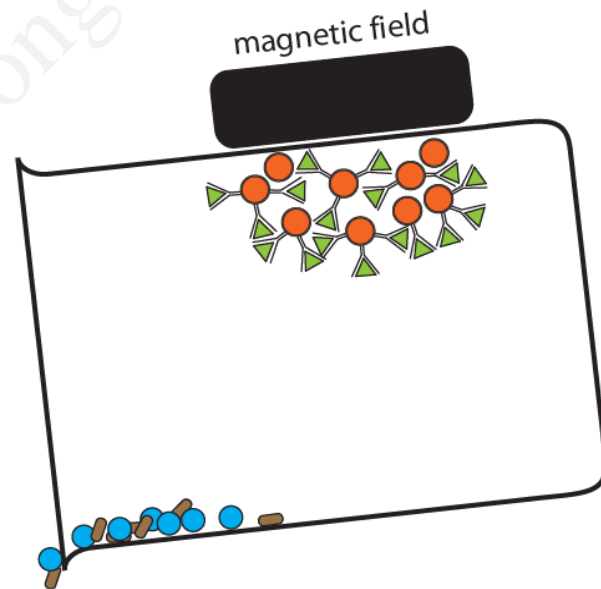


Magnetic separation *in vitro*

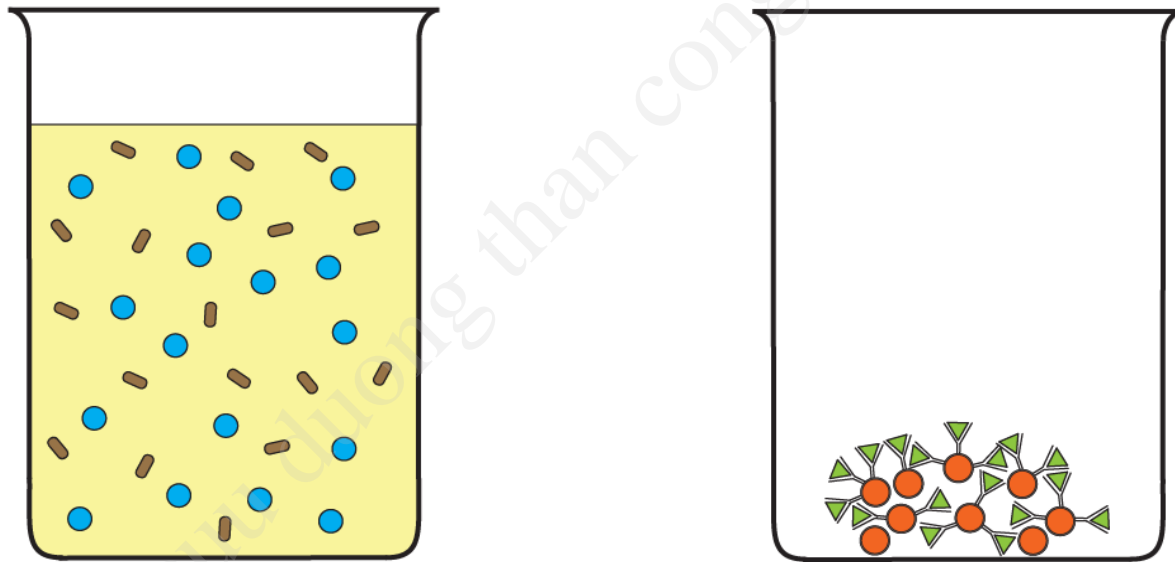
attracting the nanoparticles
by external magnetic field



separation of the pathogens
from the solution



Magnetic separation *in vitro*



What can do so extra? Practical usage of

optical, electrical and magnetic properties

*Example: active mirror which reflected more light than accept ,
optical wires for communications, magnetic particles, magnetic liquids
as a source of light radiation*

Example: Light emitted diodes LED and other LE structures, wires lasers

information storage

Example: Light induced charge transfer, storage informations on molecular level, molecular computer chips

interaction with other structures and groups of molecules

*Example: Sensors and detectors for environmental pollution,
plasmon detectors for biological molecules*

usage in medicine and biology

*Example: Necrotizing of tumor using magnetic nanoparticles as an electromagnetic valve, fighting against viruses f.e. HIV in vitro or in vivo (in the body),
Beating pathogens in vitro, transport of medicals in bio systems, drug delivery*

new nanomaterials

Example: nanocomposite materials, nanoceramics, nanowires

nanotools, nanoinstruments, nanorobots and other applications

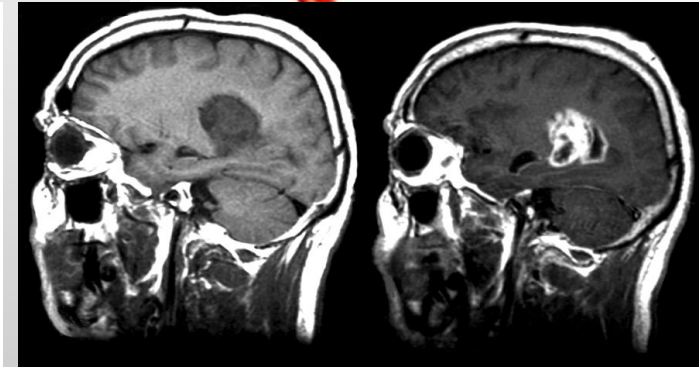
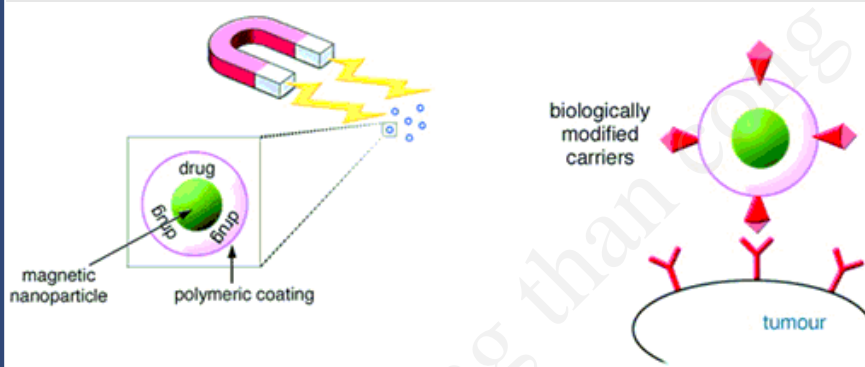
What can do so extra?

Appearing big potential for medicine

bioimaging (MRI contrast enhancement)

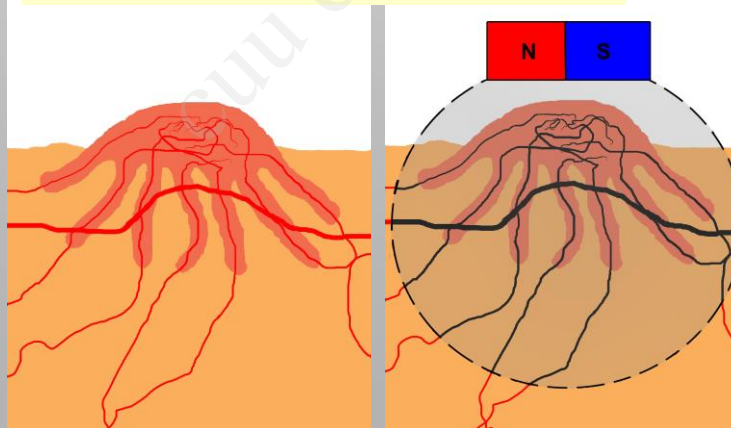
hyperthermia (heating tissue using AC magnetic field)

drug delivery (targeting drug to specific site)

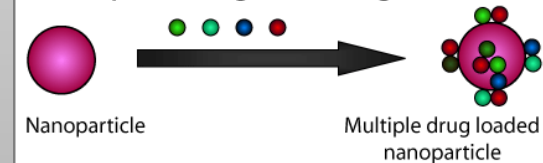


What can do so extra?

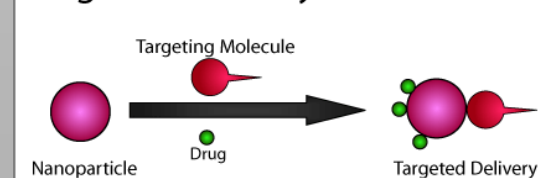
Magnetic nanoparticles close blood capillary to nekrotizing tumor



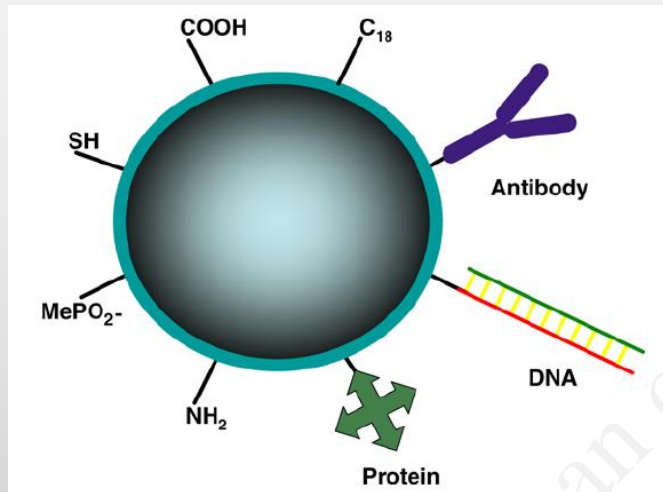
Multiple Drug Loading



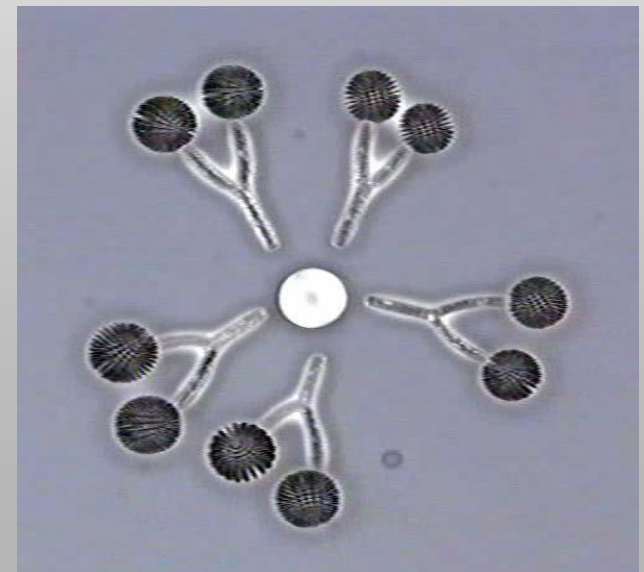
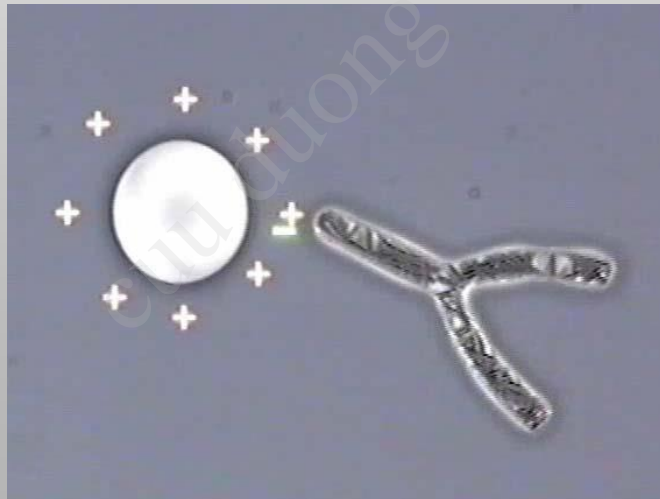
Targeted Delivery



Magnetic separation *in vitro*

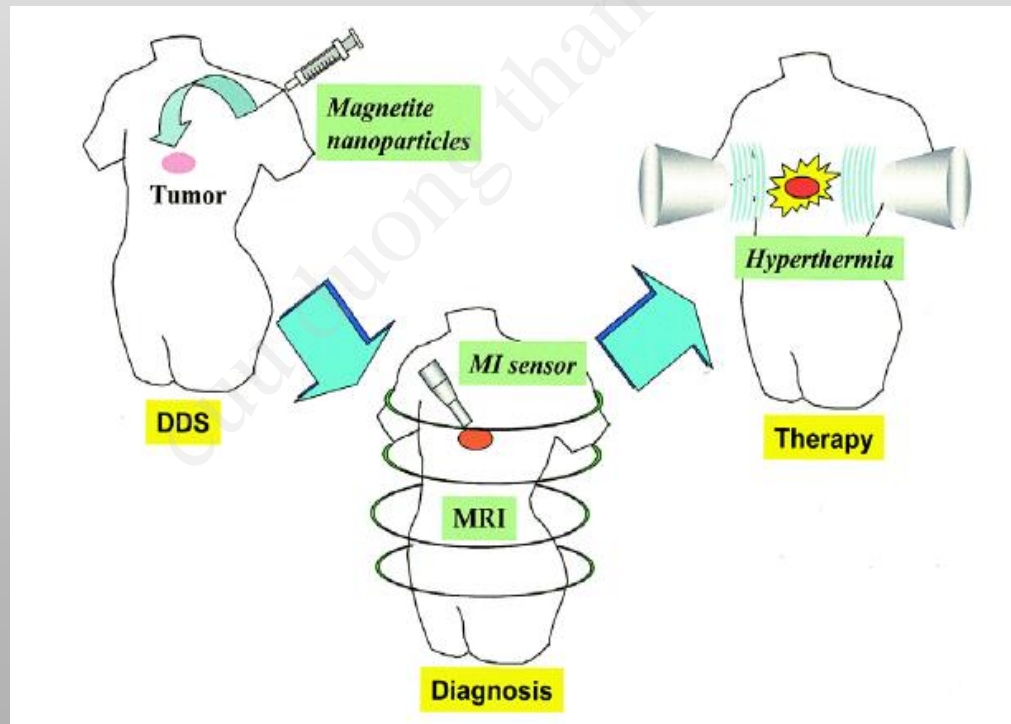
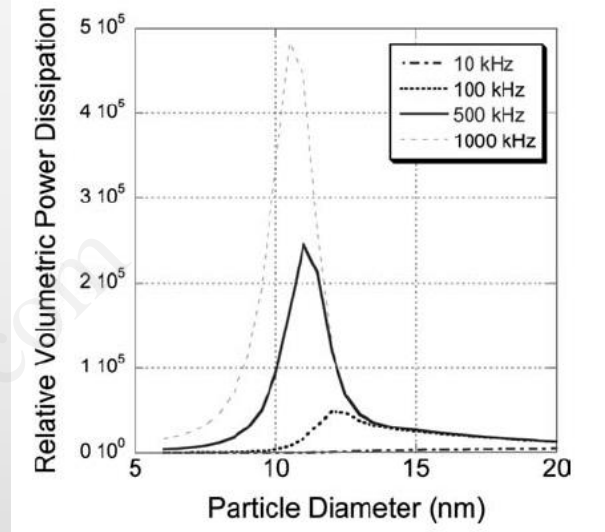


What can do so extra?



- **hyperthermia**

- AC magnetic field for about 30 minut
- Temperatur up to 42-46°C



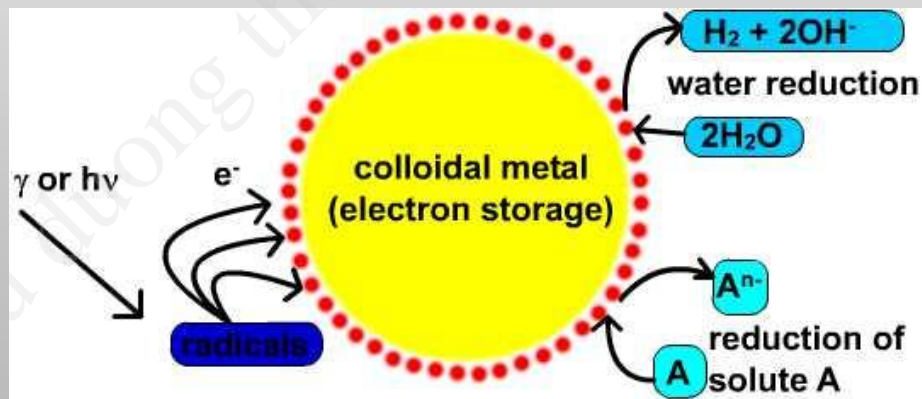
What can do so extra?

Metal nanoparticles in statu nascendi

Colloidal metal particles
as electron storage

Silver nanoparticles as
antibacterial agent

What can do so
extra?



On metal nanoparticle can be deposit up to 500 electrons (capacity about 10 Farads) per liter, for time about 15 minutes.

Silver nano

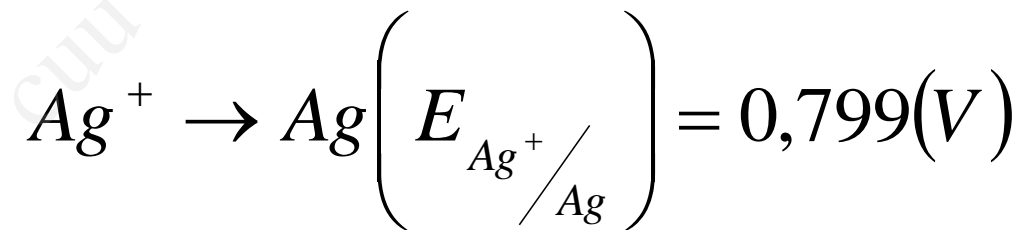
cuu duong than cong . com

1. Introduction

Silver nanoparticles, as one of nanomaterials of noble metals, have extensive applications in many fields. For example, they can be used for antibacterial materials [1], antistatic materials, cryogenic superconducting materials [2], and biosensor materials, and so on. Silver nanocomposite fibers were prepared for the attainment of permanent antibacterial activity by adding silver nanopowders in common synthetic textiles [3]. The antibacterial activity of spun fibers is excellent when nano-silver is used as the sheath. As catalytic materials, the catalytic activity of silver nanoparticles is dependent on their size as well as their structure, shape, size distribution and chemical–physical environment

II. Tổng hợp Ag Nanoparticles bằng phương pháp Thermal decomposition

Có rất nhiều phương pháp để tổng hợp Ag Nanoparticles như: Microemulsions, Thermal decomposition, Microwave dielectric heating... Tuy nhiên tất cả đều phải dựa trên phản ứng khử:

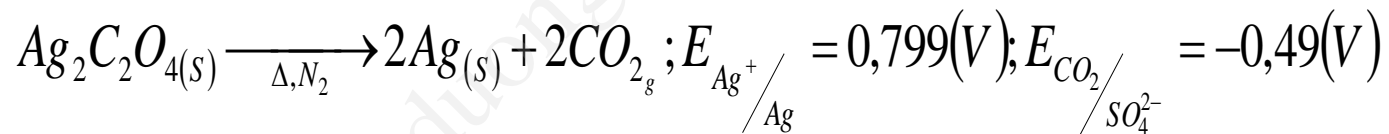


II. Tổng hợp Ag Nanoparticles bằng phương pháp Thermal decomposition(tt)

Thermal decomposition:

Thí nghiệm

$Ag_2C_2O_4$ phân hủy tại nhiệt độ: $140^{\circ}C$



Thí nghiệm được tiến hành trong dung dịch PVA với các tỉ lệ /PVA là 1:0 ; 1:1 ; 1:2 ; 1:5 ; và 1:10

1. Kết quả:

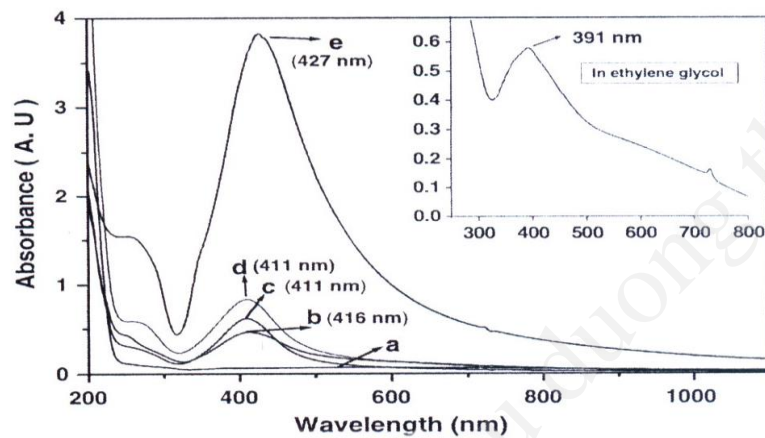


Fig. 2 UV-visible spectra of silver colloids with various Ag₂C₂O₄ to PVA weight ratios (a) 1:0; (b) 1: 1; (c) 1:5; (d) 1: 10; (e) 1: 5 heat treated for 5 h. Inset: Ag colloids synthesized in ethylene glycol (1:5)

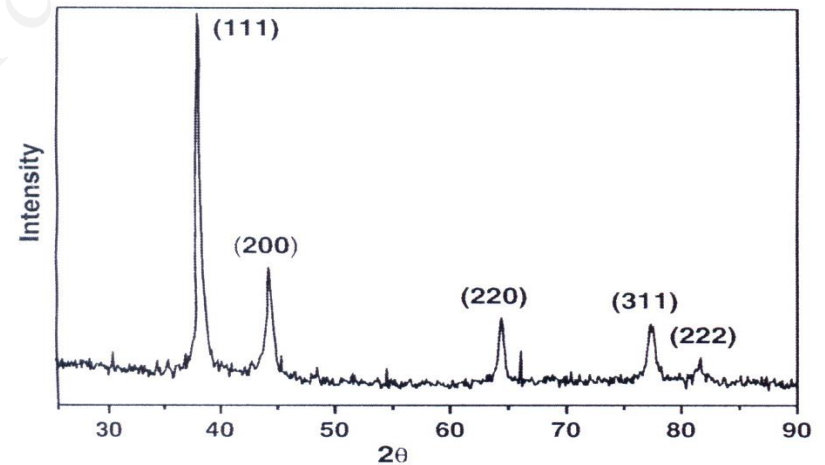
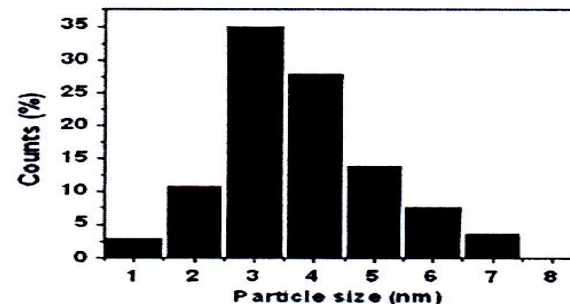
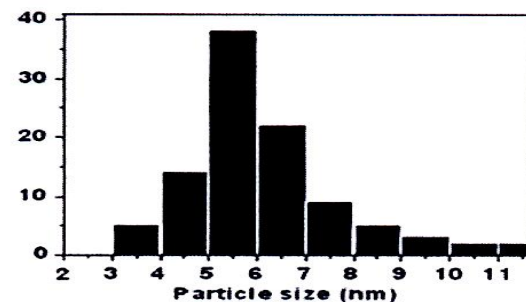
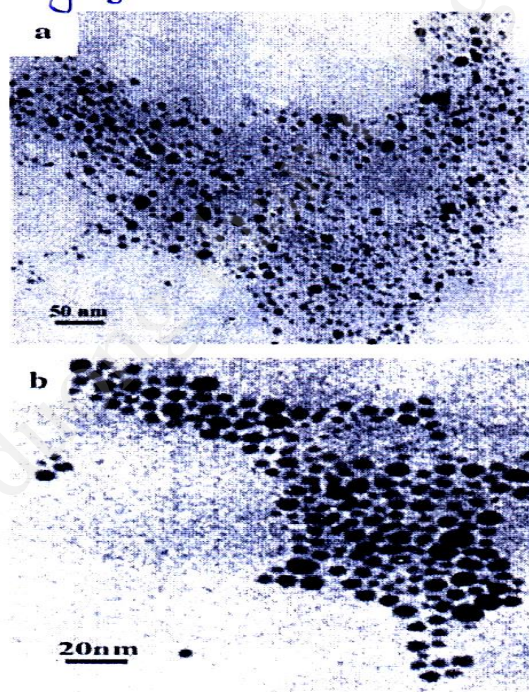


Fig. 3 XRD powder pattern of the Ag powder produced from the thermal decomposition of Ag₂C₂O₄ in aqueous medium without PVA

III. Kết quả thu được và kết luận(tt)

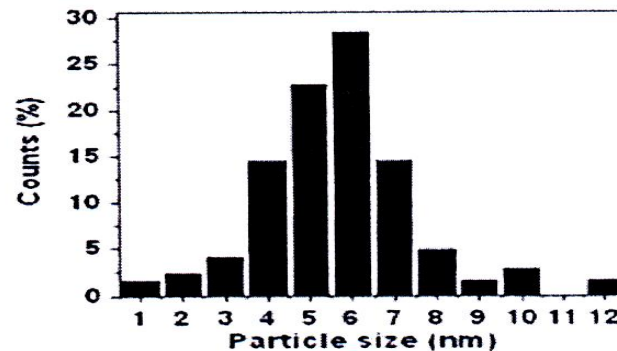
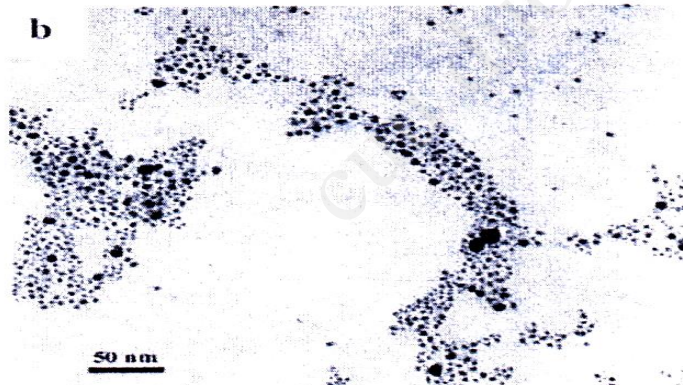
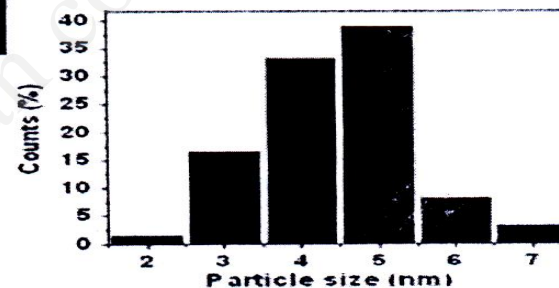
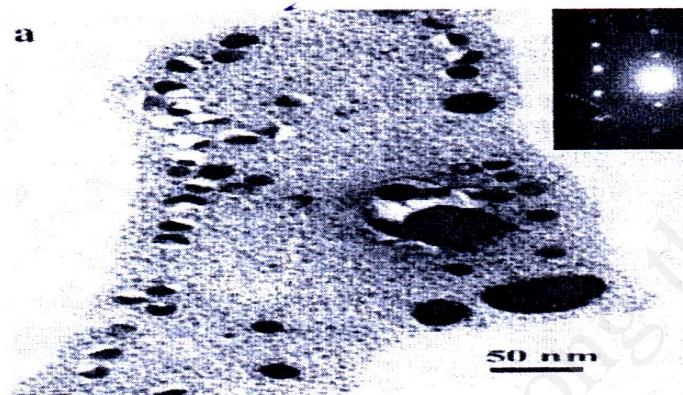
1 Kết quả (tt).

Fig. 4 TEM pictures of Ag nanoparticles prepared in water with $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ to PVA weight ratio (a) 1: 1; (b) 1:5 with heat treatment for 3 h. The corresponding particle size distributions are shown along side



III. Kết quả thu được và kết luận(tt)

1 Kết quả (tt).

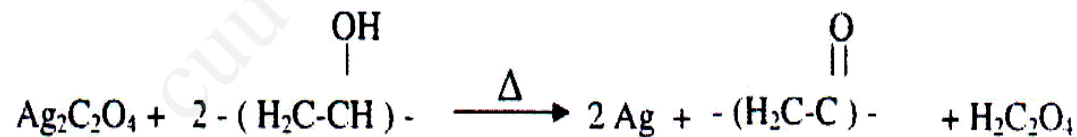


III. Kết quả thu được và kết luận(tt)

2. Kết luận:

Phản ứng nhiệt phân $Ag_2C_2O_4$ trong môi trường dung dịch PVA nhanh hơn trong môi trường nước. Có hai nguyên nhân chủ yếu:

- Điểm sôi của PVA lớn hơn điểm sôi của nước.
- Có sự xuất hiện của phản ứng oxi hóa khử:



III. Kết quả thu được và kết luận(tt)

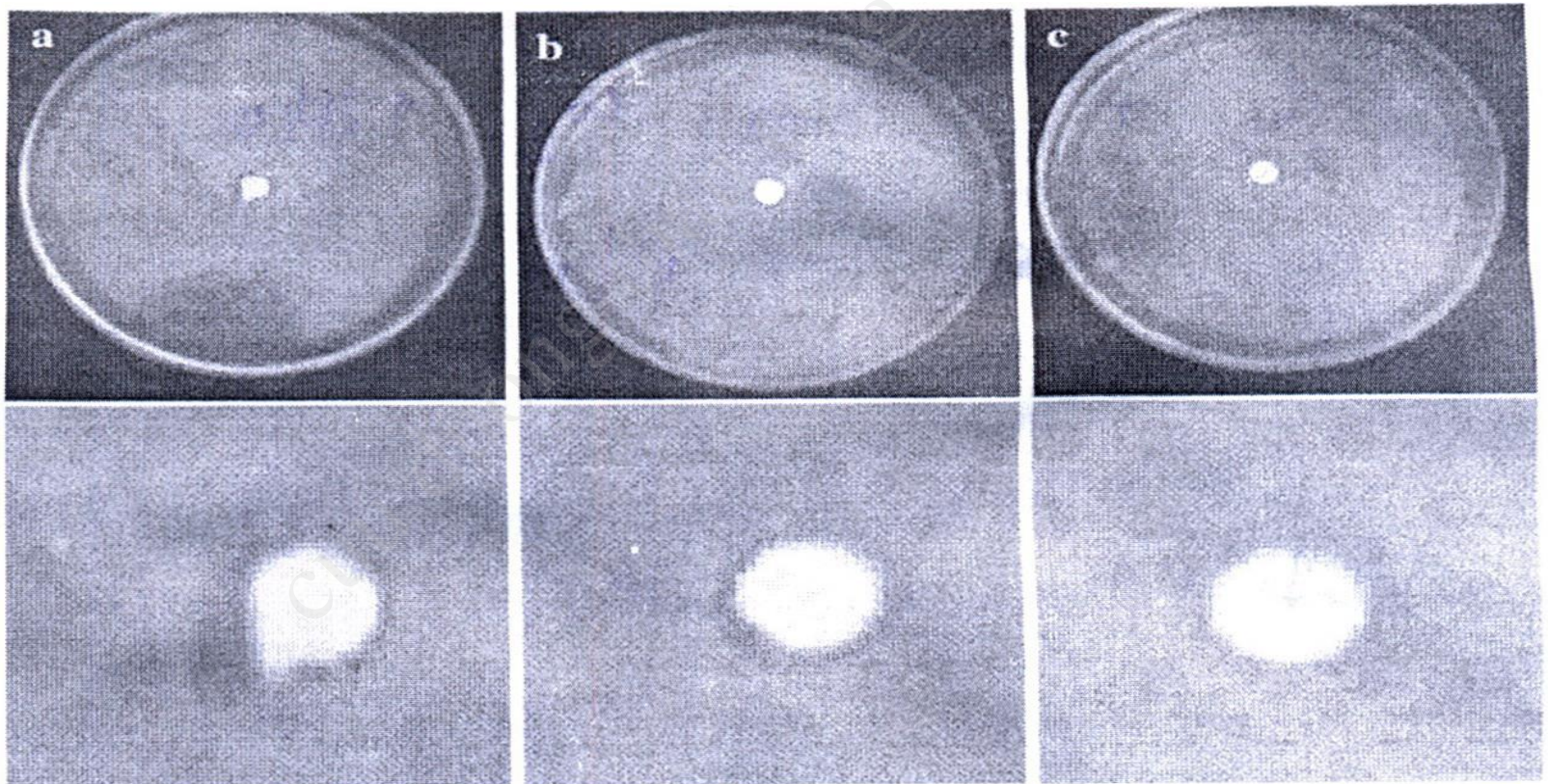
2.Kết luận:

- + Kích cỡ Ag Nanoparticles phụ thuộc nhiều vào $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ và PVA
- Nếu hàm lượng PVA càng lớn thì Ag Nanoparticles thu được có kích thước càng nhỏ do PVA có tính hoạt động bề mặt
- nồng độ PVA tăng \Rightarrow Khả năng cô lập không cho Ag kết tụ tăng

IV. Ứng dụng:

- Tính kháng khuẩn của Ag Nanoparticles tăng hơn nhiều so với Ag có kích cỡ bình thường (diện tích bề mặt tiếp xúc của Ag Nanoparticles tăng)
- Kết quả thu được của thí nghiệm khảo sát tính kháng khuẩn E.coli của Ag Nanoparticles bằng phương pháp disc diffusion

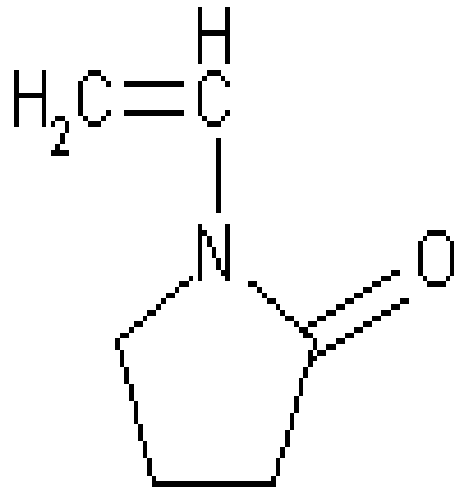
IV. Ứng dụng:(tt)



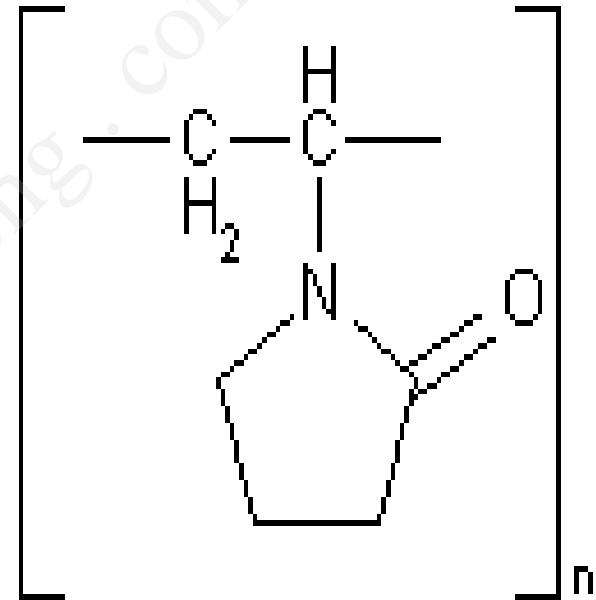
REDUCTION REACTION

cuu duong than cong . com

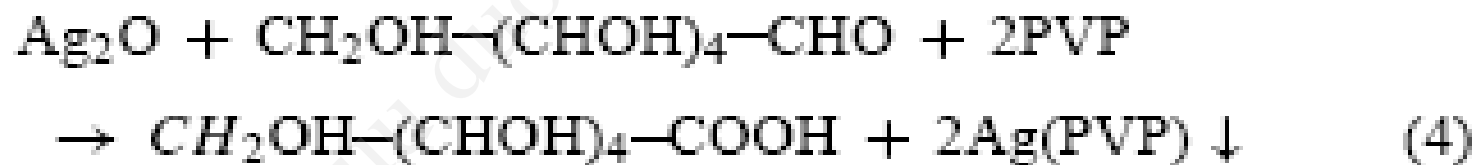
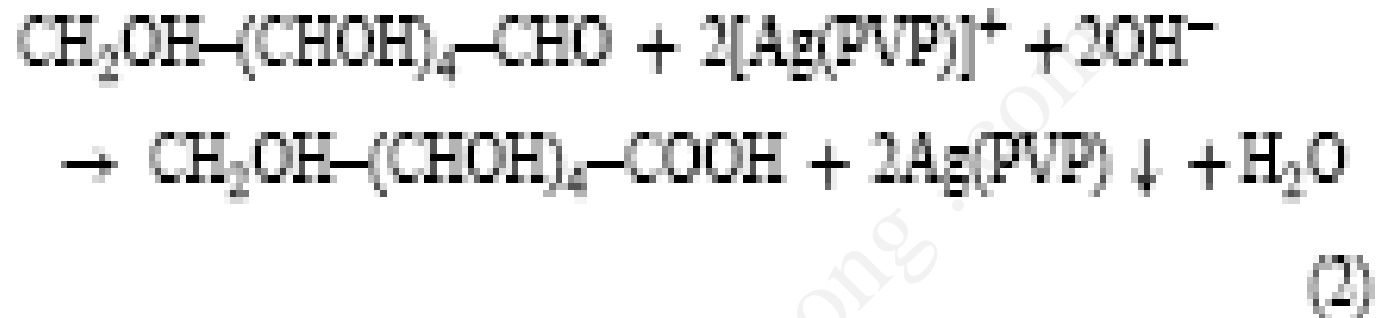
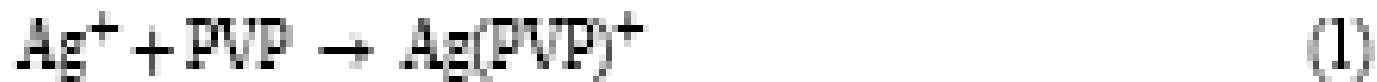
Chất bảo vệ :



vinyl-pyrrolidone



poly(vinyl-pyrrolidone)



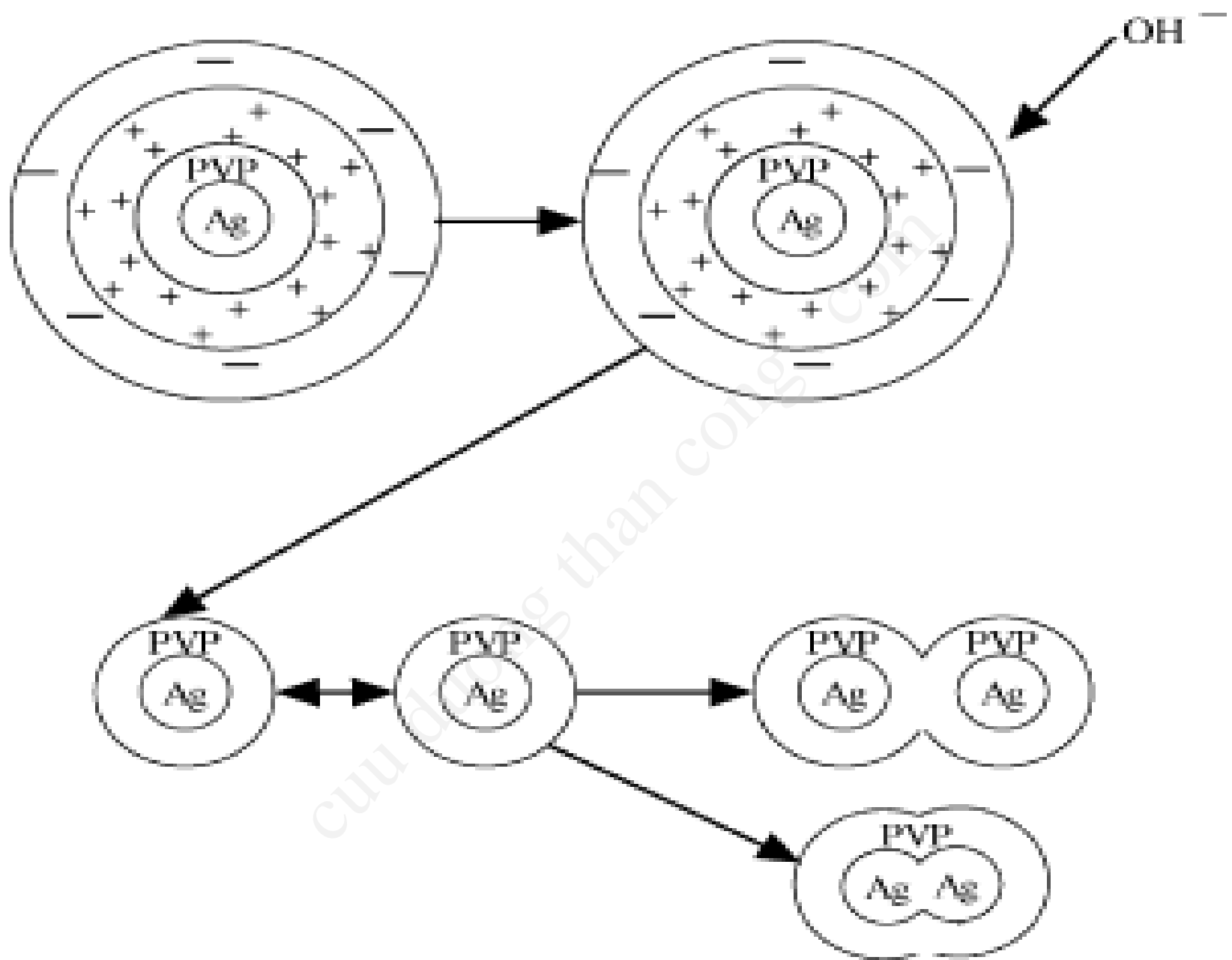
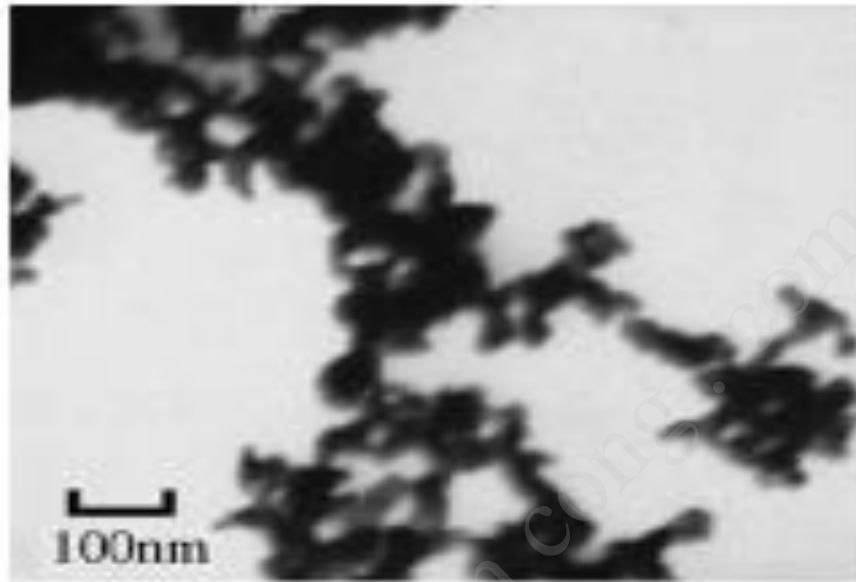


Fig. 2. The possible process of the agglomerate.

According Eq. (2), the addition of alkali is favored for higher reducing ability; however, it had an adverse effect on particle agglomeration. Silver colloids were destabilized by sodium hydroxide and deposited.

Table 1
Effects of sodium hydroxide

Sample number	NaOH:AgNO ₃ (mole ratio)	Ag ⁺ was traced	Deposition
1	1	Yes	No
2	1.2	Yes	No
3	1.4	Yes	No
4	1.5	No	No
5	1.6	No	Yes



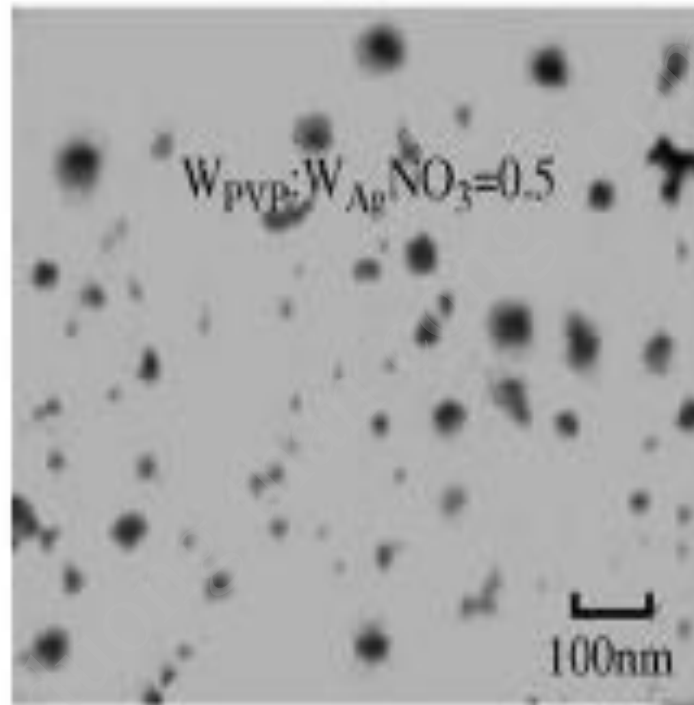
(a)

$W_{PVP}:W_{AgNO_3}=0.5$



(b)

$W_{PVP}:W_{AgNO_3}=1.0$



(c) W_{PVP}:W_{AgNO₃}=1.5

Fig. 3. The TEM photograph with different rate of disperser to AgNO₃.

GOLD Nano

cuu duong than cong . com

Digestive-ripening process

the concept of digestive ripening or what could be termed “nanomachining,”

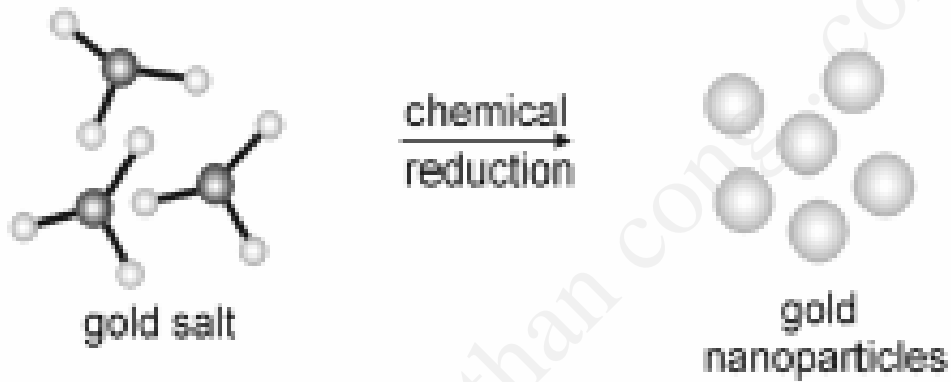
→ the heating or refluxing of a solution of nanoparticles in the presence of an excess of surface-active ligand

The overall digestive-ripening process was classified into 3 steps :

- 1) Breaking of the polydisperse particles into smaller sized particles after adding the ligand (e.g. dodecanethiol)***
- 2) Removal of the side products to isolate the ligand-stabilized gold nanoparticles***
- 3) Heating of the isolated gold nanoparticles in the presence of the ligand to form monodisperse nanoparticles***

Gold nanoparticles with a narrow-size distribution can be prepared by two, completely different, synthetic routes, both using the digestive ripening process to achieve nanoparticles highly uniform in size and shape

Metal Salt Reduction (Inverse Micelle method)



**Metal Vapor Synthesis
(Solvated Metal Atom Dispersion method - SMAD)**

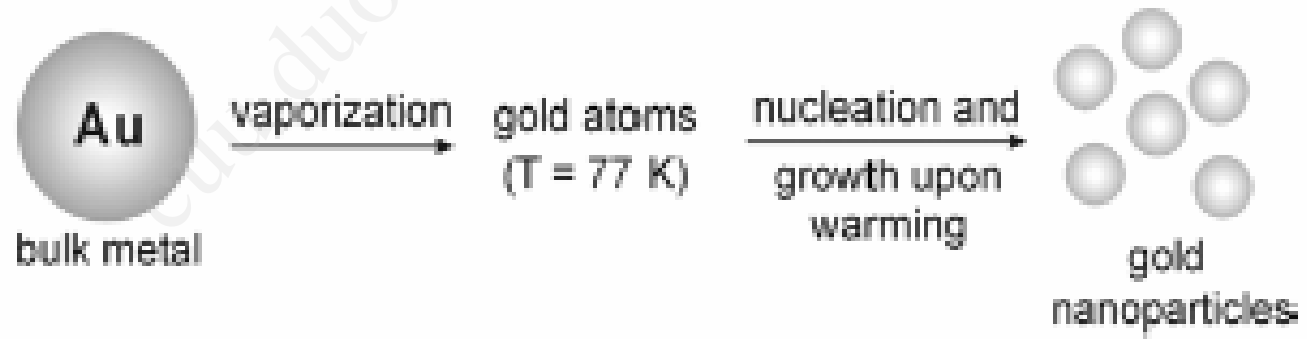


Figure : Different synthetic routes used for preparation of gold nanoparticles.

Inverse Micelle Method

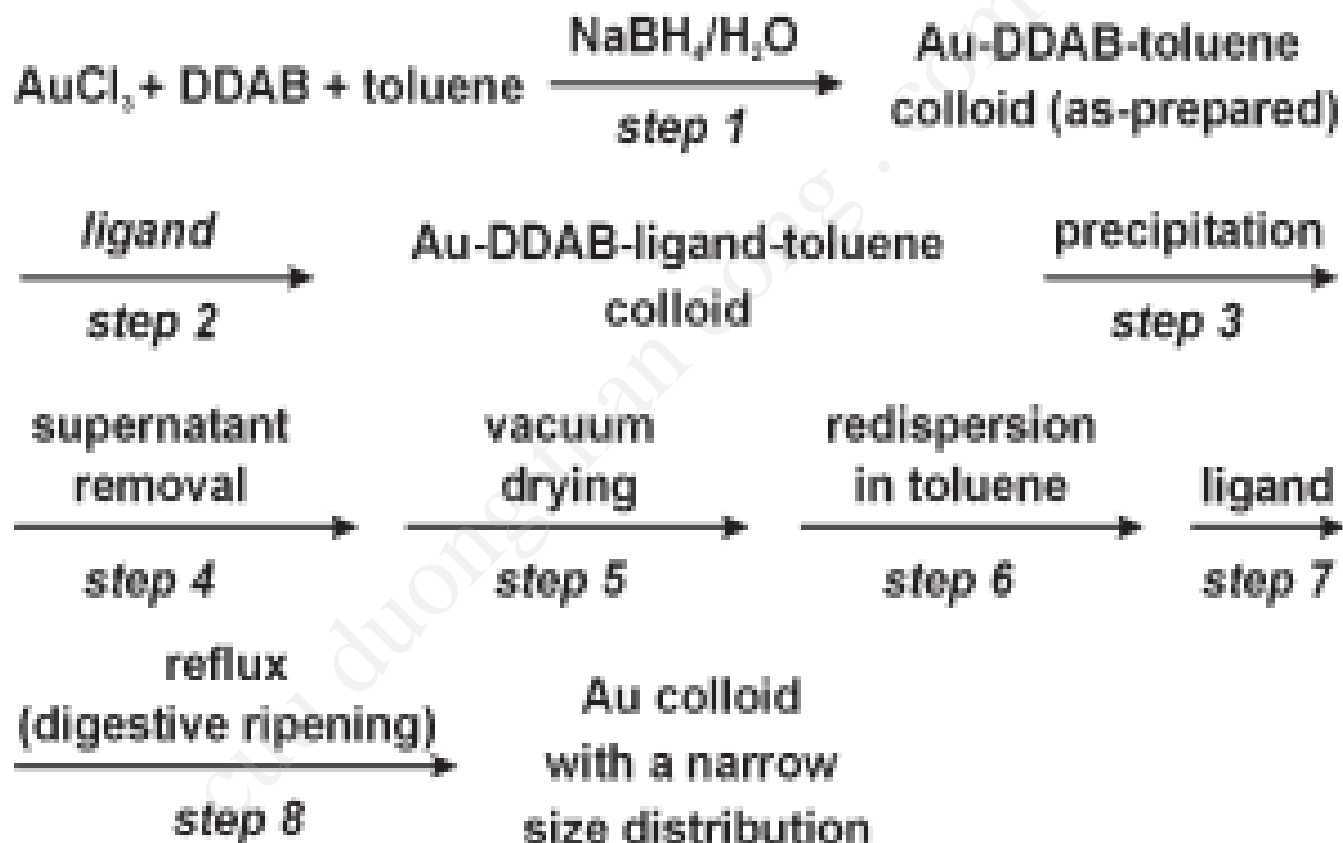


Figure Synthetic steps for preparation of monodispersed Au nanoparticles by the inverse micelle method and digestive ripening.

In the reduction method, gold chloride was dissolved in toluene with an appropriate amount of didodecyldimethylammonium bromide and reduced with NaBH_4 . Dodecanethiol was added to the resulting solution of polydisperse gold nanoparticles to ligate the gold surface through ligand exchange. The thiol-stabilized gold nanocrystals were then precipitated with ethanol, vacuumdried, and redissolved into a solution of dodecanethiol in toluene. More dodecanethiol was added to the solution of thiol-stabilized gold nanoparticles, and the resulting mixture was heated at reflux for more than 10 min. The final nanoparticles were highly monodisperse with a diameter of 7 nm. The monodisperse gold nanocrystals were self-assembled into superlattice structures by drying a colloidal suspension on a solid surface. Dewetting could be controlled and gold nanocrystal superlattices with long-range ordering over several micrometers could be formed on silicon nitride substrates by adding nonvolatile dodecanethiol

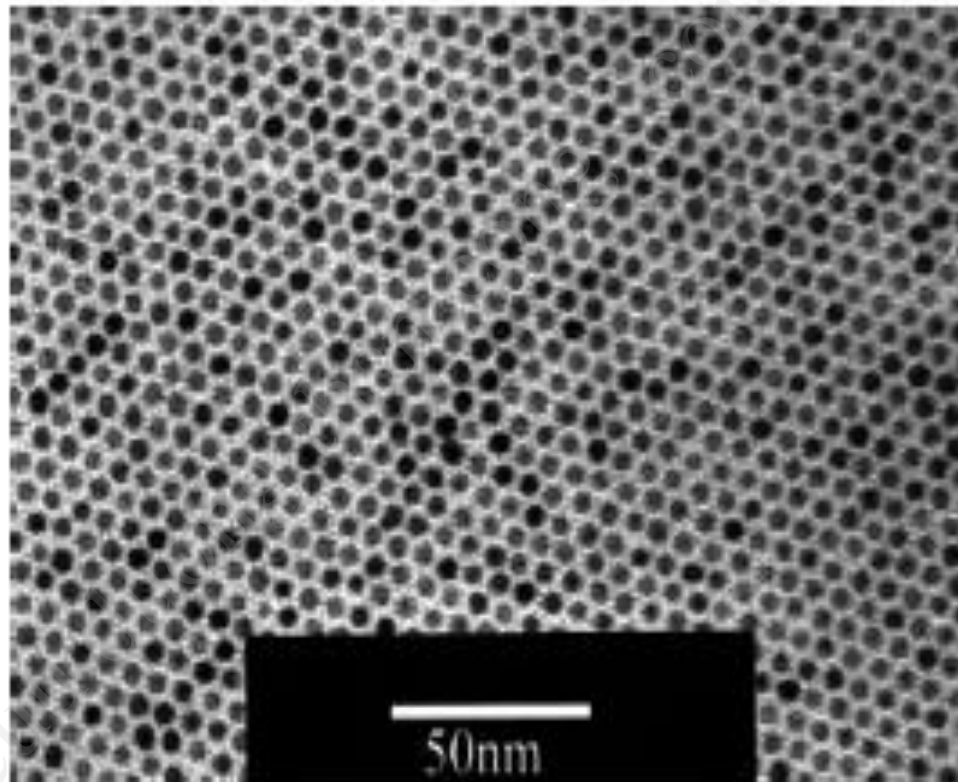


Figure TEM image of two-dimensional self-assembled array of monodisperse 5.5-nm gold nanoparticles.^[127c]

The choice of ligand, solvent, concentration, temperature, and time are all crucial to success

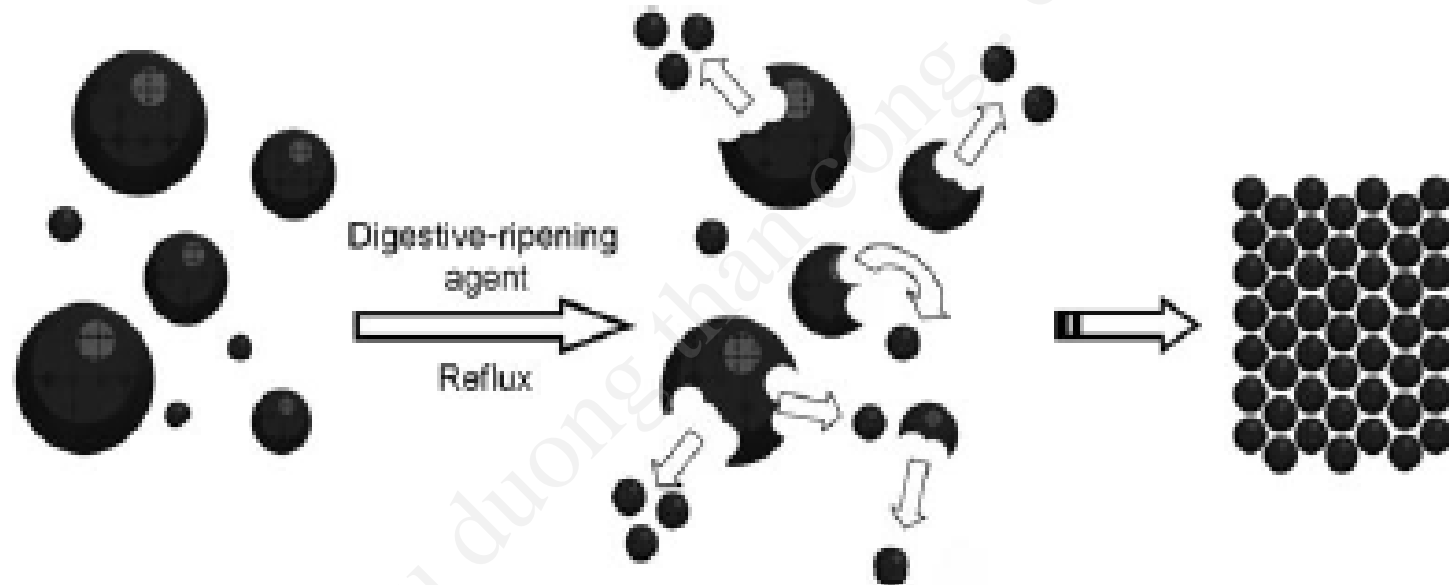


Figure Schematic diagram showing the synthetic procedure for obtaining monodisperse nanoparticles by digestive ripening.

Ostwald ripening process

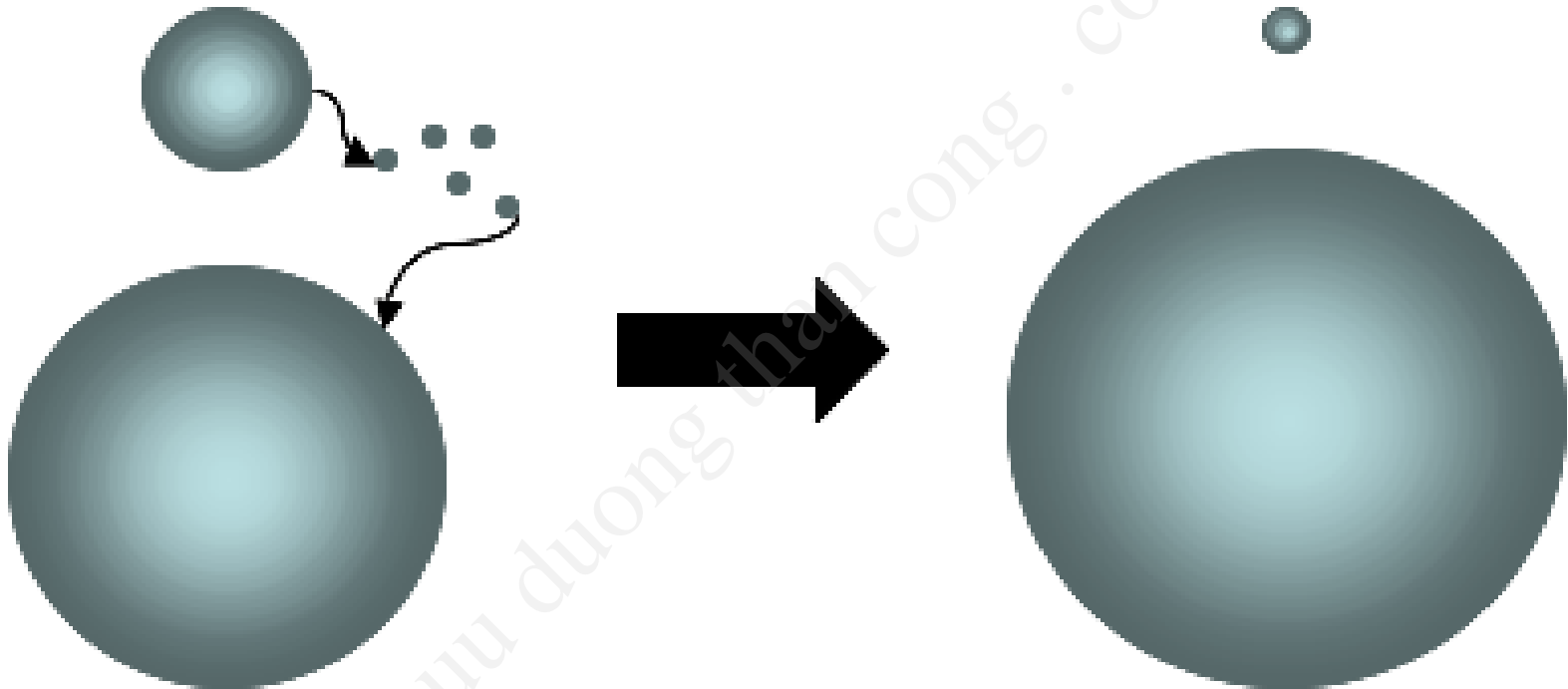


Table 1. Size Analysis of the Gold Nanoparticles after the Addition of RSH, R_3P , RNH_2 , and $RSiH_3$ and after Digestive Ripening

ligand added	size range (nm) after addition of ligand	average size (nm) after digestive ripening
dodecanethiol	2–6	4.7 ± 0.4
trioctylphosphine	6–12	7.2 ± 1.1
dodecylamine	4–12	8.6 ± 1.3
octadecylsilane	3–20	7.2 ± 1.0

Dodecanthiol and dodecylamine ???



