



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ**

---

*Διπλωματική Εργασία*

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ ΠΥΡΙΤΙΑΣ/ΑΡΓΥΡΟΥ  
ΜΕ ΔΟΜΗ ΠΥΡΗΝΑ/ΚΕΛΥΦΟΥΣ**



**Λύχνα Ελένη  
Α.Μ. 07114077**

*Επιβλέπουσα*  
Τσετσέκου Αθηνά, Καθηγήτρια ΕΜΠ

**ΑΘΗΝΑ, 2020**



*Στον αγαπημένο μου παππού, Ανέστη,  
που μου λείπει πολύ*

# Πρόλογος – Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα “Σύνθεση Νανοϋλικών Πυριτίας – Αργύρου με Δομή Πυρήνα – Κελύφους” εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2019 – 2020, υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Τσετσέκου Αθηνάς. Σημαντικό κίνητρο για την διεκπεραίωση της διπλωματικής μου εργασίας αποτέλεσε η ανάπτυξη μιας οικονομικής και περιβαλλοντικά φιλικής μεθόδου για τη σύνθεση των πολλά υποσχόμενων νανοσωματιδίων πυριτίας – αργύρου που ανήκουν στην κατηγορία νέων και καινοτόμων υλικών, των νανοϋλικών πυρήνα – κελύφους.

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες για την επιβλέπουσά μου, Καθηγήτρια της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π., Τσετσέκου Αθηνά, αφ’ ενός για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος κι αφ’ ετέρου για την υποστήριξη, τη βοήθεια και την καθοδήγησή της. Οι συμβουλές και υποδείξεις της σε κρίσιμες καμπές υπήρξαν καθοριστικές για την τελική έκβαση της εργασίας μου.

Η υλοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας δε θα ήταν εφικτή χωρίς την αμέριστη βοήθεια της Δρ. Κίτσου Ιωάννας. Βρέθηκε στο πλευρό μου κάθε στιγμή, από την αρχή μέχρι το τέλος και μέσα από την επιστημονική της συγκρότηση και κατάρτιση, καθώς και τη συνεχή της στήριξη, συνέβαλε τα μέγιστα σε όλα τα βήματα αυτής της προσπάθειας. Την ευχαριστώ για τον άφθονο χρόνο που μου αφιέρωσε, την καθοδήγηση, την πρακτική βοήθεια και τη συνεισφορά της μέσα από τις πολύτιμες και μεθοδολογικές της υποδείξεις καθ’ όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ οφείλω στον Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π., Τσακίριδη Πέτρο, για την πολύτιμη βοήθειά του στη χρήση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM), την προετοιμασία των προς εξέταση δειγμάτων, καθώς και για τις συμβουλές του στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Ακόμη, ευχαριστώ πολύ και όλη την επιστημονική ομάδα του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας για το φιλικό περιβάλλον που μου προσέφεραν.

Τις θερμές μου ευχαριστίες στην Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π., Χαλικά Ηλιάνα και στον Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, Κορδάτο Κωνσταντίνο, που πλαisiώσαν την τριμελή επιτροπή μου και αφιέρωσαν χρόνο στη μελέτη και την εξέταση της εν λόγω διπλωματικής εργασίας.

Σε αυτήν την τελευταία στροφή των σπουδών μου, σε αυτόν τον υπέροχο κύκλο που φτάνει στο τέλος του, δεν μπορώ να μην αναφερθώ στους συντρόφους και τις συντρόφισσές μου από τον Αριστερό Χώρο Μεταλλειολόγων ΜΕΤαλλουργών, παλαιότερους και νεότερους, που παλέψαμε συλλογικά εντός κι εκτός σχολής, που βρεθήκαμε ο ένας πλάι στον άλλον στη σχολή και στο πεδίο του δρόμου, που από κοινού ξεπερνούσαμε κάθε δυσκολία. Αυτοί οι άνθρωποι αποτέλεσαν κι αποτελούν για εμένα βασικό στήριγμα, μία δεύτερη οικογένεια.

Μαζί χαιρόμασταν, μαζί αγωνιούσαμε. Ξεχωριστά θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συντρόφους και τις συντρόφισσες από το έτος μου και συγκεκριμένα τη Βάσια Χριστοδούλου, την Δήμητρα Δράγιου, την Αναστασία Ζαχαρή, την Ευγενία Μπουλούζου, τον Γιώργο Αγγελόπουλο και τον Μάριο Μέμα, που βρέθηκαν στο πλευρό μου σε κάθε βήμα που μαζί κάναμε. Τους ευχαριστώ για όλες αυτές τις υπέροχες, μοναδικές στιγμές και εμπειρίες που μοιραστήκαμε εντός κι εκτός σχολής τα τελευταία 6 χρόνια. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω σίγουρα στον σύντροφο Άρη Φούφα, που αφιέρωσε χρόνο και χάρισε απλόχερα τις καλλιτεχνικές του δεξιότητες στην επιμέλεια του εξώφυλλου και του οπισθόφυλλου της διπλωματικής μου εργασίας. Επιπλέον, ευχαριστώ όλους εκείνους τους συμφοιτητές και φίλους που καθίσαμε μαζί στα ίδια αμφιθεατρικά έδρανα στις εξεταστικές, που μοιραστήκαμε όμορφες στιγμές και κοινές ανησυχίες.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους συντρόφους και τις συντρόφισσες από την οργάνωσή μου, την Αριστερή Συσπείρωση, για τη στήριξη, την αλληλεγγύη και την κατανόησή τους, για την απεριόριστη βοήθεια που μου παρείχαν σε ό,τι κι αν χρειαζόμουν, για τις όμορφες εμπειρίες που μοιραστήκαμε, για τον δύσκολο και συλλογικό δρόμο που επιλέξαμε να παλεύουμε.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω και τις φίλες μου, Έλσα και Βασιλική Ανθυμίδου, για την αγάπη τους και τη στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και για τις κρίσιμες συμβουλές τους σε κάθε μου βήμα, παρ' όλο που δεν είχαμε την πολυτέλεια να βρισκόμαστε συχνά λόγω απόστασης.

Τέλος, δεν βρίσκω λόγια να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Εμμανουήλ και Βασιλική, αλλά και την αδερφή μου, Αναστασία, για την απεριόριστη υποστήριξή τους, ηθική και υλική, σε κάθε στάδιο της ζωής μου. Η αγάπη τους, η εμπιστοσύνη τους, ο σεβασμός και η στήριξή τους σε κάθε μου επιλογή, ο δημιουργικός τρόπος που υπέμειναν το άγχος μου, έπαιξαν τον καθοριστικότερο ρόλο στην ολοκλήρωση της προσπάθειάς μου και τους ευχαριστώ για αυτό μέσα από κάθε σημείο της καρδιάς μου.

*Ελένη Λύχνα,*

*Αθήνα, 2020*

# Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια, η επιστημονική κοινότητα στρέφει το ενδιαφέρον της στη μελέτη μίας νέας κατηγορίας υλικών, τα λεγόμενα νανοϋλικά με δομή πυρήνα – κελύφους. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, βασικό αντικείμενο αποτελεί η παρασκευή νανοσωματιδίων πυριτίας – αργύρου με δομή πυρήνα – κελύφους μέσω απλών, περιβαλλοντικά φιλικών και οικονομικών μεθόδων. Τα νανοϋλικά παρουσιάζουν μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες σε σχέση με άλλα υλικά, γεγονός που τα καθιστά χρήσιμα σε μια σειρά από εφαρμογές. Πλήθος ερευνητικών μελετών υποστηρίζουν ότι τα νανοσωματίδια πυριτίας – αργύρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην περιβαλλοντική αποκατάσταση, όπως με χρήση τους στην κατάλυση, αλλά και για αντιμικροβιακή δράση.

Στα Κεφάλαια 1 – 3 παρουσιάζονται ορισμένα γενικά θεωρητικά στοιχεία που στοχεύουν στην πλήρη κατανόηση των νανοσωματιδίων αυτών, της δομής τους, των ιδιοτήτων και εφαρμογών τους, ενώ ακόμα περιλαμβάνονται κάποια στοιχεία για την κατηγορία των πολυμερών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν και της βιομηχανικής τεχνικής που εφαρμόστηκε για τη σύνθεση των νανοϋλικών στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Στο Κεφάλαιο 4 αναφέρονται τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές διαδικασίες σύνθεσης των νανοσωματιδίων πυριτίας – αργύρου και περιγράφονται τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό τους.

Στα Κεφάλαια 5 – 6 περιγράφονται εκτενώς όλες οι πειραματικές διαδικασίες που εφαρμόστηκαν για την παρασκευή των νανοϋλικών πυριτίας – αργύρου και παρατίθενται τα αποτελέσματα για τον χαρακτηρισμό των παραχθέντων νανοσωματιδίων. Η διερεύνηση της δημιουργίας του κελύφους από άργυρο, καθώς και της βέλτιστης επικάλυψης πραγματοποιήθηκε μέσω του χαρακτηρισμού με την τεχνική της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης (TEM).

Τέλος, στο Κεφάλαιο 7 παρατίθενται τα γενικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα διπλωματική εργασία, καθώς και οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

## Λέξεις – κλειδιά

Νανοϋλικά, Δομή πυρήνα – κελύφους, Διοξείδιο του πυριτίου, Άργυρος, Νανοσωματίδια πυριτίας – αργύρου, Βιομηχανική σύνθεση, Αντιμικροβιακή δράση

# Abstract

In recent years the scientific community is focused on a relatively new class of materials, the so – called “core – shell nanoparticles”. The main objective of the present work is the preparation of silica – silver core – shell nanoparticles through simple, environmentally friendly and economical methods. Nanoparticles have unique physiochemical properties compared to other materials, which make them preferable in a variety of applications. Many recent studies demonstrate that silica – silver core – shell nanoparticles can be applied for the restoration of the environment, including catalytic applications, and for their antimicrobial efficacy.

In Chapters 1 – 3, some general theoretical principles are presenting, aiming at the complete understanding of silica – silver core – shell nanoparticles, their structure, their properties and applications. In addition, these chapters include some data about the polymers that were employed and the biomimetic process which was used for the synthesis of the nanomaterials in the present study.

In Chapter 4, reference is made to the reagents which were used at the experimental processes of synthesis silica – silver core – shell nanoparticles and there is also a description about all the instruments which were used for their characterization.

In Chapter 5 – 6, all the experimental processes that were applied for the silica – silver core – shell nanospheres preparation are described and the results of their characterization are also mentioned. The development of the silver – shell as well as the selection of the optimum coating were established through the characterization by Transmitting Electron Microscopy (TEM).

Finally, Chapter 7 points out the general conclusions of the present work as well as the proposals for future research.

## Key Words

Nanomaterials, core – shell structure, Silicon dioxide, Silver, Silica – silver nanoparticles, Biomimetic synthesis, Antimicrobial effect

## Περιεχόμενα

Πρόλογος – Ευχαριστίες.....	iv
Περίληψη.....	vi
Abstract .....	vii
Κατάλογος Εικόνων .....	x
Κατάλογος Πινάκων .....	xiii
Συντομογραφίες.....	xiv
Σχηματική αναπαράσταση υλοποίησης της διπλωματικής εργασίας.....	xv
I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 <sup>ο</sup> : NANOTEΧΝΟΛΟΓΙΑ.....	17
1.1 Τεχνολογία στον Σύγχρονο Κόσμο.....	17
1.2 Εισαγωγικά Στοιχεία για τη Νανοτεχνολογία.....	17
1.3 Νανοϋλικά Πυρήνα – Κελύφους (Core-Shell/CSNp).....	19
1.3.1 Τεχνικές Παραγωγής .....	21
1.3.2 Κατηγορίες .....	22
1.3.3 Ιδιότητες.....	24
1.3.4 Εφαρμογές.....	26
1.4 Νανοϋλικά Πυριτίας – Μετάλλου (Silica – Metal Core – Shell Np).....	29
1.5 Νανοϋλικά Πυριτίας/Αργύρου (Core-Shell Np SiO <sub>2</sub> @Ag) .....	31
1.5.1 Το Διοξείδιο του Πυριτίου (SiO <sub>2</sub> ) ως πυρήνας .....	32
1.5.2 Ο Άργυρος (Ag) ως κέλυφος.....	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 <sup>ο</sup> : ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ.....	39
2.1 Γενικά Στοιχεία .....	39
2.1.1 Δενδριτικά Πολυμερή.....	41
2.1.2 Πολυαιθυλενιμίνη (PEI) και Καρβοξυλ-μεθυλική πολυαιθυλενιμίνη (Trilon-P).....	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 <sup>ο</sup> : Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ.....	46
3.1 Υγρές χημικές μέθοδοι: Γενικά στοιχεία .....	46
3.2 Μέθοδος της Καταβύθισης: Περιγραφή .....	46
II. ΜΕΘΟΔΟΙ & ΥΛΙΚΑ .....	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 <sup>ο</sup> : ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ & ΟΡΓΑΝΑ.....	50
4.1 Αντιδραστήρια.....	50
4.2 Όργανα .....	50
4.2.1 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Ηλεκτρονίων Διερχόμενης Δέσμης (TEM).....	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 <sup>ο</sup> : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	54



5.1	Σύνθεση των Υλικών.....	54
5.1.1	Παρασκευή πυρήνων SiO <sub>2</sub> .....	54
5.1.2	Σύνθεση νανοσωματιδίων πυρήνα – κελύφους SiO <sub>2</sub> @Ag.....	54
III.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	60
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 <sup>ο</sup> : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΥΛΙΚΩΝ .....	61
6.1	1 <sup>η</sup> πειραματική διαδικασία .....	61
6.1.1	Χημικές αντιδράσεις κατά τη σύνθεση των CSNp SiO <sub>2</sub> @Ag .....	61
6.1.2	Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO <sub>2</sub> @Ag με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM).....	63
6.2	2 <sup>η</sup> πειραματική διαδικασία .....	68
6.2.1	Χημικές αντιδράσεις κατά τη σύνθεση των CSNp SiO <sub>2</sub> @Ag .....	68
6.2.2	Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO <sub>2</sub> @Ag με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM).....	69
6.3	3 <sup>η</sup> πειραματική διαδικασία .....	71
6.3.1	Χημικές αντιδράσεις κατά τη σύνθεση των CSNp SiO <sub>2</sub> @Ag .....	71
6.3.2	Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO <sub>2</sub> @Ag με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM).....	72
6.4	4 <sup>η</sup> πειραματική διαδικασία .....	76
6.4.1	Χημικές αντιδράσεις κατά τη σύνθεση των CSNp SiO <sub>2</sub> @Ag .....	76
6.4.2	Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO <sub>2</sub> @Ag με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM).....	77
6.5	5 <sup>η</sup> πειραματική διαδικασία .....	79
6.5.1	Χημικές αντιδράσεις κατά τη σύνθεση των CSNp SiO <sub>2</sub> @Ag .....	79
6.5.2	Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO <sub>2</sub> @Ag με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM).....	81
6.6	6 <sup>η</sup> πειραματική διαδικασία .....	83
6.6.1	Χημικές αντιδράσεις κατά τη σύνθεση των CSNp SiO <sub>2</sub> @Ag .....	83
6.6.2	Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO <sub>2</sub> @Ag με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM).....	85
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 <sup>ο</sup> : ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	95
7.1	Ανακεφαλαίωση – Συμπεράσματα .....	95
7.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα .....	98
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	99

# Κατάλογος Εικόνων

<b>ΕΙΚΟΝΑ 1.3.1 :</b> ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ (Α – J) ΤΗΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗΣ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ ΠΥΡΗΝΑ – ΚΕΛΥΦΟΥΣ: (Α) ΤΥΠΙΚΗ ΜΟΡΦΗ, (Β) ΜΕ ΔΙΠΛΟ ΚΕΛΥΦΟΣ, (C) ΠΟΛΥΕΔΡΙΚΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ, (D) ΚΕΛΥΦΟΣ ΣΕ ΜΟΡΦΗ ΠΟΡΩΝ, (Ε) ΚΟΙΛΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΜΕ ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΑ, (F) ΚΟΙΛΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΔΙΠΛΟΥ ΚΕΛΥΦΟΥΣ, (G) ΚΙΝΟΥΜΕΝΟΥ ΠΥΡΗΝΑ, (H) ΠΟΛΛΑΠΛΟΥ ΠΥΡΗΝΑ, (I) ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΠΥΡΗΝΑ – ΚΕΛΥΦΟΥΣ ΑΚΑΝΟΝΙΣΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ, (J) ΡΑΒΔΟΕΙΔΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΠΥΡΗΝΑ – ΚΕΛΥΦΟΥΣ.....	20
<b>ΕΙΚΟΝΑ 1.3.2 :</b> ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ ΠΥΡΗΝΑ – ΚΕΛΥΦΟΥΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΤΟΜΕΙΣ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΙΔΙΚΑ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	28
<b>ΕΙΚΟΝΑ 1.5.1 :</b> Α) ΔΟΜΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΤΕΤΡΑΕΔΡΟΥ ( $\text{SiO}_4$ ) <sup>4-</sup> , Β) ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΠΥΡΙΤΙΑ ΟΠΟΥ ΤΑ ΤΕΤΡΑΕΔΡΑ ΕΧΟΥΝ ΤΑΞΗ ΜΑΚΡΑΣ ΕΜΒΕΛΕΙΑΣ, C) ΑΜΟΡΦΗ ΠΥΡΙΤΙΑ ΣΤΗΝ ΟΠΟΙΑ ΑΠΟΥΣΙΑΖΕΙ Η ΤΑΞΗ ΜΑΚΡΑΣ ΕΜΒΕΛΕΙΑΣ.....	33
<b>ΕΙΚΟΝΑ 1.5.2 :</b> ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΟ ΥΑΛΩΔΕΣ ΠΛΕΓΜΑ ΠΥΡΙΤΙΑΣ .....	33
<b>ΕΙΚΟΝΑ 1.5.3 :</b> ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΠΥΡΗΝΑ-ΚΕΛΥΦΟΥΣ: (Α) ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΣ ΠΥΡΗΝΑΣ ΜΕ ΝΑΝΟΔΩΜΑΤΙΔΙΑ (Β) ΤΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟ Α ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΟΥ, (C) ΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΣΕ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΠΥΡΗΝΑ, (D) ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΑΛΙΔΑ (Ε) ΠΥΡΗΝΑΣ ΜΕ ΠΟΛΛΑΠΛΑ ΚΕΛΥΦΗ, (F) ΕΝΘΥΛΑΚΩΣΗ ΜΙΚΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΕ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ, (G) ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΚΕΛΥΦΟΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΕ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΠΥΡΗΝΑ (H) ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΚΕΛΥΦΟΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΚΑΙ ΚΒΑΝΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΕ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΠΥΡΗΝΑ, (I) ΚΑΙ (J) ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΜΟΡΙΑ ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (ORGANIC LUMINOPHORE MOLECULES) ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ, ΕΝΘΥΛΑΚΩΜΕΝΑ ΣΕ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ (JANKIEWICZ ET AL., 2012). .....	35
<b>ΕΙΚΟΝΑ 2.1.1 :</b> ΤΡΟΠΟΣ ΚΑΤΑΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ .....	40
<b>ΕΙΚΟΝΑ 2.1.2 :</b> ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΤΕΣΣΑΡΩΝ ΚΥΡΙΩΝ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΩΝ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΩΝ .....	41
<b>ΕΙΚΟΝΑ 2.1.3 :</b> ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ (Α) ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΜΙΝΗΣ (PEI) ΚΑΙ (Β) ΚΑΡΒΟΞΥΛ-ΜΕΘΥΛΙΚΗΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΜΙΝΗΣ (TRILON-P) .....	43
<b>ΕΙΚΟΝΑ 2.1.4 :</b> ΠΟΡΕΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΗΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΜΙΝΗΣ (PEI).....	43
<b>ΕΙΚΟΝΑ 4.2.1 :</b> ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΔΕΣΜΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ – ΤΕΜ .....	51
<b>ΕΙΚΟΝΑ 4.2.2 :</b> ΒΑΣΙΚΑ ΜΕΡΗ ΚΑΙ ΠΟΡΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΣΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΕΣ ΔΕΣΜΗΣ (ΤΕΜ) .....	52
<b>ΕΙΚΟΝΑ 5.1.1 :</b> ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ $1^{\text{H}}$ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....	55
<b>ΕΙΚΟΝΑ 5.1.2 :</b> ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ $2^{\text{H}}$ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....	56
<b>ΕΙΚΟΝΑ 5.1.3 :</b> ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ $3^{\text{H}}$ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....	56
<b>ΕΙΚΟΝΑ 5.1.4 :</b> ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ $4^{\text{H}}$ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....	57
<b>ΕΙΚΟΝΑ 5.1.5 :</b> ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ $5^{\text{H}}$ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....	58
<b>ΕΙΚΟΝΑ 5.1.6 :</b> ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ $6^{\text{H}}$ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....	59
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.1.1 :</b> ΣΥΜΠΛΟΚΟ ΙΟΝΤΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΑΜΙΝΟΜΑΔΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ .....	61
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.1.2 :</b> ΕΙΚΟΝΑ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΤΕΜ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ ΜΕ ΜΗ ΠΥΡΩΜΕΝΗ ΠΥΡΙΤΙΑ.....	64
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.1.3 :</b> (Α) ΕΙΚΟΝΑ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΤΕΜ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ ΜΕ ΜΗ ΠΥΡΩΜΕΝΗ ΠΥΡΙΤΙΑ, (Β) ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ EDS.....	64
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.1.4 :</b> ΕΙΚΟΝΑ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΤΕΜ ΝΑΝΟΪΛΙΚΟΥ $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΥΠΟΣΤΕΙ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΛΟΓΩ ΤΗΣ ΥΨΗΛΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΤΗΣ ΔΕΣΜΗΣ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΟΥ.....	65

<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.1.5 Α :</b> ΕΙΚΟΝΑ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ TEM, ΟΠΟΥ ΔΙΑΚΡΙΝΕΤΑΙ Η ΦΥΛΛΟΕΙΔΗΣ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ AG.....	66
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.1.5 Β :</b> ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ EDS ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ AG .....	66
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.1.6 :</b> (Α), (Β) ΕΙΚΟΝΕΣ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ TEM ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ SiO <sub>2</sub> @Ag ΜΕ ΠΥΡΩΜΕΝΗ ΠΥΡΙΤΙΑ, (C), (D) ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ EDS.....	67
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.1.7 :</b> (Α), (Β) ΕΙΚΟΝΕΣ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ TEM ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ SiO <sub>2</sub> @Ag ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΑΣΚΟΡΒΙΚΟΥ, (C), (D) ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ EDS.....	68
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.2.1 :</b> (Α), (Β) ΕΙΚΟΝΕΣ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ TEM ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ SiO <sub>2</sub> @Ag ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΣΚΟΡΒΙΚΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ & ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ Ag, (C), (D) ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ EDS.....	70
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.2.2 :</b> (Α), (Β), (C), (D) ΕΙΚΟΝΕΣ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ TEM ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ SiO <sub>2</sub> @Ag ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΣΚΟΡΒΙΚΟΥ, ΟΠΟΥ ΔΙΑΚΡΙΝΟΝΤΑΙ ΤΑ ΑΥΤΟΤΕΛΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΡΓΥΡΟΥ.....	70
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.2.3 :</b> ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ SAED.....	71
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.3.1 :</b> ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΠΟΡΕΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ CSNp SiO <sub>2</sub> @Ag ΣΤΗΝ 3η ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	72
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.3.2 :</b> (Α), (Β) ΕΙΚΟΝΕΣ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ TEM ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ SiO <sub>2</sub> @Ag ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΗΒΡΕΙ – H <sub>2</sub> O 0.4% w/v ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ & ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ Ag.....	73
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.3.3 :</b> (Α) ΕΙΚΟΝΑ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ TEM ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ SiO <sub>2</sub> @Ag ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΗΒΡΕΙ – H <sub>2</sub> O 0.4% w/v ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ & ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ Ag, (Β) ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ EDS.....	74
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.3.4 :</b> ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ SAED.....	74
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.3.5 :</b> (Α), (Β) ΕΙΚΟΝΕΣ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ TEM ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ SiO <sub>2</sub> @Ag ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΗΒΡΕΙ – H <sub>2</sub> O 1% w/v ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ & ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ Ag, (C), (D) ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ EDS.....	75
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.4.1 :</b> ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ TRILON-P – AG .....	76
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.4.2 :</b> ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΥΡΗΝΑ – ΚΕΛΥΦΟΥΣ SiO <sub>2</sub> @Ag ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ TRILON – P .....	77
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.4.3 :</b> (Α), (Β) ΕΙΚΟΝΕΣ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ TEM ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ SiO <sub>2</sub> @Ag ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΑΡΒΟΞΥΛ - ΜΕΘΥΛΙΚΗΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΜΙΝΗΣ (TRILON – P) ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ & ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ Ag, (C), (D) ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ EDS.....	78
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.4.4 :</b> (Α), (Β), (C) ΕΙΚΟΝΕΣ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ TEM ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ SiO <sub>2</sub> @Ag ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΑΡΒΟΞΥΛ - ΜΕΘΥΛΙΚΗΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΜΙΝΗΣ (TRILON – P) ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ & ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ Ag, (D) ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ SAED.....	79
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.5.1 :</b> ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΥΡΗΝΑ – ΚΕΛΥΦΟΥΣ SiO <sub>2</sub> @Ag ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗΣ (EG).....	80
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.5.2 :</b> (Α), (Β) ΕΙΚΟΝΕΣ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ TEM ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ SiO <sub>2</sub> @Ag ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗΣ (EG) ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ & ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ Ag, (C), (D) ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ EDS .....	81
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.5.3 :</b> (Α), (Β), (C), (D), (E), (F) ΕΙΚΟΝΕΣ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ TEM ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ SiO <sub>2</sub> @Ag ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗΣ (EG), ΟΠΟΥ ΔΙΑΚΡΙΝΟΝΤΑΙ ΤΑ ΑΥΤΟΤΕΛΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΡΓΥΡΟΥ .....	82
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.5.4 :</b> ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ SAED.....	83
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.6.1 :</b> ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΥΡΗΝΑ – ΚΕΛΥΦΟΥΣ SiO <sub>2</sub> @Ag ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).....	84
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.6.2 :</b> (Α), (Β) ΕΙΚΟΝΕΣ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ TEM ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ SiO <sub>2</sub> @Ag (ΑΝΑΔΕΥΞΗ 1Η) ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ & ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ Ag, (C), (D) ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ EDS .....	86

<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.6.3 :</b> ΕΙΚΟΝΑ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΤΕΜ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ $\text{SiO}_2@\text{AG}$ ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), ΟΠΟΥ ΔΙΑΚΡΙΝΕΤΑΙ Η ΕΠΙΤΥΧΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ .....	86
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.6.4 :</b> (Α), (Β) ΕΙΚΟΝΕΣ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΤΕΜ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ $\text{SiO}_2@\text{AG}$ (ΑΝΑΔΕΥΣΗ 1Η) ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), ΟΠΟΥ ΔΙΑΚΡΙΝΕΤΑΙ Η ΕΠΙΤΥΧΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ.....	87
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.6.5 :</b> (Α), (Β) ΕΙΚΟΝΕΣ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΤΕΜ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ $\text{SiO}_2@\text{AG}$ ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), ΟΠΟΥ ΔΙΑΚΡΙΝΕΤΑΙ Η ΕΠΙΤΥΧΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ.....	88
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.6.6 :</b> ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ SAED.....	89
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.6.7 :</b> (Α), (Β) ΕΙΚΟΝΕΣ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΤΕΜ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ $\text{SiO}_2@\text{AG}$ (ΑΝΑΔΕΥΣΗ 2Η) ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ & ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ AG, (C), (D) ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ EDS .....	90
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.6.8 :</b> ΕΙΚΟΝΕΣ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΤΕΜ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ $\text{SiO}_2@\text{AG}$ (ΑΝΑΔΕΥΣΗ 2Η) ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), ΟΠΟΥ ΔΙΑΚΡΙΝΕΤΑΙ (Α) ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ, (Β) ΙΚΑΝΟΠΟΙΗΤΙΚΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΑΛΛΑ ΚΑΙ ΥΠΑΡΞΗ ΑΥΤΟΤΕΛΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ AG, (C), (D) ΑΝΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ.....	91
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.6.9:</b> ΕΙΚΟΝΑ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΤΕΜ ΜΕ ΤΗ ΦΥΛΛΟΕΙΔΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΩΝ AGNPS.....	92
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.6.10 :</b> ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ SAED.....	92
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.6.11 :</b> (Α), (Β) ΕΙΚΟΝΕΣ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΤΕΜ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ $\text{SiO}_2@\text{AG}$ (ΑΝΑΔΕΥΣΗ 3Η) ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ & ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ AG, (C), (D) ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ EDS .....	93
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6.6.12 :</b> (Α), (Β) ΕΙΚΟΝΕΣ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΤΕΜ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ $\text{SiO}_2@\text{AG}$ (ΑΝΑΔΕΥΣΗ 3Η) ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ & ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ AG ....	94

# Κατάλογος Πινάκων

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3.1:</b> Παραδείγματα νανοϋλικών πυρήνα – κελύφους και οι εφαρμογές τους.....	28
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4.1:</b> Ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την επιφανειακή τροποποίηση της πυριτίας.....	30

# Συντομογραφίες

**CSNp:** Core – Shell Nanoparticles

**PVP:** Polyvinylpyrrolidone

**AgNPs:** Silver (Ag) Nanoparticles

**(HB)PEI:** (HyperBranched) Polyethylenimine

**EG:** Ethylen Glycol

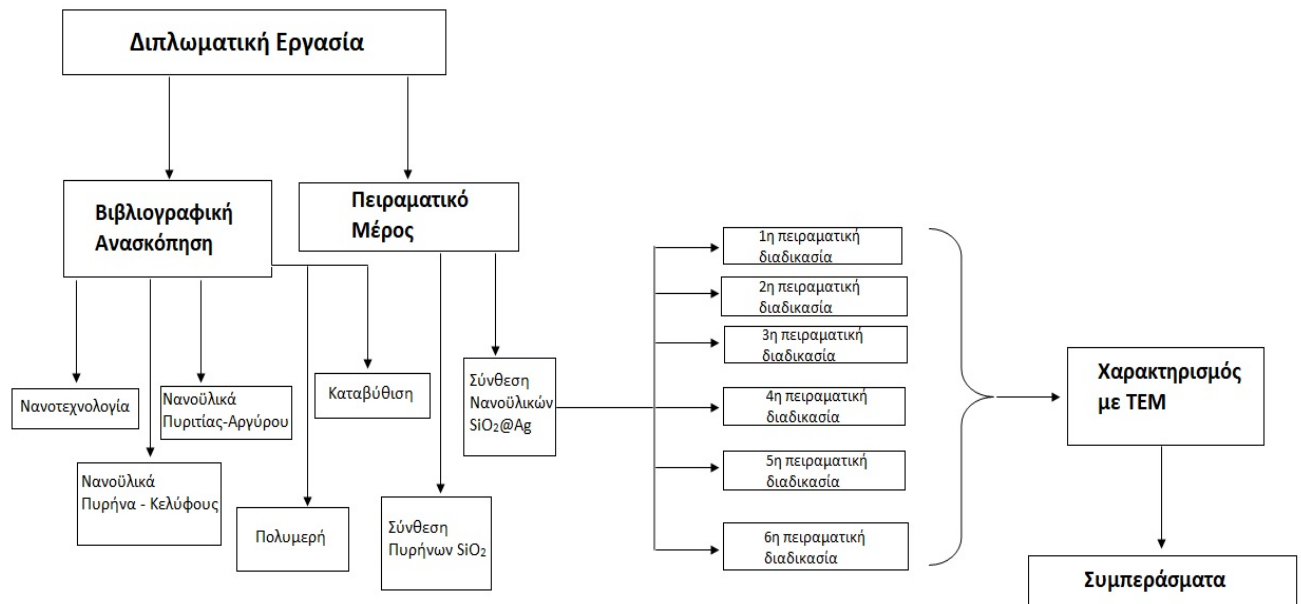
**TEM:** Transmission Electron Microscopy

**FD:** Freeze Drying

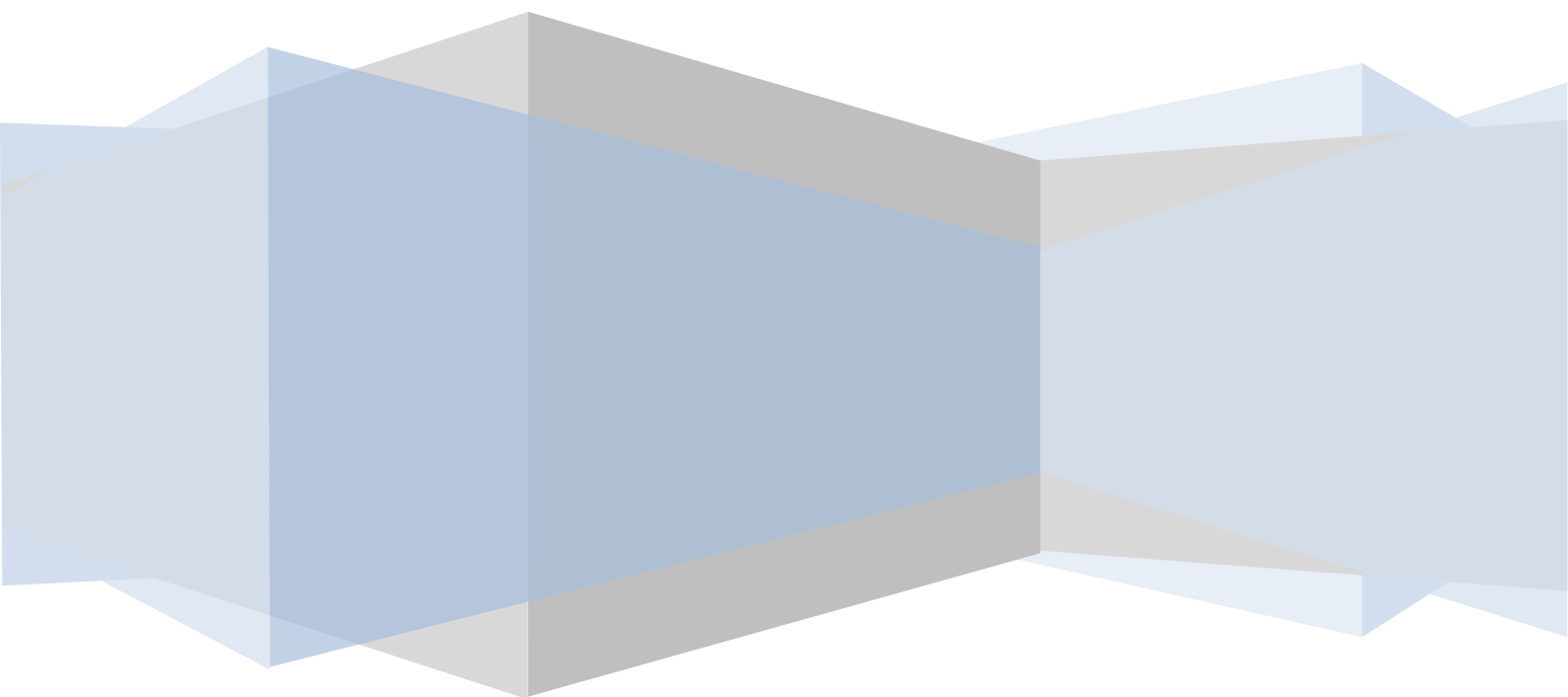
**EDS:** Energy Dispersive Spectroscopy

**SAED:** Selected Area Diffraction

# Σχηματική αναπαράσταση υλοποίησης της διπλωματικής εργασίας



# Ι. ΕΙΣΑΓΩΓΗ





# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> : ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

---

## 1.1 Τεχνολογία στον Σύγχρονο Κόσμο

Η τεχνολογία και η επιστήμη εξελίσσονται με ραγδαίους ρυθμούς και αυτό επηρεάζει την καθημερινότητα όλου σχεδόν του πληθυσμού της Γης. Η επιστημονική κοινότητα εμφανίζεται ασυνήθιστα διευρυμένη αριθμητικά, ενώ παράλληλα πολλαπλασιάζονται παγκοσμίως, οι διαθέσιμοι πόροι για την έρευνα και την τεχνολογία. Ακόμη, ο χρόνος μεταξύ μιας επιστημονικής ανακάλυψης και της πρακτικής εφαρμογής της έχει μειωθεί αισθητά, με αποτέλεσμα να μπορεί πολύ σύντομα ένα νέο τεχνολογικό επίτευγμα να αποτελεί πραγματικό οικονομικό και υλικό αγαθό, αλλάζοντας και βελτιώνοντας τη ζωή δισεκατομμυρίων κατοίκων του πλανήτη.

Είναι κοινώς αποδεκτό ότι όλοι σχεδόν οι επιστημονικοί κλάδοι βρίσκονται σε ανάπτυξη. Όμως, όπως αναλύεται και στις δημοσιεύσεις των S.A. Zhironkin κ.ά. (*Zhironkin et al, 2017*) και H. R. Jamali κ.ά. (*Jamali et al, 2018*), τέσσερις μεγάλοι τεχνολογικοί τομείς, η Νανοτεχνολογία, η Βιοτεχνολογία, η Πληροφορική και η Τεχνητή Νοημοσύνη (Nano-Bio-Info-Cogno, NBIC), θα επιδράσουν καθοριστικά τόσο στη διαμόρφωση του επιστημονικού γίνεσθαι όσο και στο ίδιο το μέλλον του πλανήτη, αφού αναμένεται να συνδράμουν όχι μόνο σε κάθε τεχνολογικό κλάδο αλλά και σε κάθε πλευρά της κοινωνικής ζωής. Στη συνέχεια, ακολουθούν ορισμένα χρήσιμα στοιχεία για τον τομέα της Νανοτεχνολογίας που σχετίζονται άμεσα με το αντικείμενο της παρούσας εργασίας.

## 1.2 Εισαγωγικά Στοιχεία για τη Νανοτεχνολογία

Η ιδέα και η έννοια της νανοτεχνολογίας εμφανίστηκε στα τέλη του 1959 από τον Φυσικό Richard Feynman σε ένα συνέδριο της Αμερικανικής Κοινωνίας της Φυσικής (American Physical Society) με τίτλο «Υπάρχει αρκετός χώρος στο κάτω μέρος» που πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας της Πασαντένα στην Καλιφόρνια, πολύ πριν ο όρος «νανοτεχνολογία» χρησιμοποιηθεί. Ο Richard Feynman περιέγραψε το θεωρητικό υπόβαθρο μιας διαδικασίας, στην οποία οι επιστήμονες θα είναι σε θέση να χρησιμοποιούν και να ελέγχουν μεμονωμένα άτομα και μόρια.

Περίπου δέκα χρόνια αργότερα, ο καθηγητής Norio Taniguchi στο Κρατικό Πανεπιστήμιο του Τόκιο χρησιμοποίησε τον όρο *νανοτεχνολογία* για πρώτη φορά. Η σύγχρονη νανοτεχνολογία γεννήθηκε το 1981, όταν οι Ελβετοί φυσικοί Gerd Binnig και Heinrich Rohrer ανακάλυψαν το Μικροσκόπιο Σάρωσης Σήραγγας (STM) στα εργαστήρια της IBM της Ζυρίχης, καθώς τότε μπόρεσαν να δουν μεμονωμένα άτομα (*Kawazoe et al., 2005*).

Σήμερα, ο όρος *Νανοτεχνολογία* χρησιμοποιείται για να περιγράψει:

- Την ανάπτυξη της έρευνας και της τεχνολογίας στο ατομικό, μοριακό και μακρομοριακό επίπεδο, σε κλίμακα μεγέθους από 1 έως 100 nm.
- Την ανάπτυξη και χρήση κατασκευών, συσκευών και συστημάτων που έχουν ιδιαίτερες ιδιότητες και λειτουργίες εξαιτίας του πολύ μικρού μεγέθους τους.
- Την ικανότητα ρύθμισης και χειρισμού της ύλης στην ατομική κλίμακα.
- Τον συνδυασμό όλων των παραπάνω, με βάση τις αρχές της Φυσικής, της Χημείας και της Βιολογίας για την παραγωγή διατάξεων και συστημάτων στη νανοκλίμακα.

Η Νανοτεχνολογία είναι ένας τομέας που περιλαμβάνεται στα ταχύτερα αναπτυσσόμενα ερευνητικά πεδία στον επιστημονικό και τεχνικό τομέα (*Εθνικό Συμβούλιο Επιστήμης και Τεχνολογίας, 2006*). Βιβλιογραφικά (*Meyer και Persson, 1998; Schummer, 2004; Rafols και Meyer, 2007; Islam και Miyazaki, 2009*), θεωρείται ως ένα διεπιστημονικό αντικείμενο, αφού απαιτείται η συνεισφορά γνώσεων από πολλές επιστήμες (φυσικής, χημείας, μηχανικών, υλικών, φαρμακευτικής και άλλων). Περιλαμβάνει την κατανόηση και τον έλεγχο της ύλης σε μοριακό ή ατομικό επίπεδο, όπου τα υλικά, λόγω του μικρού μεγέθους τους, παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες και συμπεριφορές σε σύγκριση με το ίδιο υλικό σε μεγαλύτερη κλίμακα (*US EPA 2008 c, Davies et al., 2009*). Ο όρος χαρακτηρίζεται από μεγάλη ευρύτητα, αφού αναφέρεται σε οτιδήποτε συμβαίνει στις διαστάσεις του νανομέτρου. Σύμφωνα με τους N. Islam, K. Miyazaki (*Islam και Miyazaki, 2010*), η Νανοτεχνολογία μπορεί να διακριθεί σε τέσσερις βασικούς τομείς: τη Νανοηλεκτρονική (Nanoelectronics), τα Νανοϋλικά (Nanomaterials), τη Νανοβιοτεχνολογία (Bionanotechnology) και τη Νανοκατασκευαστική (Nanomanufacturing).

**Νανοηλεκτρονική:** Έτσι ονομάζεται ο κλάδος που χρησιμοποιεί νανομετρικές διατάξεις σε εφαρμογές της Ηλεκτρονικής. Η Ηλεκτρονική ορίζεται ως το σύνολο των τεχνικών που χρησιμοποιούν τις μεταβολές ηλεκτρικών μεγεθών (ηλεκτρομαγνητικών πεδίων, πληθυσμών φωτονίων, ηλεκτρικών φορέων και άλλα) για να συλλάβουν, να διαβιβάσουν και να αξιοποιήσουν μια πληροφορία. Σύμφωνα με τον ορισμό αυτό, η ηλεκτρονική ξεφεύγει από τον περιορισμένο κόσμο των κυκλωμάτων, των ηλεκτρονικών διατάξεων, των καλωδίων και των αντιστάσεων, και ανάγεται σε τεχνολογία της πληροφορίας. Έτσι η έννοια της πληροφορίας συνιστά τον κεντρικό πυρήνα ανάπτυξης της ηλεκτρονικής τις τελευταίες δεκαετίες.

**Νανοϋλικά:** Το 2011, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή υιοθέτησε τον παρακάτω ορισμό του νανοϋλικού: «Νανοϋλικό είναι ένα φυσικό ή κατασκευασμένο υλικό που περιέχει σωματίδια, σε αδέσμευτη κατάσταση ή ως συσσωματώματα, για το οποίο ισχύει ότι το 50% ή περισσότερο των σωματιδίων έχουν μια ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις στην περιοχή 1 nm – 100 nm». Τα βιομηχανικά νανοϋλικά (engineered nanomaterials, ENMs) είναι χημικές ουσίες ή υλικά που παρασκευάζονται και χρησιμοποιούνται σε πολύ μικρές διαστάσεις. Το μέγεθός τους κυμαίνεται μεταξύ 1 και 100 nm. Τα νανοϋλικά, τα οποία

αποτελούν και αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας και θα αναλυθούν εκτενέστερα σε επόμενες ενότητες, παρουσιάζουν ειδικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και κβαντικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα υλικά που έχουν συμβατικές διαστάσεις. Ήδη, είναι εμπορικά διαθέσιμα διάφορα προϊόντα νανοτεχνολογίας, όπως μπαταρίες, αντιβακτηριακά προϊόντα, ενδύματα, καλλυντικά, πρόσθετα τροφίμων, μικροηλεκτρονικές συσκευές, φαρμακευτικά προϊόντα και πολλά άλλα.

**Νανοβιοτεχνολογία:** Πρόκειται για έναν ραγδαία αναπτυσσόμενο κλάδο της σύγχρονης νανοτεχνολογίας, στον οποίον βρίσκουν εφαρμογή τα εργαλεία και οι διεργασίες κατασκευής νανοδομών και νανοσυστημάτων που προορίζονται για τη μελέτη ή την επίδραση σε βιολογικά συστήματα. Σήμερα μπορούν να κατασκευαστούν διάφορες δομές και συστήματα σε διαστάσεις νανομέτρων τα οποία επιτρέπουν μεγαλύτερη αλληλεπίδραση με τα βιολογικά συστήματα.

**Νανοκατασκευαστική:** Ο κλάδος αυτός ασχολείται με την κατασκευή εξελιγμένων και πολύπλοκων νανοδομών, καθώς επίσης και με την κατασκευή εργαλείων τόσο για τον χαρακτηρισμό όσο και για τον έλεγχο των νανοσωματιδίων.

### **1.3 Νανοϋλικά Πυρήνα – Κελύφους (Core-Shell/CSNp)**

Με τη ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας και τις πολλαπλές απαιτήσεις που αυτή επιτάσσει, εκδηλώθηκε η ανάγκη για τη δημιουργία νέων υλικών. Η ανάγκη αυτή έγινε εντονότερη όταν διαπιστώθηκε ότι πολλά από τα συνηθισμένα υλικά, όπως τα μέταλλα, τα κεραμικά ή τα πλαστικά δεν μπορούν να ανταποκριθούν σε όλα τα ζητούμενα για τις διάφορες νέες εφαρμογές. Έτσι, δόθηκε το έναυσμα για μια αποφασιστική στροφή της έρευνας στη νανοκλίμακα. Τα τελευταία χρόνια, οι έρευνες για την παρασκευή νανοσωματιδίων πυρήνα-κελύφους με καλά καθορισμένη δομή έχουν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον λόγω των εξαιρετικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους όπως οπτικές, ηλεκτρικές, θερμικές, μηχανικές, μαγνητικές και καταλυτικές, συγκριτικά με τα αμιγή υλικά (Bala et al., 2007; Hwang et al., 2010).

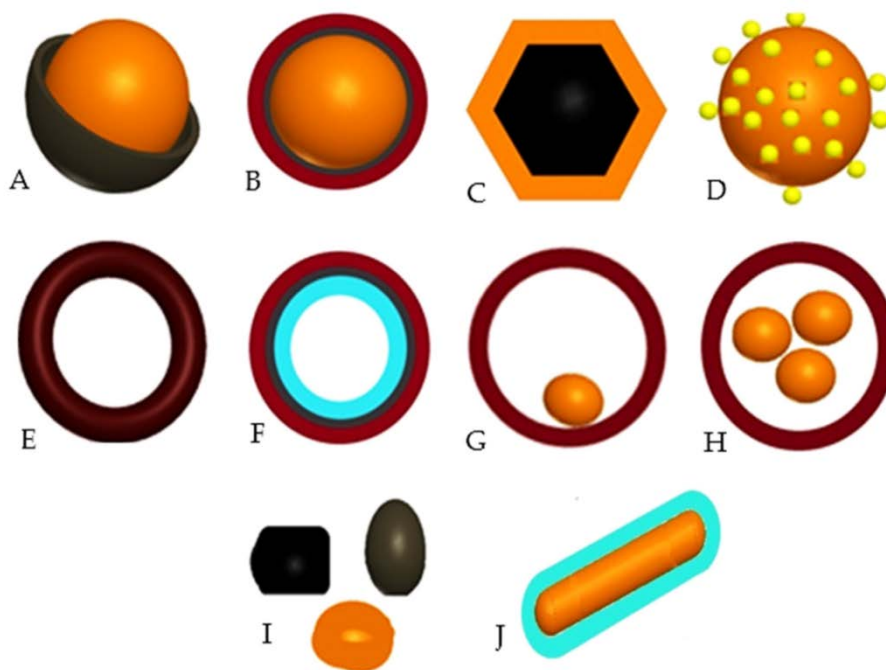
Τα σύνθετα νανοϋλικά που αποτελούνται από έναν πυρήνα και ένα κέλυφος συνήθως αναφέρονται ως CSNs ή CSNp (Core-shell nanomaterials-nanoparticles/νανοϋλικά-νανοσωματίδια πυρήνα – κελύφους) (Thatai et al., 2014; Gawande et al., 2015). Παρόλο που ιστορικά ο όρος αυτός επινοήθηκε για ομόκεντρα πολυστρωματικά νανοσωματίδια ημιαγωγών, με την πρόοδο στον τομέα των CSNs, ο ορισμός αυτός μπορεί να επεκταθεί σε μία κατηγορία νανοϋλικών που έχουν διακριτό όριο ανάμεσα στα δύο υλικά, της επικάλυψης (ολικής ή μερικής) και του εσωτερικού υλικού, εφόσον αυτά μπορούν να ταυτοποιηθούν ξεχωριστά (Gawande et al., 2015).

Τα νανοσωματίδια πυρήνα – κελύφους εμφανίζουν μοναδικές, χρήσιμες, προσαρμοστικές/ευέλικτες ιδιότητες, οι οποίες μπορεί να είναι και συνεργετικές μεταξύ των ιδιοτήτων του πυρήνα και του κελύφους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προσφέρουν

πολλές φορές τελείως διαφορετικές ιδιότητες, εξαρτώμενες από τις αλληλεπιδράσεις των δύο συστατικών (Kalele et al., 2006; Gawande et al., 2015).

Τα υλικά αυτά έχουν πολύ υψηλή ενεργότητα με τροποποιημένες ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές τροποποιούνται είτε με αλλαγή των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων πυρήνα – κελύφους είτε με τροποποίηση της αναλογίας πυρήνα – κελύφους (Oldenburg et al., 1998; Kalele et al., 2006). Ο σκοπός της επικάλυψης του πυρήνα είναι πολλαπλός, όπως επιφανειακή τροποποίησή του, αύξηση ενεργότητας, αύξηση σταθερότητας ή διασποράς του υλικού, μείωση του συνολικού κόστους του υλικού κ.α. Ειδικά, το τελευταίο παράδειγμα παρουσιάζει ενδιαφέρον, καθώς ένα ακριβό υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κέλυφος σε έναν φθινό πυρήνα, με αποτέλεσμα τη μείωση της κατανάλωσης του ακριβού υλικού συγκρινόμενο με το αντίστοιχο αμιγές στο ίδιο μέγεθος (Kalele et al., 2006; Chaudhuri and Paria, 2012; Jankiewicz et al., 2011; Gawande et al., 2015).

Υπάρχουν, ακόμη περιπτώσεις, που τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ως «κοίλα», δηλαδή με απόρριψη του πυρήνα με κατάλληλη μέθοδο, τα οποία συνήθως βρίσκουν εφαρμογή ως προσροφητές (Zhang Y. et al., 2016), καταλυτικά υποστρώματα (Luo et al., 2005), ελαφριά δομικά υλικά (Sugama and Lipford 1997), θερμικοί και ηλεκτρικοί μονωτές (Ansermet and Baeriswyl, 1994).



**Εικόνα 1.3.1 :** Σχηματική απεικόνιση (A – J) της διαφορετικής μορφολογίας των νανοϋλικών πυρήνα – κελύφους: (A) τυπική μορφή, (B) με διπλό κέλυφος, (C) πολυεδρικού σχήματος, (D) κέλυφος σε μορφή πόρων, (E) κοίλα νανοσωματίδια με αφαίρεση του πυρήνα, (F) κοίλα νανοσωματίδια διπλού κελύφους, (G) κινούμενου πυρήνα, (H) πολλαπλού πυρήνα, (I) νανοσωματίδια πυρήνα – κελύφους ακανόνιστου σχήματος, (J) ραβδοειδή νανοσωματίδια πυρήνα – κελύφους

### 1.3.1 Τεχνικές Παραγωγής

Πολλοί ερευνητές (*Kautt et al., 2007; Walsh και Elders, 2003; Binns Driscoll, 1999*) κατηγοριοποιούν τις νανοτεχνολογίες ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσης των νανοδομών. Συχνά οι τεχνικές σύνθεσης διαίρουνται σε δύο κύριους τύπους, τις Επαγωγικές (BottomUp) και της Παραγωγικές (TopDown), Τεχνικές, οι οποίες αναλύονται ακριβώς παρακάτω:

- Επαγωγικές Τεχνικές (Bottom Up): Περιλαμβάνουν τη συγκέντρωση των ατόμων ή μορίων σε νανοδομικές διατάξεις. Οι πρώτες ύλες σε αυτές τις μεθόδους μπορεί να είναι στη μορφή αερίων, υγρών ή στερεών. Απαιτείται, επίσης, κάποιο είδος αποδόμησης των πρώτων υλών, πριν την ενσωμάτωσή τους σε μια νανοδομή. Με άλλα λόγια, αυτές οι τεχνικές «εκμεταλλεύονται» τις χημικές ιδιότητες των μορίων με σκοπό το σχηματισμό της επιθυμητής δομής. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων μεθόδων είναι η χημική σύνθεση, η χημική εναπόθεση ατμών, η εναπόθεση με λέιζερ κλπ.
- Παραγωγικές Τεχνικές (Top Down): Σε αυτές τις μεθόδους εφαρμόζονται παραδοσιακές ή μικροκατασκευαστικές τεχνικές, όπου ελεγχόμενα εργαλεία χρησιμοποιούνται για να κόψουν, να σμιλεύσουν και να σχηματίσουν υλικά στο επιθυμητό σχήμα και μέγεθος. Οι πιο κοινές τεχνικές τέτοιου είδους είναι η λιθογραφία, η κατεργασία με λέιζερ και οι μηχανικές τεχνικές (λείανση, στίλβωση).
- Συνδυασμός των Επαγωγικών και Παραγωγικών Τεχνικών: Παραγωγή του πυρήνα με την παραγωγική μέθοδο και στη συνέχεια του κελύφους με την επαγωγική μέθοδο, με σκοπό τη διατήρηση ομοιόμορφου και συγκεκριμένου πάχους.

Οι επαγωγικές τεχνικές, αν και βρίσκονται ακόμα σε πρώιμα στάδια, πλεονεκτούν έναντι των παραγωγικών, καθώς α) παρέχουν τη δυνατότητα παραγωγής πολύ μικρότερων σωματιδίων, β) είναι πιο οικονομικές και γ) παρέχουν πλήρη έλεγχο της διαδικασίας παραγωγής και μικρότερη απώλεια ενέργειας. Οι συχνότερες μέθοδοι παραγωγής νανოსωματιδίων πυρήνα κελύφους είναι η καταβύθιση (*Peng et al., 2017*), ο πολυμερισμός (*Dresco et al., 1999*), τα μικρογαλακτώματα (*Saboer et al., 2017*), η μέθοδος λύματος – πηκτής (sol – gel) (*Milde et al., 2014*) και η εναπόθεση μέσω ατμών (*Srivastava and Kotov, 2008*).

Τέλος, η ομοιογενής παραγωγή αποκλειστικά σωματιδίων πυρήνα-κελύφους μέσω μιας διεργασίας αντιμετωπίζει σημαντικό πρόβλημα, αφού συνήθως η παραγωγή καταλήγει σε μίγματα που περιλαμβάνουν, εκτός από τα επιθυμητά σύνθετα σωματίδια, και σωματίδια από τις φάσεις που απαρτίζουν το σύνθετο σωματίδιο (*Jankiewicz et al., 2011*). Οι κύριες δυσκολίες είναι: (α) η συσσωμάτωση των πυρήνων, (β) η τάση δημιουργίας ξεχωριστών σωματιδίων από το υλικό της επικάλυψης, αντί να επικαλύπτεται στον πυρήνα, (γ) η ανομοιόμορφη επικάλυψη και (δ) ο έλεγχος του βαθμού αντίδρασης. Συχνά για την τροποποίηση της επιφάνειας των πυρήνων, χρησιμοποιούνται επιφανειακά δραστικοί συνδέτες και πολυμερή, τα οποία θα αναπτυχθούν και θα περιγραφούν σε επόμενο Κεφάλαιο, αλλάζοντας έτσι το φορτίο και την εκλεκτικότητα των πυρήνων ώστε το υλικό της

επικάλυψης να μπορεί να εναποτεθεί ομοιόμορφα και σε όλη την επιφάνεια (Chaudhuri and Paria 2012).

### 1.3.2 Κατηγορίες

Με βάση κυρίως το είδος των υλικών που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των νανοσωματιδίων πυρήνα – κελύφους, αλλά και την τελική χρήση για την οποία αυτά προορίζονται, έχουν γίνει ορισμένες κατηγοριοποιήσεις των νανοϋλικών, οι οποίες μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- *Με βάση τα ενεργειακά χάσματα και τη μεταξύ τους συσχέτιση κατά το συνδυασμό δύο ημιαγωγικών υλικών (Reiss et al., 2009):* Έτσι προέκυψαν τρεις κατηγορίες, οι type-I, reverse type-I, και type-II. Στην πρώτη περίπτωση, το ενεργειακό χάσμα,  $E_{bg}$ , του κελύφους είναι μεγαλύτερο από αυτό του πυρήνα με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια και οι οπές να περιορίζονται στον πυρήνα. Στη δεύτερη περίπτωση, reverse type-I, αντίθετη της πρώτης, οι οπές και τα ηλεκτρόνια περιορίζονται μερικώς ή και ολικώς στην περιοχή του κελύφους. Στην τρίτη και τελευταία περίπτωση, type II, η άκρη, είτε της ζώνης αγωγιμότητας είτε της ζώνης σθένους του κελύφους εντοπίζεται στο ενεργειακό χάσμα του πυρήνα.
- *Με βάση το είδος και τις ιδιότητες των υλικών που χρησιμοποιούνται, αλλά και τον τύπο του νανοϋλικού (Chaudhuri and Paria 2012; Gawande et al., 2015):* Προκύπτουν οι κατηγορίες:

#### 1. Ανόργανο/Ανόργανο

Οι πυρήνες και τα κελύφη των υλικών αυτών, που είναι ανόργανα, μπορεί να αποτελούνται από μέταλλο, οξειδίο μετάλλου, κάποιο άλλο ανόργανο υλικό ή από πυριτία. Με βάση τη φύση του κελύφους, τα σωματίδια αυτά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο υποκατηγορίες: σε αυτά που το κέλυφος είναι πυριτία και σε αυτά που το κέλυφος είναι οποιοδήποτε άλλο ανόργανο υλικό. Τα νανοϋλικά αυτή της κατηγορίας χρησιμοποιούνται ευρέως για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας των ημιαγωγών, την αποθήκευση πληροφοριών, στην οπτικοηλεκτρονική, στην κατάλυση στην οπτική βιοαπεικόνιση και ταυτοποίηση κ.α.

#### 2. Ανόργανο/Οργανικό

Σε αυτή την περίπτωση, ο πυρήνας αποτελείται από ένα μέταλλο, μία μεταλλική ένωση, ένα οξειδίο μετάλλου ή πυριτία και το κέλυφος από ένα πολυμερές ή από κάποιο υψηλής πυκνότητας οργανικό υλικό. Τα πλεονεκτήματα της οργανικής επικάλυψης στον ανόργανο πυρήνα είναι πολλαπλά, όπως η αύξηση της σταθερότητας στην οξείδωση του

μεταλλικού πυρήνα καθώς τα άτομα που επικαλύπτουν τον πυρήνα μπορούν να οξειδωθούν σε μεταλλικά οξείδια υπό απλές συνθήκες περιβάλλοντος, ή η αυξημένη βιοσυμβατότητα γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για χρήση σε διάφορες βιοεφαρμογές.

Σημαντικό πλεονέκτημα είναι επιπλέον ότι οι ανόργανοι πυρήνες με πολυμερική επικάλυψη αποτελούν υλικά με ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών εκτεινόμενο από την κατάλυση έως τα πρόσθετα, τις χρωστικές, τις βαφές, τα καλλυντικά και τα μελάνια. Σε πολλές εφαρμογές τα σωματίδια επικαλύπτονται προκειμένου να δημιουργηθεί ένα σταθερό αιώρημα. Η σταθερότητα ενός τέτοιου κολλοειδούς αιωρήματος εξαρτάται άμεσα από τις ελκτικές και απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων. Υπάρχουν τέσσερις διαφορετικοί τύποι δυνάμεων: i. Van der Waals, ii. μικρής εμβέλειας ιστροπικές αλληλεπιδράσεις, iii. ηλεκτροστατική απώθηση και iv. στερική απώθηση.

Με βάση τη διαδικασία της σύνθεσης του εκάστοτε υλικού οι ηλεκτροστατικές και οι στερικές απωστικές δυνάμεις μπορούν να ελεγχθούν-ρυθμιστούν και έτσι να αποφευχθεί η συσσωμάτωση του τελικού υλικού. Σε υδατικά μέσα οι ηλεκτροστατικές και σε οργανικά μέσα οι στερικές απωστικές δυνάμεις καθορίζουν το σημείο στο οποίο το αιώρημα είναι σταθερό. Παρόλα αυτά, προκειμένου να ρυθμιστούν αυτές οι δυνάμεις, μια ομοιόμορφη επικάλυψη σε κάποιο υλικό επιδρά θετικά. Με βάση τις ιδιότητες του υλικού που χρησιμοποιείται ως πυρήνας τα υλικά αυτά μπορούν να υποκατηγοριοποιηθούν σε (α) Μαγνητικό/Οργανικό και (β) Μη Μαγνητικό/Οργανικό.

### 3. Οργανικό/Ανόργανο

Είναι η ακριβώς αντίθετη της προηγούμενης κατηγορίας. Ως πυρήνας χρησιμοποιείται ένα πολυμερές, όπως πολυστυρένιο, πολυουρεθάνιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, ενώ ως κέλυφος διάφορα υλικά όπως μέταλλα, οξείδια μετάλλων, μεταλλικά χαλκογόνα ή πυριτία. Τα υλικά αυτής της κατηγορίας, έχουν τις ιδιότητες και της οργανικής αλλά και της ανόργανης φάσης. Η ανόργανη φάση, και ιδιαίτερα τα μεταλλικά οξείδια που χρησιμοποιούνται ως κελύφη, ενισχύουν τη σκληρότητα του τελικού υλικού, την αντοχή στη θερμική οξείδωση και τη σταθερότητα του κολλοειδούς καθώς και την αντίσταση στην τριβή.

Κατά παρόμοιο τρόπο, η πολυμερική φάση ενισχύει τις οπτικές ιδιότητες, την ελαστικότητα και τη σκληρότητα, όπως επίσης μπορεί να αυξήσει την αντοχή του τελικού υλικού στη θραύση. Τα τελευταία χρόνια, η κατηγορία των υλικών αυτών έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών λόγω του μεγάλου εύρους εφαρμογών στην επιστήμη των υλικών, όπως για παράδειγμα στα χρώματα, στην μικροηλεκτρονική, στην κατάλυση και στη βιοτεχνολογία.

#### 4. Οργανικό/Οργανικό

Ο πυρήνας και το κέλυφος αποτελούνται από κάποιο πολυμερές ή από άλλο οργανικό υλικό. Τα υλικά αυτά είναι γνωστά και ως «έξυπνα υλικά» και βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς όπως στα βιοϋλικά, στη μεταφορά φαρμάκων, στο χημικό διαχωρισμό και στην κατάλυση. Βασικό τους πλεονέκτημα αποτελεί η δυνατότητα τροποποίησης των φυσικών ιδιοτήτων του τελικού υλικού όπως η σκληρότητα ή η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, σύμφωνα με την οποία και επιλέγονται για κάποια εφαρμογή.

#### 5. Σωματίδια πυρήνα/πολλαπλών κελυφών

Τα πιο σημαντικά αυτής της κατηγορίας είναι τα διμεταλλικά. Οι Rodriguez-Gonzalez et al. (*Rodriguez-Gonzalez et al., 2005*) έδειξαν ότι το σχήμα τους εξαρτάται άμεσα από τον μεταλλικό πυρήνα.

#### 6. Σωματίδια κινούμενου πυρήνα/κοίλου κελύφους

Οι προηγούμενες κατηγορίες νανοσωματιδίων αφορούσαν στον διαφορετικό κάθε φορά τύπο του πυρήνα ή του κελύφους και τις εν δυνάμει εφαρμογές τους. Εδώ πρόκειται για την πιο πρόσφατη επιστημονική ανακάλυψη ενός πραγματικά ενδιαφέροντος τύπου νανοσωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για κοίλα σωματίδια με κινούμενο πυρήνα και πολλές ενδιαφέρουσες εφαρμογές. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος παρασκευής αυτών των υλικών βασίζεται στην “template assist route”, κατά την οποία αρχικά παρασκευάζονται σωματίδια πυρήνα/διπλού κελύφους και στη συνέχεια το ενδιάμεσο κέλυφος απομακρύνεται με την κατάλληλη μέθοδο όπως διάλυση ή έψηση.

Οι Liu et al. (*Liu et al., 2006; Liu, 2008*) εμπόδισαν τη δημιουργία του ενδιάμεσου κελύφους, συνθέτοντας πυρήνες μέσα σε ένα ανάστροφο μικρογαλάκτωμα και στη συνέχεια ένα πολυμερικό κέλυφος πάνω από το ανάστροφο μικκύλιο. Οι Cheng et al., (*Cheng et al., 2005*) συνέθεσαν πορώδη κοίλα σωματίδια και στη συνέχεια τον πυρήνα εντός αυτών με χρήση ραδιενέργειας UV. Σε γενικές γραμμές, οι βιβλιογραφικές αναφορές για αυτή την κατηγορία των υλικών αφορούν σφαιρικά σωματίδια με λεπτό πάχος κελύφους. Παρόλα αυτά έχουν γίνει και αναφορές για σωματίδια σε σχήμα έλλειψης με διπλή επικάλυψη (*Lou et al., 2007*).

### 1.3.3 Ιδιότητες

Τα νανοσωματίδια πυρήνα/κελύφους είναι, όπως προαναφέρθηκε, καινοτόμα υλικά που παρουσιάζουν σημαντικές και ευέλικτες ιδιότητες, πολλές φορές τελείως διαφορετικές



από τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή τους. Μερικές ιδιότητες αναφέρονται και περιγράφονται ακολούθως.

#### *Οπτικές ιδιότητες*

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν οπτική απορρόφηση στο ορατό φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η θέση της περιοχής απορρόφησης παρουσιάζει μικρές διακυμάνσεις ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων. Οι Oldenburg et al., (Oldenburg et al., 1998) έχουν κάνει πρωτοποριακή έρευνα στις οπτικές ιδιότητες σε σωματίδια με νανοκέλυφος χρυσού. Καλύπτοντας έναν πυρήνα πυριτίας με ένα μέταλλο, η περιοχή απορρόφησης μετατοπίζεται από την περιοχή του ορατού σε αυτή του υπερύθρου. Το σχετικό πάχος της επικάλυψης έχει άμεση σχέση με τη θέση της περιοχής απορρόφησης.

Έτσι, αλλάζοντας το πάχος της επικάλυψης, η περιοχή απορρόφησης μπορεί να μετατοπιστεί στο επιθυμητό εύρος μήκους κύματος. Τα μεταλλικά νανοκελύφη που έχουν πλασμονική απήχηση στην περιοχή του υπερύθρου είναι κατάλληλα για βιολογικές εφαρμογές καθώς η περιοχή αυτή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι διαπερατή για βιολογικούς ιστούς. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων εξαρτάται από τον διαχωρισμό μεταξύ των γειτονικών σωματιδίων. Επικαλύψεις μεγάλου πάχους οδηγούν σε μεγαλύτερο διαχωρισμό των σωματιδίων, ενώ οι λεπτότερες σε μικρότερο διαχωρισμό.

Οι δυνάμεις διπόλου-διπόλου μεταξύ των σωματιδίων είναι υπεύθυνες για τη μετατόπιση της πλασμονικής ζώνης προς το ερυθρό. Όταν τα σωματίδια έχουν καλή διασπορά, οι δυνάμεις διπόλου-διπόλου εξαλείφονται πλήρως και η πλασμονική ζώνη τοποθετείται κοντά σε αυτή του μετάλλου που χρησιμοποιήθηκε. Αλλάζοντας κατά ένα μικρό βαθμό το πάχος του κελύφους, το χρώμα των σωματιδίων πυρήνα-κελύφους μεταβάλλεται από κόκκινο, ροζ και μωβ σε μπλε, ενώ οι αλλαγές μπορούν εύκολα να καταγραφούν φασματοσκοπικά (Kalele et al., 2006; Wei et al., 2011).

#### *Ενίσχυση της φωταύγειας*

Τα νανοσωματίδια ημιαγωγών είναι γνωστά φθορίζοντα υλικά. Οι ημιαγωγοί που επικαλύπτονται από κέλυφος που είναι επίσης ημιαγωγός, έχουν αποδειχθεί εξαιρετικής σημασίας καθώς ενισχύουν τη φωταύγεια του τελικού υλικού. Η επιλογή του υλικού κελύφους είναι σημαντική όσο αφορά στο ζεύγος ηλεκτρονίων-οπών. Υπάρχουν δύο τύποι νανοδομών. Στον μεν πρώτο, η ζώνη αγωγιμότητας του υλικού του κελύφους είναι σε υψηλότερη ενέργεια από αυτήν του πυρήνα και η ζώνη σθένους του κελύφους είναι σε χαμηλότερη ενέργεια από εκείνη του πυρήνα. Σε αυτά τα υλικά τα ηλεκτρόνια και οι οπές περιορίζονται στον πυρήνα.

Στον δεύτερο τύπο, και η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας του πυρήνα είναι σε υψηλότερη (ή χαμηλότερη) ενέργεια από αυτή του κελύφους. Σε αυτή την περίπτωση ο ένας φορέας περιορίζεται στον πυρήνα και ο άλλος στο κέλυφος (Kalele et al., 2006).

### *Ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας*

Έχει παρατηρηθεί ότι το σημείο τήξης ενός νανοϋλικού συγκριτικά με ένα μικροδομημένο υλικό είναι αρκετά μειωμένο, γεγονός που οφείλεται στη μεγάλη επιφανειακή τάση των νανοϋλικών, τα οποία προκειμένου να την απελευθερώσουν, τήκονται πιο γρήγορα (*Kalele et al., 2006*). Η ενσωμάτωση πυρήνων πυριτίας σε αυτά τα υλικά αυξάνει κατά πολύ τη θερμική σταθερότητά τους. Και σε αυτή την περίπτωση, καθοριστικό ρόλο παίζει και το πάχος της επικάλυψης (*Radloff και Halas 2001*).

### *Επιφανειακές, χημικές και καταλυτικές ιδιότητες*

Τα σωματίδια πυρήνα-κελύφους έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και ως εκ τούτου μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς στην κατάλυση. Η τιτανία, είναι ένα σημαντικό φωτοκαταλυτικό υλικό. Έχει βρεθεί ότι τα CSNp, παρουσιάζουν διαφορετική καταλυτική συμπεριφορά από την αμιγή τιτανία, καθώς αυτή είναι ένα υλικό θερμικά ασταθές με αποτέλεσμα να χάνει την ειδική της επιφάνεια. Επικαλύπτοντας την λοιπόν με κάποιο άλλο θερμικά σταθερό υλικό, όπως η πυριτία, οι καταλυτικές της ιδιότητες βελτιώνονται σημαντικά (*Kalele et al., 2006*).

### *Μαγνητικές ιδιότητες*

Η σταθερότητα των μαγνητικών υλικών είναι πολύ σημαντική όταν μελετώνται οι μαγνητικές τους ιδιότητες. Για τη βελτίωση των επιφανειακών τους ιδιοτήτων και προκειμένου να αποτραπεί η αντίδρασή τους προς σχηματισμό οξειδίων, επικαλύπτονται με κάποιο αδρανές υλικό. Τα μαγνητικά υλικά είναι επιρρεπή στη συσσωμάτωση και παρουσιάζουν ανισοτροπικές αλληλεπιδράσεις. Η σταθερή διασπορά τους μπορεί να επιτευχθεί, είτε με αναγωγή του επιφανειακού τους φορτίου, είτε με προσρόφηση οργανικών μορίων στην επιφάνειά τους, τα οποία δε δημιουργούν κάποιο σταθερό χημικό δεσμό, όπως ομοιοπολικό, με τα μαγνητικά σωματίδια οπότε μπορούν εύκολα να εκροφηθούν (*Kalele et al., 2006; Wei et al., 2011*).

## **1.3.4 Εφαρμογές**

Τα νανοϋλικά πυρήνα-κελύφους, συγκριτικά με τα αμιγή υλικά, και λόγω των εξαιρετικών τους ιδιοτήτων, βρίσκουν εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα πεδίων όπως στη βιοϊατρική, στη φαρμακευτική, στην κατάλυση, στην προσρόφηση, στην ηλεκτρονική, στην αύξηση της φωτοφωταύγειας, κ.α.

Στον τομέα της βιοϊατρικής, τα νανοϋλικά αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως για ελεγχόμενο drug delivery, στη βιοαπείκνιση, στη σήμανση-ταυτοποίηση κυττάρων, ως βιοαισθητήρες και στη μηχανική των ιστών. Στις βιολογικές εφαρμογές, τα νανოსωματίδια

πυρήνα-κελύφους παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των αμιγών, που οδηγούν στη βελτίωση των τελικών ιδιοτήτων όπως: χαμηλή κυτταρο-τοξικότητα, αύξηση της διαλυτότητας, της βιο- και κυτταρο-συμβατότητας, καλύτερη σύζευξη με άλλα βιοενεργά μόρια, αυξημένη θερμική και χημική σταθερότητα κ.α. (Chatterjee et al., 2014).

Οι Jalaja et al., (Jalaja et al., 2016) παρασκεύασαν νανοϊνες με πυρήνα ζελατίνης και κέλυφος χιτοζάνης με σκοπό την εφαρμογή αυτών στην αναγέννηση ιστών. Οι Venditti et al., (Venditti et al., 2015) παρασκεύασαν νανοσωματίδια χρυσού με πολυμερικό κέλυφος [poly(3-dimethylammonium-1-propyne hydrochloride)] και μελέτησαν την αλληλεπίδραση αυτών με το ένζυμο BSAO (Bovine Serum Amine Oxidase) που χρησιμοποιείται για τη θεραπεία του καρκίνου.

Μία σημαντική πρόκληση, που συχνά αντιμετωπίζουν οι ερευνητές που δουλεύουν στο χώρο της κατάλυσης, είναι η ανάπτυξη υψηλά ενεργών και εκλεκτικών, ισχυρών, χαμηλού κόστους και φιλικών προς το περιβάλλον καταλυτικών συστημάτων. Η πρόκληση αυτή, στο σύνολό της ή εν μέρει, θα μπορούσε να αντιμετωπιστεί με την ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων με χαρακτηριστική δομή αυτήν του πυρήνα-κελύφους.

Οι Lee J.W. et al., (Lee J.W. et al., 2007) παρασκεύασαν σφαιρίδια πυρήνα-κελύφους  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  και παράλληλα εξέτασαν και τον αριθμό των επικαλύψεων που μπορούν να πραγματοποιηθούν στην επιφάνεια του  $\text{SiO}_2$ , με σκοπό την αποδόμηση του πορτοκαλί του μεθυλίου- MO (methyl orange) από ύδατα μέσω φωτοκατάλυσης. Οι Tedsree et al. (Tedsree et al., 2011) συνέθεσαν νανοσωματίδια αργύρου με ένα λεπτό στρώμα ατόμων παλλαδίου, τα οποία έδειξαν σημαντικά βελτιωμένη καταλυτική δράση στην έκλυση υδρογόνου από φορμικό οξύ σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Μία επιπλέον εφαρμογή των υλικών πυρήνα-κελύφους είναι και η ανίχνευση και απομάκρυνση ρύπων από υδατικά διαλύματα. Νανοσωματίδια πυρήνα-κελύφους, μαγνητίτη-πυριτίας, ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{SiO}_2$ ) έχουν παρασκευασθεί και εφαρμοσθεί ως νανοροφητές για την απομάκρυνση  $\text{Zn}^{2+}$  από υδατικά διαλύματα (Emadi et al., 2012).



**Εικόνα 1.3.2 :** Εφαρμογές των νανοϋλικών πυρήνα – κελύφους σε διάφορους τομείς της τεχνολογίας και ειδικά στην κατάλυση

**Πίνακας 1.3.1:** Παραδείγματα νανοϋλικών πυρήνα – κελύφους και οι εφαρμογές τους

Υλικό	Εφαρμογή	Πηγή
Fluorescein isothiocyanate dye/SiO <sub>2</sub>	Παρατήρηση κυττάρων (Cell labeling), Οπτική απεικόνιση	<i>He et al., 2004</i>
Ag/titanium	Οπτικοί αισθητήρες (Optical sensors)	<i>Sakai et al., 2006</i>
Coumarin 7 dye/SiO <sub>2</sub>	Οπτική απεικόνιση (Optical imaging)	<i>Ethiraj et al., 2007</i>
Hyperbranched polyglycerol/PEI	Μεταγραφή γονιδίων (Gene transfection)	<i>Zhang K. et al., 2009</i>
Fe/Au	Μεταφορά φαρμάκων	<i>Jafari et al., 2010</i>
Au/Pd	Αμπερομετρικός αισθητήρας	<i>Chen et al., 2010</i>
CeO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub>	Χημική μηχανική στίλβωση (chemical mechanical polishing-CMP)	<i>Zhao et al., 2010</i>
FeCo/graphite	Απεικόνιση Μαγνητικού Συντονισμού (Magnetic Resonance Imaging-MRI), Οπτική απεικόνιση	<i>Kosuge et al., 2011</i>
Polystyrene (PS)/Au	Αναγωγή 4-νιτροφαινόλης από NaBH <sub>4</sub>	<i>Zhou J. et al., 2012</i>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>	Χημειορροφητές φθορισμού προς επιλεκτική ανίχνευση ιόντων Zn <sup>2+</sup>	<i>Wang Y., et al., 2012</i>
Ag@Au core shell NPs	Χρωματομετρική ανίχνευση ιχνών ιόντων Cr <sup>6+</sup>	<i>Xin et al., 2012</i>
Au@TiO <sub>2</sub>	Φωτοκαταλυτική έκλυση υδρογόνου	<i>Ngaw et al., 2014</i>

## 1.4 Νανοϋλικά Πυριτίας – Μετάλλου (*Silica – Metal Core – Shell Np*)

Τα νανοσωματίδια πυριτίας – μετάλλου αποτελούν μία από τις δημοφιλέστερες κατηγορίες νανοϋλικών με δομή πυρήνα – κελύφους. Αποτελούνται από πυρήνα πυριτίας και από νανοκέλυφος κάποιου μετάλλου και λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων που εμφανίζουν, αλλά και του εύρους των πεδίων εφαρμογής τους, έχουν κάνει την επιστημονική κοινότητα να στραφεί σε αυτά και να τα μελετήσει. Εκτός, λοιπόν, από τις πολλαπλές κι απαιτητικές εφαρμογές στις οποίες δύνανται να χρησιμοποιηθούν (π.χ. κατάλυση, βιοαισθητήρες, φαρμακευτική κλπ), κύριο χαρακτηριστικό αυτών των νανοϋλικών είναι η δυνατότητα ελέγχου των ιδιοτήτων τους μέσω τροποποίησης της γεωμετρίας τους, της μορφολογίας και του πάχους τους κελύφους, αλλά και του υλικού του κελύφους (*Jankiewicz B.J et al., 2012*).

Τα νανοϋλικά πυριτίας – μετάλλου μπορούν να παρασκευαστούν με διάφορες μεθόδους, όπως για παράδειγμα με i) ανάπτυξη του μεταλλικού νανοκελύφους στους πυρήνες πυριτίας μέσω εναποθεθειμένων νανοσωματιδίων μετάλλου σε αυτούς, ii) αναγωγή του μεταλλικού ιόντος συνοδευόμενη από προσκόλληση των μεταλλικών νανοσωματιδίων στην χημικά τροποποιημένη επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας και iii) δημιουργία του μεταλλικού νανοκελύφους κάτω από συνθήκες υπερήχων (*Jankiewicz B.J et al., 2012*).

Σήμερα, ο χρυσός είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο μέταλλο για το σχηματισμό του κελύφους στα νανοϋλικά πυριτίας – μετάλλου, εξαιτίας των ωφέλιμων ιδιοτήτων που παρουσιάζει, οι οποίες τον καθιστούν κατάλληλο για χρήση σε πολλές εφαρμογές. Οι ιδιότητες αυτές σχετίζονται κυρίως με την χημική σταθερότητα του χρυσού. Εκτός από τον χρυσό, άλλα μέταλλα, όπως ο άργυρος, η πλατίνα, το παλλάδιο, το νικέλιο και ο χαλκός, χρησιμοποιούνται επίσης για τη δημιουργία κελύφους σε αυτήν την κατηγορία νανοϋλικών (*Jankiewicz B.J et al., 2012*).

Σε πολλές περιπτώσεις σύνθεσης νανοσωματιδίων πυριτίας – μετάλλου, είναι δυνατόν τόσο τα σωματίδια που θα σχηματίσουν το κέλυφος όσο και η επιφάνεια του πυρήνα να είναι όμοια φορτισμένα. Έτσι, η ανάπτυξη ηλεκτροστατικών δυνάμεων έλξης μεταξύ τους κρίνεται σχεδόν αδύνατη, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται ή να μην πραγματοποιείται η επικάλυψη. Για αυτόν τον λόγο, τα νανοσφαιρίδια πυριτίας συχνά υφίστανται επιφανειακή χημική τροποποίηση με δραστικούς συνδέτες ή πολυμερή, προκειμένου να διευκολυνθεί η προσκόλληση των μεταλλικών νανοσωματιδίων στους πυρήνες και να επιτευχθεί η επικάλυψη (*Lim YT et al., 2003*). Στον Πίνακα 1.4.1 καταγράφονται ορισμένες ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την επιφανειακή χημική τροποποίηση των πυρήνων πυριτίας.

**Πίνακας 1.4.1:** Ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την επιφανειακή τροποποίηση της πυριτίας

<b>«Τροποποιητής» επιφάνειας SiO<sub>2</sub></b>	<b>Λειτουργική ομάδα</b>
(3-Aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS)	NH <sub>2</sub>
(3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES)	NH <sub>2</sub>
N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-trimethoxysilane (AEAPTMS)	NH <sub>2</sub>
(3-Aminopropyl)dimethylmethoxysilane (APMS)	NH <sub>2</sub>
Polyethyleneimine (PEI)	NH <sub>2</sub>
Polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC)	[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTS, MPTMS)	SH
(3-Mercaptopropyl)triethoxysilane (MPES)	SH
(3-Mercaptopropyl)methyl-dimethoxysilane (MPDMS)	SH
2-(Diphenylphosphino)-ethyltriethoxysilane (DPPETES)	PPh <sub>2</sub>
Propyltrimethoxysilane (PTMS)	CH <sub>3</sub>
Methyltrimethoxysilane (MTMS)	CH <sub>3</sub>
Methyltriethoxysilane (MTES)	CH <sub>3</sub>
Vinyltrimethoxysilane (VTMS)	-CH=CH <sub>2</sub>
Vinyltriethoxysilane (VTES)	-CH=CH <sub>2</sub>
APTES+succinic anhydride	COOH
Tin (II) chloride SnCl <sub>2</sub>	Sn

## 1.5 Νανοϋλικά Πυριτίας/Αργύρου (Core-Shell Np SiO<sub>2</sub>@Ag)

Τα νανοσωματίδια μετάλλων και ειδικά ευγενών μετάλλων έχουν προκαλέσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον από την πλευρά των ερευνητών. Τα νανοσωματίδια μετάλλων έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολλούς επιστημονικούς και τεχνολογικούς τομείς και σε ποικίλες εφαρμογές εξαιτίας της μεγάλης αναλογίας επιφάνειας-όγκου που έχουν. Αυτή η ιδιότητα τα καθιστά ιδιαίτερα δραστικά και επομένως πιο ελκυστικά στο να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές. (Christian, Von der Kammer, Baalousha, & Hofmann, 2008).

Ειδικότερα, τα νανοσωματίδια πυρήνα – κελύφους που συντίθενται όταν ένα μέταλλο επικαλύπτει (ως κέλυφος) διηλεκτρικά κολλοειδή (πχ. SiO<sub>2</sub>) παρουσιάζουν – εξαρτώμενες από το μέγεθος – οπτικές, ηλεκτρονικές και καταλυτικές ιδιότητες, οι οποίες είναι διαφορετικές από εκείνες των υπόλοιπων νανοσωματιδίων (Liang et al., 2003; Caruso et al., 2001; Pham et al., 2002). Για παράδειγμα, οι ανακλάσεις πλασμονίου των μεταλλικών νανοκελύφων μπορούν να μεταφερθούν από τις ορατές στις υπέρυθρες περιοχές της φασματοσκοπίας με τη μεταβολή των διαστάσεων του πυρήνα και του κελύφους, ενώ ακόμη τα νανοκελύφη μετάλλων προσφέρουν μεγαλύτερη ενίσχυση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου συγκριτικά με τα άλλα νανοσωματίδια (Jackson et al., 2001; Tanabe et al., 2008).

Πιο συγκεκριμένα, για τα νανοσωματίδια πυριτίας – αργύρου που συντίθεται με τη μορφή πυρήνα – κελύφους, τα οποία αποτελούν και αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, έχουν γίνει πολλές μελέτες, οι οποίες έδειξαν τη μοναδική δομή και τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες χάρη στα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε μια σειρά τομέων (B.J. Jankiewicz et al., 2012). Βρίσκονται στο επίκεντρο πολλών βιολογικών και βιοχημικών ερευνών (J.L. Elechiguerra et al., 2005), όπως για παράδειγμα στη διαγνωστική του καρκίνου ή την ταυτοποίηση παθογόνων ουσιών (Kalele et al., 2005), στη φασματοσκοπία (Nie et al., 1997), ως καινοτόμοι βιοκαταλύτες (Phadtare et al., 2003) κ.α., ενώ ακόμη ο άργυρος χρησιμοποιείται ευρέως ως κέλυφος για την επικάλυψη πυρήνων (νανοσφαιριδίων) πυριτίας λόγω της αντιμικροβιακής και μη τοξικής του δράσης, οπότε τα νανοσωματίδια αυτά είναι κατάλληλα και για χρήση ως αντιμικροβιακοί παράγοντες στην ιατρική αλλά και για χρήση σε διεργασίες καθαρισμού των υδάτων.

Αποτελούν τα πιο δημοφιλή σε σχέση με τα υπόλοιπα νανοσωματίδια μετάλλων πυρήνα – κελύφους, εξαιτίας των ποικίλων μεθόδων που υπάρχουν για την παρασκευή τους. Για παράδειγμα, οι Ye et al., πρότειναν μία μέθοδο δύο βημάτων (σταδίων): στο πρώτο βήμα τα Ag<sup>+</sup> (AgNO<sub>3</sub>) ανάγονται σε νανοσωματίδια Ag με χρήση πολυβινυλπυρρολιδόνης (PVP) παρουσία N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο. Η PVP εκτός από αναγωγικό μέσο δρα και ως σταθεροποιητικός παράγοντας. Στο δεύτερο βήμα, η εναπόθεση των νανοσωματιδίων Ag στους ήδη παρασκευασμένους πυρήνες πυριτίας πραγματοποιείται από την αναγωγή του AgNO<sub>3</sub> με φορμαλδεΰδη. Συνεπώς, μια ομοιόμορφη επικάλυψη σωματιδίων αργύρου (νανοκέλυφος) διαμορφώνεται στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας. (Ye et al., 2007). Ακόμη, οι Kobayashi et al., χρησιμοποίησαν SnCl<sub>2</sub> προκειμένου να ενεργοποιήσουν την επιφάνεια των νανοσφαιριδίων πυριτίας (SiO<sub>2</sub>) κι έπειτα προστέθηκαν τα Ag<sup>+</sup>, όπου υπέστησαν αναγωγή από τα ιόντα Sn<sup>2+</sup>, αλλά και από την προσθήκη γλυκόζης, προς σχηματισμό νανοσωματιδίων Ag, τα οποία εντέλει εναποτέθηκαν στην επιφάνεια των σφαιριδίων πυριτίας (Kobayashi et al., 2001).

### 1.5.1 Το Διοξείδιο του Πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) ως πυρήνας

Η δυναμική ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας τα τελευταία χρόνια έχει προκαλέσει το έντονο ενδιαφέρον της πλειοψηφίας των ερευνητών. Εξαιρετικό παράδειγμα είναι τα διάφορα νανοσωματίδια, όπου η έρευνα εστιάζει στον σχεδιασμό τους, την παραγωγή τους, τον χαρακτηρισμό τους και τις εφαρμογές τους. Οι ιδιότητές τους και οι ιδιαίτερες λειτουργίες τους μπορούν να ελεγχθούν με βάση το σχήμα και το μέγεθός τους στη νανοκλίμακα. Οι εν δυνάμει εφαρμογές των υλικών αυτών είναι πάρα πολλές. Η νανοτεχνολογία και η επιστήμη των νανοϋλικών είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τους διάφορους τύπους των υλικών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των νανοδομών. Ένα από τα πιο δημοφιλή υλικά που χρησιμοποιείται είναι το διοξείδιο του πυριτίου.

Το διοξείδιο του πυριτίου ή πυριτία (silica), το πιο δημοφιλές υλικό των ημιαγωγών, είναι ένα από τα πιο άφθονα υλικά στο φλοιό της γης. Αποτελεί το πιο απλό πυριτικό κεραμικό. Πρόκειται για ένα κεραμικό με τρισδιάστατο πλέγμα στο οποίο τα τετράεδρα ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup> συνδέονται μεταξύ τους μέσω κοινών ατόμων οξυγόνου στις κορυφές των τετραέδρων (corner-sharing tetrahedral). Έτσι, τα άτομα του υλικού αποκτούν σταθερές ηλεκτρονικές δομές, γεγονός που συνεπάγεται και σταθερότητα της χωρικής δομής του κεραμικού.

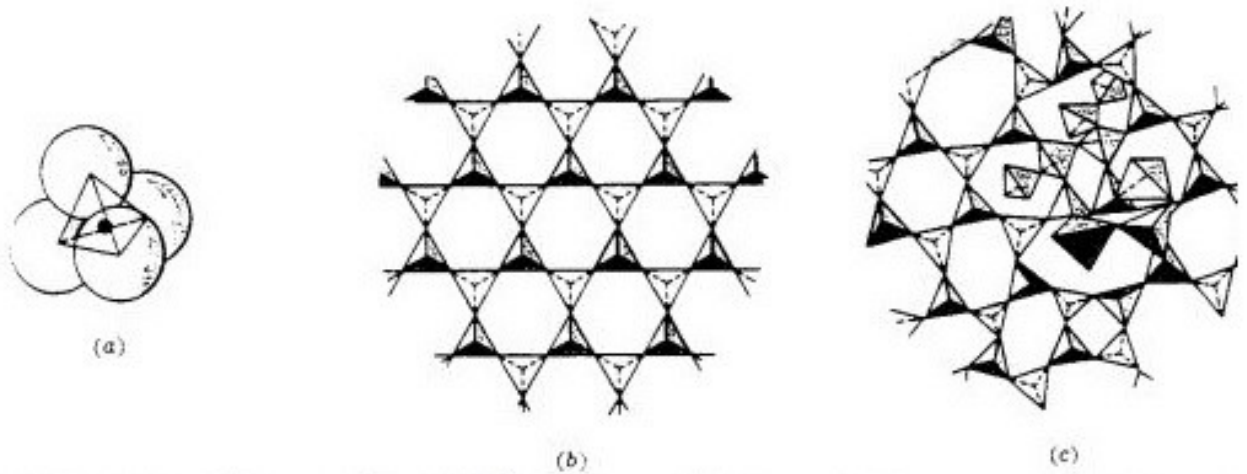
Η πυριτία είναι πολυμορφικό κεραμικό και εμφανίζεται σε διάφορες κρυσταλλικές δομές, όπως ο χαλαζίας, ο χριστοβαλλίτης και ο τριδυμίτης, άλλα και σε άμορφη (υαλώδη) φάση. Αποτελεί συστατικό πολλών ορυκτών και πολύτιμων και μη λίθων. Όπως στην κρυσταλλική πυριτία, έτσι και στην άμορφη, η δομική μονάδα είναι το τετράεδρο ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup>. Η δομή της άμορφης πυριτίας είναι τρισδιάστατη με τα τετράεδρα να συνδέονται μέσω κοινών κορυφών. Η τρισδιάστατη δομή της πυριτίας έχει μεγάλα διάκενα και κατιόντα άλλων μετάλλων μπορούν να καταλάβουν θέσεις σε αυτά τα διάκενα του υαλώδους πλέγματος. Με άλλα λόγια, η υαλώδης πυριτία είναι πορώδες υλικό. Αποτελεί το βασικό συστατικό για ένα ευρύ φάσμα γυαλιών καθώς και για την κατασκευή οπτικών ινών.

Είναι σταθερή στο νερό και σε υψηλές θερμοκρασίες όπως επίσης και πολύ καλό μονωτικό υλικό. Η διαθεσιμότητα της πυριτίας, η χημική της αδράνεια και η αντοχή είναι τα χαρακτηριστικά εκείνα στα οποία οφείλεται η ευρεία της χρήση (Π. Πίσσης, Κ. Ράπτης, 2003).

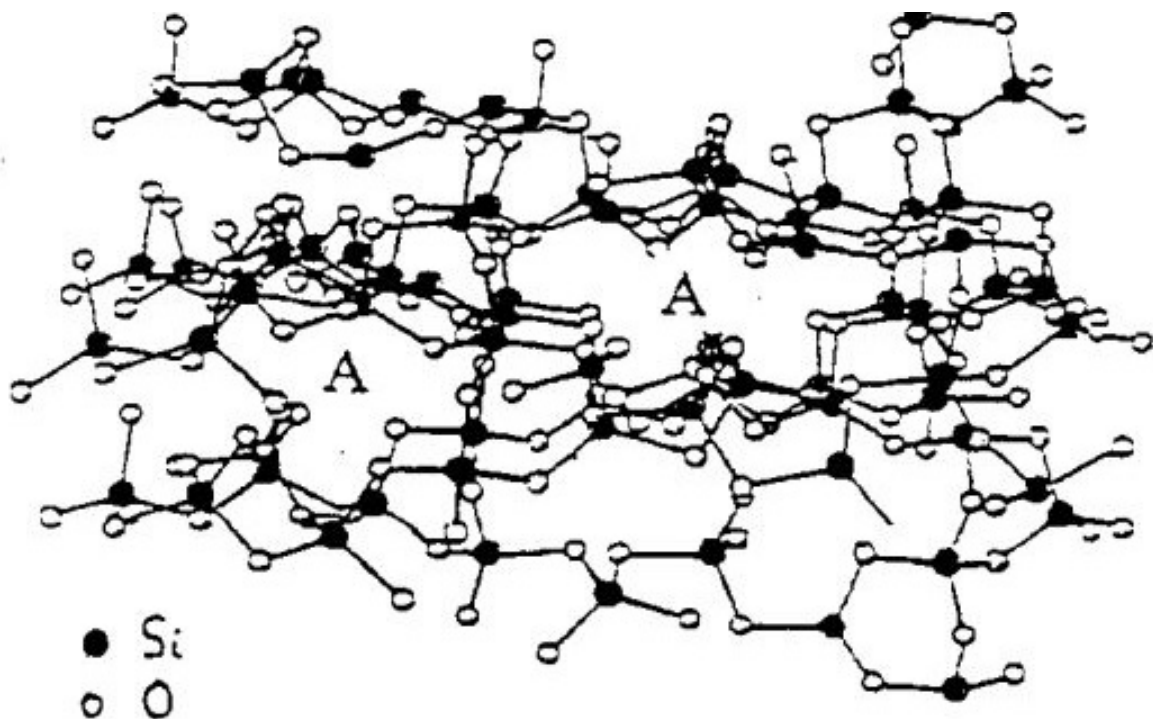
Ένα από τα πλεονεκτήματα του διοξειδίου του πυριτίου, ειδικά για οπτικές εφαρμογές, είναι η διαφάνειά του σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος από 300 έως 800 nm. Σε γενικές γραμμές είναι χημικά αδρανές και αντιδρά μόνο υπό βρασμό, με πυκνά υδατικά διαλύματα KOH και NaOH, τηγμένο  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και  $\text{K}_2\text{CO}_3$  και υδροφθόριο ή διαλύματα αυτού. Για παράδειγμα η αντίδραση με υδροφθορικό οξύ οδηγεί στην παραγωγή εξαφθοροπυριτικού οξέος. Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται στην βιομηχανία των ημιαγωγών για την απομάκρυνση ή τη χάραξη στρωμάτων διοξειδίου του πυριτίου καθώς επίσης και στην παραγωγή νανοδομών. Επιπλέον, η αντίσταση του διοξειδίου του πυριτίου



στην πήξη και η ουδετερότητά του στην οξειδοαναγωγή είναι δύο χαρακτηριστικά του που αξίζει να σημειωθούν (*Jankiewicz et al., 2012*).



**Εικόνα 1.5.1 :** α) Δομική μονάδα τετραέδρου  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , b) κρυσταλλική πυριτιά όπου τα τετράεδρα έχουν τάξη μακράς εμβέλειας, c) άμορφη πυριτιά στην οποία απουσιάζει η τάξη μακράς εμβέλειας



**Εικόνα 1.5.2 :** Τρισδιάστατο υαλώδες πλέγμα πυριτίας

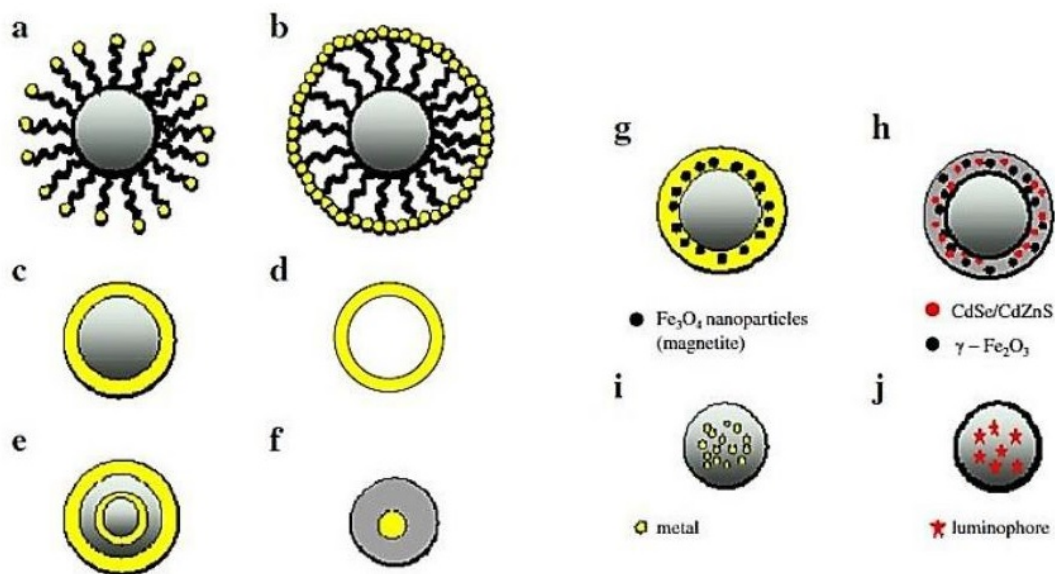
Οι προαναφερθείσες ιδιότητες του  $\text{SiO}_2$  το καθιστούν κατάλληλο για πολλές εφαρμογές, όπως στην παραγωγή κεραμικών υλικών και γυαλιού, στη βιομηχανία των ημιαγωγών και της μεταλλουργίας, στην παραγωγή φωτοβολταϊκών και σε πλήθος άλλων εφαρμογών. Η πορώδης πυριτία είναι επίσης ένα από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά στην προσρόφηση και στην κατάλυση όπως επίσης και ως πυρήνας για χημικά σταθερές φάσεις. Οι εφαρμογές αυτές συνδέονται με τη μεγάλη ειδική επιφάνεια των νανοδομών του  $\text{SiO}_2$ . Για παράδειγμα νανοσωματίδια με διάμετρο από 5 έως 1000 nm έχουν ειδική επιφάνεια που κυμαίνεται από 545 έως  $2.73 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Νανοσωματίδια άμορφης πυριτίας, κολλοειδών αιωρημάτων και πυρογενούς πυριτίας χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα σε πολυμερή και ελαστικά προκειμένου να ενισχύσουν τις μηχανικές τους ιδιότητες, ως πρόσθετα σε υγρές φάσεις με σκοπό τη σταθεροποίηση των αιωρημάτων καθώς επίσης και ως πληρωτικά μέσα σε ένα ευρύ φάσμα πολυμερικών υλικών, συμπεριλαμβανομένων και των οδοντιατρικών υλικών. Η μεγαλύτερη εφαρμογή των νανοσωματιδίων αυτών και ιδιαίτερα της πυρογενούς πυριτίας και των κολλοειδών αιωρημάτων είναι η χημική και μηχανική κατεργασία ημιαγωγών χρησιμοποιώντας τη νέα τεχνική CMP (Chemical Mechanical Planarization) (*Burns et al., 2006; Jankiewicz et al., 2012*).

Το διοξείδιο του πυριτίου, με διηλεκτρική σταθερά  $\sim 4.5$  είναι ένα από τα πιο δημοφιλή υλικά που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση υλικών πυρήνα-κελύφους λόγω της μεγάλης του σταθερότητας έναντι της συσσωμάτωσης. Αυτό οφείλεται στην πολύ χαμηλή σταθερά Hamaker η οποία καθορίζει τις ελκτικές δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των σωματιδίων και του υδατικού μέσου. Είναι επίσης χημικά αδρανές, οπτικά διαπερατό και αποτρέπει τις οξειδωτικές αντιδράσεις στον πυρήνα (*Kalele, 2006*).

Διάφορα σφαιρικά σωματίδια πυρήνα κελύφους όπου η πυριτία χρησιμοποιείται ως πυρήνας, κελύφος ή ως μέσο για την ενθυλάκωση νανοσωματιδίων παρουσιάζονται στην εικόνα 1.5.3 (*Jankiewicz et al., 2012*).

Πολλές έρευνες που πραγματοποιούνται συνεχώς εστιάζουν στη σύνθεση νανοσωματιδίων πυρήνα-κελύφους με χρήση πυριτίας ως πυρήνα για διάφορες εφαρμογές (*Yang Y. et al., 2008; Yang Y et al., 2010; Zhang Z. et al., 2010; Chen 2013*). Για παράδειγμα, πολλοί ερευνητές στράφηκαν στη σύνθεση νανοσωματιδίων πυρήνα – κελύφους πυριτίας - αργύρου (*Jasiorski et al., 2009; Kamaruddin and Stephan, 2011*). Οι κύριοι λόγοι που τους ώθησαν σε αυτό είναι το χαμηλό κόστος παρασκευής, οι εξαιρετικές αντιμικροβιακές ιδιότητες που εμφανίζει ο άργυρος, η μεγάλη ποικιλία των μεθόδων σύνθεσης, το γεγονός ότι ο άργυρος αποτελεί μη τοξικό μέταλλο, αλλά και παλαιότερες μελέτες που έχουν δείξει ότι τα νανοσωματίδια πυριτίας – αργύρου ανταποκρίνονται ικανοποιητικά σε εφαρμογές όπως η κατάλυση (*Jasiorski et al., 2009; Cheng et al., 2003; Lee J.W. et al., 2005*).



**Εικόνα 1.5.3 :** Διάφορες νανοδομές πυρήνα-κελύφους: (α) επιφανειακά τροποποιημένος πυρήνας με νανοσωματίδια (β) το σωματίδιο α μετά από αναγωγή των μεταλλικών μορίων στην επιφάνεια του, (γ) Μεταλλική επικάλυψη σε διηλεκτρικό πυρήνα, (δ) κβαντική φυσαλίδα (ε) πυρήνας με πολλαπλά κελύφη, (ς) ενθυλάκωση μικρών μεταλλικών νανοσωματιδίων σε μεγαλύτερα διηλεκτρικά σωματίδια, (ζ) μεταλλικό κέλυφος που περιέχει μαγνητικά σωματίδια σε διηλεκτρικό πυρήνα (η) διηλεκτρικό κέλυφος που περιέχει μαγνητικά και κβαντικά σωματίδια σε διηλεκτρικό πυρήνα, (ι) και (κ) μεταλλικά νανοσωματίδια και οργανικά μόρια που έχουν φωταύγεια (organic luminophore molecules) αντίστοιχα, ενθυλακωμένα σε διηλεκτρικά σωματίδια (Jankiewicz et al., 2012).

Οι Jeong et al., (Jeong et al., 2014) έχοντας ως σκοπό την αφαίρεση οργανικών ρύπων από ύδατα μέσω φωτοκατάλυσης παρασκεύασαν CSNp  $\text{SiO}_2@ZnO$  καθώς το υλικό αυτό συνδυάζει την προσροφητική ικανότητα του  $\text{SiO}_2$  και τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του  $\text{ZnO}$ . Ο συνδυασμός αυτός αυξάνει το χρόνο δράσης του τελικού υλικού καθώς έρευνες έχουν δείξει ότι η δραστηριότητα των απλών ροφητών είναι περιορισμένη λόγω της πλήρωσης των ενεργών θέσεων με αποτέλεσμα να απαιτείται η αναπλήρωση του υλικού. Οι Jasiorski et al., (Jasiorski et al., 2009) συνέθεσαν νανοσωματίδια πυρήνα – κελύφους, με χρήση της πυριτίας ως πυρήνα και αργύρου ως κέλυφος, προκειμένου να εισαχθούν στην πάστα πολυμερούς και να εναποτεθούν στην επιφάνεια υφασμάτων για αντιμικροβιακή δράση.

### 1.5.2 Ο Άργυρος (Ag) ως κέλυφος

Ο άργυρος είναι ένα ευγενές μέταλλο της πρώτης δευτερεύουσας ομάδας (ομάδας χαλκού) του περιοδικού συστήματος. Ο αυτοφυής άργυρος κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και η κυψελίδα του σχηματίζει έναν ολοεδρικά κεντρωμένο κύβο. Είναι σπάνιο στοιχείο και συμμετέχει στο φλοιό της γης με 0,079 ppm ή 0,0000079%, δηλαδή 20 φορές συχνότερα από το χρυσό. Πρόκειται για ένα μαλακό και ελατό μέταλλο με μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα και την τρίτη κατά σειρά (μετά το ήλιο και το διαμάντι) θερμική αγωγιμότητα. Η εμφάνιση ιδιόμορφων κρυστάλλων αργύρου είναι εξαιρετικά σπάνια.

Αντίθετα, ο αυτοφυής άργυρος εμφανίζεται κυρίως σε τριχοειδή, νηματοειδή, βρυόμορφα έως δενδρικά συσσωματώματα και σε μορφή ελασμάτων ή βόλων, ενώ πολύ γνωστές είναι και οι βοστρυχοειδείς αναπτύξεις αυτοφυούς αργύρου (Σ.Γ Σαββίδης, *Βασικές Αρχές και Εφαρμογές της Ορυκτολογίας*, 2014).

Η σκληρότητά του κυμαίνεται μεταξύ 3 και 3.5 κατά Moh's και το ειδικό του βάρος μεταξύ 9.6 έως 12 g/cm<sup>3</sup> (ανάλογα με την καθαρότητα του δείγματος). Ο άργυρος είναι ελατός και όλκιμος, έχει γραμμή κόνεως χρώματος ασημί με μεταλλική λάμψη, χρώμα ασημόλευκο που καλύπτεται σταδιακά με μαύρες επιφλοιώσεις, μεταλλική λάμψη, ανύπαρκτο σχισμό και ακιδωτό θραυσμό. Έχει χαμηλό σημείο τήξης (960°C) και διαλύεται σε νιτρικό οξύ (HNO<sub>3</sub>). Μαζί με τον αυτοφυή άργυρο (σε παραγένεση) εμφανίζονται κατά κανόνα και θειούχα ορυκτά του, όπως ο αργεντίτης (Ag<sub>2</sub>S). Οι μεγαλύτερες όμως ποσότητες αργύρου προέρχονται σήμερα ως παραπροϊόν από κοιτάσματα μολύβδου (γαληνίτη) και χαλκού (χαλκοπυρίτη). Σήμερα, οι σημαντικότεροι παραγωγοί αργύρου είναι το Περού, η Βολιβία, το Μεξικό, οι ΗΠΑ και ο Καναδάς (Σ.Γ Σαββίδης, *Βασικές Αρχές και Εφαρμογές της Ορυκτολογίας*, 2014).

Εκτός από τα παραπάνω φυσικά χαρακτηριστικά, ο άργυρος έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών για τις πολύτιμες ιδιότητές του κυρίως στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Ο άργυρος ως ένας αντιμικροβιακός και μη τοξικός παράγοντας παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον για να χρησιμοποιηθεί με έναν ιδιαίτερο τρόπο στις ίνες των υφασμάτων. Πιο συγκεκριμένα, οι ίνες από βαμβάκι αποτελούν ένα ευνοϊκό περιβάλλον για την ανάπτυξη μικροβίων, γεγονός που οφείλεται κυρίως στην μεγάλη απορροφητική τους ικανότητα και κατ' επέκταση στη συγκράτηση υγρασίας. (Chen *et al.*, 2008). Η βλαβερή αυτή επίδραση των μικροβίων μπορεί να αντιμετωπιστεί μέσω ενός ανθεκτικού αντιμικροβιακού «φινιρίσματος» των υφασμάτων (Gao *et al.*, 2008).

Οι Dastjerdi και Montazer (Dastjerdi and Montazer, 2010) δημοσίευσαν ένα άρθρο που πραγματευόταν τη χρήση ανόργανων νανοϋλικών για τη δημιουργία αντιμικροβιακών υφασμάτων. Σε αυτά τα υλικά συμπεριλαμβάνονται και τα νανοσωματίδια αργύρου, τα οποία είναι ευρέως γνωστά για τις αντιμικροβιακές τους ιδιότητες, λόγω της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας, αλλά και του μεγάλου ποσοστού ατόμων στην επιφάνεια. (Abramov *et al.*, 2009). Συνεπώς, παρουσιάζουν υψηλή αντιμικροβιακή δράση ακόμα και αν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Silva Paula *et al.*, 2009). Ο άργυρος χρησιμοποιείται στα ρούχα με δύο τρόπους: (α) με ενσωμάτωση Ag<sup>+</sup> εντός του πολυμερούς και (β) με επίστρωση αργύρου πάνω σε νήματα. Και στις δύο περιπτώσεις ο άργυρος αποτρέπει την ανάπτυξη ευρέος φάσματος των βακτηρίων και μυκήτων.

Πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι η επικάλυψη ινών με νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs) μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους. Οι Perelshtein *et al.*, εναπόθεσαν νανοσωματίδια Ag μέσου μεγέθους 80 nm πάνω σε ίνες από νάιλον, πολυεστέρα και βαμβάκι, τα οποία παρουσίασαν αφ' ενός ισχυρή προσκόλληση πάνω στις ίνες αυτές με την επίδραση υπέρηχης ακτινοβολίας κι αφετέρου εξαιρετικές αντιβακτηριακές ιδιότητες κατά

των Gram θετικών και Gram αρνητικών βακτηρίων (*Perelshtein et al., 2008*). Αντίστοιχη λειτουργία επιτελούν και τα νανοσωματίδια πυρήνα – κελύφους, όπου ως νανοκέλυφος χρησιμοποιείται ο Ag και ως πυρήνας η πυριτία ( $\text{SiO}_2$ ).

Οι *Jasierski et al.*, συνέθεσαν νανοσφαιρίδια πυριτίας επικαλυμμένα με - 20 nm μεγέθους - νανοσωματίδια Ag, προκειμένου να εισαχθούν στην πάστα πολυμερούς και να εναποτεθούν στην επιφάνεια υφασμάτων για αντιμικροβιακή δράση. Παρατηρήθηκε ότι τα υφάσματα τριών στρώσεων επικάλυψης που ήταν ενισχυμένα με 2% και 2.5%  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$ , εμφάνιζαν αντιβακτηριακή δράση, ενώ εκείνα με χαμηλότερες συγκεντρώσεις ήταν μη αποτελεσματικά (*Jasierski et al., 2009*). Άλλο χαρακτηριστικό παράδειγμα της αντιμικροβιακής δράσης του νανοκελύφους από Ag, είναι αυτό που δοκιμάστηκε από τους *Wang et al.*, οι οποίοι συνέθεσαν και τοποθέτησαν νανοσωματίδια πυριτίας – αργύρου σε μάλλινες ίνες. Το συμπέρασμα που προέκυψε ήταν πως για περιεκτικότητα νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2 - \text{Ag}$  1% wt, η αντιβακτηριακή δράση αντιστοιχούσε στο 90% κατά της *Escherichia coli* και 96% κατά του *Staphylococcus aureus* (*Wang et al., 2007*).

Τα νανοσωματίδια αργύρου χρησιμοποιούνται ευρέως σε χρωστικές ουσίες, συσκευασίες τροφίμων, ιατρικές εφαρμογές, κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, συστήματα καθαρισμού του αέρα και των υδάτων κ.α., ενώ ταυτόχρονα είναι γνωστά για τις αντιβακτηριακές τους ιδιότητες, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Έχουν μελετηθεί ευρέως και χρησιμοποιούνται εκτεταμένα κυρίως λόγω της αποδεδειγμένης αντιμικροβιακής τους αποτελεσματικότητας έναντι των Gram θετικών και Gram αρνητικών βακτηρίων, των ιών και άλλων ευκαρυωτικών μικροοργανισμών (*Rai, Yadav, & Gade, 2009*).

Ο ακριβής μηχανισμός της αντιμικροβιακής τους δράσης δεν έχει πλήρως χαρακτηριστεί. Παρόλα αυτά, ο μηχανισμός της αντιμικροβιακής δράσης των ιόντων αργύρου έχει διασαφηνιστεί. Προηγούμενες μελέτες αναφέρουν ότι τα ιόντα αργύρου διεισδύουν στο κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων μετά από αλληλεπίδραση με τις πεπτιδογλυκάνες που το αποτελούν (*Mosselhy, et al., 2015*) και στη συνέχεια αλληλεπιδρούν με τις βάσεις του DNA, επηρεάζοντας την ικανότητα διπλασιασμού του. Το DNA στη συνέχεια μετατρέπεται σε μια συμπυκνωμένη μορφή, η οποία έχει παρατηρηθεί με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχομένης δέσμης (Transmission Electron Microscopy) (*Mosselhy, et al., 2015*), που αντιδρά με ομάδες θειόλης των πρωτεϊνών, οδηγώντας στην κυτταρική θανάτωση (*Rai, Yadav, & Gade, 2009; Radzig, et al., 2013*).

Πλήθος μελετών υποστηρίζουν ότι η δράση των νανοσωματιδίων οφείλεται στην απελευθέρωση ιόντων αργύρου από την οξειδωμένη τους επιφάνεια (*Bondarenko, Ivask, Käkinen, Kurvet, & Kahru, 2013*). Άλλες υποστηρίζουν πως οφείλεται είτε στη μηχανική διάσπαση του κυτταρικού τοιχώματος των βακτηρίων από τα ίδια τα νανοσωματίδια (*Mosselhy, et al., 2015*), είτε στον συνδυασμό και των δύο αυτών προαναφερθέντων μηχανισμών. Πολλές μελέτες υποστηρίζουν επίσης πως τα ιόντα αργύρου  $\text{Ag}^+$  είναι πιο τοξικά από τα νανοσωματίδια αργύρου (*Mosselhy, et al., 2015*), (*Seong & Lee, 2017*), (*Mallevre, et al., 2016*). Σε κάθε περίπτωση, έχει διαπιστωθεί σε εργαστηριακό επίπεδο η

καταστροφή του DNA, ο σχηματισμός δραστικών ειδών οξυγόνου (Radical Oxygen Species, ROS) που προκαλεί οξειδωτικό στρες, και η ενδοκυτταρική αύξηση των επιπέδων  $\text{Ca}^{2+}$  (Radzig, et al., 2013), (Seong & Lee, 2017).

Όσον αφορά στην αντιμικροβιακή δράση των νανοσωματιδίων αργύρου έναντι της *Salmonella enterica*, έχει διαπιστωθεί η αποπόλωση της εσωτερικής μεμβράνης, χωρίς διαταραχή της εξωτερικής μεμβράνης (μόνο διείσδυση), και η κυτταρική απόπτωση, κατά την έκθεση του βακτηρίου σε χαμηλές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων. Κατά την έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις, παρατηρήθηκε και διάρρηξη της μεμβράνης (Seong & Lee, 2017). Επιπλέον, ορισμένοι ορότυποι της *Salmonella enterica*, συμπεριλαμβανομένης και της *Salmonella Enteritidis*, εμφανίζονται πιο ευαίσθητοι στα AgNPs (Berton, et al., 2014).

Τέλος, άλλες χρήσεις νανοσωματιδίων πυρήνα – κελύφους, όπου ως κέλυφος χρησιμοποιούνται ο άργυρος, αφορούν περιβαλλοντικούς σκοπούς και πιο συγκεκριμένα την κατάλυση. Για παράδειγμα, οι Xu et al., συνέθεσαν νανοσωματίδια Au@Ag ελεγχόμενου μεγέθους 2 – 6 nm που τοποθετήθηκαν σε μεταλλικά – οργανικά πλαίσια (MOFs). Έτσι, προέκυψαν νανοϋλικά Au – Ag – ZIF – 8 που αξιοποιήθηκαν για την καταλυτική αναγωγή της 4 – νιτροφαινόλης με χρήση  $\text{NaBH}_4$  ως αναγωγικό μέσο στο νερό.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup> : ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

---

### 2.1 Γενικά Στοιχεία

Τα πολυμερή είναι μακρομοριακές ενώσεις, δηλαδή ενώσεις, οι οποίες αποτελούνται από μεγάλα μόρια. Τα μόρια αυτά χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσότερων ομάδων που καλούνται δομικές μονάδες και είναι μεταξύ τους ενωμένες με ομοιοπολικό δεσμό σε επαρκή αριθμό, για να παρουσιάζει αυτό ένα σύνολο ιδιοτήτων, το οποίο παραμένει πρακτικώς αμετάβλητο με την προσθήκη ή την αφαίρεση μιας ή περισσότερων δομικών μονάδων (Σιμιτζής, 1994).

Τέτοιες μακρομοριακές ενώσεις βρίσκονται στη φύση ως οργανικές (π.χ. φυσικό καουτσούκ), ανόργανες (π.χ. πυριτικό οξύ), ή μπορούν να παραχθούν συνθετικά (π.χ. πολυαιθυλένιο). Η δομή των μακρομοριακών ενώσεων παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις χαρακτηριστικές ιδιότητες, τις οποίες παρουσιάζουν τα υλικά αυτά. Εξ' αιτίας των ασυνήθιστων και σημαντικών ιδιοτήτων διάφορων πολυμερών υλικών σε σχέση με τα παραδοσιακά υλικά (μέταλλα, κεραμικά κλπ), τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως για την ικανοποίηση των τεχνολογικών απαιτήσεων της εποχής μας. Τα σημερινά πολυμερή υλικά βρίσκουν σημαντικότερη εφαρμογή σε διάφορους τομείς όπως η συσκευασία, η οικοδομή, η ηλεκτροτεχνία κλπ. Μερικές από αυτές τις ιδιότητες είναι οι εξής (Σιμιτζής, 2003):

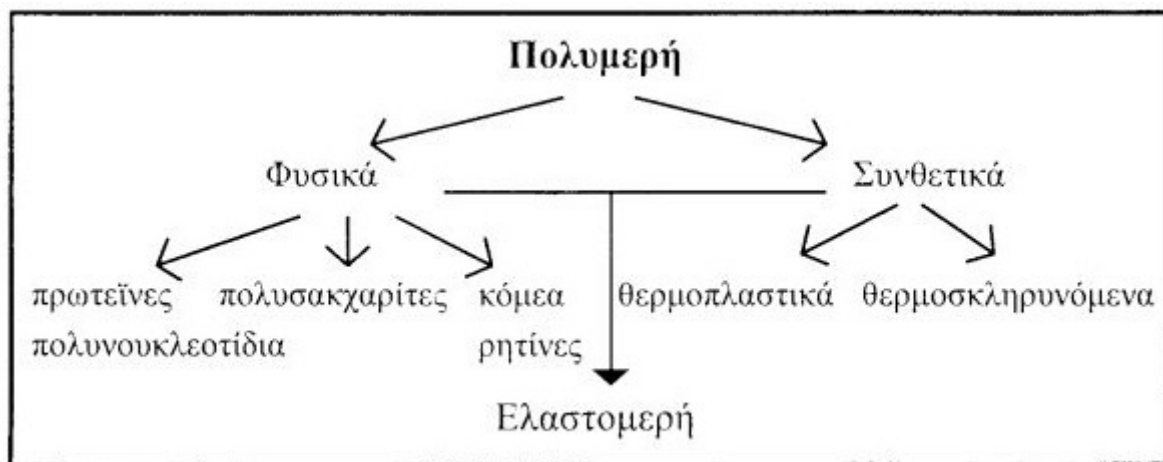
- Ακαμψία και ελαστικότητα
- Θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες
- Διαχωριστική ικανότητα ουσιών μικρού μοριακού βάρους
- Ηλεκτρική και οπτική αγωγιμότητα
- Βιοϊατρικές ιδιότητες

Η βιομηχανική παραγωγή των πολυμερών χαρακτηρίζεται ως παραγωγή χημικών προϊόντων. Για τη χρησιμοποίηση των πολυμερών υλικών πρέπει να γνωρίζουμε καλά τις φυσικές και μηχανικές ιδιοτητές τους, κάτι που απαιτεί την επιλογή μεθόδων για την επεξεργασία και την μορφοποίησή τους. Η ευκολότερη επεξεργασία τους και οι ιδιοτητές τους μας οδηγούν να αντικαταστήσουμε άλλες κατηγορίες υλικών με τα πολυμερή. Για παράδειγμα, η χαμηλή πυκνότητά τους και η σταθερότητά τους απέναντι στη διάβρωση αποτελούν δύο χαρακτηριστικά τους για την αντικατάσταση αυτή. Η βιομηχανία πολυμερών χωρίζεται σε δύο βασικές κατηγορίες (Σιμιτζής, 2003):

- Βιομηχανία παραγωγής πολυμερών
- Βιομηχανία μορφοποίησης πολυμερών

Η παγκόσμια παραγωγή πολυμερών ακολουθεί γενικά μια αύξουσα πορεία, όπου από το έτος 1979 μέχρι το έτος 1990 αυξήθηκε κατά 52% περίπου και συνέχισε ραγδαία να αυξάνεται μέχρι σήμερα. Γενικά, υπάρχουν τρεις κατηγορίες πολυμερών (Σιμιτζής, 2003):

- Πολυμερή μαζικής παραγωγής (π.χ. πολυστυρένιο)
- Τεχνικά πολυμερή (π.χ. πολυαμίδια)
- Ειδικά πολυμερή (π.χ. τεφλόν)



**Εικόνα 2.1.1 :** Τρόπος κατάταξης των πολυμερών

Μια γενική κατάταξη των πολυμερών είναι η κατάταξη μακρομοριακών ενώσεων. Έτσι, τα πολυμερή μπορούν να καταταγούν σε ανόργανα και οργανικά πολυμερή. Ως οργανικά πολυμερή χαρακτηρίζονται τα πολυμερή άνθρακα που εκτός από άτομα άνθρακα περιέχουν και άτομα υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου, θείου και αλογόνων και μάλιστα μπορούν τα άτομα οξυγόνου, αζώτου, και θείου να συμμετέχουν στον κορμό της αλυσίδας του μακρομορίου. Στα οργανικά πολυμερή συμπεριλαμβάνονται επίσης πολυμερή που περιέχουν και άλλα στοιχεία στο μακρομόριό τους με την προϋπόθεση ότι τα άτομα αυτών των στοιχείων δεν περιέχονται στον κορμό της κύριας αλυσίδας. Ως ανόργανα πολυμερή χαρακτηρίζονται όλα τα πολυμερή που στον κορμό της αλυσίδας του μακρομορίου δεν περιλαμβάνονται άτομα του άνθρακα ή περιλαμβάνονται άτομα άνθρακα που όμως δεν φέρουν υποκαταστάτες υδρογόνου, όπως ο γραφίτης (Σιμιτζής, 2003). Στην παρούσα εργασία, όσα πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραματικών διαδικασιών ήταν οργανικά και θα αναφερθούν εκτενέστερα παρακάτω.

Τα πολυμερή αποτελούν σήμερα χωρίς καμία αμφιβολία τα πλέον πολύπλευρα και τα πλέον προσαρμοζόμενα σε πρακτικές απαιτήσεις υλικά. Η χρήση ποικίλων νέων πολυμερών έχει διευκολύνει την επίλυση αναρίθμητων τεχνικών προβλημάτων. Αυτή η ανάπτυξη των πολυμερών βρίσκεται ακόμη υπό εξέλιξη και έχει ως συνέπεια, για την



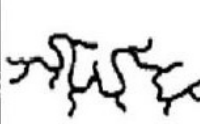
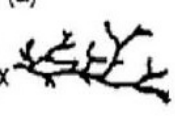




συνολική τεχνολογική ανάπτυξη, να αποτελούν την κατηγορία υλικών με τις μεγαλύτερες και ευρύτερες προοπτικές για τα προσεχή χρόνια (Σιμιτζής, 1994).

### 2.1.1 Δενδριτικά Πολυμερή

Μία ταχέως εξελισσόμενη και πολλά υποσχόμενη κατηγορία πολυμερών με πολλές δυνητικές εφαρμογές είναι τα δενδριτικά πολυμερή, που κατηγοριοποιούνται στα δενδριμερή και στα λιγότερης καθορισμένης δομής και συμμετρίας υπερδιακλαδισμένα δενδριτικά πολυμερή (Σιμιτζής, 1994).

Αναγνωρίζονται ως η τέταρτη κύρια κατηγορία των μακρομοριακών αρχιτεκτονικών (Εικόνα 2.1.2). Αποτελούνται από υψηλά διακλαδισμένα σφαιρικά μακρομόρια τα οποία μπορούν, ανάλογα με το βαθμό ελέγχου των δομών τους, να διαιρεθούν σε τρεις κατηγορίες: (α) τα τυχαία υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, (β) τα dendrigraft πολυμερή και (γ) τα δενδριμερή (Fréchet και Tomalia 2001).

I. Linear	II. Cross-linked	III. Branched	IV. Dendritic		
			(a) 	(b) 	(c) 
			Random Hyperbranched	Dendrigrafts	Dendrimers
1930 s Plexiglass Nylon	1940 s Rubbers Epoxyres	1960 s Low Density Polyethylene	Present		

**Εικόνα 2.1.2 :** Σχηματική απεικόνιση των τεσσάρων κύριων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών

Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή αποτελούν μία κατηγορία σφαιρικών διακλαδισμένων μακρομορίων με μεγάλο αριθμό ενεργών ομάδων. Ωστόσο, αντίθετα με τα δενδριμερή, παρουσιάζουν πολυδιασπορά και δεν είναι τέλεια διακλαδιζόμενα. Υπό αυτήν την έννοια η δομή τους μπορεί να συγκριθεί με αυτή ενός δένδρου το οποίο περιέχει μεγάλα και μικρότερα κλαδιά. Σε αντίθεση με τα δενδριμερή, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή μπορούν να παρασκευαστούν εύκολα με μια πορεία ενός σταδίου. Οι περισσότερες εφαρμογές των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών βασίζονται στις κοιλότητες στο εσωτερικό τους, στο σφαιρικό σχήμα, στη φύση και στον μεγάλο αριθμό λειτουργικών ομάδων που έχει το κάθε μόριο στην περιφέρεια (Yates and Hayes 2004; Seiler 2006).

Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή έχουν προσελκύσει κατά πολύ το βιομηχανικό ενδιαφέρον και έχουν εμπορευματοποιηθεί για πολλές εφαρμογές ή βρίσκονται σε προχωρημένο αναπτυξιακό επίπεδο. Μία κύρια χρήση στον εμπορικό τομέα είναι ως δραστικό μέσο σε επικαλύψεις ή παρασκευές ρητινών. Άλλες εν δυνάμει εφαρμογές περιλαμβάνουν τη χρήση των πολύ δραστικών υπερδιακλαδισμένων πολυμερών ως πρόσθετα σε γραμμικά πολυμερή για την ενίσχυση των ρεολογικών τους ιδιοτήτων και ως τροποποιητές επιφανειών. Επιπλέον η εξαιρετική θερμική σταθερότητα που μπορεί να αναπτυχθεί στα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή όπως και το μέτρο ελαστικότητας τα καθιστά λειτουργικά ως πρόσθετα.

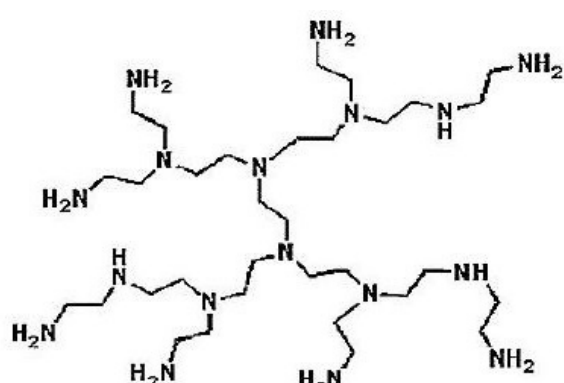
Η εμπορική τους επιτυχία οφείλεται στην δενδριτικώς διακλαδισμένη αλλά ακανόνιστη δομή που οδηγεί σε εξαιρετική διαλυτότητα, συγκριτικά με τα γραμμικά πολυμερή, στο χαμηλό ιξώδες, στην τροποποιημένη ρεολογία τήγματος καθώς και στην υψηλή ενεργότητά τους λόγω του μεγάλου αριθμού λειτουργικών ομάδων. Εκτός από τις παραδοσιακές εφαρμογές, η μοναδική δενδριτική τους δομή ανοίγει ευκαιρίες για νέες νανοτεχνολογικές εφαρμογές που βασίζονται σε συγκεκριμένες εγκλεισμένες ενεργές ομάδες και στον σχηματισμό πόρων και κοιλοτήτων, όπως για παράδειγμα σε λεπτά υμένα σε συσκευές αισθητήρων και διαγνώσεων, ως μέσα δημιουργίας πορώδους σε νανοαφρούς και ως διακινητές για ειδικά πρόσθετα, καταλυτικά μόρια και φάρμακα (Inoue, 1999; Gao C. και Yan, 2004; Voit και Lederer 2009).

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη υπερδιακλαδισμένων πολυμερών, η πολυαιθυλενιμίνη [polyethilenimine (PEI), M.B. 25.000] και η καρβοξυλ-μεθυλική πολυαιθυλενιμίνη [carboxy-methylatedpolyethyleneimine-TrilonP, M.B. 50.000].

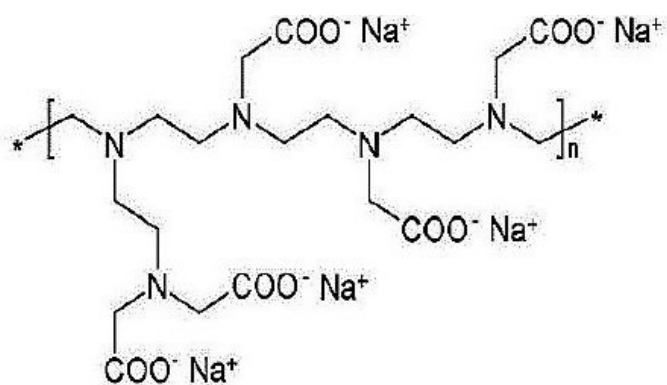
### **2.1.2 Πολυαιθυλενιμίνη (PEI) και Καρβοξυλ-μεθυλική πολυαιθυλενιμίνη (Trilon-P)**

Η πολυαιθυλενιμίνη (PEI) είναι ένα κατιονικό πολυμερές ενώ αντίστοιχα η καρβοξυλ-μεθυλική πολυαιθυλενιμίνη (Trilon P) είναι ένα ανιονικό πολυμερές με δομή που μοιάζει χαρακτηριστικά με τη δομή του αιθυλενοδιαμινο-τετραοξικού οξέος (Ethylenediaminetetraacetic acid- EDTA) και του διαιθυλενοτριαμινο-πενταοξικού οξέος (diethylenetriaminopentaacetic acid -DTPA). Το Trilon P χαρακτηρίζεται ως ισχυρός χηλικός παράγοντας και συγκεκριμένα ένα κατιόν είναι δυνατόν να συμπλοκοποιείται με 3-4 μονομερείς μονάδες καρβοξυμεθυλιωμένης αιθυλενιμίνης.

Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI) αποτελεί ένα τυπικό παράδειγμα δενδριτικού πολυμερούς υλικού, που χαρακτηρίζεται από μια υψηλής διακλάδωσης μακρομοριακή δομή και μια τρισδιάστατη δενδριτική αρχιτεκτονική. Αποτελεί μια υψηλής λειτουργικότητας (highly functional) αλειφατική πολυαμίνη με σφαιροειδή δομή. Παρουσιάζει βαθμό διακλάδωσης μεταξύ 65-75% και μια σχετικώς στενή πολυδιασπορά. Είναι ένα διαφανές, άχρωμο, ημίρρευστο (viscous) υγρό με χαμηλό εγγενές ιξώδες σε διάλυμα.

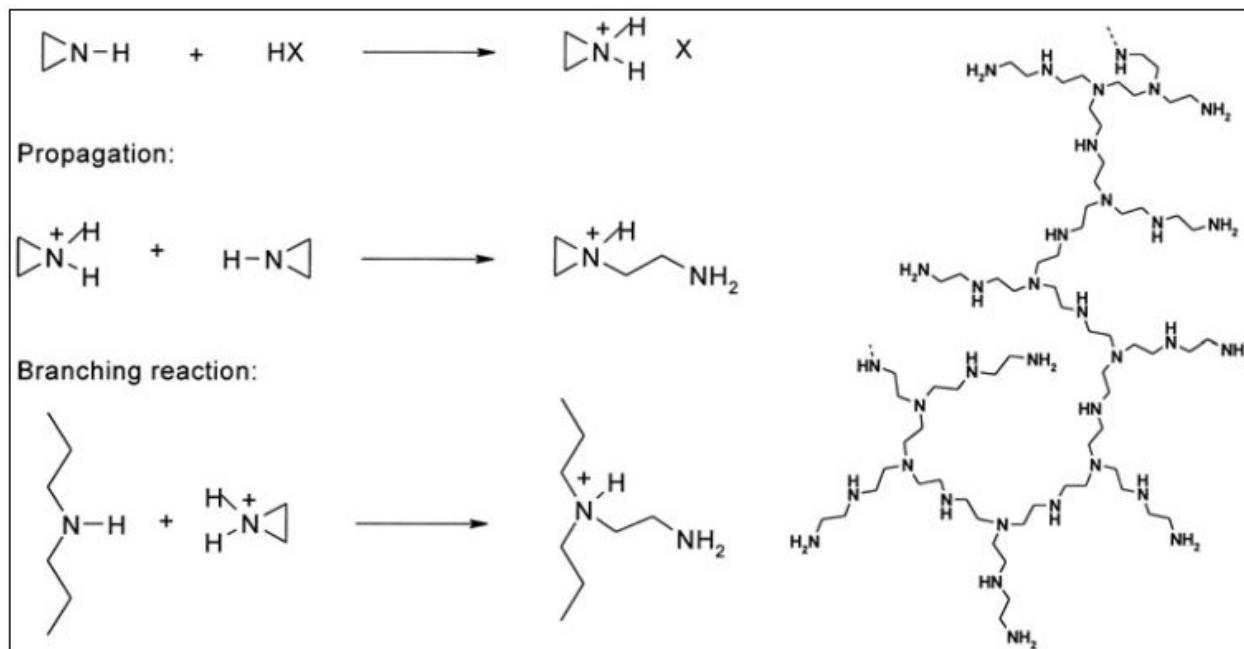


(α)



(β)

**Εικόνα 2.1.3 :** Σχηματική απεικόνιση (α) πολυαιθυλενιμίνης (PEI) και (β) καρβοξυλ-μεθυλικής πολυαιθυλενιμίνης (TRILON-P)



**Εικόνα 2.1.4 :** Πορεία αντιδράσεων για το σχηματισμό της στερεής πολυαιθυλενιμίνης (PEI)

Η πολυαιθυλενιμίνη (PEI) είναι ένα κατιονικό πολυμερές που παρουσιάζει την μέγιστη πυκνότητα θετικού φορτίου όταν πρωτονιωθεί παρουσία υδατικού διαλύματος. Αυτές οι ιδιότητες είναι χρήσιμες για μια σειρά βιομηχανικών εφαρμογών, όπως επί παραδείγματι στην βιομηχανία χαρτιού για την κροκίδωση αρνητικά φορτισμένων ινών ή ως προσθετικό στην παραγωγή χαρτιού εκτυπωτών. Οι χηλικές ιδιότητές της την καθιστούν χρήσιμη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και την αφαίρεση από εκεί μεταλλικών ιόντων (*Harpe et al., 2000; Kramer et al., 2004; Gao B. et al., 2006*).

Οι επαναλαμβανόμενες αιθυλαμινομάδες είναι υπεύθυνες για την υψηλή υδατοδιαλυτότητα των πολυμερών αυτών. Η διακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη περιέχει πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες και ως εκ τούτου έχει καλύτερη ικανότητα συμπλοκοποίησης έναντι των γραμμικών πολυμερών που έχουν μόνο πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες (*Pandey and Sawant, 2016*).

Άρχισε να παράγεται σε πιλοτική κλίμακα το 1938 από τις εταιρίες BadischeAnilin και Soda-Fabrik AG στη Γερμανία και από την Chemirad Corporation στις Η.Π.Α. Χρησιμοποιείται κυρίως στην βιομηχανία χαρτιού για την κροκίδωση αρνητικά φορτισμένων ινών ή ως προσθετικό στην παραγωγή χαρτιού εκτυπωτών, στην παρασκευή βαφών, στην παραγωγή ρητινών φιλμ και μεμβρανών ιονανταλλαγής, στα χυτήρια και ως πρόσθετο σε καύσιμα κινητήρων, ενώ μέχρι σήμερα έχει βρει πληθώρα επιπλέον εφαρμογών όπως για παράδειγμα ως παράγοντας συμπλοκοποίησης, σε επιστρώσεις επιφανειών, ως προσροφητικό μέσο και πολλές άλλες ακόμη (*Zhuk et al., 1965*).

Το Trilon P, με μοριακό βάρος περίπου 50.000 και ατομική αναλογία μορίων αζώτου/άνθρακα στην κύρια αλυσίδα 0.5 (*Patent US 7931753 B2, 2011*), αναπτύχθηκε πρόσφατα από την BASF ως ένας χηλικός παράγοντας για διάφορα μεταλλοϊόντα. Ειδικότερα, το πολυμερές αυτό έχει εξαιρετική διαλυτική ικανότητα στην καταβύθιση σε αλκαλικές συνθήκες. Οι λειτουργικές ομάδες του πολυμερούς αυτού είναι παρόμοιες με αυτές των χουμικών ιόντων, που είναι ευρέως γνωστές ως συμπλοκοποιητές μεταλλοϊόντων στο έδαφος ή των υπόγειων υδάτων (*Yeon et al., 2007*).

Βιβλιογραφικές αναφορές υποστηρίζουν ότι πολυμερή που φέρουν κατάλληλες ομάδες σύμπλεξης, όπως οι ομάδες καρβοξυλίου ή αμίνης είναι δυνατόν να πραγματοποιούν συμπλοκοποίηση με πολλές παραλλαγές μεταλλοϊόντων. Οι ομάδες καρβοξυλίων μπορούν να δράσουν ως μονοδοντικοί ή διδοντικοί υποκαταστάτες των ιόντων των μετάλλων. Η αλληλεπίδραση των ιόντων μετάλλων με τα καρβοξύλια επηρεάζεται σημαντικά από την τιμή του pH του διαλύματος. Σε υψηλές τιμές pH, οι φορτισμένες ομάδες καρβοξυλίων απωθούνται μεταξύ τους, με αποτέλεσμα τα ιόντα των μετάλλων να συμπλοκοποιούνται με μία ή δύο γειτονικές καρβοξυλομάδες. Σε χαμηλότερες τιμές pH (συνήθως, για  $pH < 4,5$ ) τα μεταλλικά ιόντα είναι ικανά να αλληλεπιδράσουν με 2-4 καρβοξυλομάδες (*Rivas et al., 2003*).

Οι αμινομάδες σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα ιόντα των μετάλλων, εξαιτίας του ελεύθερου ζεύγους των ηλεκτρονίων του αζώτου. Όπως και στην περίπτωση των

πολυοξέων, έτσι και σε αυτή την περίπτωση, η αλληλεπίδραση με τα ιόντα μετάλλων εξαρτάται σημαντικά από το pH του διαλύματος. Σε χαμηλές τιμές του pH, όπου η πλειοψηφία των αμινομάδων είναι πρωτονιομένη, η έλξη των ιόντων των μετάλλων με το πολυμερές είναι ασθενής και κατά συνέπεια, τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα δεν είναι σταθερά. Καθώς το pH του διαλύματος αυξάνεται, η αλληλεπίδραση των ιόντων μετάλλων με τις αμινομάδες είναι ισχυρότερη και το σχηματιζόμενο σύμπλοκο σταθερό (*Rivas et al., 2003*). Ο μεγάλος αριθμός ατόμων αζώτου στις μακρομοριακές αλυσίδες της πολυαιθυλενιμίνης (PEI) οδηγεί σε σταθερές χηλικές αλληλεπιδράσεις (*Gao B. et al., 2006*).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup> : Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ

---

### 3.1 Υγρές χημικές μέθοδοι: Γενικά στοιχεία

Οι μέθοδοι παρασκευής που προτιμούνται για την παραγωγή νανο-κόνεων είναι οι υγρές χημικές μέθοδοι όπως αυτή της συγκαταβύθισης και της διάλυσης – ζελατινοποίησης (sol – gel), οι οποίες δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα από πλευράς ομοιογένειας, σύνθεσης, χημικής καθαρότητας και κοκκομετρίας.

Η βασική αρχή αυτών των μεθόδων είναι ότι χρησιμοποιούν σαν πρόδρομα υλικά, υγρά αντιδραστήρια που περιέχουν τα στοιχεία (μέταλλα και αμέταλλα) από τα οποία αποτελείται η προς σύνθεση κεραμική σκόνη. Κύρια χαρακτηριστικά της σύνθεσης στην υγρή φάση είναι η αυξημένη ομοιογένεια και η δυνατότητα χημικής αντίδρασης των συστατικών μεταξύ τους. Κανένας τρόπος “συμβατικής” ανάμιξης στερεών σωματιδίων δεν μπορεί να πετύχει την ομοιογένεια που επιτυγχάνεται στο υγρό διάλυμα.

Επομένως, τα περισσότερα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων οφείλονται στη δυνατότητα ανάμιξης σε μοριακό επίπεδο, και η όλη πρόκληση της διαδικασίας σύνθεσης του κεραμικού προϊόντος είναι ακριβώς να διατηρηθεί όσο το δυνατόν περισσότερη από αυτήν την ομοιογένεια στο τελικό προϊόν.

Οι δύο αυτές μέθοδοι επιτρέπουν την σύνθεση εξαιρετικά ενεργών προϊόντων υψηλής ειδικής επιφάνειας, την εύκολη και καλά ελεγχόμενη ενσωμάτωση άλλων συστατικών όπως προωθητές ή σταθεροποιητές, την ρύθμιση της δομής των πόρων των προϊόντων, με την μέθοδο διάλυσης – ζελατινοποίησης να παρουσιάζει το επιπλέον πλεονέκτημα της σύνθεσης εξαιρετικά ενεργών καταλυτών ταυτόχρονα με την μορφοποίηση τους, κυρίως μέσω της απόθεσής τους σε πορώδη υποστρώματα με την μορφή ταινιών ή μεμβρανών.

### 3.2 Μέθοδος της Καταβύθισης: Περιγραφή

Οι περισσότερες βιβλιογραφικές αναφορές για παραγωγή πυριτίας αναφέρουν ως τεχνική σύνθεσης αυτή της λύματος-πηκτής (sol-gel). Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε μία βιομιμητική σύνθεση μέσω καταβύθισης (Arkas and Tsiourvas, 2009) με σκοπό την απλούστευση της όλης διαδικασίας αλλά και τη χρήση όσο το δυνατόν λιγότερων τοξικών μέσων για την παραγωγή του τελικού υλικού.

Η μέθοδος της καταβύθισης ανήκει στην κατηγορία των υγρών χημικών μεθόδων και θεωρείται ένας από τους συνηθέστερους τρόπους εργαστηριακής παρασκευής καταλυτών σε μορφή σκόνης. Η σύνθεση υλικών μέσω της μεθόδου αυτής περιλαμβάνει την διάλυση πρόδρομων οργανομεταλλικών αντιδραστηρίων σε οργανικούς διαλύτες (αλκοόλη) ή ανόργανων ενώσεων (συνήθως αλάτων) σε απιονισμένο νερό. Κατέχει σημαντική θέση

ανάμεσα στις μεθόδους σύνθεσης στερεών οξειδίων κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους, της απλότητας και των ήπιων συνθηκών που επικρατούν (Hassanzadeh-Tabrizietal., 2010). Κατά την τεχνική αυτή, ένα ή περισσότερα υδατοδιαλυτά άλατα μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους προς σχηματισμό τουλάχιστον ενός υδατο-αδιάλυτου άλατος το οποίο και καταβυθίζεται.

Για να μπορέσει μία στερεή φάση να αποχωριστεί από ένα διάλυμα πρέπει αυτό να καταστεί υπέρκορο, δηλαδή να βρεθεί σε μία θερμοδυναμικά ασταθή φάση. Οι διάφοροι τρόποι για να καταστεί ένα διάλυμα υπέρκορο είναι με μεταβολή του διαλύτη, του pH, της θερμοκρασίας ή με χρήση ουσιών που σχηματίζουν σύμπλοκα. Τις περισσότερες φορές χρησιμοποιείται ως διαλύτης το νερό, ενώ τα διαλυτά άλατα είναι συνήθως νιτρικά και σπανιότερα θειικά ή χλωριούχα καθώς και άλατα οργανικών οξέων. Ως μέσο εξουδετέρωσης χρησιμοποιούνται βάσεις, συμπλοκοποιητές και ανιόντα αδιάλυτου άλατος όπως οξαλικά, ανθρακικά και κιτρικά άλατα κ.ά. Όταν η συγκέντρωση του προϊόντος ξεπεράσει την τιμή της διαλυτότητάς του ξεκινά ο σχηματισμός των σωματιδίων. Ο μηχανισμός σχηματισμού των νανοσωματιδίων είναι ένας συνδυασμός τριών ξεχωριστών σταδίων: (1) Πυρήνωση (nucleation), (2) Ανάπτυξη (growth), (3) Συσσωμάτωση (agglomeration).

Παρόλα αυτά, υπάρχουν διάφοροι τύποι αντιδράσεων, όπως οξέος-βάσεως, ή οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Στις περιπτώσεις αυτές, η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση αλλά τα σωματίδια που σχηματίζονται είναι σε στερεή φάση. Για τον λόγο αυτό είναι γνωστό ως κρυστάλλωση (crystallization) και εξαρτάται από διάφορους ενεργειακούς παράγοντες. Το πρώτο στάδιο, αντίδραση στην υγρή φάση, σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ταχύτερος όταν η ενέργεια ενεργοποίησης είναι χαμηλή.

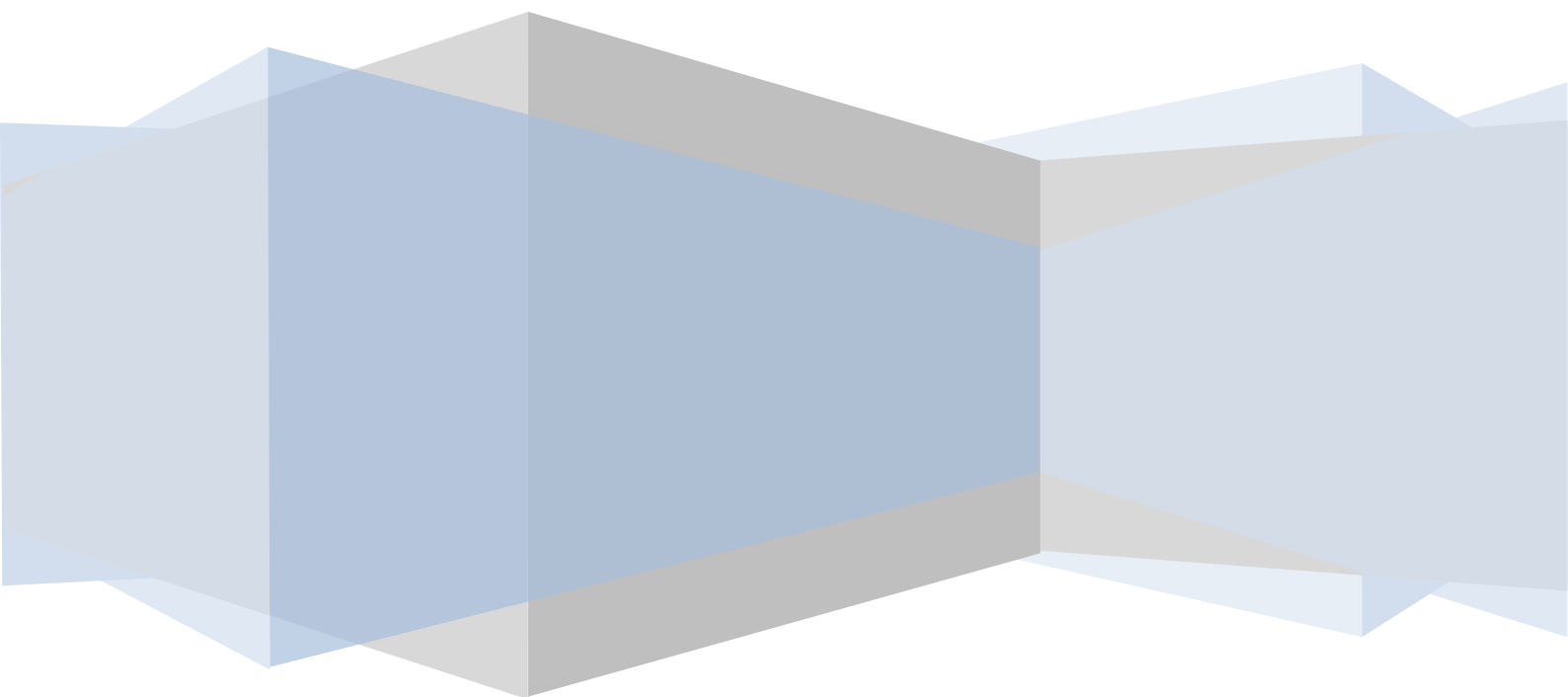
Μετά το πέρας της αντίδρασης αυτής, σχηματίζονται «έμβρυα» που αποτελούνται από μερικά άτομα στην υγρή φάση. Όταν το μέγεθος αυτών περάσει μία κρίσιμη ακτίνα (του πυρήνα) περνάμε στον σχηματισμό των στερεών σωματιδίων. Με τον σχηματισμό των σωματιδίων αυτών σχηματίζεται μία νέα διεπιφάνεια στερεού-υγρού με ενέργεια ειδικής επιφάνειας ανάλογη του τετραγώνου της ακτίνας τους.

Κανονικά η πυρήνωση είναι το ταχύτερο στάδιο, όταν η διάλυση των σωματιδίων είναι αργή. Σε αυτή την περίπτωση ο ρυθμός ανάπτυξης μπορεί να ελέγχεται από τον συνολικό ρυθμό της αντίδρασης. Κατά το στάδιο της ανάπτυξης, τα «έμβρυα» διαχέονται στην επιφάνεια των πυρήνων από τον κύριο όγκο. Τελικά, ο ρυθμός ανάπτυξης εξαρτάται είτε από τον ρυθμό της αντίδρασης είτε από τη διάχυση των ατόμων από τον κύριο όγκο στην επιφάνεια των πυρήνων και συνήθως είναι αργός. Το τελικό στάδιο είναι η συσσωμάτωση. Εδώ μικρά σωματίδια μετατρέπονται σε μεγαλύτερα ως αποτέλεσμα της ωρίμανσης Oswald, με μείωση της ειδικής διεπιφάνειας στερεού-υγρού προς μείωση της ολικής ενέργειας του συστήματος (Chaudhuri and Paria, 2012).

Μέσω της υδρόλυσης των μεταλλοϊόντων ή την αύξηση του pH δημιουργούνται πρόδρομα μόρια. Μόλις η συγκέντρωση αυτών περάσει το κρίσιμο όριο πυρήνωσης, ξεκινά η καταβύθιση του προϊόντος, καταναλώνοντας τα πρόδρομα μόρια προς πυρήνωση και ανάπτυξη. Όσο η συγκέντρωση των πρόδρομων μορίων παραμένει πάνω από το όριο πυρήνωσης, δημιουργούνται νέα σωματίδια, όταν όμως η συγκέντρωση μειωθεί κάτω από αυτό το όριο, τότε λαμβάνει χώρα μόνο η ανάπτυξη των σωματιδίων (*Schüth et al., 2008*).



## II. ΜΕΘΟΔΟΙ & ΥΛΙΚΑ



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup> : ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ & ΟΡΓΑΝΑ

---

### 4.1 Αντιδραστήρια

- Δισόξινο φωσφορικό νάτριο ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , sodium phosphate monobasic)
- Δισένυδρο όξινο φωσφορικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , sodium phosphate dibasic dihydrate)
- Υπερδιακλαδισμένη Πολυαιθυλενιμίνη ( $\text{H}(\text{NHCH}_2)_n\text{NH}_2$ , polyethylenimine or PEI)
- Υδροχλωρικό οξύ ( $\text{HCl}$ , hydrogen chloride)
- Τετρα – αιθυλο – πυριτικό ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , tetraethyl orthosilicate or TEOS)
- Νιτρικός άργυρος ( $\text{AgNO}_3$ , silver nitrate)
- Ασκορβικό οξύ ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , ascorbate)
- Καρβοξυλ – μεθυλική – πολυαιθυλενιμίνη ( $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{COONa}$ , carboxymethyl – polyethylenimine or TRILON – P)
- Ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sodium carbonate)
- Αιθυλενογλυκόλη ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , ethylen glycol or EG)

### 4.2 Όργανα

- Ζυγός ακριβείας
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Πεχάμετρο
- Φυγοκεντρητής
- Λειοφυλιωτής (Freeze Dryer)
- Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Ηλεκτρονίων Διερχόμενης Δέσμης (TEM)

#### 4.2.1 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Ηλεκτρονίων Διερχόμενης Δέσμης (TEM)

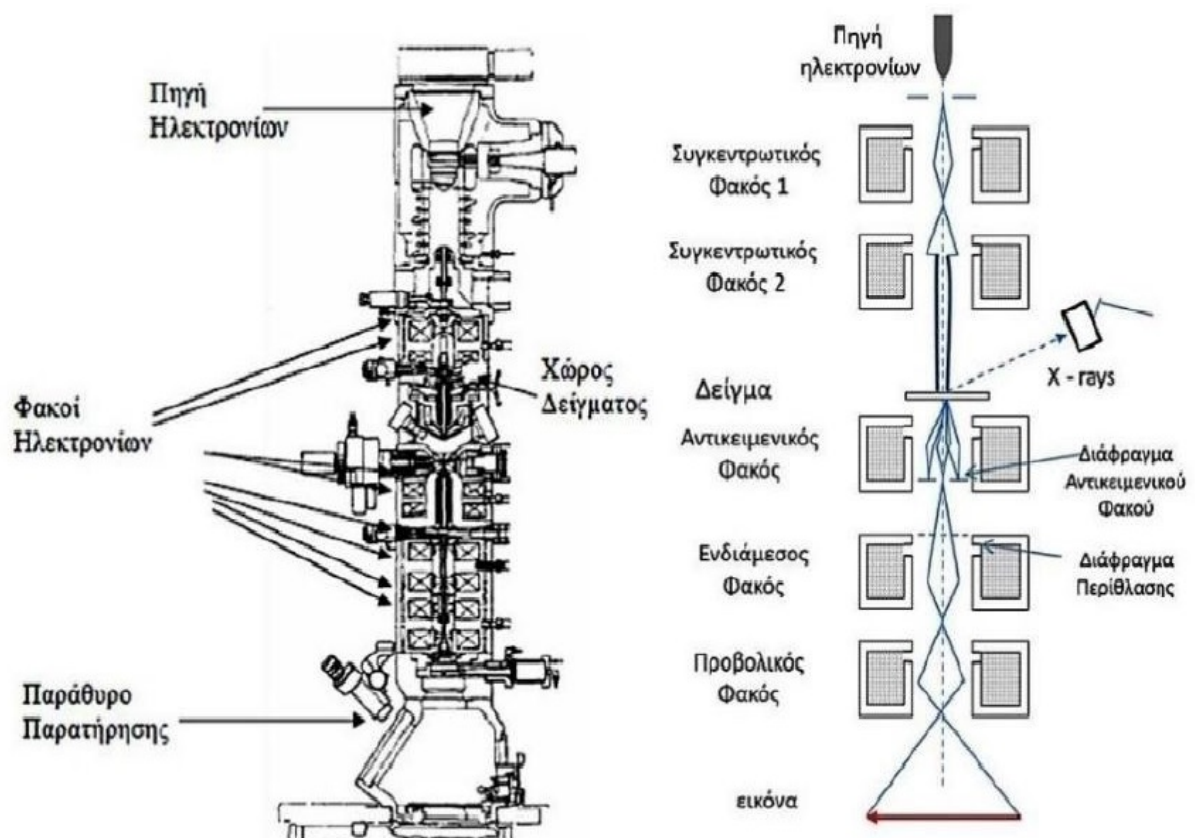
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διελεύσεως (Transmission Electron Microscopy – TEM) χρησιμοποιείται για χαρακτηρισμό δειγμάτων τα οποία είναι αρκετά λεπτά έτσι ώστε να είναι διαπερατά από μια δέσμη ηλεκτρονίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι παρόμοιο με το κλασικό οπτικό μικροσκόπιο με τη διαφορά ότι το φως αντικαθίσταται από ηλεκτρόνια και οι οπτικοί φακοί από ηλεκτρομαγνητικούς φακούς. Γενικά το μικροσκόπιο έχει δυο τρόπους λειτουργίας – δημιουργία εικόνας ηλεκτρονίων (image mode) και δημιουργία εικόνας περίθλασης του δείγματος (diffraction pattern mode). Τα ηλεκτρόνια που διαπερνούν το δείγμα (transmitted electrons) μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης για

μικροανάλυση στοιχείων καθώς η μείωση της ενέργειάς τους είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο.

Σε ένα συμβατικό Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (Transmission Electron Microscope – TEM), ένα λεπτό δείγμα ακτινοβολείται από μία δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος. Το δυναμικό επιτάχυνσης σε ένα τυπικό TEM είναι 80 - 200 kV. Μικροσκόπια υψηλότερης διακριτικής ικανότητας λειτουργούν με δυναμικά 200 – 500 kV, ενώ τα μικροσκόπια υψηλής τάσης φτάνουν μέχρι τα 5 MeV. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από μία κάθοδο, είτε με θερμιονική εκπομπή, είτε με εκπομπή τύπου Schottky, είτε με εκπομπή πεδίου. Στην συνέχεια, με τη βοήθεια συγκεντρωτικών μαγνητικών φακών, ελέγχεται η περιοχή που φωτίζεται καθώς και η εστίαση της δέσμης. Μετά το δείγμα τα ηλεκτρόνια οδηγούνται με τη βοήθεια συγκεντρωτικών φακών (μαγνητικού τύπου) σε μία φθορίζουσα οθόνη. Στην εικόνα 4.2.1 φαίνεται η μορφή ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στην Εικόνα 4.2.2 διακρίνονται τα βασικά του μέρη, η πορεία των ηλεκτρονίων και η λειτουργία των διαδοχικών μαγνητικών φακών.



**Εικόνα 4.2.1 :** Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων – TEM



**Εικόνα 4.2.2 :** Βασικά μέρη και πορεία ηλεκτρονίων στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης (TEM)

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.2.2, στο πάνω μέρος της στήλης κενού, υπάρχει η πηγή ηλεκτρονίων, (ηλεκτρονικό πυροβόλο / electron gun) το οποίο είναι, είτε ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου (θερμιονική εκπομπή), είτε μία λεπτή μεταλλική ακίδα παρουσία ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου (εκπομπή πεδίου). Για την αποφυγή ασταθειών στην εκπομπή ηλεκτρονίων, η πρώτη βαθμίδα βρίσκεται σε υπερυψηλό κενό ( $10^{-10}$  mbar). Η εκπεμπόμενη δέσμη ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ηλεκτροδίων που βρίσκονται σε υψηλή τάση (kV-MV).

Στη συνέχεια ακολουθούν δύο συγκεντρωτικοί φακοί μαγνητικού τύπου με τη βοήθεια των οποίων εστιάζεται η δέσμη ηλεκτρονίων. Οι μαγνητικοί φακοί είναι ηλεκτρομαγνητικά πηνία τοποθετημένα έτσι ώστε η δέσμη των ηλεκτρονίων να περνά κατά μήκος του άξονά τους. Στην περιοχή των μαγνητικών φακών το κενό είναι της τάξεως του  $10^{-7}$  έως  $10^{-4}$  mbar, με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιούνται οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με μόρια του αέρα. Οι συγκεντρωτικοί φακοί προκαλούν εστίαση της δέσμης ηλεκτρονίων σε μία περιοχή ελάχιστων τετραγωνικών μικρομέτρων ( $\mu\text{m}^2$ ) στο επίπεδο του αντικειμένου. Ο αντικειμενικός φακός, ο οποίος βρίσκεται ακριβώς μετά το δείγμα, σχηματίζει στο εστιακό του επίπεδο την περίθλαση μακρινού πεδίου του δείγματος η οποία αποτελεί τον μετασχηματισμό Fourier (σε αντίστροφο χώρο) των κρυσταλλικών χαρακτηριστικών του

δείγματος. Αυτό επιτρέπει την μελέτη της κρυσταλλικής δομής του αντικειμένου. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια διέρχονται από έναν ενδιάμεσο φακό, με τη βοήθεια του οποίου σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο είδωλο, το οποίο αποτελεί μεγεθυμένη απεικόνιση του αντικειμένου. Το ενδιάμεσο αυτό είδωλο, μέσω ενός τελευταίου φακού (προβολικός φακός), προβάλλεται, μετά από μία τελευταία μεγέθυνση, σε φθορίζουσα οθόνη, για παρατήρηση ή φωτογράφιση (Κυριακίδης και Μπίνας 2014).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διελεύσεως JEM-2100-HR της JEOL με τάση επιτάχυνσης ανόδου – καθόδου 200kV. Η εν λόγω συσκευή είναι εξοπλισμένη και με Στοιχειακό Αναλυτή EDS καθώς και με Σαρωτικό Σταθερής Δέσμης Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης (STEM). Τα προς εξέταση δείγματα παρασκευάζονται μέσω της διασποράς των κόνεων σε αιθανόλη ή ακετόνη με τη χρήση λουτρού υπερήχων. Εν συνεχεία, μία σταγόνα αιωρήματος τοποθετείται σε δειγματοφορέα εσχάρας χαλκού ή νικελίου καλυμμένου με φιλμ άνθρακα και ακολουθεί ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup> : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

---

### 5.1 Σύνθεση των Υλικών

#### 5.1.1 Παρασκευή πυρήνων SiO<sub>2</sub>

Η σύνθεση των πυρήνων SiO<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκε μέσω μίας βιομηχανικής διαδικασίας καταβύθισης, όπως έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία από τους Arkas και Tsiourvas. (Arkas and Tsiourvas 2009). Κατά την πειραματική αυτή διαδικασία, αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα 20 mM υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (HBPEI) - φωσφορικού ρυθμιστικού διαλύματος 100 mM (Buffer φωσφορικών, υδατικό διάλυμα NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> και Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> × 2H<sub>2</sub>O), το οποίο αφήνεται σε μαγνητική ανάδευση για περίπου 25 min με ταυτόχρονη θέρμανση στους 40°C. Στο ανωτέρω διάλυμα προστέθηκε στάγδην διάλυμα πυριτικού οξέος 1 M (silicic acid), όντας το πρόδρομο της πυριτίας, που προήλθε από την υδρόλυση του τετρα-αιθυλο-πυριτικού (TEOS) σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1 mM. Η καταβύθιση των νανοσφαιριδίων πυριτίας πραγματοποιείται ακαριαία, ενώ το αιώρημα αφήνεται προς ανάδευση για 5 min. Ακολουθεί φυγοκέντρηση (στις 11.000 rpm), ενώ τέλος το προκύπτον υλικό υφίσταται ξήρανση με τη μέθοδο της λυοφιλίωσης (Freeze Drying, εξάχνωση με ταυτόχρονη ψύξη στους -55°C για 3 ώρες) με σκοπό τη μείωση της συσσωμάτωσης του τελικού υλικού (Arkas and Tsiourvas, 2009; Κίτσου, 2018).

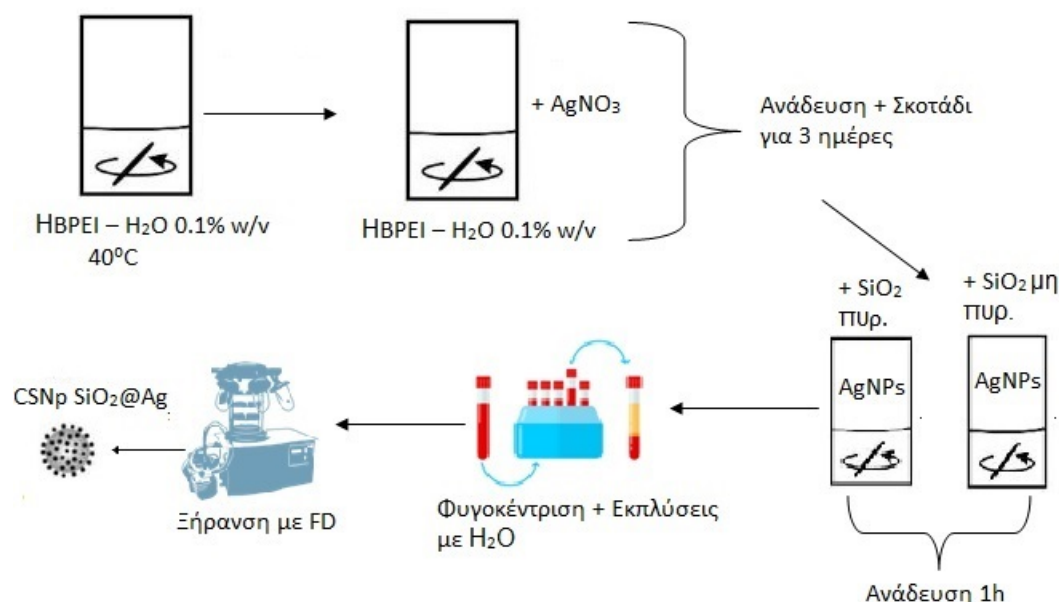
#### 5.1.2 Σύνθεση νανοσωματιδίων πυρήνα – κελύφους SiO<sub>2</sub>@Ag

Για την παρασκευή των νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub>@Ag (CSNp SiO<sub>2</sub>@Ag) πραγματοποιήθηκαν έξι κύριες πειραματικές διαδικασίες. Μόνο σε μία εξ' αυτών τα νανοσφαιρίδια πυριτίας πυρώθηκαν στους 800°C για 3 ώρες με ρυθμό ανόδου 5°C/min και υπό ροή αέρα.

##### 1<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία

Σε αυτή την πειραματική διαδικασία παρασκευάστηκαν τα νανοσωματίδια Ag (AgNPs) ως ένα ξεχωριστό στάδιο μέσω της καταβύθισης του νιτρικού αργύρου (AgNO<sub>3</sub>) με χρήση διαλύματος HBPEI – H<sub>2</sub>O 0.1% w/v, έπειτα ακολούθησε προσθήκη της ήδη παρασκευασμένης πυριτίας εντός του αιωρήματος του αργύρου προκειμένου να συντεθούν τα νανοσωματίδια πυρήνα – κελύφους SiO<sub>2</sub>@Ag. Αναλυτικότερα, κατάλληλη ποσότητα νιτρικού αργύρου (0.125 gr AgNO<sub>3</sub>) διαλύεται σε διάλυμα HBPEI – H<sub>2</sub>O 0.1% w/v και το προκύπτον αιώρημα αφήνεται προς μαγνητική ανάδευση για τρία 24h στο σκοτάδι δεδομένου ότι ο άργυρος είναι φωτοευαίσθητο υλικό (το ποτήρι ζέσεως καλύπτεται με αλουμινόχαρτο). Κατ' αυτόν τον τρόπο και με την ολοκλήρωση των αντιδράσεων κατά τη διάρκεια των τριών ημερών, παρασκευάζονται τα νανοσωματίδια Ag. Στη συνέχεια, το αιώρημα των νανοσωματιδίων Ag χωρίζεται σε δύο διαφορετικά, των 50 ml το καθένα. Στο

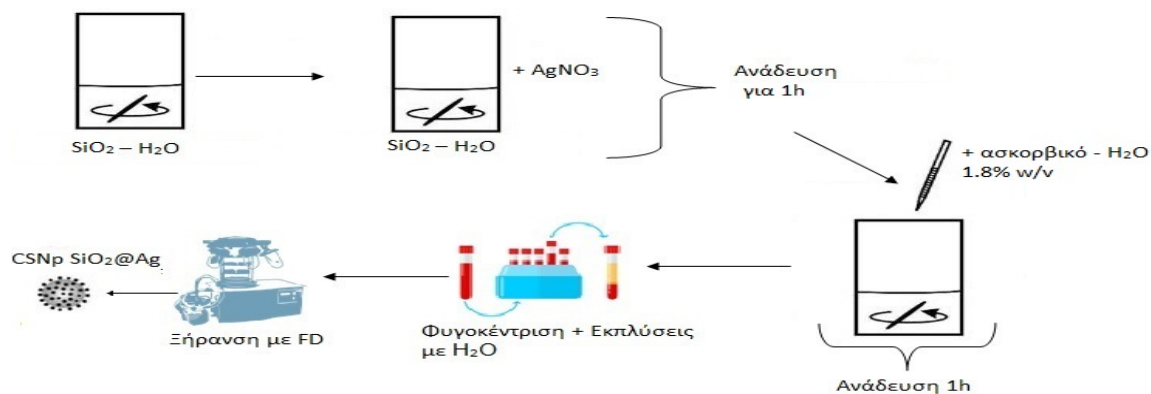
ένα εξ' αυτών έγινε προσθήκη πυρωμένης πυριτίας (0.25 gr SiO<sub>2</sub>), ενώ στο άλλο έγινε προσθήκη μη πυρωμένης πυριτίας (0.25 gr SiO<sub>2</sub>) και τα δύο προκύπτοντα αιωρήματα αφήνονται προς μαγνητική ανάδευση για περίπου 1h. Τέλος, η διαδικασία ολοκληρώνεται με φυγοκέντρηση, αρκετές εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και ξήρανση με Freeze Drying, οπότε τελικώς σχηματίζεται η νανοσκόνη SiO<sub>2</sub>@Ag.



**Εικόνα 5.1.1 :** Σχηματική απεικόνιση της 1<sup>ης</sup> πειραματικής διαδικασίας

## 2<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία

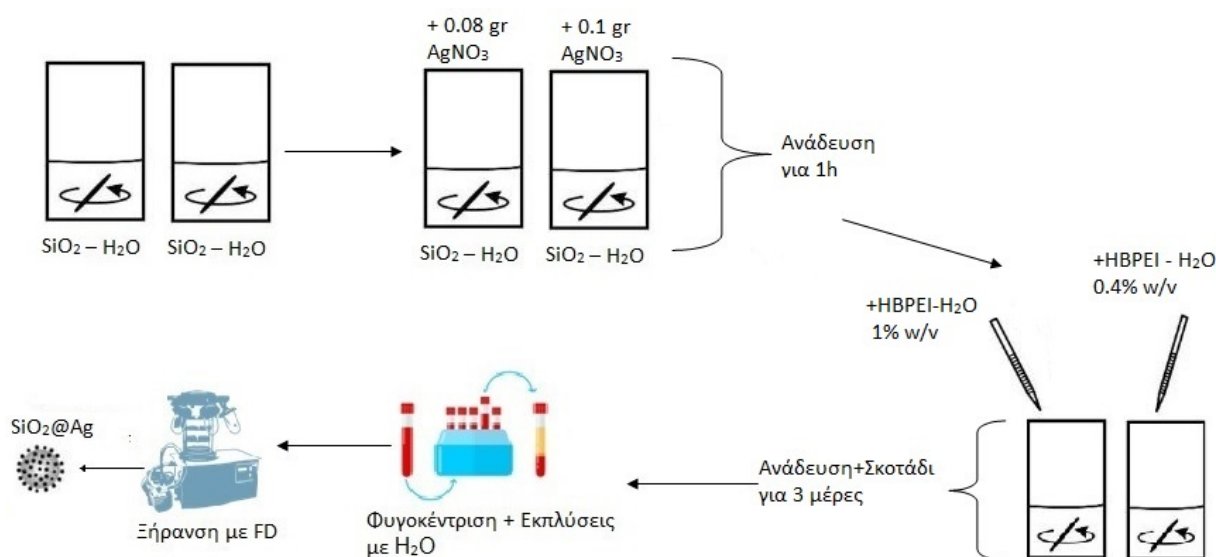
Σε αυτήν την περίπτωση, έγινε αρχικά διασπορά της παρασκευασμένης πυριτίας σε νερό (0.25 gr SiO<sub>2</sub> σε 100 ml H<sub>2</sub>O) και έπειτα προσθήκη νιτρικού αργύρου (0.1 gr AgNO<sub>3</sub>). Το αιώρημα αφήνεται προς μαγνητική ανάδευση για 1h. Έπειτα, στο ανωτέρω αιώρημα γίνεται προσθήκη μερικών σταγόνων διαλύματος ασκορβικού οξέος – H<sub>2</sub>O 1,8% w/v και το προκύπτον αιώρημα αφήνεται προς ανάδευση για 1h μέχρι να ολοκληρωθεί η καταβύθιση του Ag και να σχηματιστούν τα νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub>@Ag. Τέλος, όπως και στην προηγούμενη πειραματική διαδικασία, ακολουθεί φυγοκέντρηση, αρκετές εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και ξήρανση με Freeze Drying, ώστε τελικά προκύπτει η νανοσκόνη SiO<sub>2</sub>@Ag.



**Εικόνα 5.1.2 :** Σχηματική απεικόνιση της 2<sup>ης</sup> πειραματικής διαδικασίας

### 3<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία

Στην τρίτη πειραματική διαδικασία παρασκευάστηκαν δύο αιωρήματα  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  με τη χρήση ακριβώς ίδιων αντιδραστηρίων, αλλά σε διαφορετικές ποσότητες, για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων. Για την παρασκευή του πρώτου αιωρήματος  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ , έγινε αρχικά διασπορά της παρασκευασμένης πυριτίας σε νερό (0.25 gr σε  $\text{SiO}_2$  100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) κι έπειτα προσθήκη νιτρικού αργύρου (0.1 gr  $\text{AgNO}_3$ ). Το αιώρημα αυτό αφήνεται προς μαγνητική ανάδευση για 1h. Εν συνεχεία, στο αιώρημα προστίθεται στάγδην διάλυμα HBPEI –  $\text{H}_2\text{O}$  0.4% w/v έως ότου το pH φτάσει στην τιμή 9.8 – 10. Η ανάδευση συνεχίζεται για τρία 24h σε συνθήκες σκοταδιού (αλουμινόχαρτο σε όλες τις επιφάνειες του ποτηριού ζέσεως καθώς ο Ag είναι φωτοευαίσθητο υλικό) για την ολοκλήρωση των αντιδράσεων. Τέλος, ακολουθούν φυγοκέντρηση, εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και ξήρανση με Freeze Drying. Για την παρασκευή του δεύτερου αιωρήματος  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ , επαναλαμβάνεται ακριβώς η ίδια διαδικασία, μόνο που σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιούνται 0.08 gr  $\text{AgNO}_3$ , καθώς επίσης και πιο πυκνό διάλυμα HBPEI –  $\text{H}_2\text{O}$  (1% w/v).

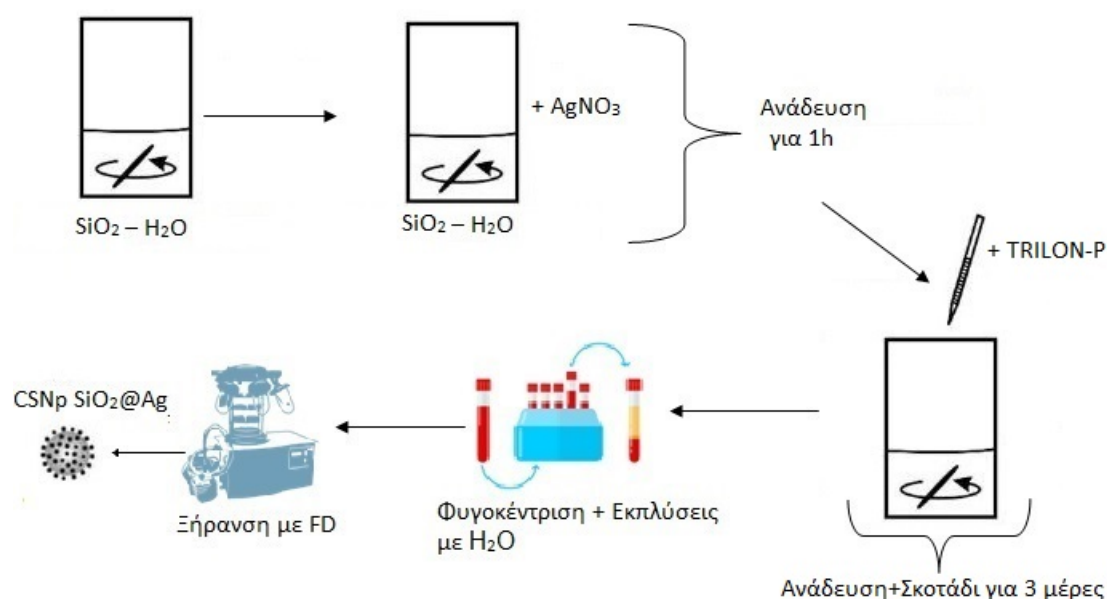


**Εικόνα 5.1.3 :** Σχηματική απεικόνιση της 3<sup>ης</sup> πειραματικής διαδικασίας



#### 4<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία

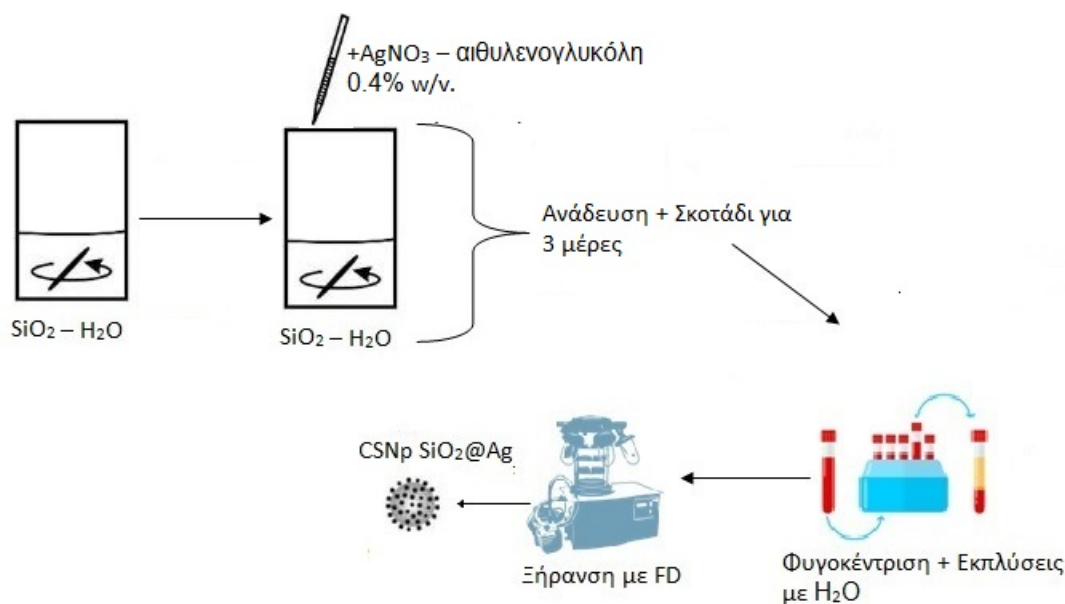
Αρχικά, γίνεται διασπορά της πυριτίας σε απιονισμένο νερό (0.25 gr  $\text{SiO}_2$  σε 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) κι έπειτα ακολουθεί προσθήκη νιτρικού αργύρου (0.08 gr  $\text{AgNO}_3$ ). Το αιώρημα αφήνεται προς μαγνητική ανάδευση για 1h. Ακολούθως, στο ανωτέρω αιώρημα προστίθενται στάγδην 2 ml TRILON – P με αποτέλεσμα την αύξηση του pH του αιωρήματος στην τιμή 12.06. Η ανάδευση του αιωρήματος συνεχίζεται για τρία 24h σε συνθήκες σκοταδιού (αλουμινόχαρτο), προκειμένου να ολοκληρωθεί η καταβύθιση του Ag στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας. Μετά το πέρας των τριών 24h, το προκύπτον αιώρημα  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  υπόκειται σε φυγοκέντρηση, εκπλύσεις με νερό και ξήρανση με Freeze Drying.



**Εικόνα 5.1.4 :** Σχηματική απεικόνιση της 4<sup>ης</sup> πειραματικής διαδικασίας

#### 5<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία

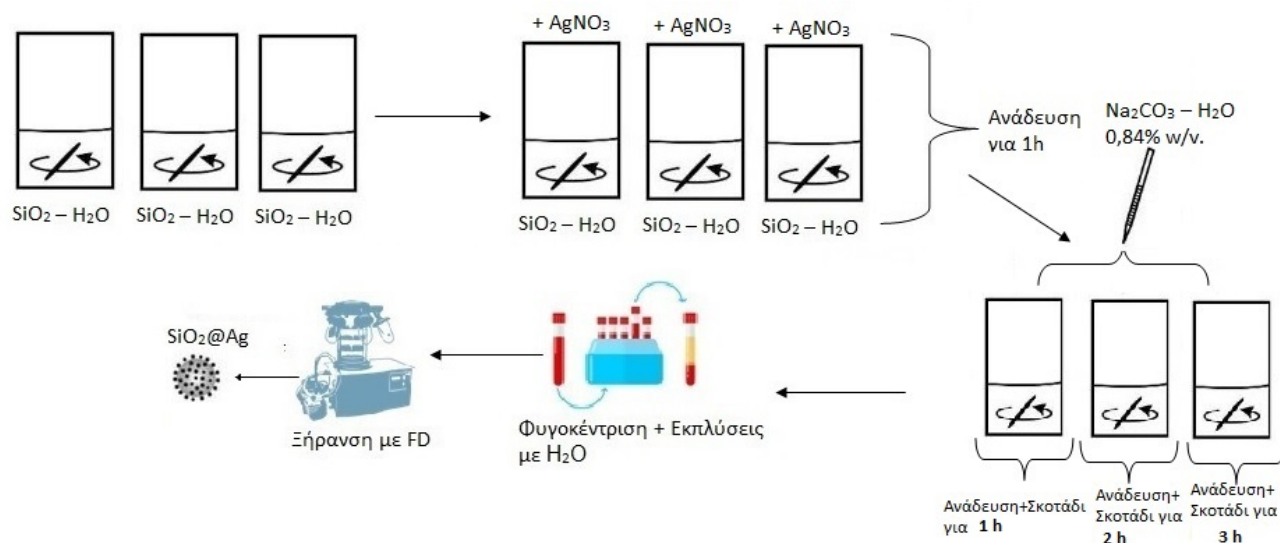
Αρχικά, γίνεται διασπορά της πυριτίας σε απιονισμένο νερό (0.25 gr  $\text{SiO}_2$  σε 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) κι έπειτα ακολουθεί προσθήκη στάγδην διαλύματος  $\text{AgNO}_3$  – αιθυλενογλυκόλης 0.4% w/v. Το αιώρημα αφήνεται προς μαγνητική ανάδευση για τρία 24h σε σκοτάδι (αλουμινόχαρτο) για την ολοκλήρωση των αντιδράσεων. Μετά από τρεις ημέρες, το προκύπτον αιώρημα  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  υπόκειται σε φυγοκέντρηση, εκπλύσεις με νερό και ξήρανση με Freeze Drying.



**Εικόνα 5.1.5 :** Σχηματική απεικόνιση 5<sup>ης</sup> πειραματικής διαδικασίας

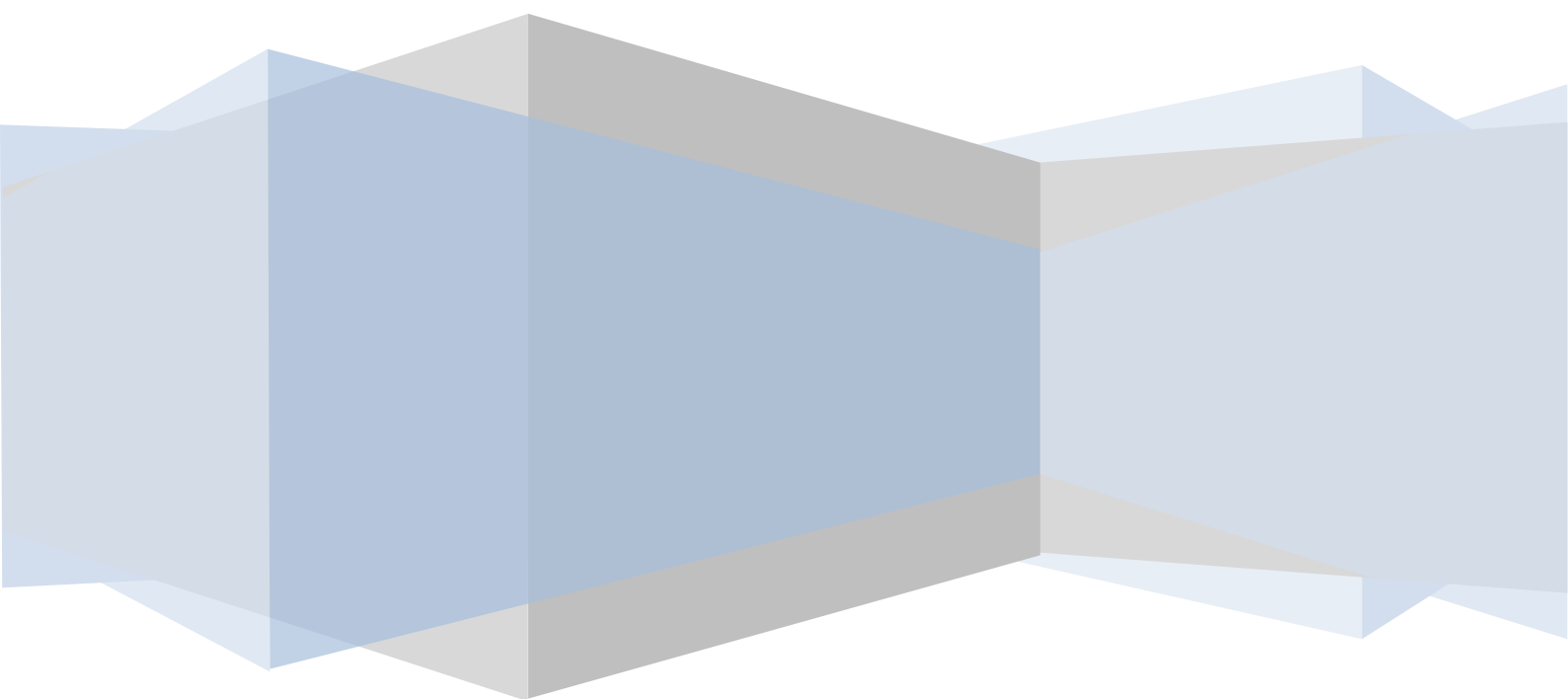
#### 6<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία

Στο τελευταίο πείραμα, παρασκευάστηκαν τρία ξεχωριστά αιωρήματα με την ίδια ακριβώς διαδικασία και τα ίδια αντιδραστήρια σε ίσες ποσότητες, μόνο που διέφεραν στο χρόνο ανάδευσης. Συγκεκριμένα, για την παρασκευή και των τριών αιωρημάτων, σε πρώτο στάδιο έγινε διασπορά της πυριτίας σε απιονισμένο νερό ( $0.25 \text{ gr SiO}_2$  σε  $50 \text{ ml H}_2\text{O}$ ) κι έπειτα ακολουθεί προσθήκη νιτρικού αργύρου ( $0.04 \text{ gr AgNO}_3$ ). Το αιώρημα αφήνεται προς μαγνητική ανάδευση για  $1\text{h}$ . Εν συνεχεία, προστίθεται στάγδην στο ανωτέρω αιώρημα διάλυμα  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$   $0,84\% \text{ w/v}$ . Μετά από αυτό, το πρώτο αιώρημα αφήνεται προς μαγνητική ανάδευση και σκοτάδι για  $1\text{h}$ , το δεύτερο για  $2\text{h}$  και το τρίτο για  $3\text{h}$ . Τέλος, και για τα τρία προκύπτοντα αιωρήματα  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  ακολουθούν φυγοκέντρωση, εκπλύσεις και ξήρανση με Freeze Drying.



**Εικόνα 5.1.6 :** Σχηματική απεικόνιση 6<sup>ης</sup> πειραματικής διαδικασίας

## **ΙΙΙ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**



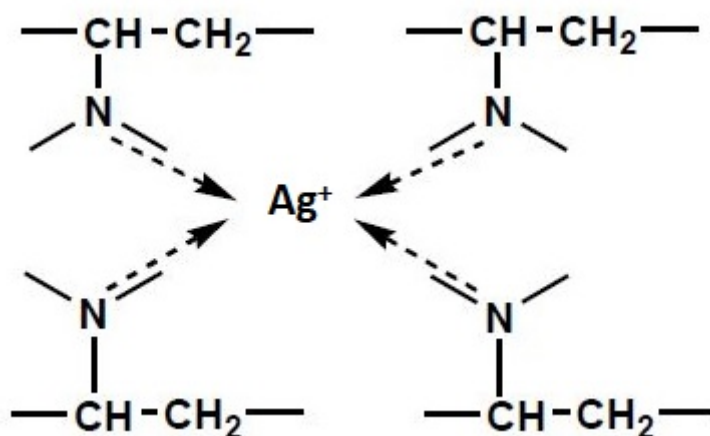
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup> : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

### 6.1 1<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία

#### 6.1.1 Χημικές αντιδράσεις κατά τη σύνθεση των CSNp SiO<sub>2</sub>@Ag

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο Κεφάλαιο, προηγήθηκε η σύνθεση των νανοσωματιδίων Ag (AgNPs) ως ένα ξεχωριστό στάδιο μέσω της καταβύθισης του νιτρικού αργύρου (AgNO<sub>3</sub>) με χρήση διαλύματος HBPEI – H<sub>2</sub>O 0.1% w/v, κι έπειτα ακολούθησε προσθήκη της ήδη παρασκευασμένης πυριτίας εντός του αιωρήματος του αργύρου προκειμένου να συντεθούν τα νανοσωματίδια πυρήνα – κελύφους SiO<sub>2</sub>@Ag.

Ουσιαστικά, η καταβύθιση των νανοσφαιριδίων Ag ενισχύεται με την προσθήκη του διαλύματος της πολυαιθυλενιμίνης. Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη αποτελεί ένα κατιονικό υδατοδιαλυτό πολυμερές, που φέρει αμινομάδες οι οποίες μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με διάφορα μέταλλα λόγω του ελεύθερου ζεύγους των ηλεκτρονίων του αζώτου (*Rivas et al., 2003*). Στην πραγματικότητα, η δομή αυτού του λειτουργικού πολυμερούς περιλαμβάνει και τους 3 διαφορετικούς τύπους αμινομάδων: δευτεροταγείς και τριτοταγείς στο εσωτερικό και πρωτοταγείς στην περιφέρεια. Οι αναλογίες μεταξύ των πρωτοταγών, δευτεροταγών και τριτοταγών ομάδων ποικίλουν μεταξύ 1:1:1 και 1:2:1, γεγονός το οποίο εξαρτάται από το βαθμό διακλαδώσεως. Εν προκειμένω, οι αναλογίες είναι 1.05:1.55:1 όπως αυτό έχει ταυτοποιηθεί μέσω πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού αντίστροφης εισόδου (inverse gated <sup>13</sup>C NMR) (*Tsiourvas et al., 2013*). Ως εκ τούτου, ο μεγάλος αριθμός των ατόμων του αζώτου στις μακρομοριακές αλυσίδες έχει ως αποτέλεσμα σταθερή συμπλοκοποίηση με τα διάφορα ιόντα μετάλλων (*Gao et al., 2006*), όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6.1.1.



Εικόνα 6.1.1 : Σύμπλοκο ιόντων αργύρου με αμινομάδες πολυμερούς

Παρόλα αυτά, οι αντιδράσεις αυτές εξαρτώνται άμεσα από την τιμή του pH. Σε χαμηλές τιμές του pH, όπου η πλειοψηφία των αμινομάδων είναι πρωτονιομένες, η έλξη των ιόντων των μετάλλων με το πολυμερές είναι ασθενής και κατά συνέπεια, τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα δεν είναι σταθερά. Καθώς το pH του διαλύματος αυξάνεται, η αλληλεπίδραση των ιόντων μετάλλων με τις αμινομάδες είναι ισχυρότερη και το σχηματιζόμενο σύμπλοκο σταθερό (Rivas *et al.*, 2003).

Με συνοπτική περιγραφή, μελέτες έχουν δείξει ότι για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων Ag λαμβάνει χώρα μία τυπική οξειδοαναγωγική αντίδραση, στην οποία η πολυαιθυλενιμίνη (PEI) αποτελεί το αναγωγικό μέσο για την αναγωγή των ιόντων αργύρου, καθώς οι αμινομάδες που απαρτίζουν το πολυμερές είναι ικανές να προκαλέσουν την αναγωγή μεταλλικών ιόντων, όπως ιόντων Au και Ag. Πιο συγκεκριμένα, το άτομο του αζώτου στις αμινομάδες του πολυμερούς αποβάλλει ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο και προσλαμβάνει το ιόν του αργύρου ( $\text{Ag}^+$ ), οπότε ανάγεται σε  $\text{Ag}^0$  (Mikami *et al.*, 2010; Leff *et al.*, 1996; Sun *et al.*, 2004).

Με αυτόν τον τρόπο, κατά την προσθήκη του νιτρικού αργύρου ( $\text{AgNO}_3$ ) στο διάλυμα HBPEI –  $\text{H}_2\text{O}$ , πραγματοποιείται η διάσπαση του νιτρικού άλατος, με αποτέλεσμα τα  $\text{Ag}^+$  να δεσμεύονται από τις αμινομάδες του πολυμερούς, δημιουργώντας σύμπλοκα, και να υφίστανται αναγωγή προς σχηματισμό τελικά των νανοσωματιδίων αργύρου. Οι αντιδράσεις αυτές ολοκληρώνονται με το πέρας τριών 24h και σε συνθήκες σκοταδιού, δεδομένου ότι ο άργυρος αποτελεί ένα φωτοευαίσθητο υλικό. Έπειτα, με την προσθήκη νανοσφαιρίδων  $\text{SiO}_2$  στο παραπάνω αιώρημα νανοσωματιδίων Ag, τα οποία δεν έχουν υποστεί κάποια χημική τροποποίηση, αναμένεται η δημιουργία του κελύφους μέσω της προσκόλλησης των AgNps στην επιφάνεια της πυριτίας.

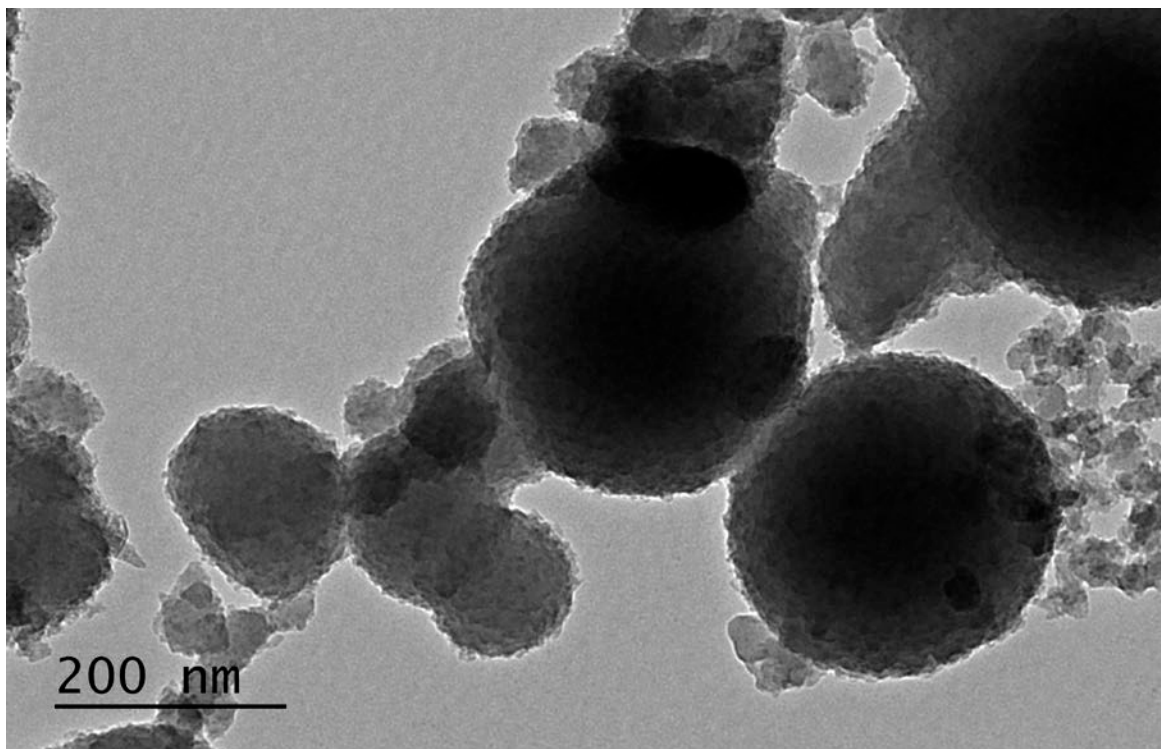
Η δημιουργία του κελύφους στην περίπτωση της πυρωμένης πυριτίας μπορεί να επιτευχθεί μέσω της ανάπτυξης ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ της πυριτίας που εμφανίζει αρνητικό φορτίο και του αργύρου που παρουσιάζει θετικό φορτίο. Η πύρωση που υφίσταται η πυριτία συμβάλλει στην απομάκρυνση των αμινομάδων της πολυαιθυλενιμίνης από την επιφάνεια της πυριτίας, με αποτέλεσμα αυτή να εμφανίζει πλέον αρνητικό φορτίο, λόγω και της ύπαρξης των αρνητικά φορτισμένων ομάδων σιλανόλης ( $\text{Si} - \text{OH}^-$ ). Αντιθέτως, τα νανοσωματίδια του αργύρου που έχουν προκύψει μέσω της καταβύθισης με διάλυμα HBPEI –  $\text{H}_2\text{O}$  εμφανίζουν θετικό φορτίο εξαιτίας της ύπαρξης στην επιφάνειά τους των αμινομάδων της πολυαιθυλενιμίνης. Ωστόσο, ο μηχανισμός αυτός για τη δημιουργία του κελύφους δεν έλαβε χώρα, παρ' όλο που χρησιμοποιήθηκε και πυρωμένη και μη πυρωμένη πυριτία για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων. Και στις δύο περιπτώσεις, τα νανοσωματίδια αργύρου δεν είχαν δεσμευτεί στην επιφάνεια της πυριτίας και εμφανίζονταν ως αυτοτελή σωματίδια, γι' αυτό και η συγκεκριμένη μεθοδολογία απορρίφθηκε.

Όπως αναφέρθηκε και στην πρώτη Ενότητα (Εισαγωγή) της παρούσας εργασίας, η παρασκευή νανοσωματιδίων πυρήνα – κελύφους αποτελεί μια εξαιρετικά δύσκολη διεργασία καθώς προκύπτουν διάφορες δυσκολίες, όπως η συσσωμάτωση των πυρήνων, η τάση δημιουργίας ξεχωριστών σωματιδίων από το υλικό της επικάλυψης αντί να επικαλύπτεται στον πυρήνα, η ανομοιόμορφη επικάλυψη και ο δύσκολος έλεγχος του βαθμού αντίδρασης (*Chaudhuri and Paria 2012*). Στην περίπτωση της 1<sup>ης</sup> πειραματικής διαδικασίας, η αποτυχία της μεθοδολογίας ενδεχομένως οφείλεται στο γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκε το αιώρημα των νανοσφαιριδίων αργύρου ως είχε, δηλαδή χωρίς τη συλλογή και έκπλυση της νανοκόνης Ag με απιονισμένο νερό ή ακετόνη για την απομάκρυνση της περίσσειας του πολυμερούς, με αποτέλεσμα η περίσσεια του πολυμερούς να καταλαμβάνει θέσεις στην επιφάνεια των πυρήνων της πυριτίας στις οποίες θα μπορούσε να δεσμευτεί ο άργυρος.

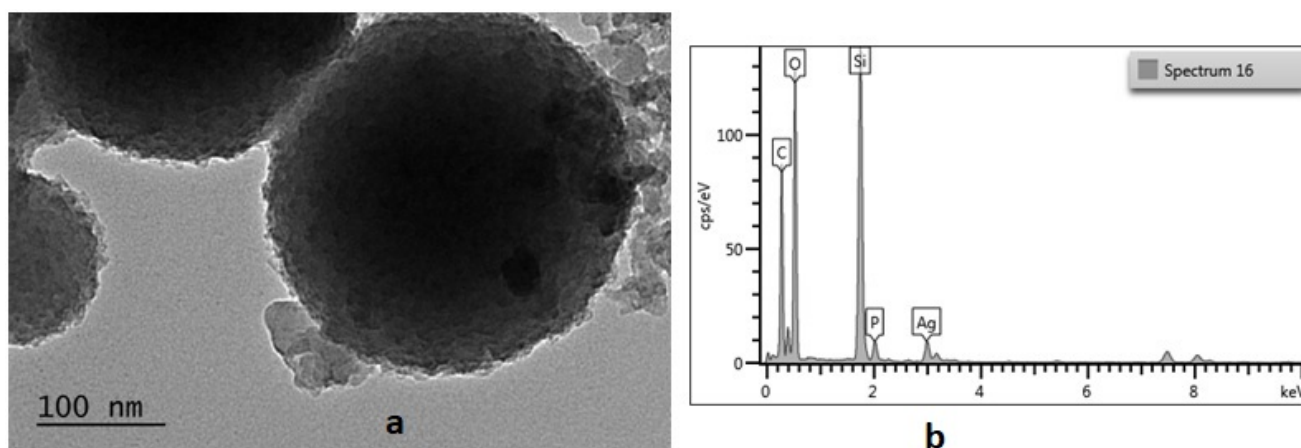
#### **6.1.2 Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO<sub>2</sub>@Ag με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM)**

Με βάση τις παρακάτω εικόνες, που αποτελούν προϊόν της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης (TEM), είναι δυνατόν να εξεταστούν και να μελετηθούν το σχήμα, το μέγεθος, η μορφολογία και η δομή των νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub>@Ag που συντέθηκαν με τη μεθοδολογία της 1<sup>ης</sup> πειραματικής διαδικασίας. Επιπλέον, η συμβολή των αποτελεσμάτων του TEM είναι σημαντική στην πραγματοποίηση ελέγχου της επικάλυψης των πυρήνων πυριτίας (SiO<sub>2</sub>) με το κέλυφος του αργύρου (Ag).

Πιο αναλυτικά, στις Εικόνες 6.1.2 και 6.1.3 α διακρίνεται το σχεδόν σφαιρικό σχήμα των σωματιδίων πυριτίας (μη πυρωμένης), χωρίς ωστόσο να έχει πραγματοποιηθεί η επικάλυψη των πυρήνων αυτών από το κέλυφος των νανοσωματιδίων αργύρου. Όπως διακρίνεται και από τη στοιχειομετρική ανάλυση EDS του TEM (Εικόνα 6.1.3 b), στα νανοσφαιρίδια πυριτίας, εκτός από πυρίτιο και οξυγόνο, ανιχνεύεται και μικρή ποσότητα φωσφόρου που προέρχεται από το ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα (Buffer) που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή τους. Η ποσότητα του άνθρακα, καθώς και η ποσότητα άλλων στοιχείων που δεν ταυτοποιούνται, προέρχονται από το δειγματοφόρέα που χρησιμοποιείται για τη συγκεκριμένη ανάλυση.



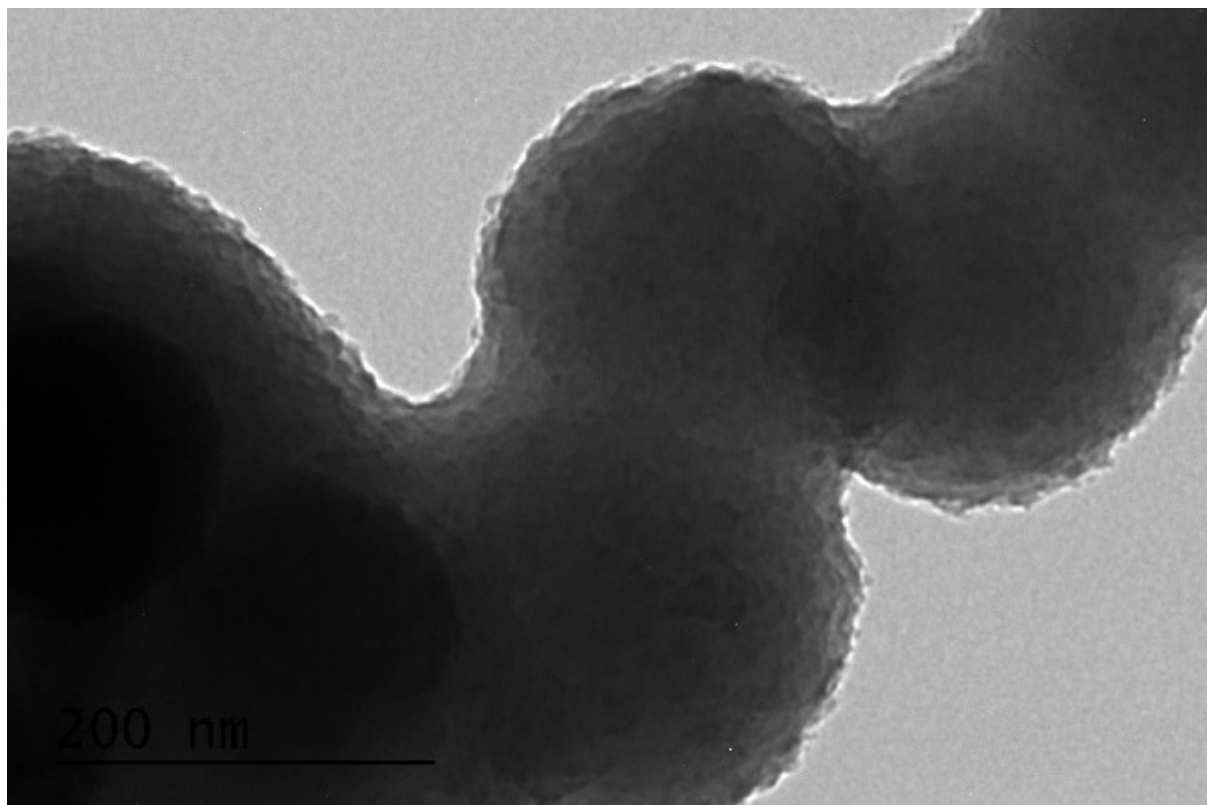
**Εικόνα 6.1.2 :** Εικόνα φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub>@Ag με **μη πυρωμένη πυριτιά**



**Εικόνα 6.1.3 :** **(a)** Εικόνα φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub>@Ag με **μη πυρωμένη πυριτιά**, **(b)** Στοιχειομετρική ανάλυση EDS

Αξιοσημείωτο είναι επιπλέον ότι κατά την εξέταση δειγμάτων με τη μέθοδο της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης παρατηρήθηκε σε ορισμένα σημεία το φαινόμενο δημιουργίας λαιμών και της ένωσης σωματιδίων προς δημιουργία μεγαλύτερων σωματιδίων (Εικόνα 6.1.4). Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στην υψηλή ενέργεια της δέσμης του οργάνου.

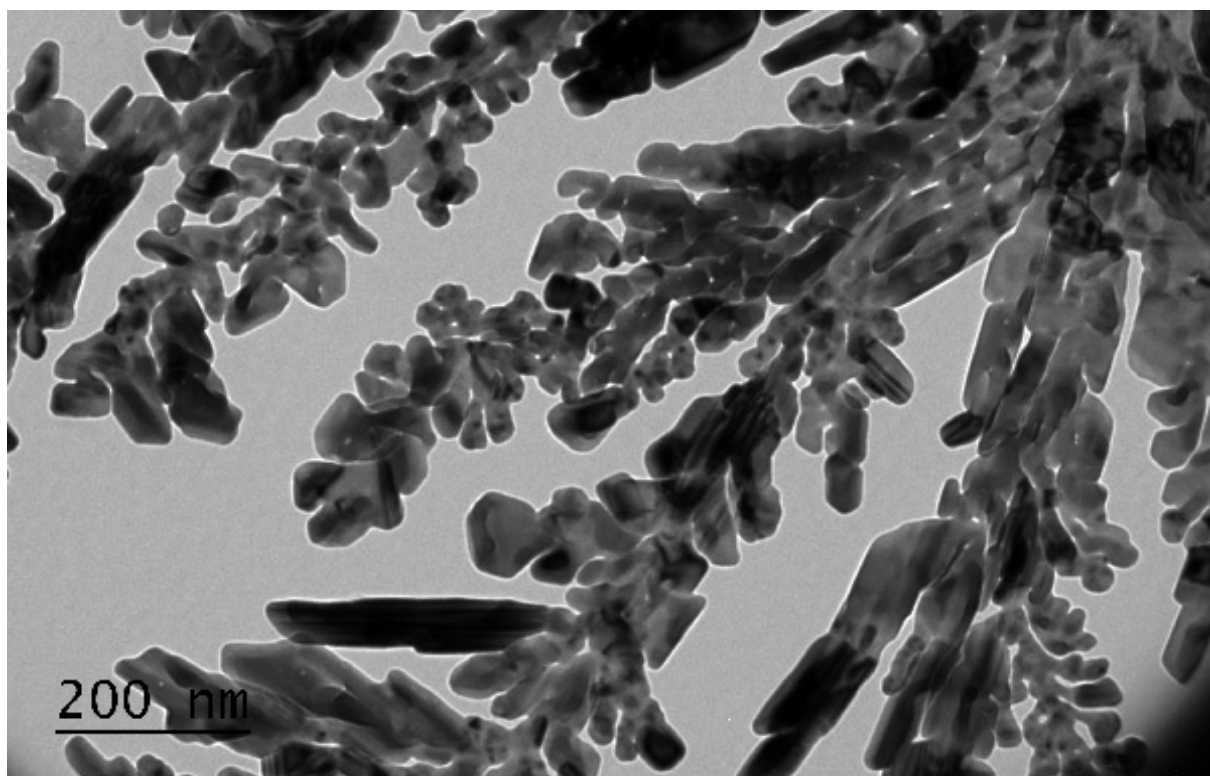




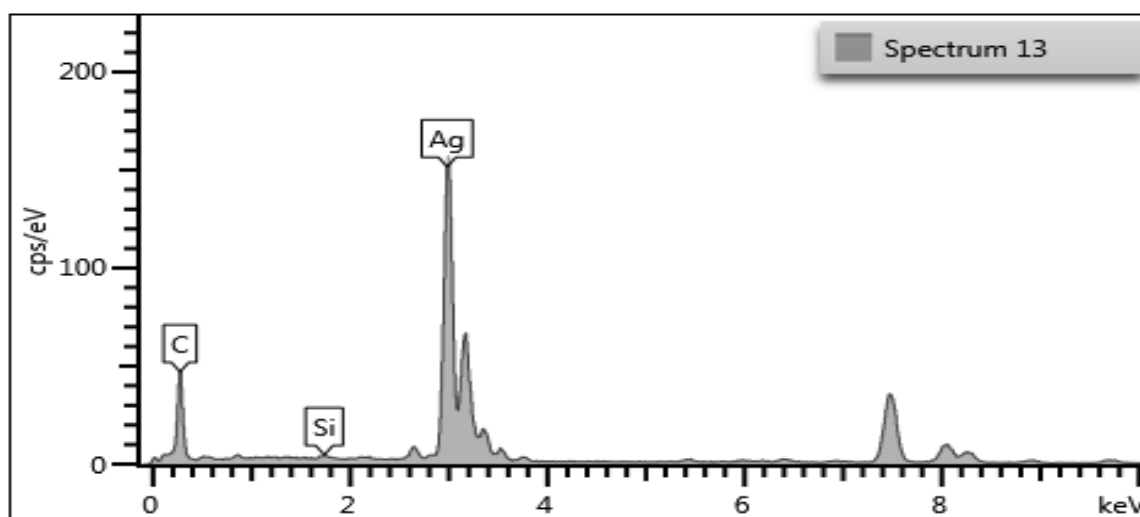
**Εικόνα 6.1.4 :** Εικόνα φωτεινού πεδίου TEM νανοϋλικού  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  που έχει υποστεί πυροσυσσωμάτωση λόγω της υψηλής ενέργειας της δέσμης του οργάνου

Εστιάζοντας περισσότερο στον έλεγχο της επικάλυψης, παρατηρείται ότι παρά την αυξημένη ποσότητα προδρόμου του αργύρου ( $\text{AgNO}_3$ ) που χρησιμοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή της 1<sup>ης</sup> πειραματικής διαδικασίας, τα σωματίδια αργύρου δεν προσκολλήθηκαν στην επιφάνεια των σφαιριδίων πυριτίας. Το αναμενόμενο αποτέλεσμα θα ήταν να σχηματιστεί μία ικανοποιητική και ομοιογενής επικάλυψη αργύρου πάνω στα σφαιρίδια πυριτίας, εξαιτίας της μεγάλης ποσότητας προδρόμου αργύρου που χρησιμοποιήθηκε.

Ακόμα και στην περίπτωση που ο άργυρος βρισκόταν σε περίσσεια, θα ανιχνευόταν πιθανά και με τη μορφή μεμονωμένων σωματιδίων, αλλά σίγουρα έπρεπε να εναποτεθεί σημαντική ποσότητά του στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας. Ωστόσο, κάτι τέτοιο δε συνέβη στην προκειμένη περίπτωση. Αντιθέτως, τα σωματίδια αργύρου εμφανίζονται ως αυτοτελή σωματίδια, τα οποία μάλιστα σχηματίζουν μία μορφή συσσωματώματος δενδρικής διάταξης, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6.1.5 α. Η Εικόνα 6.1.5 β παρουσιάζει την στοιχειομετρική ανάλυση EDS των σωματιδίων αυτών, που ουσιαστικά αποδεικνύει την ύπαρξη υψηλής ποσότητας Ag.



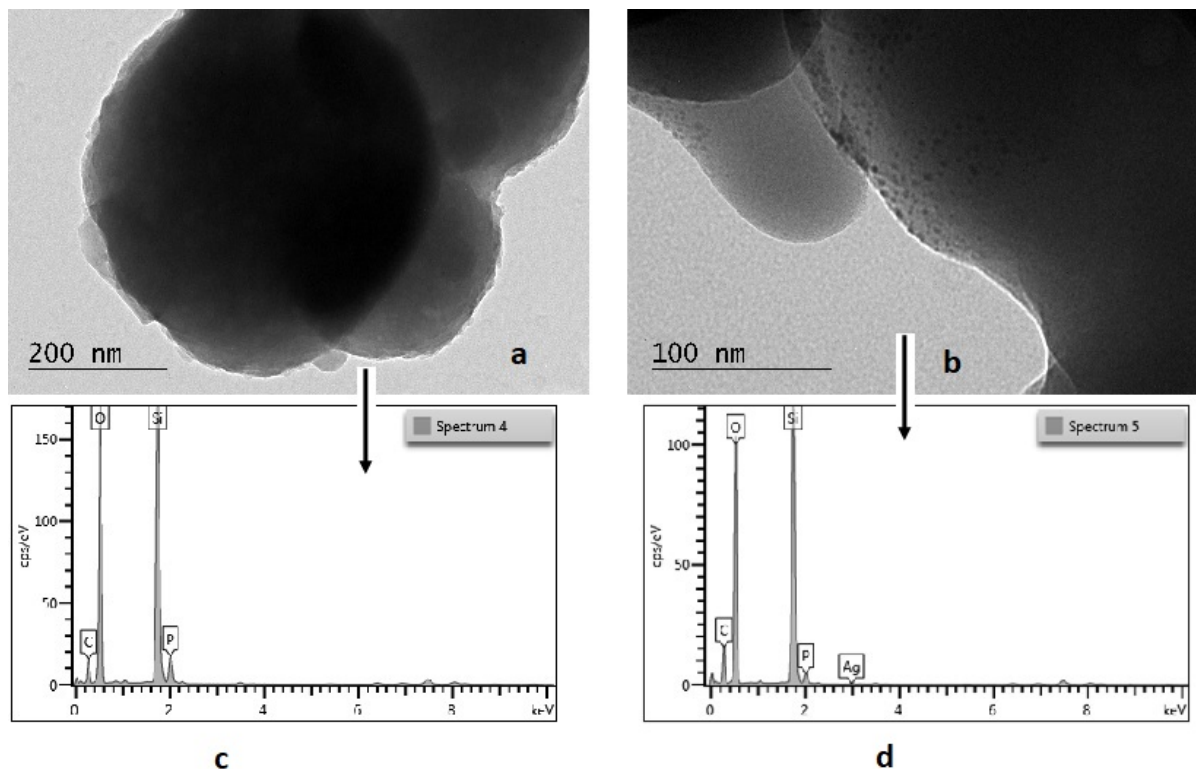
**Εικόνα 6.1.5 α :** Εικόνα φωτεινού πεδίου TEM, όπου διακρίνεται η φυλλοειδής συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων Ag



**Εικόνα 6.1.5 β :** Στοιχειομετρική ανάλυση EDS των σωματιδίων Ag δενδρικής συσσωμάτωσης

Στην περίπτωση της ανάλυσης με TEM των νανοσφαιριδίων  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  που παρασκευάστηκαν με χρήση πυρωμένης πυριτίας, τα αποτελέσματα δεν είναι πολύ διαφορετικά. Συγκεκριμένα, η επικάλυψη είναι ελάχιστη έως ανύπαρκτη (Εικόνα 6.1.6 b),

υπάρχουν πολλά νανοσφαιρίδια πυριτίας που δεν περιέχουν στην επιφάνειά τους καθόλου σωματίδια αργύρου (Εικόνα 6.1.6 a), κάτι που αποδεικνύει και η στοιχειομετρική ανάλυση EDS, δηλαδή την ύπαρξη ελάχιστης (Εικόνα 6.1.6 d) έως μηδενικής (Εικόνα 6.1.6 c) ποσότητας αργύρου.

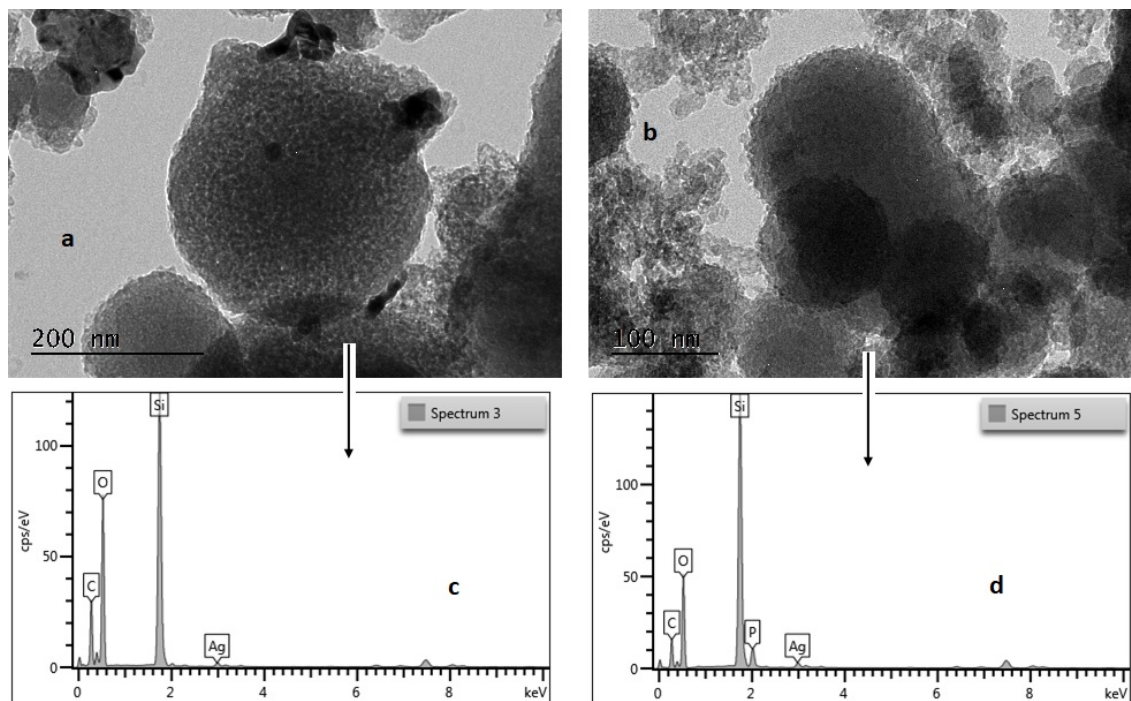


**Εικόνα 6.1.6 :** (a), (b) Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  με **πυρωμένη πυριτία**, (c), (d) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS

Επειδή η μεθοδολογία που εφαρμόστηκε στην 1<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία απέτυχε είτε με χρήση πυρωμένης είτε μη πυρωμένης πυριτίας, όπως έδειξαν τα παραπάνω αποτελέσματα του TEM, έγινε επαναδιασπορά ορισμένης ποσότητας της νανοκόνης  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  (0,2350 gr) σε διάλυμα HBPEI –  $\text{H}_2\text{O}$  0.13% w/v, χωρίς να παρατηρηθεί κάποια μεταβολή στο αιώρημα. Τέλος, στο αιώρημα προστέθηκαν μερικές σταγόνες ασκορβικού οξέος και το δείγμα μετά από φυγοκέντρηση, εκπλύσεις και ξήρανση με Freeze Drying αναλύθηκε στο TEM. Τα αποτελέσματα του TEM παρατίθενται στη συνέχεια.

Στην Εικόνα 6.1.7 (a,b) διακρίνονται τα νανοσφαιρίδια  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$ , όπου παρατηρείται ότι η επικάλυψη των σφαιρικών πυρήνων πυριτίας με το κέλυφος αργύρου δεν επιτεύχθηκε και τα νανοσωματίδια αργύρου δεν προσκολλήθηκαν, ενώ σύμφωνα με το διάγραμμα της στοιχειομετρικής ανάλυσης EDS, η ποσότητα των σωματιδίων αργύρου είναι πολύ μικρή (Εικόνα 6.1.7 c,d). Επιπλέον, η κορυφή του φωσφόρου που ανιχνεύεται στο διάγραμμα της στοιχειομετρικής ανάλυσης EDS προέρχεται από το ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα (Buffer) που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή των νανοσφαιριδίων πυριτίας (Εικόνα 6.1.7 d). Η ποσότητα του άνθρακα, καθώς και η ποσότητα άλλων στοιχείων που δεν ταυτοποιούνται, προέρχονται από το δειγματοφορέα που χρησιμοποιείται για τη

συγκεκριμένη ανάλυση. Αξίζει, τέλος να σημειωθεί ότι η χρήση του ασκορβικού επέφερε αρνητικά αποτελέσματα στην μορφή και το σχήμα των νανοσωματιδίων της πυριτίας, καθώς σε ορισμένα σημεία, όπως διακρίνεται στην Εικόνα 6.1.7 b, η δομή και το σχήμα των σωματιδίων πυριτίας, που έπρεπε να είναι σφαιρικό, έχουν καταστραφεί.

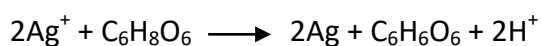


**Εικόνα 6.1.7 :** (a), (b) Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub>@Ag μετά την προσθήκη ασκορβικού, (c), (d) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS

## 6.2 2<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία

### 6.2.1 Χημικές αντιδράσεις κατά τη σύνθεση των CSNp SiO<sub>2</sub>@Ag

Σε αυτή, όπως και στις υπόλοιπες πειραματικές διαδικασίες, έγινε προσπάθεια για καθαρά βιομιμητική σύνθεση, όπου ο νιτρικός άργυρος (AgNO<sub>3</sub>) που αποτελεί το πρόδρομο του αργύρου, προστέθηκε στα νανοσφαιρίδια της πυριτίας χωρίς αυτά να υποστούν προηγουμένως κάποια επεξεργασία. Η αναγωγή και καταβύθιση του αργύρου στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων πυριτίας αναμένεται να πραγματοποιηθεί με χρήση διαλύματος ασκορβικού οξέος – H<sub>2</sub>O. Πολλές έρευνες έχουν εστιάσει σε μεθόδους παρασκευής πούδρας αργύρου, όπου περιλαμβάνεται η αναγωγή των ιόντων αργύρου σε υδατικό διάλυμα με χρήση ή μη σταθεροποιητικών παραγόντων (Sondi et al., 2003; Nersisyan et al., 2003; Chou et al., 2000), κι ως μέσο αναγωγής χρησιμοποιήθηκε το ασκορβικό. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η ακόλουθη:



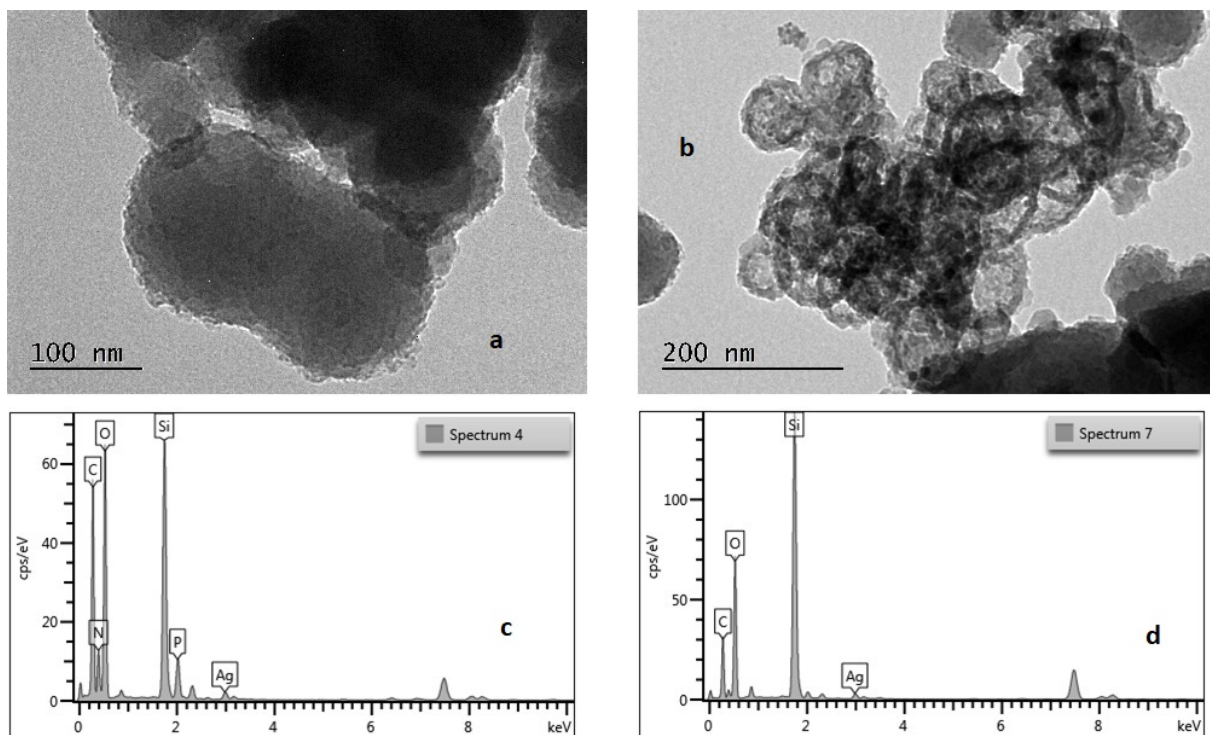
Με την προσθήκη στάγδην του διαλύματος ασκορβικού –  $H_2O$  στο αιώρημα που περιείχε  $SiO_2$  και  $AgNO_3$  παρατηρήθηκε απότομη μεταβολή στο χρώμα του αιωρήματος, το οποίο από λευκό μετατράπηκε σε σκούρο γκρι. Παρ' όλα αυτά, η αντίδραση αναγωγής των  $Ag^+$  μπορεί να συνέβη, ωστόσο η καταβύθιση του αργύρου στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας δεν έλαβε χώρα, όπως αποδεικνύουν και τα αποτελέσματα από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ηλεκτρονίων διερχόμενης δέσμης (TEM), στα οποία είναι εμφανές ότι όχι μόνο η επικάλυψη είναι ανομοιόμορφη έως μηδαμινή, αλλά τα σωματίδια αργύρου εμφανίζονται ως αυτοτελή συσσωματώματα δενδριτικής μορφής.

### **6.2.2 Χαρακτηρισμός της δομής των $CSNp\ SiO_2@Ag$ με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM)**

Στην Εικόνα 6.2.1 παρατίθενται τα αποτελέσματα του TEM για τα νανοσωματίδια πυρήνα – κελύφους  $SiO_2@Ag$  που παράχθηκαν με χρήση ασκορβικού για την καταβύθιση του αργύρου στην επιφάνεια της πυριτίας. Παρατηρώντας την εικόνα αυτή, η επικάλυψη δεν πραγματοποιήθηκε με επιτυχία, καθώς τα σωματίδια του αργύρου δεν έχουν εναποτεθεί στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας, αλλά εμφανίζονται ως αυτοτελή σωματίδια. Μάλιστα ο άργυρος ανιχνεύεται σε ικανοποιητική ποσότητα, βάσει και των γραφημάτων στοιχειομετρικής ανάλυσης EDS, γεγονός που δυνητικά θα λειτουργούσε ευνοϊκά στην αύξηση του ποσοστού της επικάλυψης. Κάτι τέτοιο, ωστόσο, δε συνέβη, με αποτέλεσμα η σύνθεση των νανοϋλικών  $SiO_2@Ag$  με τη συγκεκριμένη μεθοδολογία να είναι ατελέσφορη. Επιπρόσθετα, διαφαίνεται ξεκάθαρα ότι το ασκορβικό έχει προκαλέσει την καταστροφή του σφαιρικού σχήματος των πυρήνων πυριτίας (Εικόνα 6.2.1 b).

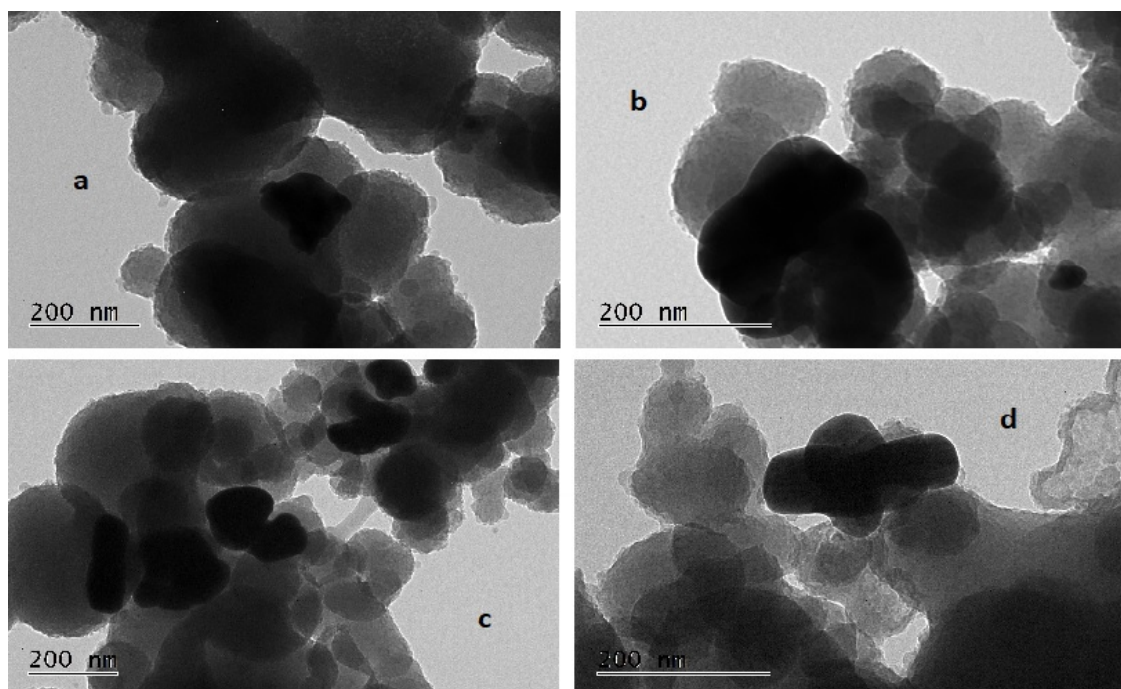
Όπως και προηγούμενως, η κορυφή του φωσφόρου που ανιχνεύεται στο διάγραμμα της στοιχειομετρικής ανάλυσης EDS προέρχεται από το ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα (Buffer) που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή των νανοσφαιριδίων πυριτίας (Εικόνα 6.2.1 c). Η ποσότητα του άνθρακα, καθώς και η ποσότητα άλλων στοιχείων που δεν ταυτοποιούνται, προέρχονται από το δειγματοφορέα που χρησιμοποιείται για τη συγκεκριμένη ανάλυση.





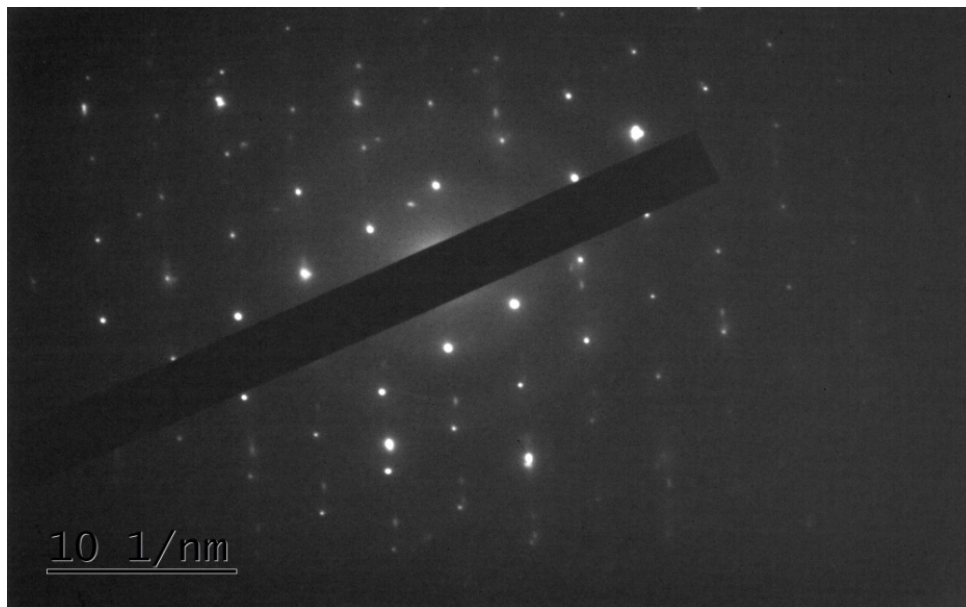
**Εικόνα 6.2.1 :** (a), (b) Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub>@Ag που συντέθηκαν με χρήση ασκορβικού για την καταβύθιση & αναγωγή του Ag, (c), (d) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS

Στην Εικόνα 6.2.2 (a,b,c,d) αποτυπώνεται με τον πιο ξεκάθαρο τρόπο η ύπαρξη διάσπαρτων σωματιδίων αργύρου, τα οποία δεν έχουν προσκολληθεί στην επιφάνεια των σφαιριδίων πυριτίας προκειμένου να δημιουργήσουν ένα ομοιόμορφο νανοκέλυφος.



**Εικόνα 6.2.2 :** (a), (b), (c), (d) Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub>@Ag που συντέθηκαν με χρήση ασκορβικού, όπου διακρίνονται τα αυτοτελή σωματίδια αργύρου

Επιπλέον, από την εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED (Εικόνα 6.2.3) προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα παραγόμενα νανοσωματίδια είναι άμορφα, εφόσον τα διακριτά όρια μεταξύ των σχηματιζόμενων δακτυλίων εμφανίζονται θολά.



Εικόνα 6.2.3 : Περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED

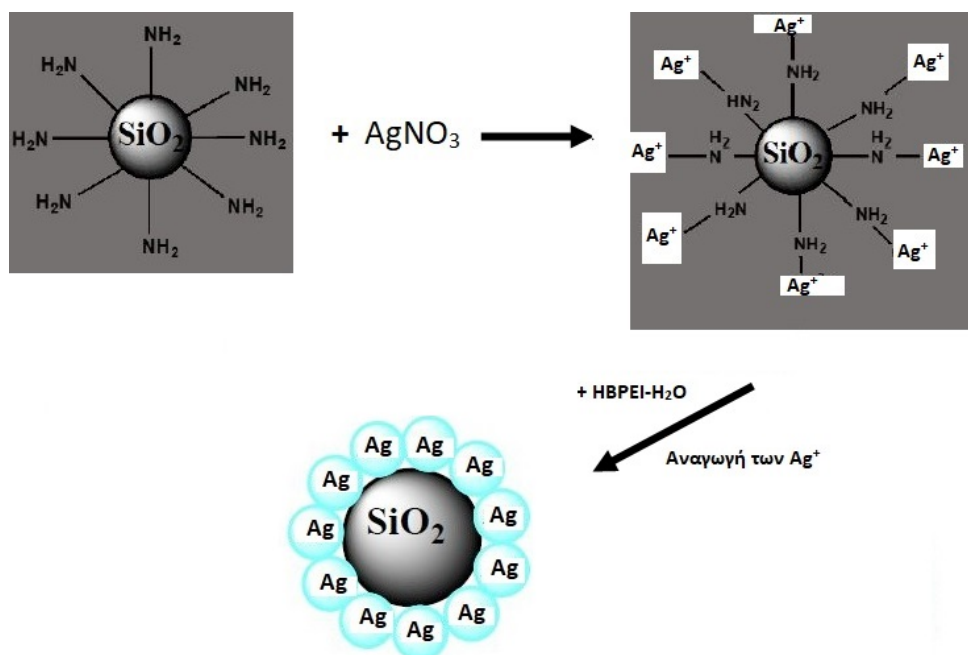
### 6.3 3<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία

#### 6.3.1 Χημικές αντιδράσεις κατά τη σύνθεση των CSNp SiO<sub>2</sub>@Ag

Στην προκειμένη περίπτωση, η αναγωγή και καταβύθιση του αργύρου στην επιφάνεια των νανοσφαιριδίων πυριτίας γίνεται με χρήση διαλύματος HBPEI – H<sub>2</sub>O, ενώ για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της επικάλυψης των πυρήνων πυριτίας και την επιλογή του βέλτιστου υλικού έγινε χρήση διαφορετικής ποσότητας AgNO<sub>3</sub> (0.08 gr και 0.1 gr αντίστοιχα) και διαφορετικής πυκνότητας διαλύματος HBPEI – H<sub>2</sub>O (1% w/v και 0.4% w/v αντίστοιχα), όπως περιγράφηκε αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Με την προσθήκη του διαλύματος HBPEI – H<sub>2</sub>O στο αιώρημα που περιέχει SiO<sub>2</sub> και AgNO<sub>3</sub>, οι αμινομάδες της πολυαιθυλενιμίνης καταλαμβάνουν θέσεις στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων πυριτίας. Σε αυτές τις ελεύθερες αμινομάδες δεσμεύονται τα Ag<sup>+</sup>, δημιουργώντας σύμπλοκα και στη συνέχεια με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας διαλύματος HBPEI – H<sub>2</sub>O υφίστανται αναγωγή προς σχηματισμό τελικά των νανοσωματιδίων αργύρου ως κέλυφος στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας. Οι αντιδράσεις αυτές ολοκληρώνονται με το πέρας τριών 24h και σε συνθήκες σκοταδιού, καθώς ο άργυρος εμφανίζει φωτοευαισθησία. Για τη συλλογή της νανοκόνης SiO<sub>2</sub>@Ag ακολουθούν κατά σειρά, φυγοκέντρηση, αρκετές εκπλύσεις με απιονισμένο νερό για την

απομάκρυνση περίσσειας πολυμερούς και τυχόν  $\text{Ag}^+$  που δεν υπέστησαν αναγωγή και δεν δεσμεύτηκαν στην επιφάνεια της πυριτίδας και τέλος ξήρανση με Freeze Drying.



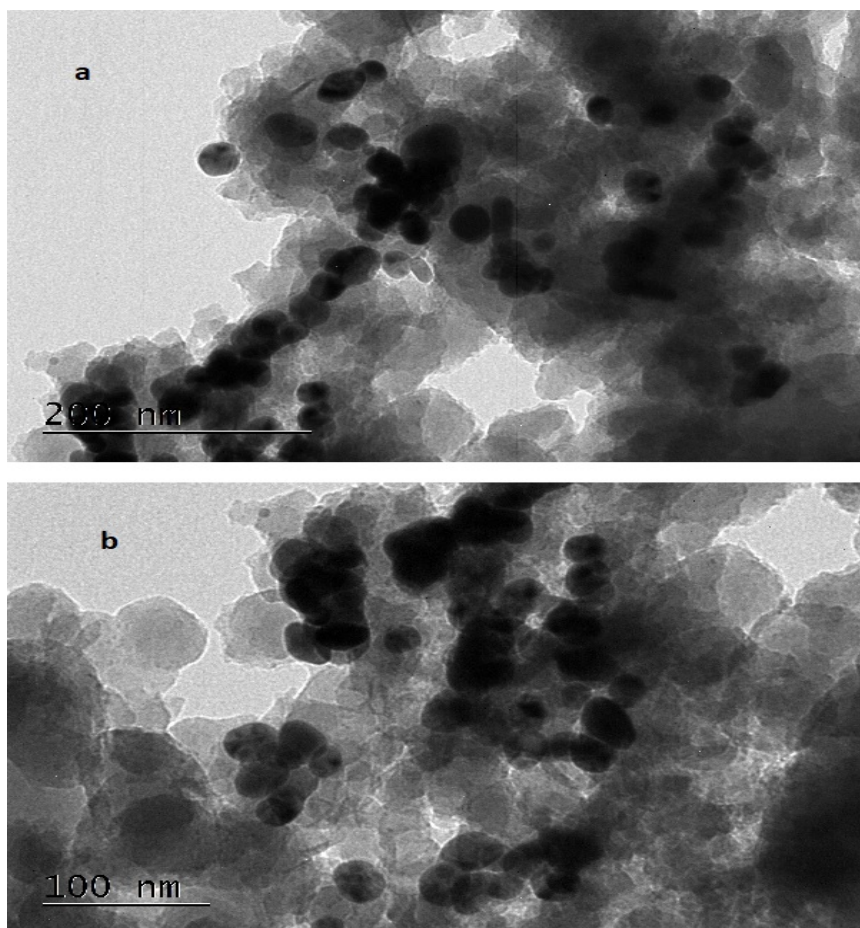
**Εικόνα 6.3.1 :** Αναπαράσταση της πορείας αντιδράσεων για το σχηματισμό CSNp  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  στην 3<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία

Και με τη συγκεκριμένη μεθοδολογία παρατηρήθηκαν έντονες ανομοιομορφίες στην επικάλυψη των πυρήνων πυριτίδας, καθώς τα σωματίδια αργύρου είχαν την τάση να εμφανίζονται ως αυτοτελή.

### 6.3.2 Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM)

Στην Εικόνα 6.3.2 παρατίθενται τα αποτελέσματα του TEM για τα παραγόμενα νανοσωματίδια  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  που συντέθηκαν με τη μεθοδολογία της 3<sup>ης</sup> πειραματικής διαδικασίας, δηλαδή με χρήση διαλύματος HBPEI –  $\text{H}_2\text{O}$  0.4% w/v για την καταβύθιση και αναγωγή του αργύρου (και χρήση 0.1 gr  $\text{AgNO}_3$ ). Αυτό που διακρίνεται από τη συγκεκριμένη εικόνα (Εικόνα 6.3.2 a, b) είναι ότι η επικάλυψη είναι ανεπιτυχής, από τη στιγμή που υπάρχουν σε ολόκληρη την έκταση του υπό μελέτη δείγματος διάσπαρτα αυτοτελή νανοσωματίδια αργύρου, τα οποία ουσιαστικά δεν έχουν δεσμευτεί στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίδας.



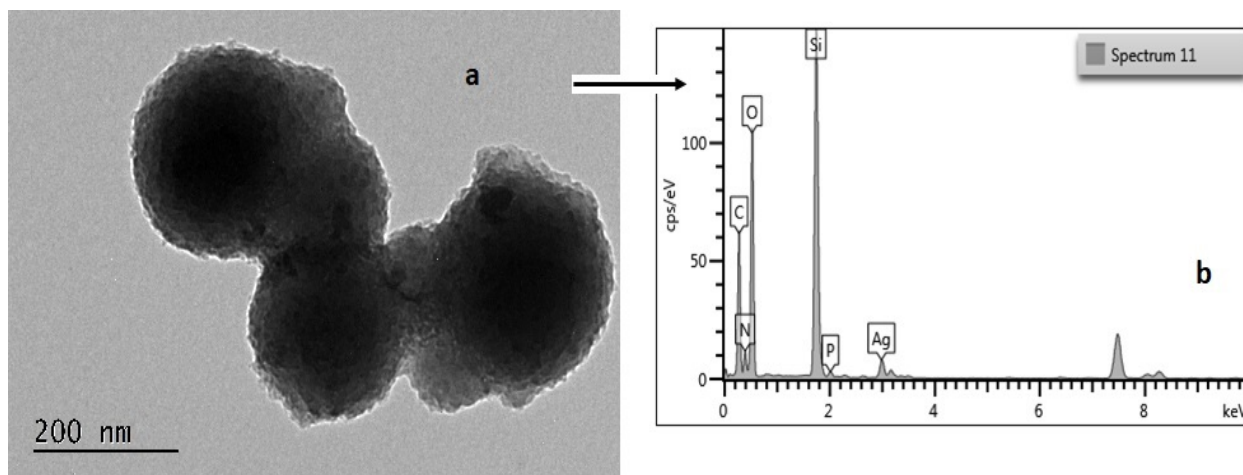


**Εικόνα 6.3.2 : (a), (b)** Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  που συντέθηκαν με χρήση διαλύματος **HBPEI –  $\text{H}_2\text{O}$  0.4% w/v** για την καταβύθιση & αναγωγή του Ag

Η μη επιτυχής επικάλυψη φαίνεται και στην Εικόνα 6.3.3 (a) όπου διακρίνονται τα σφαιρίδια πυριτίας, τα οποία είναι μερικώς έως ελάχιστα επικαλυμμένα με νανοσωματίδια αργύρου. Με βάση το διάγραμμα στοιχειομετρικής ανάλυσης EDS (Εικόνα 6.3.3 b), η ποσότητα του αργύρου απαντάται σε ικανοποιητικά επίπεδα, χωρίς ωστόσο να έχει εναποτεθεί ως ομοιόμορφο κέλυφος πάνω στους πυρήνες της πυριτίας. Από τις υπόλοιπες κορυφές που ανιχνεύονται στο διάγραμμα στοιχειομετρικής ανάλυσης EDS, εκείνη του φωσφόρου αναφέρεται στο ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα (Buffer) που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των σφαιριδίων πυριτίας, ενώ εκείνη του άνθρακα καθώς και άλλων στοιχείων που δεν ταυτοποιούνται προέρχονται από τον δειγματοφορέα που χρησιμοποιείται για την εν λόγω ανάλυση.

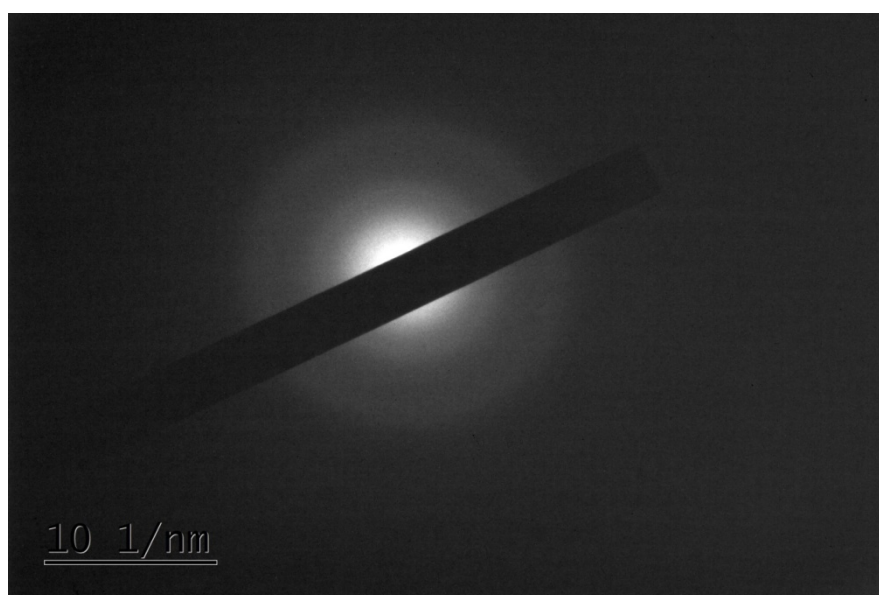
Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα του TEM για σύνθεση νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  με χρήση διαλύματος HBPEI –  $\text{H}_2\text{O}$  0.4% κρίνεται μη ικανοποιητική, λόγω ύπαρξης μεμονωμένων σωματιδίων αργύρου που δεν εναποτέθηκαν στην επιφάνεια των νανοσφαιριδίων πυριτίας. Η ύπαρξη αυτών των μεμονωμένων σωματιδίων αργύρου οδήγησε στη διαπίστωση ότι ενδεχομένως ο άργυρος βρίσκεται σε περίσσεια και αποτέλεσε και τον κυριότερο λόγο να επαναληφθεί η συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία, απλά αυτή τη φορά με χρήση πυκνότερου διαλύματος HBPEI –  $\text{H}_2\text{O}$  (1% w/v)

για την καταβύθιση και αναγωγή του αργύρου, αλλά και χρήση μικρότερης ποσότητας  $\text{AgNO}_3$  (0.08 gr), προκειμένου να συγκριθούν τα αποτελέσματα και να πραγματοποιηθεί έλεγχος της επικάλυψης, τα οποία παρατίθενται παρακάτω. Και σε αυτήν την περίπτωση, η επικάλυψη δεν είναι ικανοποιητική, όπως διακρίνεται παρακάτω από την Εικόνα 6.3.5.



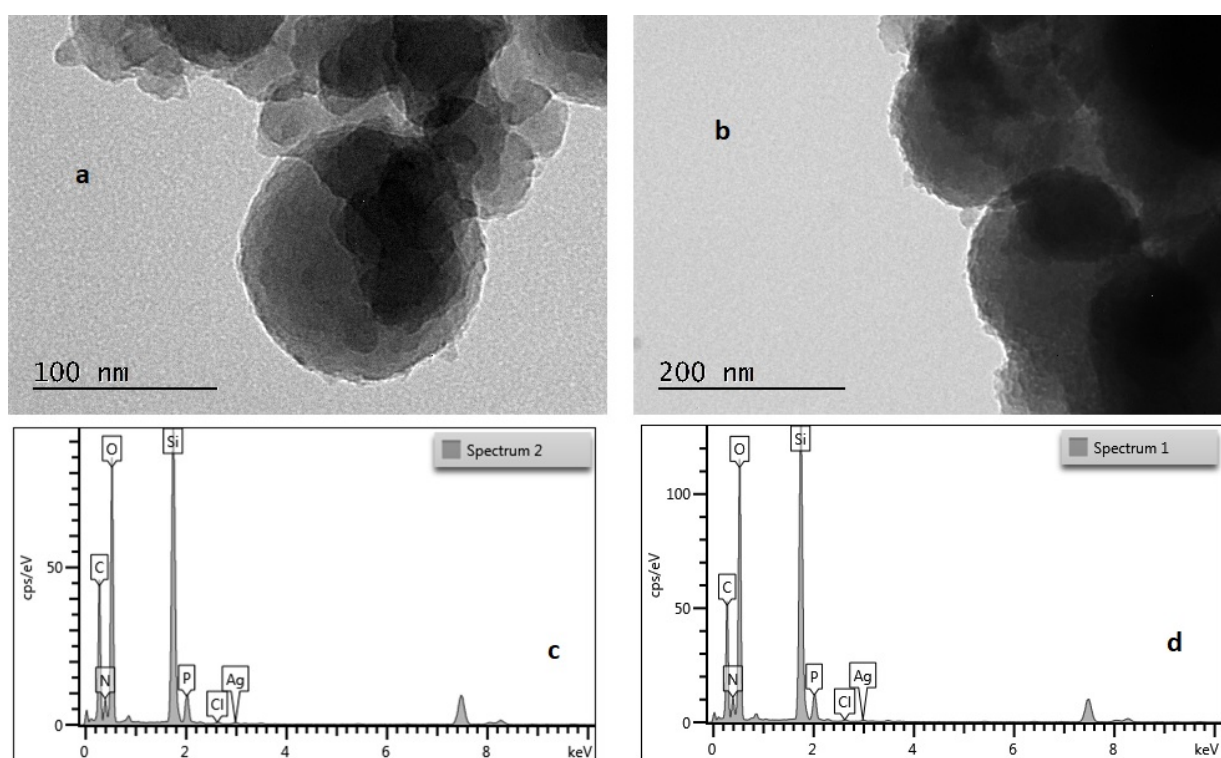
**Εικόνα 6.3.3 :** (a) Εικόνα φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  που συντέθηκαν με χρήση  $\text{HBPEI} - \text{H}_2\text{O}$  0.4% w/v για την καταβύθιση & αναγωγή του Ag, (b) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS

Τέλος, με βάση και την Εικόνα 6.3.4 διαπιστώνεται ότι το νανοϋλικό είναι άμορφο, καθώς οι δακτύλιοι που σχηματίζονται έχουν μεταξύ τους διακριτά όρια, τα οποία ωστόσο φαίνονται θολά.



**Εικόνα 6.3.4 :** Περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED

Με βάση την Εικόνα 6.3.5 a, b συμπεραίνεται ότι ακόμα και με τη χρήση πιο πυκνού διαλύματος HBPEI – H<sub>2</sub>O (1% w/v) και μικρότερη ποσότητα AgNO<sub>3</sub> (0.08 gr), δεν επιτυγχάνεται η επιθυμητή επικάλυψη των πυρήνων πυριτίας με το κέλυφος των νανοσωματιδίων αργύρου. Συγκεκριμένα, η καταβύθιση του αργύρου επάνω στην επιφάνεια της πυριτίας δεν επετεύχθη ούτε σε αυτήν την περίπτωση αλλαγής των παραμέτρων (αύξηση πυκνότητας αναγωγικού μέσου, μείωση ποσότητας πρόδρομης ένωσης του αργύρου), ενώ ακόμη ο ίδιος ο άργυρος, βάσει και του διαγράμματος στοιχειομετρικής ανάλυσης EDS, ανιχνεύεται σε πολύ μικρή ποσότητα (Εικόνα 6.3.5 c, d). Η ποσότητα του φωσφόρου που ανιχνεύεται στο ίδιο διάγραμμα της στοιχειομετρικής ανάλυσης EDS οφείλεται στο ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα (Buffer) που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή των νανοσφαιριδίων πυριτίας. Η ποσότητα του άνθρακα, καθώς και η ποσότητα άλλων στοιχείων που δεν ταυτοποιούνται, προέρχονται από το δειγματοφόρέα που χρησιμοποιείται για τη συγκεκριμένη ανάλυση. Σε ένα γενικότερο πλαίσιο, η επικάλυψη είναι μηδαμινή και σε αυτήν την περίπτωση, όπως και στην προηγούμενη, με αποτέλεσμα η μεθοδολογία της 3<sup>ης</sup> πειραματικής διαδικασίας, από μία συνολική σκοπιά, να μην ενδείκνυται για την παραγωγή νανοϋλικών SiO<sub>2</sub>@Ag.



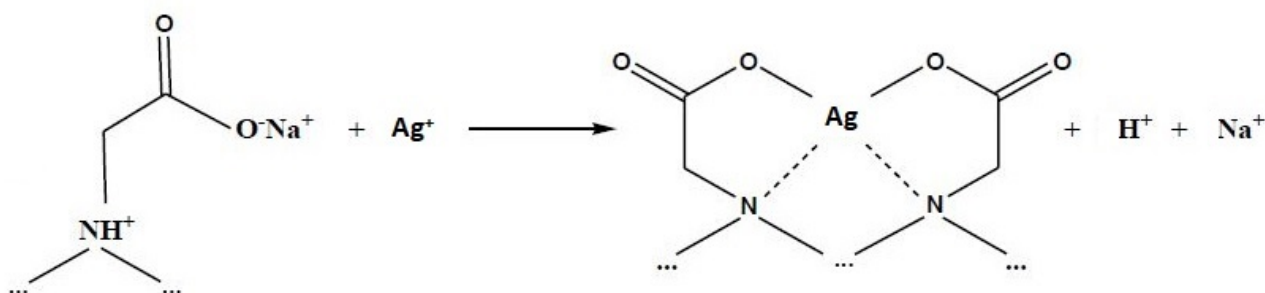
**Εικόνα 6.3.5 :** (a), (b) Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub>@Ag που συντέθηκαν με χρήση διαλύματος HBPEI – H<sub>2</sub>O 1% w/v για την καταβύθιση & αναγωγή του Ag, (c), (d) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS

## 6.4 4<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία

### 6.4.1 Χημικές αντιδράσεις κατά τη σύνθεση των CSNp SiO<sub>2</sub>@Ag

Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία έγινε προσπάθεια σύνθεσης νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub>@Ag με χρήση πολυμερούς TRILON – P ως μέσο για την αναγωγή και την καταβύθιση του αργύρου στην επιφάνεια της πυριτίας.

Το πολυμερές Trilon P, χαρακτηρίζεται ως ένας ισχυρός χηλικοποιητής καθώς περιέχει καρβοξυλομάδες αλλά και τριτοταγείς αμινομάδες που σε χαμηλά pH ιονίζονται σε τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα. Συγκεκριμένα, κάθε δομική μονάδα περιλαμβάνει μία αμινομάδα και μία καρβοξυλομάδα, παρόμοια με της γλυκίνης, με μέση χημική σύσταση, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>COONa, και μοριακό βάρος 123 g/mol (*Jiang et al., 2014*). Ο πιο αποδεκτός μηχανισμός της αντίδρασης πολυμερούς-μετάλλου παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 6.4.1).

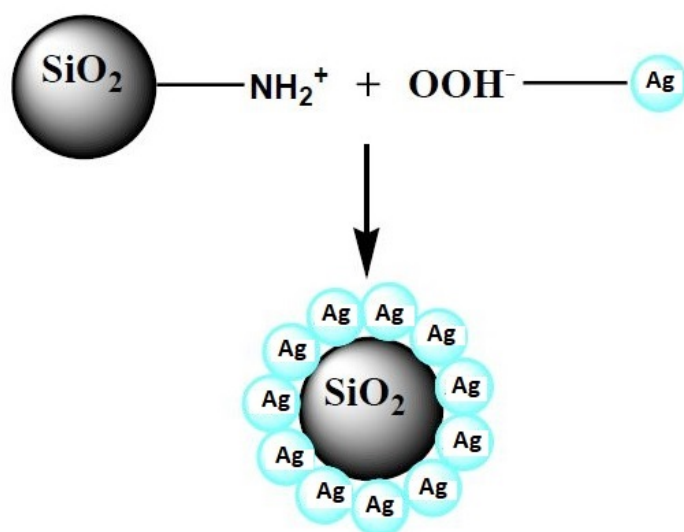


Εικόνα 6.4.1 : Μηχανισμός αντίδρασης TRILON-P – Ag

Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων του μετάλλου και των καρβοξυλομάδων επηρεάζεται άμεσα από το pH. Σε υψηλές τιμές pH οι φορτισμένες καρβοξυλικές ομάδες απωθούνται, προκαλώντας τη σύζευξη των ιόντων με μία ή δύο γειτονικές. Σε χαμηλότερες τιμές pH, τα ιόντα μπορούν να αντιδράσουν με δύο ή και τέσσερις καρβοξυλομάδες (*Rivas et al., 2003*).

Η μεθοδολογία που πραγματοποιήθηκε σε αυτήν την πειραματική διαδικασία βασίζεται στην ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των θετικά φορτισμένων νανοσφαιριδίων πυριτίας και των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων αργύρου. Πιο αναλυτικά, οι πυρήνες πυριτίας είναι θετικά φορτισμένοι λόγω ύπαρξης ελεύθερων αμινομάδων στην επιφάνειά τους από την πολυαιθυλενιμίνη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους, ενώ τα σωματίδια Ag καταβυθίζονται με χρήση του TRILON – P και παρουσιάζουν έντονο αρνητικό φορτίο εξαιτίας των καρβοξυλομάδων του συγκεκριμένου πολυμερούς. Μία ενδεικτική σχηματική απεικόνιση του συγκεκριμένου μηχανισμού που λαμβάνει χώρα σε αυτήν την πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.4.2.





**Εικόνα 6.4.2 :** Σχηματική απεικόνιση δημιουργίας νανοσωματιδίων πυρήνα – κελύφους SiO<sub>2</sub>@Ag με χρήση πολυμερούς TRILON – P

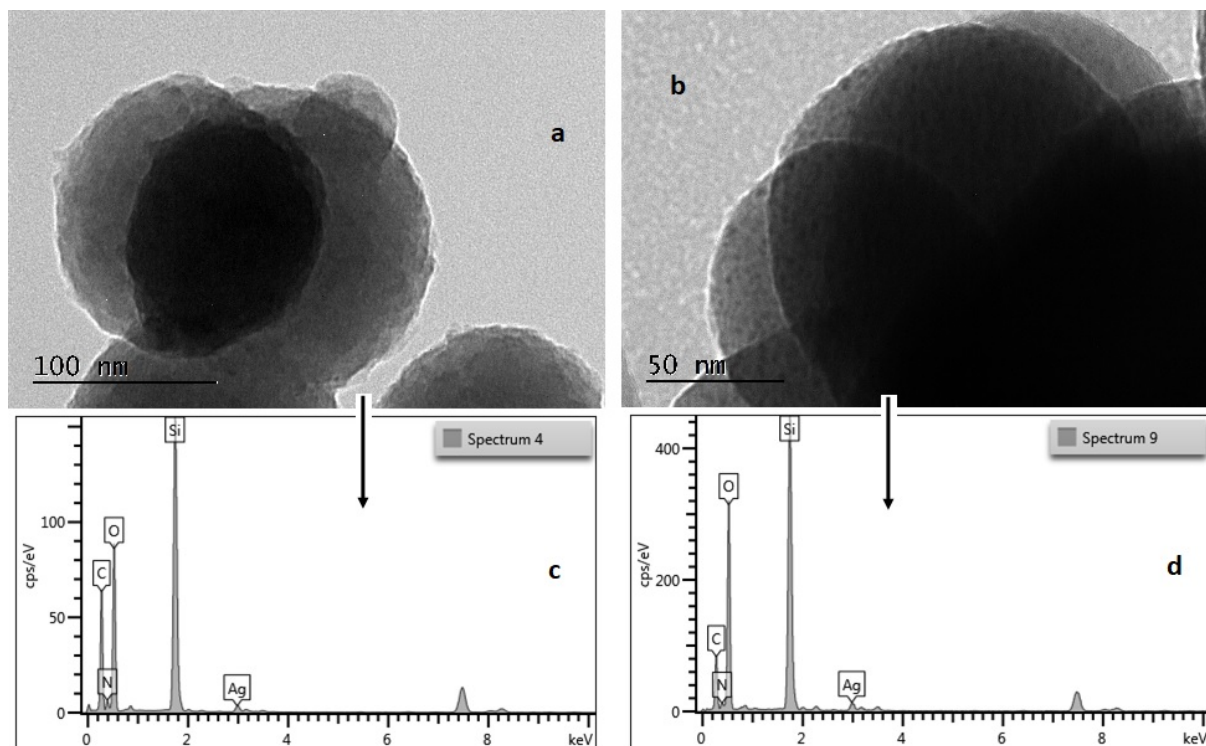
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτή τη μεθοδολογία δεν ήταν τα επιθυμητά, καθώς η επικάλυψη ήταν άστοχη και τα σωματίδια αργύρου παρουσίασαν και πάλι την τάση δημιουργίας αυτοτελών σωματιδίων.

#### **6.4.2 Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO<sub>2</sub>@Ag με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM)**

Στην Εικόνα 6.4.3 παρατίθενται τα αποτελέσματα του TEM από τη σύνθεση των CSNp SiO<sub>2</sub>@Ag με χρήση του πολυμερούς TRILON – P, τα οποία δεν είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά όσον αφορά την επικάλυψη των πυρήνων πυριτίας με το κέλυφος του αργύρου. Πιο συγκεκριμένα, η σύνθεση των νανοϋλικών SiO<sub>2</sub>@Ag με τη μεθοδολογία της 4<sup>ης</sup> πειραματικής διαδικασίας, δεν επιτεύχθηκε, τουλάχιστον στο μεγαλύτερο ποσοστό του δείγματος, ωστόσο εντοπίζεται μία συγκεκριμένη περιοχή του δείγματος στην οποία φαίνεται να έχει συμβεί επικάλυψη (Εικόνα 6.4.3 b).

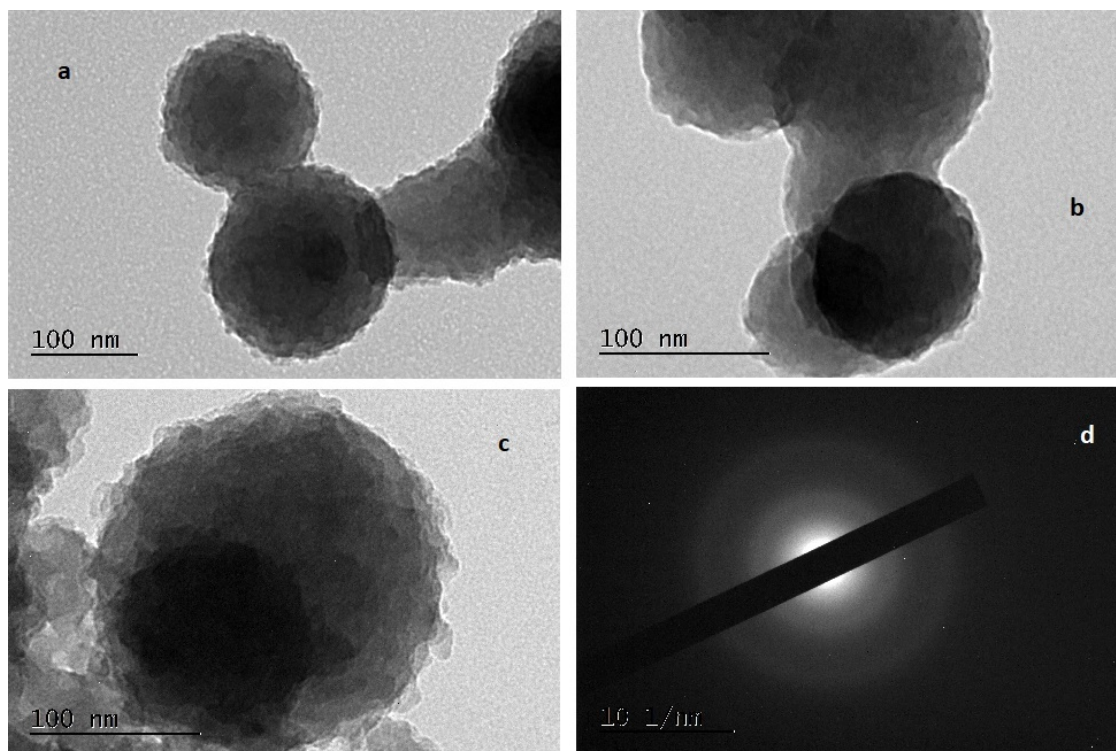
Συγκεκριμένα στην Εικόνα 6.4.3 a απεικονίζονται τα νανοσφαιρίδια πυριτίας που δεν έχουν επικαλυφθεί επιτυχώς με το νανοκέλυφος του αργύρου, ενώ η Εικόνα 6.4.3 b αναφέρεται σε μία πολύ μικρή έκταση του δείγματος, όπου η καταβύθιση των νανοσωματιδίων αργύρου στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας έχει πραγματοποιηθεί.

Από τα διαγράμματα της στοιχειομετρικής ανάλυσης EDS (Εικόνα 6.4.3 c, d), φαίνεται ότι ο άργυρος και στις δύο περιπτώσεις απαντάται σε ικανοποιητική ποσότητα, χωρίς ωστόσο στην πρώτη περίπτωση (Εικόνα 6.4.3 c) να έχει επικαθίσει στους πυρήνες της πυριτίας προκειμένου να δημιουργήσει την απαιτούμενη επικάλυψη. Η ποσότητα του άνθρακα, καθώς και η ποσότητα άλλων στοιχείων που δεν ταυτοποιούνται, προέρχονται από το δειγματοφόρέα που χρησιμοποιείται για τη συγκεκριμένη ανάλυση.



**Εικόνα 6.4.3 :** (a), (b) Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  που συντέθηκαν με χρήση καρβοξυλ – μεθυλικής πολυαιθυλενιμίνης (TRILON – P) για την καταβύθιση & αναγωγή του Ag, (c), (d) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS

Η εικόνα 6.4.4 (a, b, c) επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό για αποτυχημένη επικάλυψη των νανοσφαιρίων πυριτίας με το κέλυφος των νανοσωματιδίων αργύρου. Από την Εικόνα 6.4.4 (d) διαφαίνεται ότι το νανοϋλικό είναι άμορφο, καθώς οι δακτύλιοι που σχηματίζονται έχουν μεταξύ τους διακριτά όρια, τα οποία ωστόσο φαίνονται θολά. Με βάση όλες τις παραπάνω παρατηρήσεις σχετικά με τη σύνθεση των νανοσωματιδίων πυριτίας – αργύρου, διαπιστώνεται ότι σε γενικές γραμμές η μεθοδολογία που εφαρμόστηκε κατά την εν λόγω πειραματική διαδικασία απέτυχε, καθώς η χρήση του TRILON – P δεν επέφερε τα επιθυμητά αποτελέσματα, δηλαδή την ομοιόμορφη καταβύθιση σε όλο το δείγμα των νανοσωματιδίων του αργύρου στην επιφάνεια των πυρήνων της πυριτίας.



**Εικόνα 6.4.4 :** (a), (b), (c) Εικόνα φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  που συντέθηκαν με χρήση καρβοξυλ – μεθυλικής πολυαιθυλενιμίνης (TRILON – P) για την καταβύθιση & αναγωγή του Ag, (d) Περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED

## 6.5 5<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία

### 6.5.1 Χημικές αντιδράσεις κατά τη σύνθεση των CSNp $\text{SiO}_2\text{@Ag}$

Η παρούσα πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τη σύνθεση νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  με χρήση της αιθυλενογλυκόλης (EG) ως μέσο για την αναγωγή του αργύρου. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην *in situ* αναγωγή με αιθυλενογλυκόλη και συγκαταλέγεται στη μέθοδο των πολυολών (polyol method), η οποία εφαρμόζεται σε όλα τα μεταλλικά άλατα που είναι διαλυτά στην αιθυλενογλυκόλη, που αποτελεί το αναγωγικό μέσο (Zhao *et al.*, 2010). Με την εφαρμογή αυτής της μεθόδου καθίσταται δυνατή η λήψη νανοκόνεως (nanopowders). Στη μέθοδο αυτή, η αναγωγή των μεταλλικών ιόντων λαμβάνει χώρα σε τρία στάδια που είναι: ο σχηματισμός του πυρήνα, η ανάπτυξη των σωματιδίων και η συσσώματσή τους (Zhao *et al.*, 2010)). Αρχικά, διαλύεται το άλας της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου σε αιθυλενογλυκόλη (EG) και εν συνεχεία, αυτό προστίθεται στο φορέα, υπό ανάδευση, σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, ολοκληρώνονται οι αντιδράσεις, με κύρια την αναγωγή των ιόντων του μετάλλου από την EG, στην επιφάνεια του φορέα, ενώ έπειτα ακολουθούν κατά σειρά φυγοκέντρηση, εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και ξήρανση με Freeze Drying για τη λήψη τελικά της νανοκόνεως.

Έτσι, στην προκειμένη περίπτωση το μεταλλικό άλας ( $\text{AgNO}_3$ ) διαλύεται στην αιθυλενογλυκόλη και κατά την προσθήκη αυτού του διαλύματος στο αιώρημα της πυριτίας, τα ιόντα αργύρου  $\text{Ag}^+$  προσροφώνται γρήγορα στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας, καθώς σχηματίζουν σύμπλοκα με τις ελεύθερες αμινομάδες που υπάρχουν στην επιφάνεια της πυριτίας, λόγω του ελεύθερου ζεύγους των ηλεκτρονίων του αζώτου. Οι αμινομάδες αυτές προέρχονται από την πολυαιθυλενιμίνη που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των νανοσφαιριδίων πυριτίας. Στη συνέχεια τα  $\text{Ag}^+$  υφίστανται αναγωγή από την αιθυλενογλυκόλη με τον ακόλουθο μηχανισμό: η αιθυλενογλυκόλη αποβάλλει νερό και μετατρέπεται σε αιθανάλη, το οποίο με τη σειρά οδηγεί στην αναγωγή των  $\text{Ag}^+$  σε μεταλλικό άργυρο ( $\text{Ag}^0$ ) από την αιθανάλη. Οι χημικές αντιδράσεις που περιγράφουν καλύτερα τον παραπάνω μηχανισμό είναι οι ακόλουθες:

1.  $2\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$
2.  $2\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO} - \text{COCH}_3 + 2\text{Ag}^0 + 2\text{HNO}_3$

Στην Εικόνα 6.5.1 παρουσιάζεται σχηματικά η παρασκευή νανοσωματιδίων πυρήνα – κελύφους  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  με χρήση αιθυλενογλυκόλης για την αναγωγή του αργύρου. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη συγκεκριμένη μεθοδολογία δεν ήταν τα επιθυμητά, καθώς η επικάλυψη των πυρήνων πυριτίας με τα νανοσωματίδια αργύρου ήταν άστοχη και ατελής, καθώς τα AgNPs είχαν την τάση να εμφανίζονται ως αυτοτελή σωματίδια.

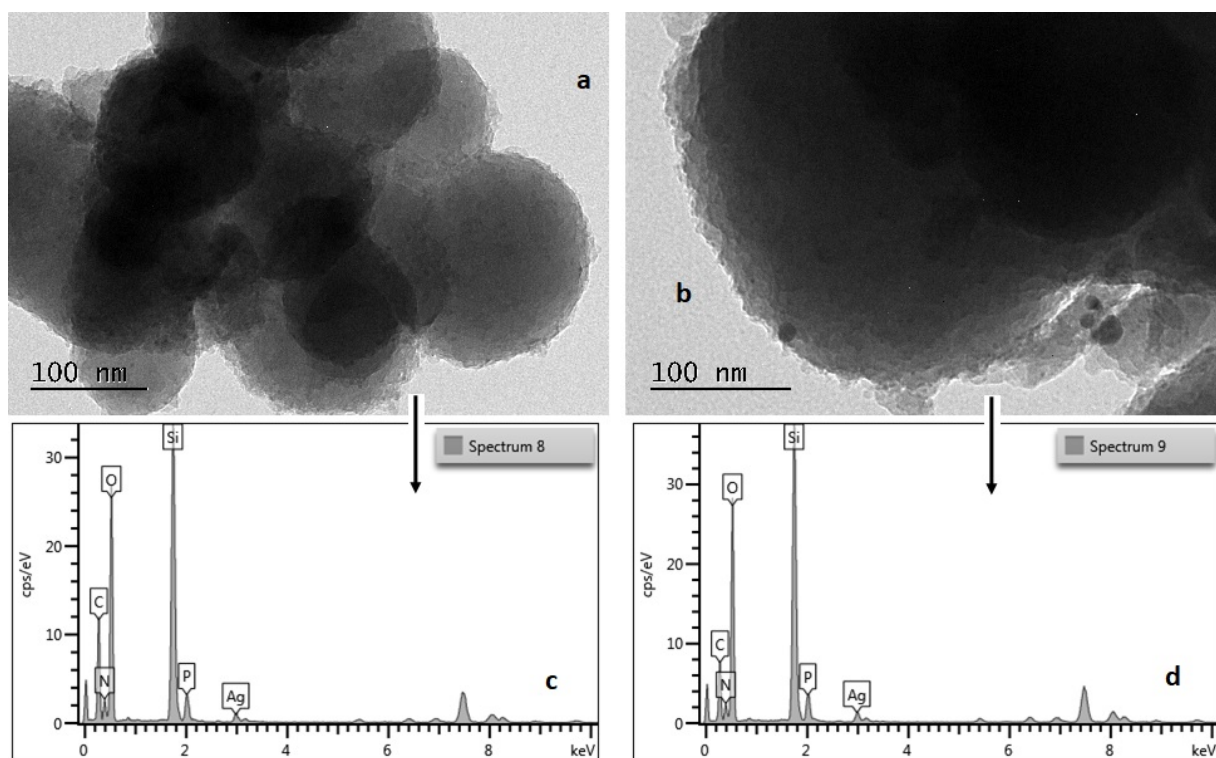


**Εικόνα 6.5.1 :** Σχηματική απεικόνιση δημιουργίας νανοσωματιδίων πυρήνα – κελύφους  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  με χρήση αιθυλενογλυκόλης (EG)



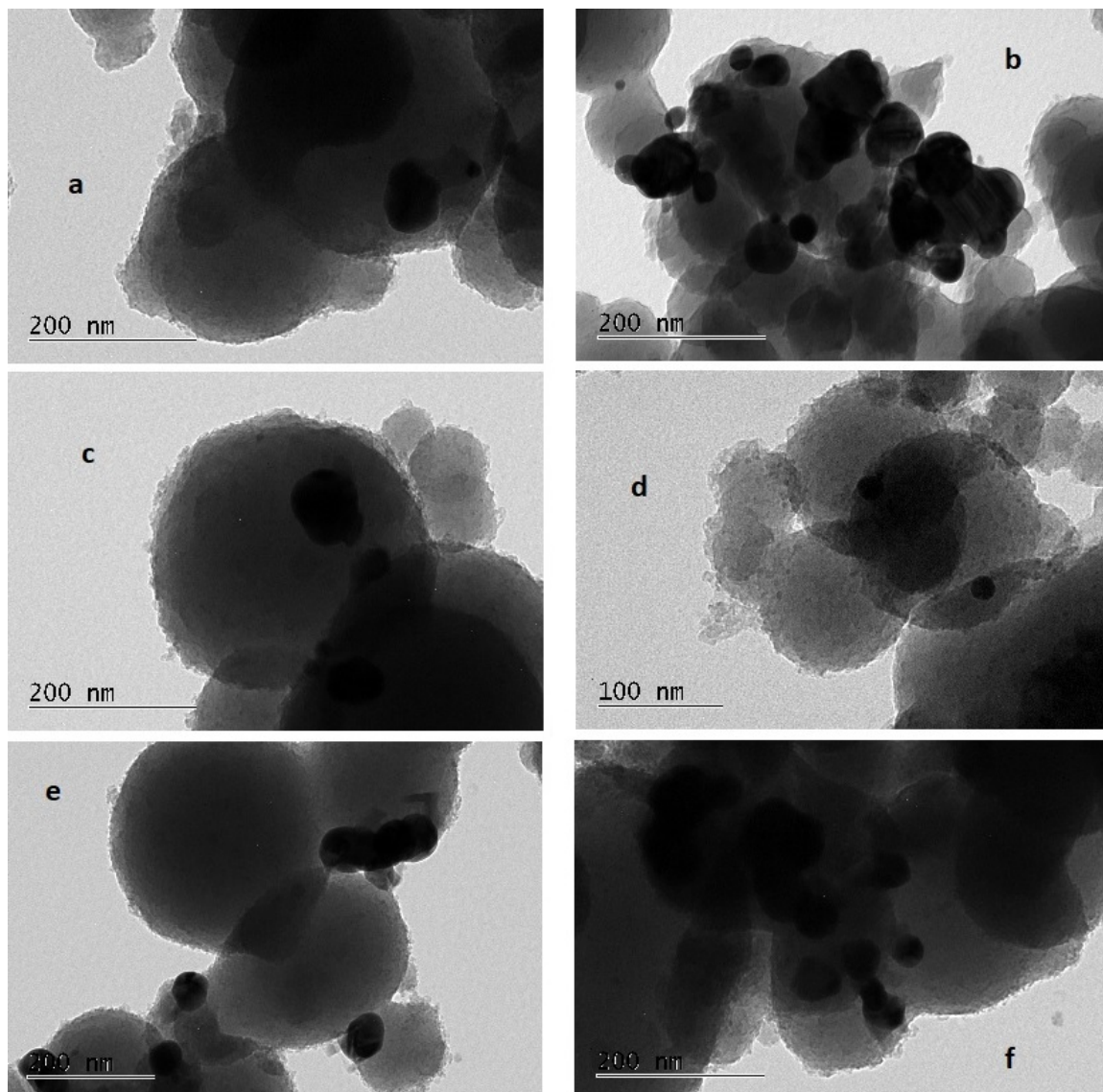
### 6.5.2 Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO<sub>2</sub>@Ag με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM)

Με βάση και τις Εικόνες 6.5.2 και 6.5.3, η σύνθεση νανοϋλικών πυρήνα – κελύφους SiO<sub>2</sub>@Ag με χρήση της αιθυλενογλυκόλης (EG) δεν επετεύχθη. Πιο συγκεκριμένα, η Εικόνα 6.2.16 α και β, επιβεβαιώνει τον παραπάνω ισχυρισμό, καθώς διακρίνονται τα σφαιρίδια πυριτίας που δεν έχουν επικαλυφθεί με κέλυφος αργύρου. Τα σωματίδια αργύρου φαίνεται να απαντώνται με τη μορφή αυτοτελών σωματιδίων (Εικόνες 6.5.2 α,β και 6.5.3 α,β,γ,δ). Από τη στοιχειομετρική ανάλυση EDS, η ποσότητα του αργύρου βρίσκεται σε ικανοποιητικά επίπεδα, χωρίς ωστόσο να έχει εναποτεθεί στην επιφάνεια της πυριτίας. Η ποσότητα του φωσφόρου που ανιχνεύεται στο διάγραμμα της στοιχειομετρικής ανάλυσης EDS οφείλεται στο ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα (Buffer) που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή των νανোসφαιριδίων πυριτίας (Εικόνα 6.5.2 γ,δ). Η ποσότητα του άνθρακα, καθώς και η ποσότητα άλλων στοιχείων που δεν ταυτοποιούνται, προέρχονται από το δειγματοφόρέα που χρησιμοποιείται για τη συγκεκριμένη ανάλυση.



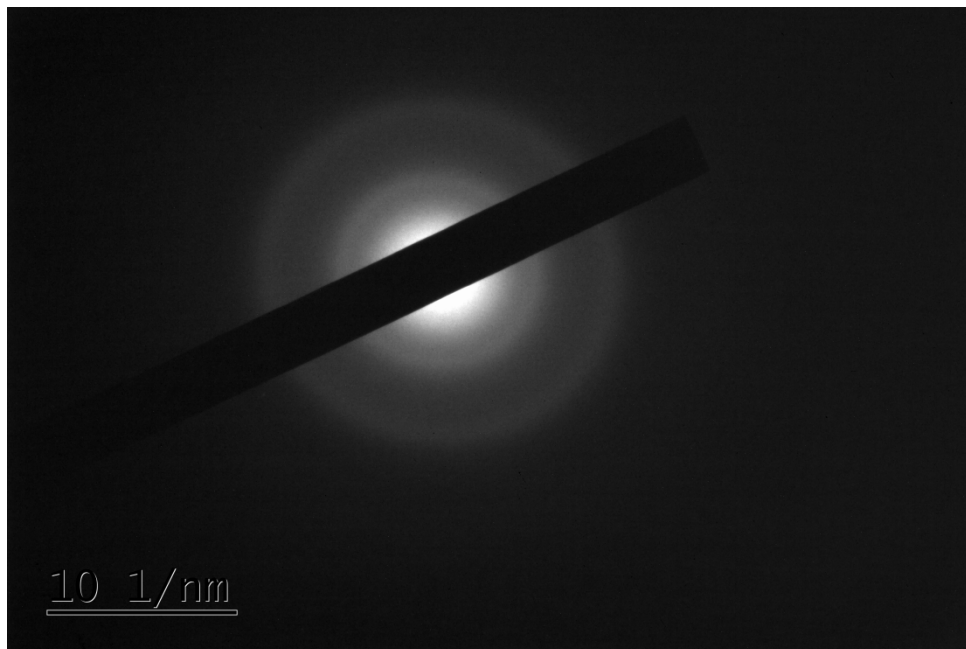
**Εικόνα 6.5.2 :** (a), (b) Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM νανოსωματιδίων SiO<sub>2</sub>@Ag που συντέθηκαν με χρήση αιθυλενογλυκόλης (EG) για την καταβύθιση & αναγωγή του Ag, (c), (d) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS

Σε όλες τις περιπτώσεις της Εικόνας 6.5.3 (a, b, c, d, e, f) παρατηρείται ακόμα πιο έντονα η ύπαρξη των αυτοτελών σωματιδίων του αργύρου που δεν σχημάτισαν το νανοκέλυφος στην επιφάνεια της πυριτίας.



**Εικόνα 6.5.3 :** (a), (b), (c), (d), (e), (f) Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM νανοςωματιδίων  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  που συντέθηκαν με χρήση αιθυλενογλυκόλης (EG), όπου διακρίνονται τα αυτοτελή σωματίδια αργύρου

Τέλος, βάσει και της εικόνας περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED, διαπιστώνεται ότι το νανοϋλικό είναι άμορφο, καθώς οι δακτύλιοι που σχηματίζονται έχουν μεταξύ τους διακριτά όρια, τα οποία ωστόσο φαίνονται θολά.



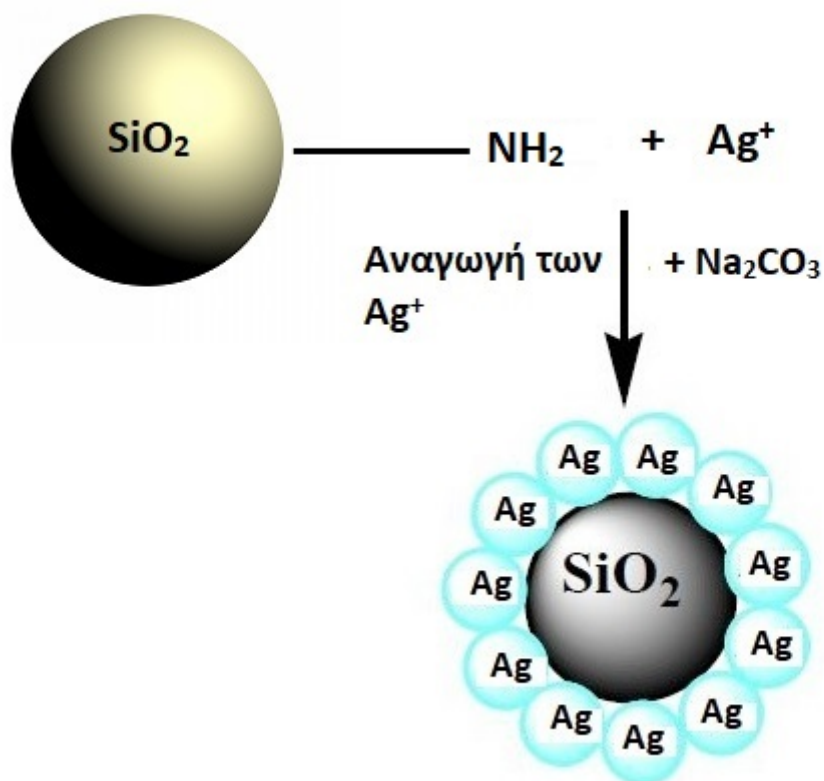
Εικόνα 6.5.4 : Περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED

## 6.6 6<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία

### 6.6.1 Χημικές αντιδράσεις κατά τη σύνθεση των CSNp SiO<sub>2</sub>@Ag

Πολλές έρευνες έχουν εστιάσει στη σύνθεση νανοϋλικών πυρήνα – κελύφους SiO<sub>2</sub>@Ag με χρήση ανθρακικού νατρίου (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) για την αναγωγή του αργύρου (*Nischala et al., 2011*). Η εναπόθεση του αργύρου στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας στηρίζεται στη συμπλοκοποίηση μεταξύ των αμινομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια της πυριτίας και των ιόντων αργύρου, εξαιτίας του ελεύθερου ζεύγους των ηλεκτρονίων του αζώτου. Η προσθήκη του ανθρακικού νατρίου στο αιώρημα που περιέχει πυριτία και το πρόδρομο του αργύρου (AgNO<sub>3</sub>) συνεισφέρει σε μεγάλο βαθμό στην αναγωγή των Ag<sup>+</sup>. Πιο συγκεκριμένα, μετά την εναπόθεση των ιόντων αργύρου στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας, ακολουθεί η αναγωγική αντίδραση των Ag<sup>+</sup> σε Ag<sup>0</sup> που επιτυγχάνεται με τη βοήθεια του ανθρακικού νατρίου, ώστε τελικά προκύπτει η νανοσκόνη SiO<sub>2</sub>@Ag, η οποία συλλέγεται κατόπιν φυγοκέντρωσης, εκπλύσεων με απιονισμένο νερό και ξήρανση με τη μέθοδο της λυοφιλίωσης (Freeze Drying). Σχηματικά, η σύνθεση των νανοσωματιδίων πυρήνα –

κελύφους  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  με χρήση του ανθρακικού νατρίου ως αναγωγικού μέσου του αργύρου, παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.6.1.



**Εικόνα 6.6.1 :** Σχηματική απεικόνιση δημιουργίας νανοσωματιδίων πυρήνα – κελύφους  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  με χρήση ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Από όλες τις μεθόδους που δοκιμάστηκαν και εφαρμόστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία για την παρασκευή νανοϋλικών πυριτίας – αργύρου με δομή πυρήνα – κελύφους, η μέθοδος αυτή παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα από άποψη επικάλυψης των πυρήνων πυριτίας με το κέλυφος του αργύρου κι από άποψη τελικής δομής των νανοσωματιδίων. Τα αποτελέσματα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου Ηλεκτρονίων Διερχόμενης Δέσμης (TEM) που παρατίθενται στο επόμενο Κεφάλαιο δείχνουν ότι η πειραματική διαδικασία με χρήση του ανθρακικού νατρίου απέδωσε την καλύτερη και πιο ομοιόμορφη μέχρι τώρα επικάλυψη των πυρήνων πυριτίας με σωματίδια αργύρου.

### 6.6.2 Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO<sub>2</sub>@Ag με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM)

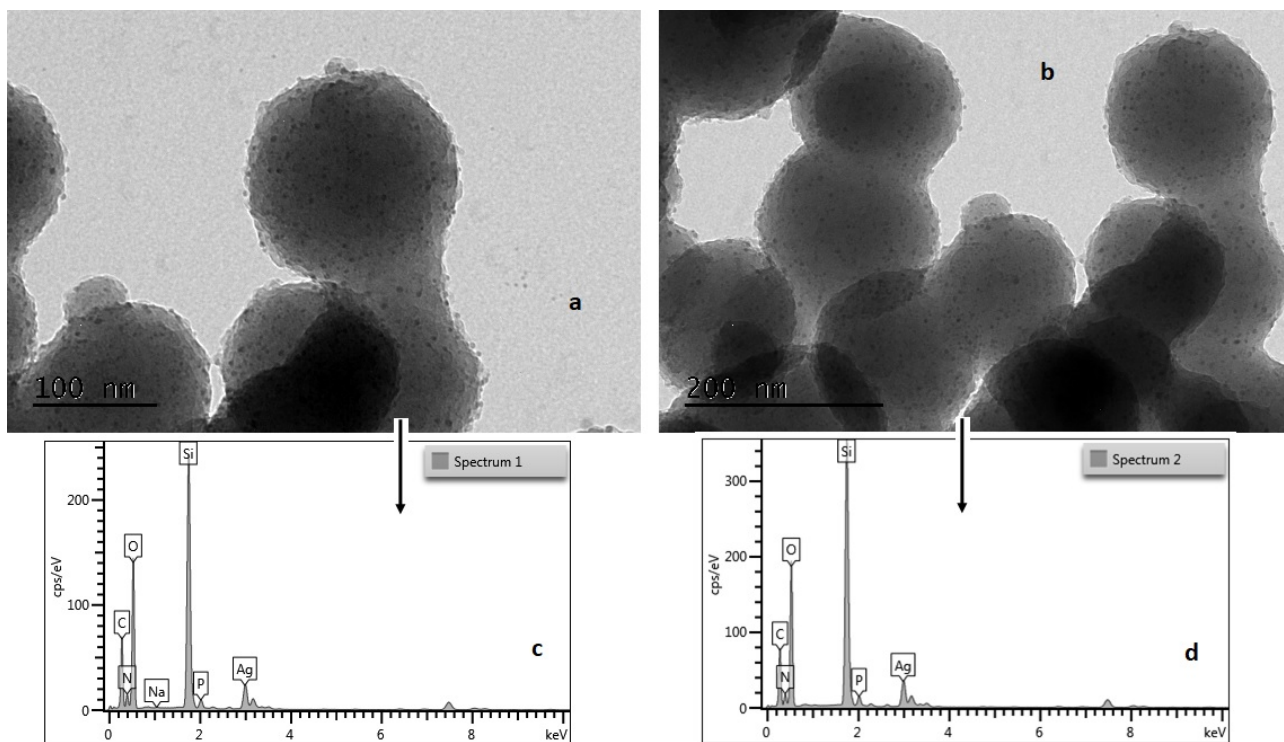
Σύμφωνα με τις εικόνες που παρατίθενται παρακάτω, η μεθοδολογία που εφαρμόστηκε κατά την 6<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία, δηλαδή με χρήση ανθρακικού νατρίου (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) για την αναγωγή και καταβύθιση του αργύρου στην επιφάνεια των νανοσφαιριδίων πυριτίας, επέφερε τα καλύτερα αποτελέσματα από άποψη δομής, σχήματος και επικάλυψης των νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub>@Ag, συγκριτικά με τις προηγούμενες μεθόδους. Αυτό σημαίνει ότι, σε ένα γενικότερο πλαίσιο, το ανθρακικό νάτριο επέδρασε καταλυτικά στη δημιουργία των νανοσωματιδίων, με αποτέλεσμα την επιτυχή παρασκευή τους. Τέλος, για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων όσον αφορά τη μορφολογία αλλά και την επικάλυψη, παρασκευάστηκαν νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub>@Ag με χρήση Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> που προέκυψαν έπειτα από 1h ανάδευση, 2h ανάδευση και 3h ανάδευση.

Αρχικά, στην Εικόνα 6.6.2 a, b αποτυπώνονται νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub>@Ag που προέκυψαν μετά από 1h ανάδευση, όπου και διακρίνεται η επιτυχής επικάλυψη των νανοσφαιριδίων πυριτίας με το κέλυφος των σωματιδίων αργύρου. Τα νανοσωματίδια του αργύρου παρουσιάζουν εμφανώς μικρότερο μέγεθος σε σχέση με τα σφαιρίδια των πυρήνων πυριτίας. Επιπλέον, τα αποτελέσματα του TEM έδειξαν ότι η επικάλυψη είναι ομοιόμορφη και λαμβάνει χώρα σε κάθε νανοσφαιρίδιο πυριτίας, γεγονός που συνεπάγεται ότι δεν εντοπίζεται πουθενά πυρήνας πυριτίας που να μην είναι ομοιόμορφα επικαλυμμένος με νανοκέλυφος αργύρου.

Ταυτόχρονα, παρατηρείται ότι το σχήμα των σωματιδίων πυριτίας είναι καθαρά σφαιρικό, χωρίς να έχει αλλοιωθεί από την προσθήκη του ανθρακικού νατρίου, όπως συνέβη για παράδειγμα με τη χρήση ορισμένων αντιδραστηρίων σε προηγούμενες πειραματικές διαδικασίες (πχ ασκορβικό κατά τη 2<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία).

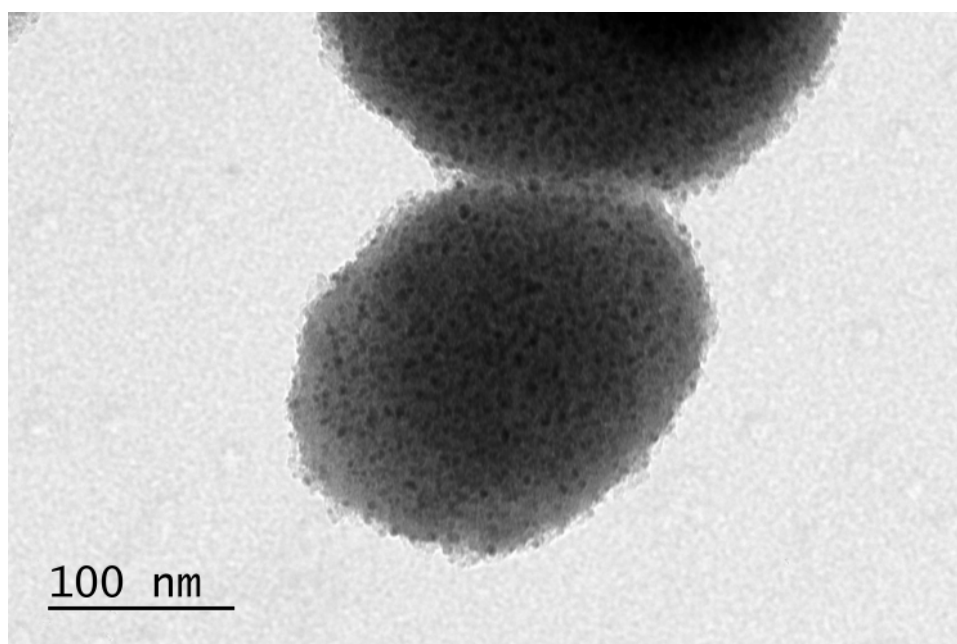
Τέλος, όσον αφορά τα αποτελέσματα της στοιχειομετρικής ανάλυσης EDS (Εικόνα 6.6.2 c, d), ο άργυρος απαντάται σε εμφανώς μεγαλύτερη ποσότητα σε σχέση με όλες τις προηγούμενες πειραματικές διαδικασίες που διεξήχθησαν. Και σε αυτήν την περίπτωση, η κορυφή του φωσφόρου που ανιχνεύεται στη στοιχειομετρική ανάλυση EDS προέρχεται από το ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα (Buffer) που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή των νανοσφαιριδίων πυριτίας (Εικόνα 6.6.2 c,d). Η ποσότητα του άνθρακα, καθώς και η ποσότητα άλλων στοιχείων που δεν ταυτοποιούνται, προέρχονται από το δειγματοφόρέα που χρησιμοποιείται για τη συγκεκριμένη ανάλυση.



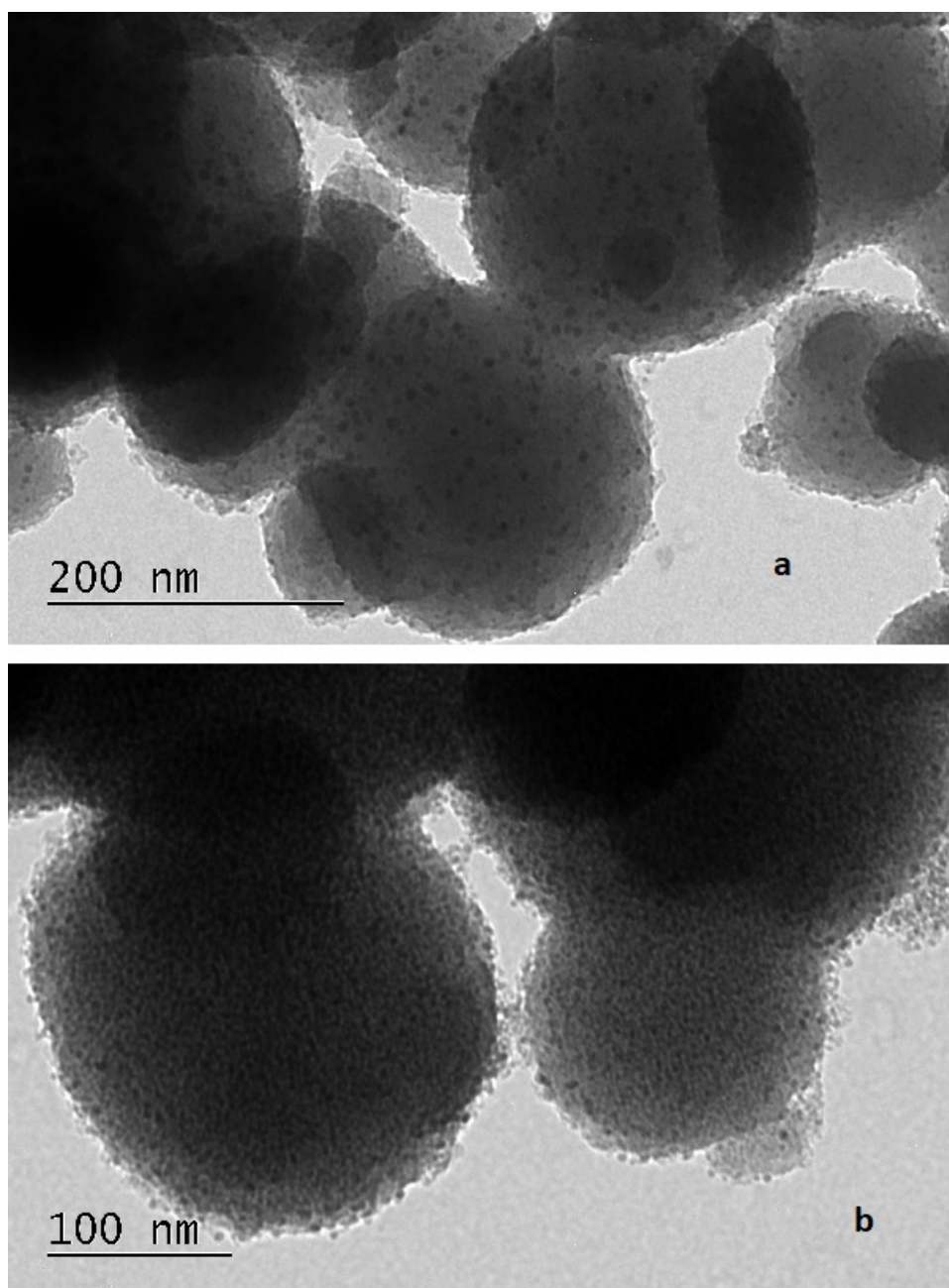


**Εικόνα 6.5.2 :** (a), (b) Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  (ανάδευση 1h) που συντέθηκαν με χρήση ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) για την καταβύθιση & αναγωγή του Ag, (c), (d) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS

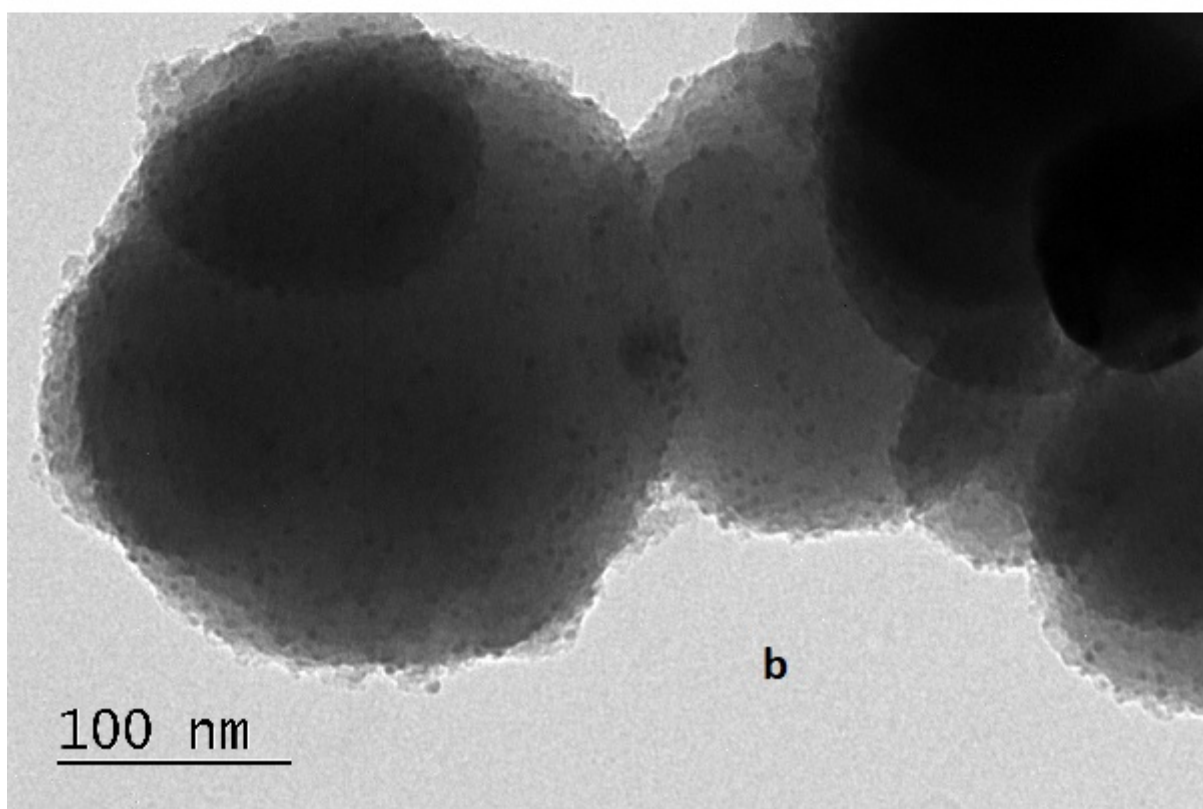
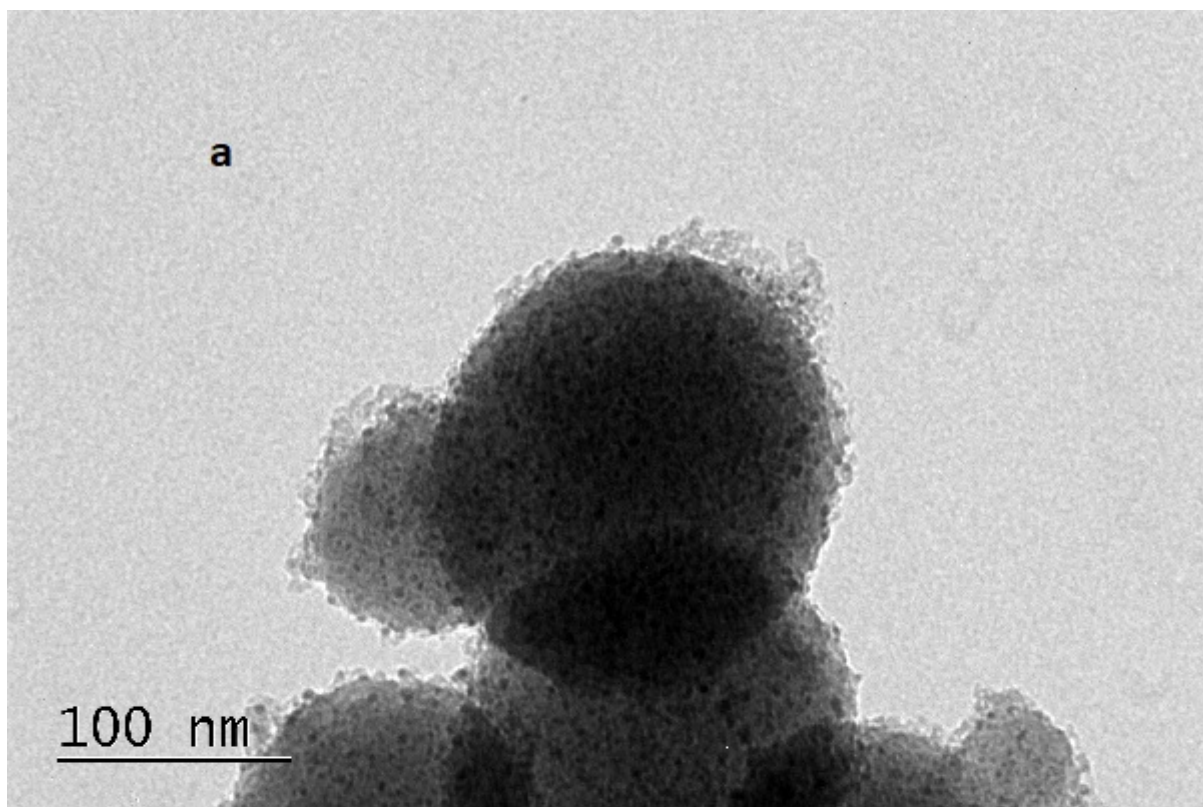
Η επιτυχία στην επικάλυψη της νανοκόνης πυριτίας με το κέλυφος του αργύρου επιβεβαιώνεται και στις Εικόνες 6.6.3, 6.6.4 και 6.6.5, όπου και πάλι παρουσιάζεται ιδιαίτερα ομοιόμορφη, ενώ ακόμη διακρίνεται και το μικρότερο μέγεθος των νανοσωματιδίων αργύρου σε σχέση με εκείνων της πυριτίας.



**Εικόνα 6.6.3 :** Εικόνα φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  που συντέθηκαν με χρήση ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), όπου διακρίνεται η επιτυχής επικάλυψη



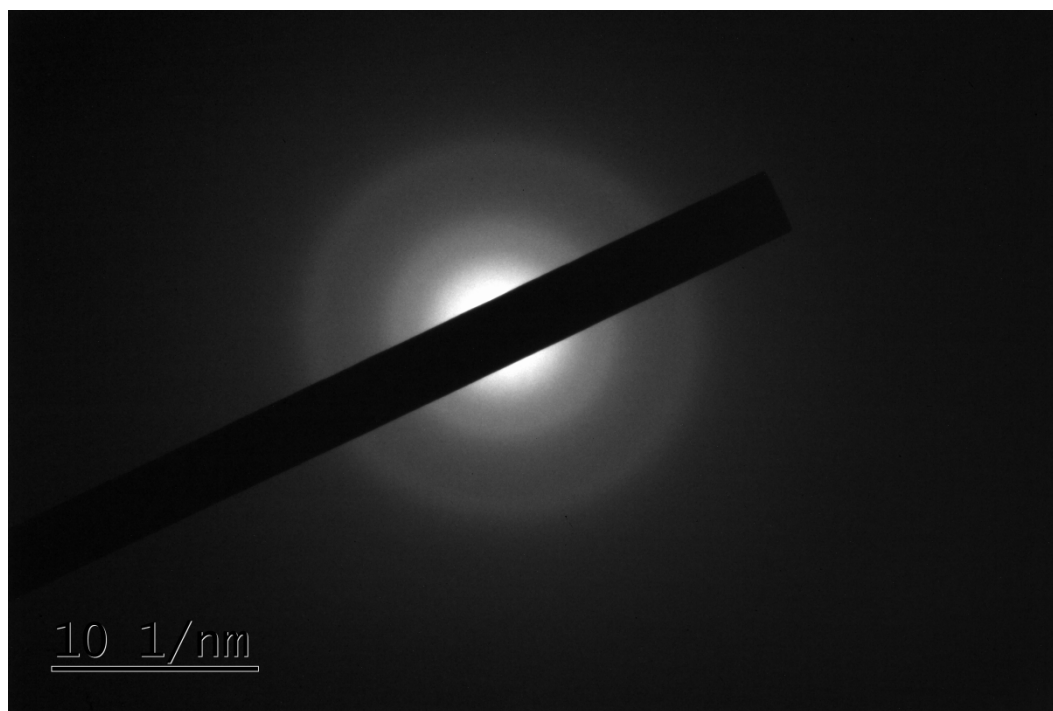
**Εικόνα 6.6.4 : (a), (b)** Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  (ανάδευση **1h**) που συντέθηκαν με χρήση ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), όπου διακρίνεται η επιτυχής επικάλυψη



**Εικόνα 6.6.5 :** (a), (b) Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub>@Ag που συντέθηκαν με χρήση ανθρακικού νατρίου (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), όπου διακρίνεται η επιτυχής επικάλυψη



Τέλος, βάσει της εικόνας περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED (Εικόνα 6.6.6) προκύπτει το συμπέρασμα ότι το νανοϋλικό είναι άμορφο, διότι τα διακριτά όρια μεταξύ των σχηματιζόμενων δακτυλίων εμφανίζονται θολά.



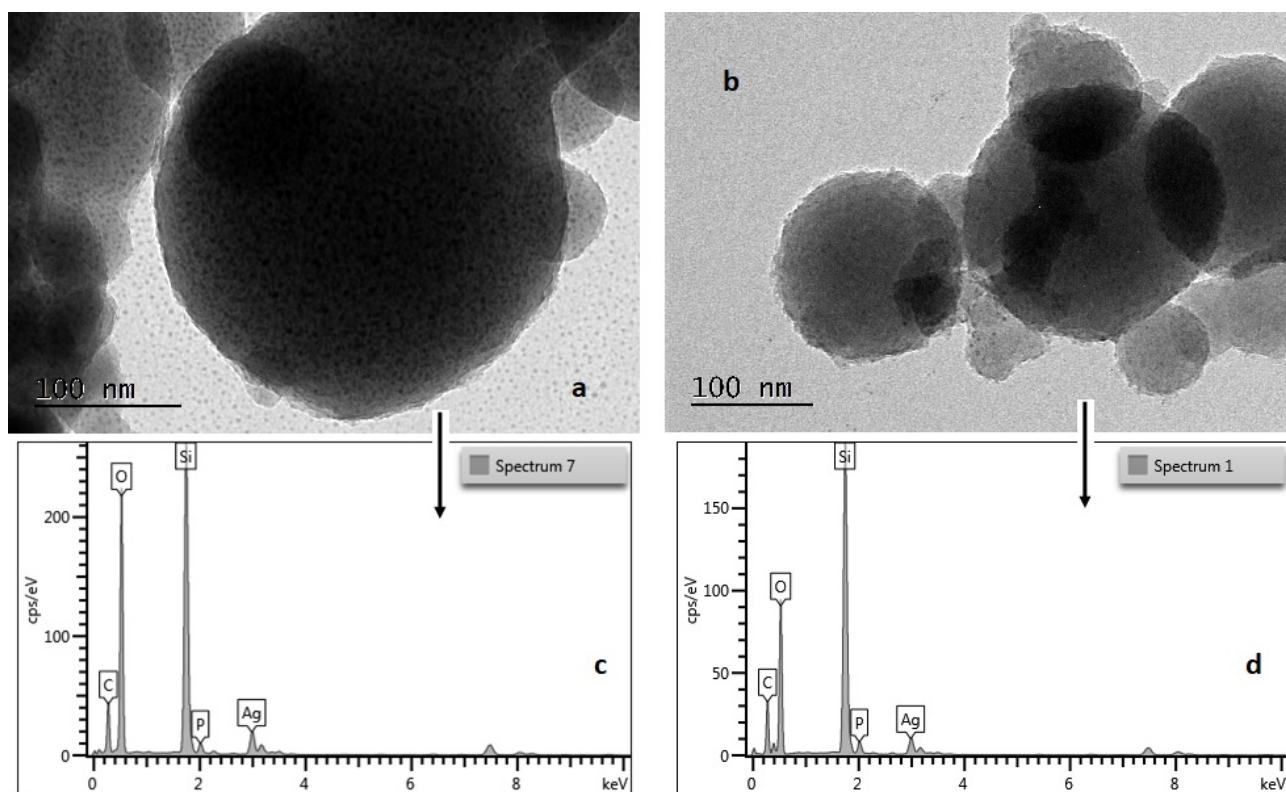
**Εικόνα 6.6.6 :** Περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED

Εν συνεχεία, στην Εικόνα 6.6.7 a, b αποτυπώνονται τα νανοσωματίδια που παρήχθησαν έπειτα από 2h ανάδευση με χρήση  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Πιο αναλυτικά, στην 6.6.7 a φαίνεται πως η επικάλυψη των πυρήνων πυριτίας με τα σωματίδια αργύρου είναι πλήρης και ομοιόμορφη. Τα νανοσωματίδια του αργύρου παρουσιάζουν εμφανώς μικρότερο μέγεθος σε σχέση με τους πυρήνες πυριτίας, οι οποίοι εμφανίζονται με καθαρά σφαιρικό σχήμα. Ταυτόχρονα, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η επικάλυψη στην Εικόνα 6.6.7 a είναι πυκνότερη σε σχέση με την επικάλυψη των νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  συντέθηκαν υπό ανάδευση 1h.

Από την άλλη πλευρά, παρατηρώντας την Εικόνα 6.6.7 b που αναφέρεται στο ίδιο δείγμα CSNp  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  (2h ανάδευση), είναι φανερό ότι η επικάλυψη δεν είναι ούτε τόσο ομοιόμορφη ούτε τόσο πυκνή όσο παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.6.7 a. Αυτό σημαίνει ότι συνολικά σε όλο το δείγμα η επικάλυψη δεν είναι ομοιόμορφη και συνεπώς θα υπάρχουν σφαιρίδια πυριτίας με μερική ή ακόμη και μηδαμινή επικάλυψη.

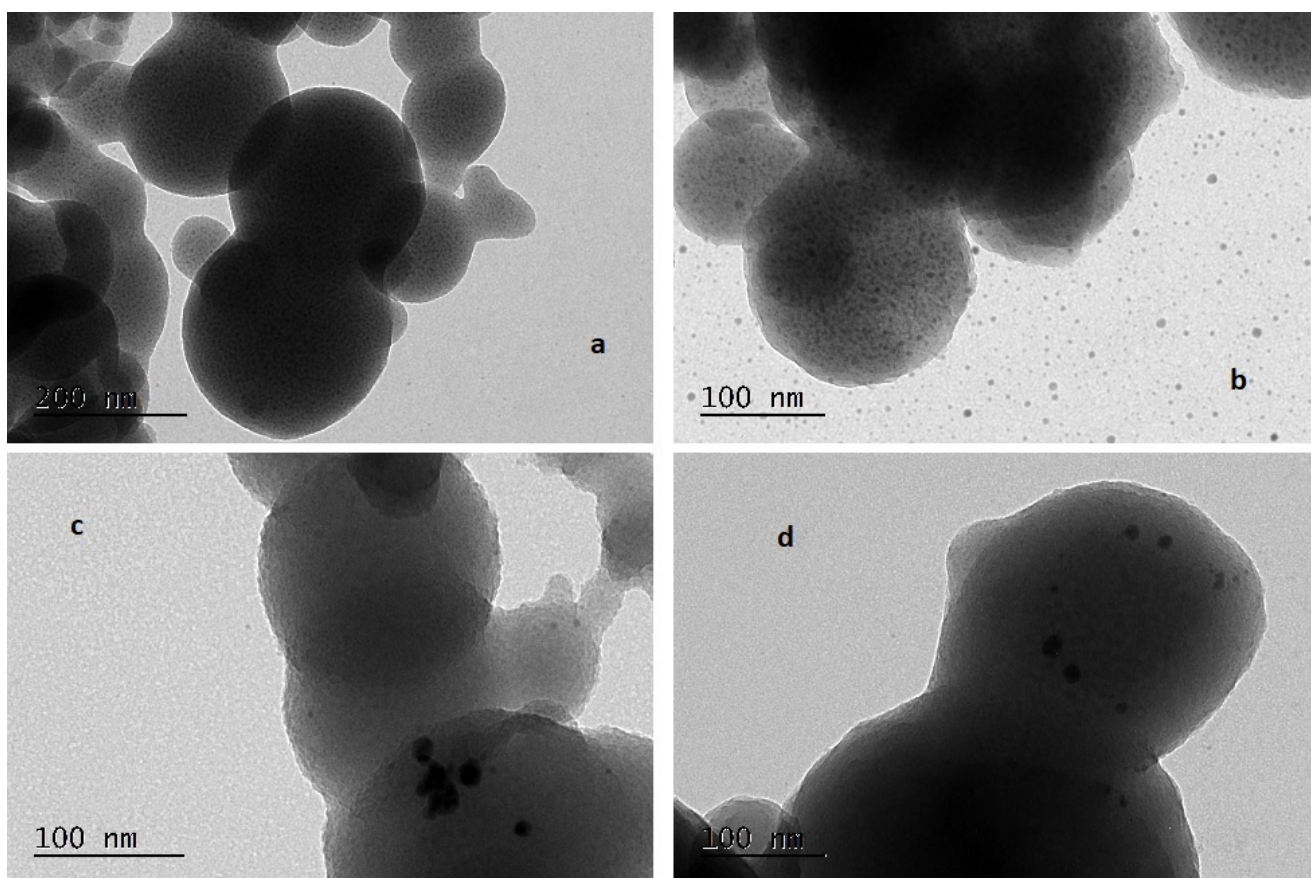
Όσον αφορά στη στοιχειομετρική ανάλυση EDS, παρατηρείται και στις δύο περιπτώσεις (Εικόνα 6.6.7 c, d) ότι η ποσότητα του αργύρου απαντάται σε ικανοποιητικά επίπεδα, ειδικά σε σχέση με τις ποσότητες των προηγούμενων πειραματικών διαδικασιών. Η κορυφή του φωσφόρου που ανιχνεύεται στη στοιχειομετρική ανάλυση EDS προέρχεται από το ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα (Buffer) που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή των νανοσφαιριδίων πυριτίας. Η ποσότητα του άνθρακα, καθώς και η ποσότητα άλλων

στοιχείων που δεν ταυτοποιούνται, προέρχονται από το δειγματοφόρέα που χρησιμοποιείται για τη συγκεκριμένη ανάλυση.



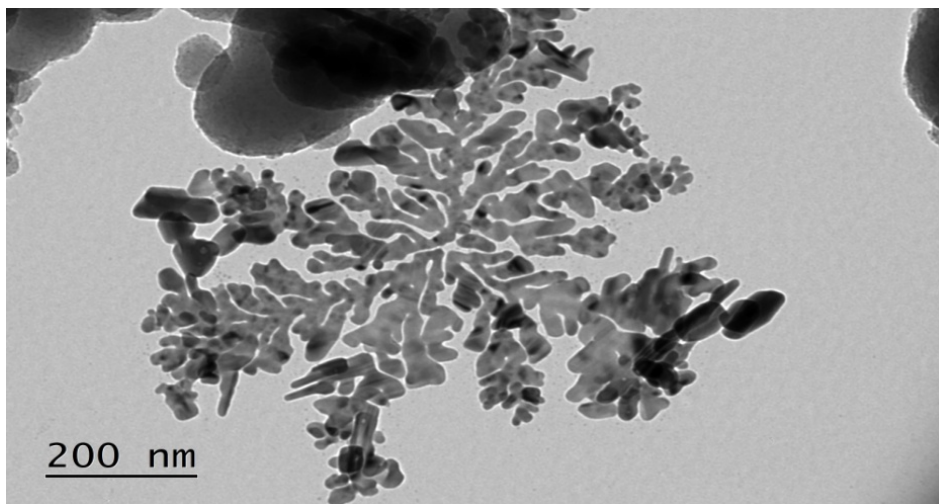
**Εικόνα 6.6.7 :** (a), (b) Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  (ανάδευση 2h) που συντέθηκαν με χρήση ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) για την καταβύθιση & αναγωγή του Ag, (c), (d) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS

Η διαπίστωση ότι δεν έχει επέλθει επιτυχής και ομοιόμορφη επικάλυψη σε όλο το δείγμα επιβεβαιώνεται και στην Εικόνα 6.6.8 (c, d). Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι η επικάλυψη δεν έχει επιτευχθεί σε όλη την επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας (Εικόνα 6.6.8 c, d), ενώ επιπλέον και στην περίπτωση που έχει επιτευχθεί ομοιόμορφη επικάλυψη σε κάποιους πυρήνες πυριτίας, διακρίνονται αυτοτελή σωματίδια αργύρου που δεν έχουν εναποτεθεί σε επιφάνεια νανοσφαιριδίων πυριτίας (Εικόνα 6.6.8 b). Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν και πυρήνες πυριτίας που είναι πλήρως επικαλυμμένοι με νανοσωματίδια αργύρου, χωρίς αυτά να βρίσκονται διάσπαρτα ως αυτοτελή σωματίδια (Εικόνα 6.6.8 a).



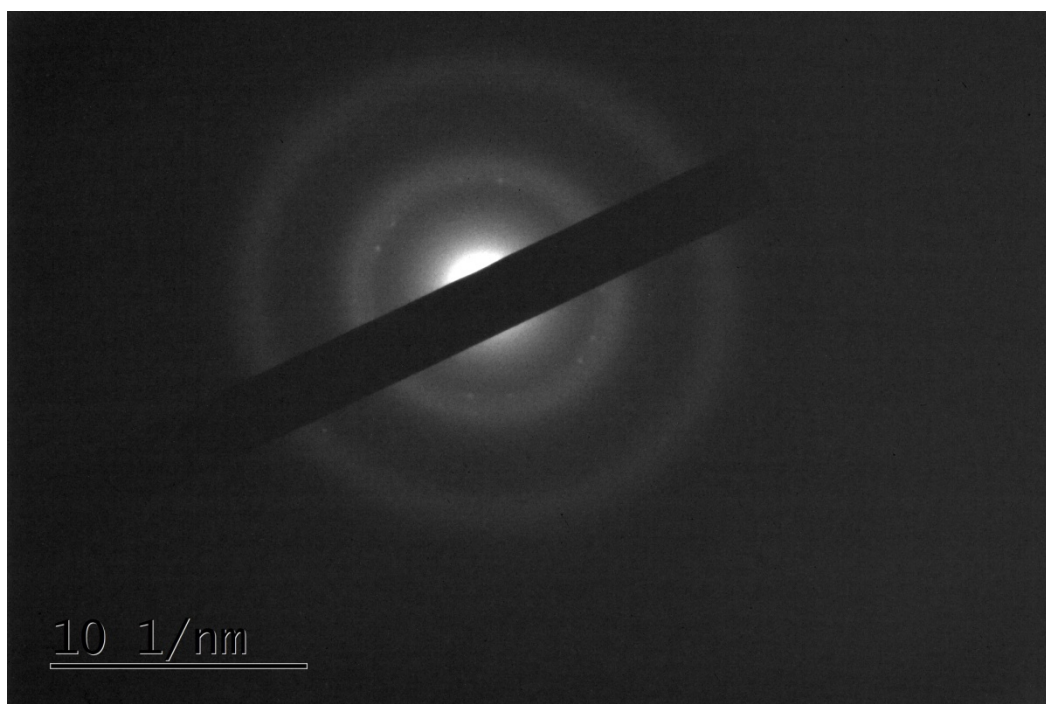
**Εικόνα 6.6.8 :** Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  (ανάδευση 2h) που συντέθηκαν με χρήση ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), όπου διακρίνεται (a) ομοιόμορφη επικάλυψη, (b) ικανοποιητική επικάλυψη αλλά και ύπαρξη αυτοτελών σωματιδίων Ag, (c), (d) ανομοιόμορφη επικάλυψη

Επιπλέον, εντοπίστηκε στο δείγμα μία περιοχή που, όπως δείχνουν τα αποτελέσματα του TEM, τα νανοσωματίδια αργύρου έχουν εναποτεθεί ελάχιστα έως καθόλου στην επιφάνεια της πυριτίας και εμφανίζονται ως αυτοτελή σωματίδια, τα οποία μάλιστα σχηματίζουν μία μορφή συσσωματώματος δενδρικής διάταξης. Αυτό φαίνεται ξεκάθαρα και στην Εικόνα 6.6.9.



**Εικόνα 6.6.9 :** Εικόνα φωτεινού πεδίου TEM με τη φυλλοειδή διάταξη των AgNPs

Τέλος, βάσει της Εικόνας 6.6.10 που αποτελεί εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED, προκύπτει το συμπέρασμα ότι το νανοϋλικό είναι άμορφο, καθώς τα διακριτά όρια μεταξύ των σχηματιζόμενων δακτυλίων εμφανίζονται θολά.



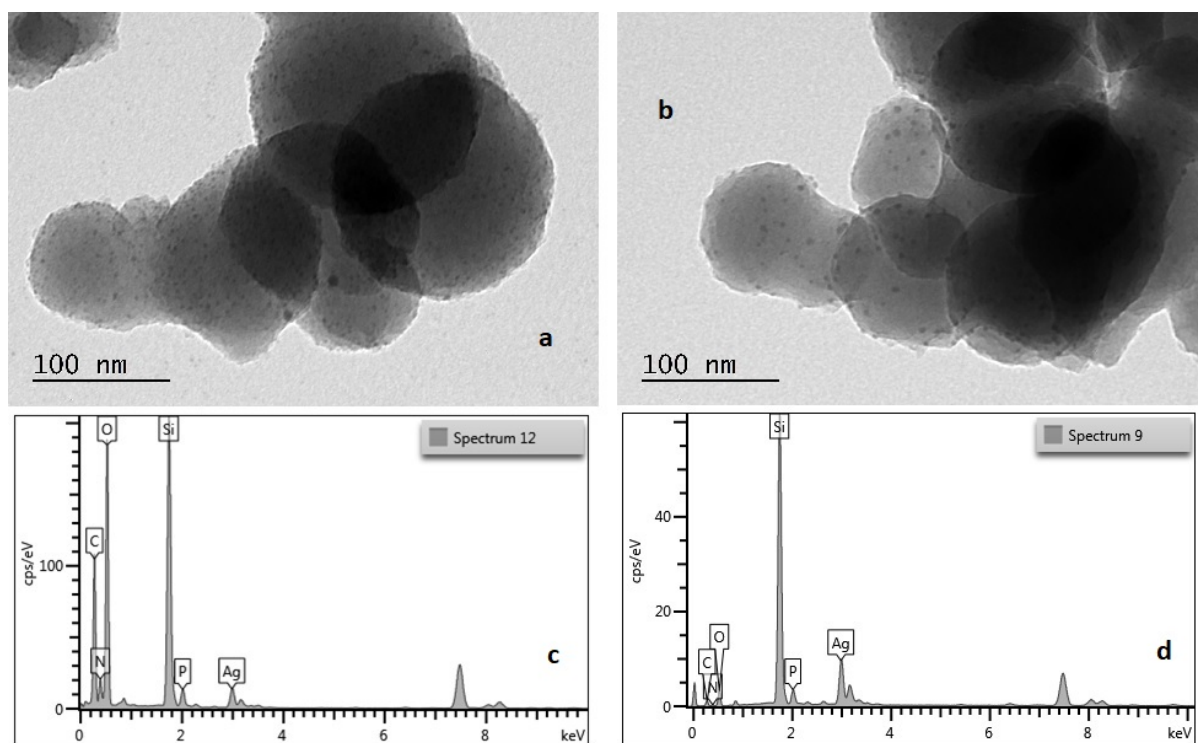
**Εικόνα 6.6.10 :** Περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED

Ένα γενικότερο συμπέρασμα που μπορεί να προκύψει συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του TEM μεταξύ των νανοδομημάτων  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  που συντέθηκαν υπό ανάδευση 1h και εκείνων που συντέθηκαν υπό ανάδευση 2h, είναι πως η επικάλυψη στην



πρώτη περίπτωση θεωρείται πιο επιτυχημένη σε σχέση με την επικάλυψη της δεύτερης περίπτωσης, ακόμα κι αν στη δεύτερη περίπτωση παρατηρείται πυκνότερη επικάλυψη σε ορισμένα σημεία.

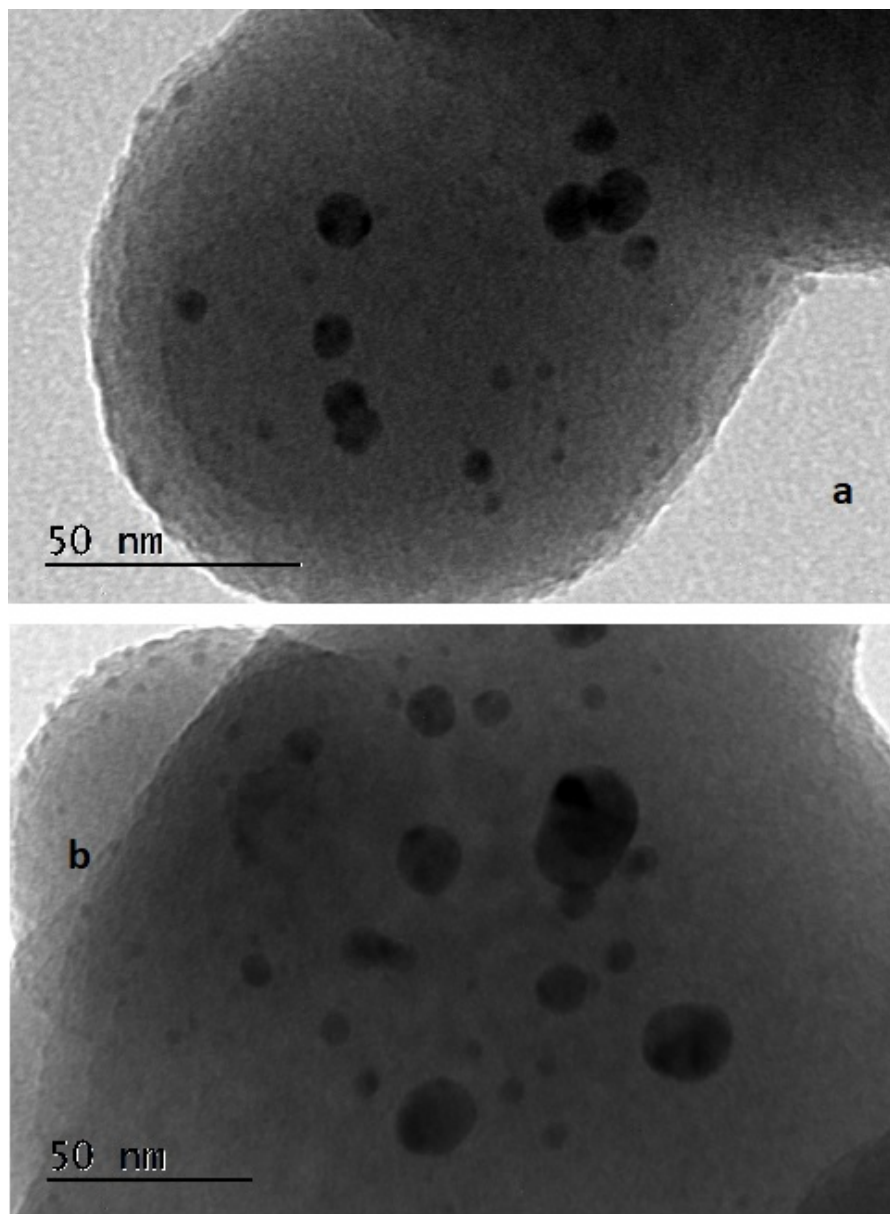
Στην Εικόνα 6.6.11 (a, b) αποτυπώνονται τα νανοσωματίδια που παρήχθησαν έπειτα από 3h ανάδευση με χρήση  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , όπου και διακρίνεται η επιτυχής επικάλυψη των νανοσφαιριδίων πυριτίας με το κέλυφος των σωματιδίων αργύρου. Τα νανοσωματίδια του αργύρου παρουσιάζουν εμφανώς μικρότερο μέγεθος σε σχέση με τα σφαιρίδια των πυρήνων πυριτίας. Στην στοιχειομετρική ανάλυση EDS (Εικόνα 6.6.11 c, d), ο άργυρος ανιχνεύεται σε ικανοποιητική ποσότητα. Η κορυφή του φωσφόρου που ανιχνεύεται στη στοιχειομετρική ανάλυση EDS προέρχεται από το ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα (Buffer) που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή των νανοσφαιριδίων πυριτίας. Η ποσότητα του άνθρακα, καθώς και η ποσότητα άλλων στοιχείων που δεν ταυτοποιούνται, προέρχονται από το δειγματοφόρα που χρησιμοποιείται για τη συγκεκριμένη ανάλυση.



**Εικόνα 6.6.11 :** (a), (b) Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  (ανάδευση 3h) που συντέθηκαν με χρήση ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) για την καταβύθιση & αναγωγή του Ag, (c), (d) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS

Ωστόσο, παρά την επιτυχή επικάλυψη που παρατηρείται στην Εικόνα 6.6.11, τα αποτελέσματα του TEM σε ορισμένα σημεία του προς εξέταση δείγματος (Εικόνα 6.6.12 a, b) αποδεικνύουν ότι υπάρχουν πυρήνες πυριτίας, στην επιφάνεια των οποίων εντοπίζεται άστοχη ή μερική επικάλυψη, όπως ακριβώς στην περίπτωση των παραχθέντων υπό 2h

ανάδευση νανოსωματιδίων  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ . Μία σημαντική και ειδοποιός διαφορά, όμως, είναι ότι δεν εντοπίζονται καθόλου νανοςωματίδια αργύρου ως αυτοτελή σωματίδια, γεγονός που μπορεί να χαρακτηριστεί θετικά. Πάντως, σε γενικό πλαίσιο η επικάλυψη θεωρείται καλή, καθώς οι πυρήνες πυριτίας κατά ένα μεγάλο ποσοστό έχουν επικαλυφθεί ομοιόμορφα με το νανοκέλυφος του αργύρου.



**Εικόνα 6.6.12 :** (a), (b) Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM νανοςωματιδίων  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  (ανάδευση 3h) που συντέθηκαν με χρήση ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) για την καταβύθιση & αναγωγή του Ag

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup> : ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

### 7.1 Ανακεφαλαίωση – Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε προσπάθεια για την ανάπτυξη μίας δομής νανοϋλικών πυρήνα – κελύφους, αποτελούμενων από πυριτία ( $\text{SiO}_2$ ) ως πυρήνα και άργυρο (Ag) ως κέλυφος. Η σύνθεση των νανοϋλικών αυτών πραγματοποιήθηκε εργαστηριακά με όσο το δυνατόν περιβαλλοντικά φιλικότερο και οικονομικότερο τρόπο, καθώς σχεδόν σε όλα τα πειράματα σύνθεσης των υλικών διατηρήθηκε η θερμοκρασία περιβάλλοντος, αποφεύχθηκε η χρήση τοξικών αντιδραστηρίων, καθώς επίσης ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το απιονισμένο νερό.

Αρχικά, παρασκευάστηκαν τα νανοσφαιρίδια πυριτίας μέσω βιομημητικής καταβύθισης, ενώ για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  πραγματοποιήθηκαν έξι διαφορετικές πειραματικές διαδικασίες με σκοπό τη σύγκριση των αποτελεσμάτων, με χρήση κατάλληλων αντιδραστηρίων για την καταβύθιση των νανοσωματιδίων αργύρου στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας. Αυτές οι πειραματικές τεχνικές επιλέχθηκαν έπειτα από ανασκόπηση σύγχρονων βιβλιογραφικών αναφορών και πραγματοποιήθηκαν με τη δέουσα προσοχή τόσο ως προς τα μέτρα ασφαλείας, όσο ως τον προσεκτικό χειρισμό των συσκευών και την απαραίτητη προσοχή στις δοσολογίες και τις μετρήσεις. Τέλος, ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των παραγόμενων νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  από τις έξι πειραματικές διαδικασίες με σκοπό να ελεγχθεί η επιτυχής ή μη σύνθεση των νανοϋλικών με τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά. Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκε η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Ηλεκτρονίων διερχόμενης Δέσμης (TEM) προκειμένου να εκτιμηθεί η επιτυχία της επικάλυψης, η ομοιογένεια των παραγόμενων νανοϋλικών, ακόμα και να παρατηρηθεί η μορφολογία, η δομή, το σχήμα και το μέγεθός τους.

Με βάση, λοιπόν, και τα αποτελέσματα του TEM για όλα τα υπό μελέτη δείγματα νανοσφαιριδίων  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$ , προκύπτουν ορισμένα γενικά συμπεράσματα, τα οποία συνοψίζουν το περιεχόμενο και το αντικείμενο μελέτης της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας. Για αρχή, τα συντιθέμενα νανοσωματίδια  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  από την 1<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία, κατά την οποία προηγήθηκε η καταβύθιση των νανοσωματιδίων αργύρου με χρήση διαλύματος HBPEI –  $\text{H}_2\text{O}$  κι έπειτα ακολούθησε η προσθήκη των νανοσφαιριδίων πυριτίας (πυρωμένης και μη) για τη δημιουργία της επικάλυψης, εμφάνισαν αποτυχία στην επικάλυψη σε όλη την έκταση του υπό μελέτη δείγματος. Οι κορυφές της στοιχειομετρικής ανάλυσης EDS αποδεικνύουν την ύπαρξη των επιθυμητών χημικών στοιχείων, χωρίς όμως να υπάρχει επιτυχής επικάλυψη. Μάλιστα, κατά τη χρήση του ασκορβικού στο συγκεκριμένο δείγμα για τη βελτίωση της επικάλυψης, το αποτέλεσμα ήταν ακριβώς το αντίθετο: έντονη ύπαρξη αυτοτελών σωματιδίων αργύρου σε μορφή συσσωματώματος δενδρικής – φυλλοειδούς διάταξης. Συνεπώς, η μεθοδολογία της 1<sup>ης</sup> πειραματικής διαδικασίας απορρίπτεται.

Τα αποτελέσματα του δείγματος των CSNp SiO<sub>2</sub>@Ag που παράχθηκαν με τη 2<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία, κατά την οποία έγινε αρχικά διασπορά κατάλληλης ποσότητας πυριτίας μέσα σε H<sub>2</sub>O, ακολούθησε η προσθήκη μικρότερης ποσότητας (σε σχέση με την 1<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία) AgNO<sub>3</sub> και τέλος στάγδην μερικές σταγόνες ασκορβικού, δεν φαίνονται ιδιαίτερα ενθαρρυντικά. Συγκεκριμένα, η χρήση του ασκορβικού όχι μόνο δεν επέδρασε θετικά στην καταβύθιση των νανοσωματιδίων αργύρου στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας, αλλά επέφερε πολύ αρνητικά αποτελέσματα, όπως καταστροφή του σφαιρικού σχήματος των νανοσωματιδίων πυριτίας. Δεδομένης, επομένως, της αποτυχίας στη δημιουργία του κελύφους, της ύπαρξης μεμονωμένων σωματιδίων αργύρου σε όλη την έκταση του προς εξέταση δείγματος, αλλά και της καταστροφής του σχήματος της πυριτίας, η συγκεκριμένη μεθοδολογία επίσης απορρίπτεται.

Όσον αφορά τα παραγόμενα με την μεθοδολογία της 3<sup>ης</sup> πειραματικής διαδικασίας CSNp SiO<sub>2</sub>@Ag, παρατηρήθηκε αποτυχημένη επικάλυψη των πυρήνων πυριτίας με το νανοκέλυφος του αργύρου. Η αποτυχία στην επικάλυψη χαρακτηρίζει και τα νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub>@Ag που παράχθηκαν με χρήση διαλύματος HBPEI – H<sub>2</sub>O 0.4% w/v και ποσότητα 0.1 gr AgNO<sub>3</sub>, αλλά και εκείνα που παράχθηκαν με χρήση πυκνότερου διαλύματος HBPEI – H<sub>2</sub>O (1% w/v) και ποσότητα 0.08 gr AgNO<sub>3</sub>. Ειδικότερα, στην πρώτη περίπτωση, τα αποτελέσματα του TEM αποδεικνύουν, σε μία μεγάλη έκταση του δείγματος, την ύπαρξη διάσπαρτων και αυτοτελών νανοσωματιδίων αργύρου, τα οποία δεν έχουν δεσμευτεί στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας προς δημιουργία του νανοκελύφους. Στη δεύτερη περίπτωση, η ποσότητα του αργύρου που ανιχνεύεται είναι μηδαμινή, όπως επίσης και η επικάλυψη, με αποτέλεσμα η συγκεκριμένη μεθοδολογία να απορρίπτεται στο σύνολό της.

Τα αποτελέσματα του TEM για τα παραγόμενα νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub>@Ag από την 4<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία, κατά την οποία έγινε αρχικά διασπορά κατάλληλης ποσότητας πυριτίας μέσα σε H<sub>2</sub>O, ακολούθησε η προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας AgNO<sub>3</sub> (0.08 gr) και τέλος στάγδην 2 ml TRILON – P, δεν ήταν τα επιθυμητά. Η επικάλυψη των πυρήνων πυριτίας με τα νανοσωματίδια του αργύρου ως κέλυφος, δεν πραγματοποιήθηκε επιτυχώς σχεδόν σε ολόκληρη την έκταση του υπό μελέτη δείγματος και μόνο σε μία πολύ μικρή περιοχή απαντάται επικάλυψη. Αυτό σημαίνει ότι, σε ένα γενικό πλαίσιο, η χρήση του TRILON – P δεν επέδρασε καταλυτικά στην καταβύθιση των σωματιδίων αργύρου στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας, με αποτέλεσμα να απορρίπτεται και η συγκεκριμένη μεθοδολογία.

Μη επιτυχής κρίνεται και η σύνθεση των CSNp SiO<sub>2</sub>@Ag μέσω της μεθοδολογίας της 5<sup>ης</sup> πειραματικής διαδικασίας, κατά την οποία κατάλληλη ποσότητα διαλύματος AgNO<sub>3</sub> – αιθυλενογλυκόλης (EG) προστίθεται στάγδην σε αιώρημα SiO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O. Συγκριτικά με τις προηγούμενες διαδικασίες, σε αυτήν την περίπτωση η ποσότητα του AgNO<sub>3</sub> που χρησιμοποιήθηκε είναι σχεδόν υποδιπλασιασμένη. Η αιθυλενογλυκόλη μπορεί να συνέβαλε στην καταβύθιση των νανοσωματιδίων αργύρου, όμως όχι στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας προς δημιουργία των νανοσωματιδίων πυριτίας - αργύρου. Αντιθέτως,



τα σωματίδια αργύρου απαντώνται ως αυτοτελή σωματίδια σε όλη σχεδόν την έκταση του δείγματος, με αποτέλεσμα να απορρίπτεται και αυτή η μεθοδολογία.

Η μόνη επιτυχημένη προσπάθεια σύνθεσης των νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ , τόσο από άποψη ομοιομορφίας στην επικάλυψη όσο κι από άποψη δομής και μεγέθους των σωματιδίων, αποτέλεσε εκείνη της 6<sup>ης</sup> πειραματικής διαδικασίας, κατά την οποία έγινε αρχικά διασπορά κατάλληλης ποσότητας πυριτίας μέσα σε  $\text{H}_2\text{O}$ , ακολούθησε η προσθήκη μικρής ποσότητας  $\text{AgNO}_3$  και τέλος προστέθηκε ποσότητα  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων, παρασκευάστηκαν τρία ξεχωριστά αιωρήματα, τα οποία αφέθηκαν προς μαγνητική ανάδευση για 1h, 2h και 3h αντίστοιχα. Η χρήση του  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  λειτούργησε σε γενικές γραμμές πολύ θετικά, καθώς η αναγωγή και καταβύθιση του αργύρου είχε καλά αποτελέσματα, καθώς η επικάλυψη δημιουργήθηκε και στις τρεις περιπτώσεις. Ωστόσο, τα καλύτερα αποτελέσματα TEM προέκυψαν από το δείγμα που αφέθηκε για 1h υπό ανάδευση, καθώς σε όλη την έκτασή του επιβεβαιώνεται η επιτυχής και ομοιόμορφη επικάλυψη των πυρήνα πυριτίας με το κέλυφος του αργύρου. Τα νανοσωματίδια αργύρου παρουσιάζουν εμφανώς μικρότερο μέγεθος σε σχέση με εκείνα της πυριτίας. Στο δείγμα μετά από ανάδευση 2h, η επικάλυψη είναι μεν επιτυχής, τα σωματίδια του αργύρου φαίνεται να έχουν δεσμευτεί στην επιφάνεια των σφαιριδίων πυριτίας, ωστόσο εντοπίζονται περιοχές όπου η επικάλυψη δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη ομοιομορφία, ενώ ακόμη υπάρχουν και αυτοτελή νανοσωματίδια αργύρου σε δενδρική μορφή που δεν έχουν εναποτεθεί στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας. Τέλος, όσον αφορά το δείγμα των νανοσωματιδίων  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  που προέκυψε έπειτα από 3h ανάδευση, διακρίνεται η επικάλυψη των πυρήνων πυριτίας με το κέλυφος του αργύρου σε μία ευρεία περιοχή του δείγματος, απλώς σε ορισμένα σημεία στην έκταση του δείγματος, η επικάλυψη αυτή είναι μερική, χωρίς όμως να εντοπίζονται αυτοτελή σωματίδια αργύρου. Συνεπώς, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του TEM για τα τρία ξεχωριστά δείγματα, η πιο επιτυχημένη επικάλυψη έχει πραγματοποιηθεί στο δείγμα που υπέστη ανάδευση 1h.

Επιπλέον, ένα σημαντικό συμπέρασμα είναι ότι από όλες τις πειραματικές διαδικασίες που εφαρμόστηκαν, η τελευταία (6<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία – χρήση  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ενδείκνυται για την επιτυχή σύνθεση των νανοσωματιδίων πυριτίας – αργύρου με δομή πυρήνα – κελύφους, καθώς αποτελεί τη μόνη διαδικασία που έφερε τα καλύτερα αποτελέσματα στην επικάλυψη, ακόμα και με την ύπαρξη ορισμένων προβληματικών σημείων. Σίγουρα, απαιτείται βελτιστοποίηση όλων αυτών των μεθόδων προς παραγωγή ακόμη πιο βελτιωμένων νανοσωματιδίων πυριτίας – αργύρου. Τεχνικά, θα μπορούσαν να συμβούν πολλές βελτιώσεις ή τροποποιήσεις, όπως για παράδειγμα η διερεύνηση επίδρασης της μεταβολής ορισμένων παραμέτρων (ποσότητες αντιδραστηρίων, χρόνος ανάδευσης, λεπτομερέστερος και συνεχής έλεγχος της τιμής του pH σε κάθε πειραματική διαδικασία κ.α.) ή ακόμη και αλλαγή των πρόδρομων ενώσεων. Πάντως, ένα πολύ σημαντικό πόρισμα που επιβεβαιώνεται και στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι πως η ομοιογενής παραγωγή αποκλειστικά σωματιδίων πυρήνα-κελύφους είναι μία επίπονη προσπάθεια και αντιμετωπίζει σημαντικό πρόβλημα, αφού συνήθως η παραγωγή καταλήγει σε μίγματα που περιλαμβάνουν, εκτός από τα επιθυμητά σύνθετα σωματίδια,

και απλά σωματίδια από τις φάσεις που απαρτίζουν το σύνθετο σωματίδιο, όπως στην προκειμένη περίπτωση εντοπίζονταν αφ' ενός μη επικαλυμμένοι πυρήνες πυριτίας και αφ' ετέρου αυτοτελή σωματίδια αργύρου.

Σε κάθε περίπτωση, αυτή η σειρά αποτελεσμάτων μπορεί να αξιοποιηθεί για περαιτέρω διερεύνηση. Απώτερος στόχος αυτής της προσπάθειας αποτέλεσε, όπως προαναφέρθηκε, η εφαρμογή όσο το δυνατόν οικονομικότερων και φιλικότερων προς το περιβάλλον μεθόδων για την παρασκευή υλικών οικονομικού ενδιαφέροντος με μοναδικές και χρήσιμες ιδιότητες, όπως τα νανοϋλικά με δομή πυρήνα – κελύφους.

## **7.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα**

Κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας, δημιουργήθηκαν πολλά νέα ερωτήματα και αναδείχθηκαν ορισμένες κατευθύνσεις που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Αναφέρονται, ενδεικτικά, τα ακόλουθα:

- Βελτιστοποίηση των παραπάνω εφαρμοσμένων μεθόδων εργαστηριακής παρασκευής νανοϋλικών  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ : τροποποίηση ορισμένων παραμέτρων, όπως οι ποσότητες των αντιδραστηρίων και ο χρόνος ανάδευσης, αλλαγή και διερεύνηση νέων αντιδραστηρίων (π.χ. πρόδρομων υλικών, αναγωγικών μέσων για τον άργυρο κλπ), αύξηση του πάχους της επικάλυψης του υλικού που προέκυψε από την 6<sup>η</sup> πειραματική διαδικασία
- Μελέτη της καταλυτικής ικανότητας των παραχθέντων  $\text{CSNp SiO}_2@\text{Ag}$ , στις περιπτώσεις που η επικάλυψη ήταν επιτυχής
- Μελέτη της αντιμικροβιακής δράσης των παραχθέντων  $\text{CSNp SiO}_2@\text{Ag}$
- Εξέταση επιπλέον χρήσεων κι εφαρμογών των συγκεκριμένων νανοϋλικών  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abramov O.V., Gedanken A., Koltypin Y., Perkas N., Perelshtein I., Joyce E., Mason T.J., *Surf. Coat. Technol.*, 204, (2009), 718 – 722

Ansermet J.P.H., Baeriswyl E., *Dielectric study of hollow microsphere composites*, *J. Mater. Sci.*, 29, (1994), 2841 – 2846

Arkas M., Tsiourvas D., *Organic/inorganic hybrid nanospheres based on hyperbranched poly(ethylenimine) encapsulated into silica for sorption of toxic metal ions and polycyclic aromatic hydrocarbons from water*, *J. Hazard. Mater.*, 170, (2009), 35 – 42

Bala H., Zhang Y., Yang H., Wang C., Li M., Lv X., Wang Z., *Preparation and characteristics of calcium carbonate/silica particles with core – shell structure*, *Colloids Surf. A.: Physicochem. Eng. Asp.*, 294, (2007), 8 – 13

Berton V., Montesi F., Losasso C., Rino Facco D., Toffan A., & Terregino C., (2014). *Study of the interaction between Silver Nanoparticles and Salmonella as Revealed by Transmission Electron Microscopy*. *Journal of Probiotics & Health*, 3, 123

Bondarenko O., Ivask A., K  inen A., Kurvet I., & Kahru A., (2013). *Particle – Cell Contact Enhances Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles*. *PLOS ONE*, 8(5), e64060, 1 – 12

Burns A., Ow H. and Wiesner U., *Fluorescent core – shell silica nanoparticles: towards “Lab on a particle” architectures of nanobiotechnology*, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, 1028 – 1042

Caruso F., *Nanoengineering of particle surfaces*, *Adv. Mater.*, 13 (2001), 11+-

Chatterjee K., Sarbar S., Rao K. J., Paria S., *Core/Shell nanoparticles in biomedical applications*, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 209, (2014), 8 – 39

Chaudhuri R. G. And Paria S., *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization and Applications*, *Chem. Rev.*, 112, (2012), 2373 – 2433

Chen C., Chiang C., *Mater. Lett.*, 62, (2008), 3607 – 3609

Chen X., *Core/Shell Structured Silica Spheres with Controllable Thickness of Mesoporous Shell and its Adsorption, Drug Storage and Release Properties*, *Colloids Surf. A.: Physicochem. Eng. Aspects*, 428, (2013), 79 – 85

Cheng D., Zhou X., Xia H., Chan H.S.O, *Novel Method for the Preparation of Polymeric Hollow Nanospheres Containing Silver Cores with Different Sizes*, *Chem. Mater.*, 17, (2005), 3578 – 3581

Cheng P., Zheng M., Jin Y., Huang O., Gu M., *Preparation and Characterization of silica – doped titania photocatalyst through sol – gel method*, *Mater. Lett.*, 57, (2003), 2989 – 2994

Chou K.S., Ren C.Y, *Mater. Chem. Phys.*, 64, (2000), 241 – 246

Dastjerdi R., M. Montazer., Colloids Surf., B, 79, (2010), 5 – 18

Dresco P.A., Zaitsev V.S., Grambino R.J., Chu B., *Preparation and Properties of Magnetite and Polymer Magnetite Nanoparticles*, Langmuir, 15, (1999), 1945 – 1951

Elechiguerra J.L., Burt J.L., Morones J.R., Camacho – Bragado A., Gao X., Lara H.H., Yacaman M.Y., *Interaction of silver nanoparticles with HIV – 1*, J. Nanobiotechnol., 3, (6), (2005), 1 – 10

Emadi M., Shams E., Amini M.K., *Removal of zinc from aqueous solutions by magnetite silica core – shell nanoparticles*, J. Chem., 2013, (2012), 1 – 10

Fréchet J.M.J. and Tomalia D.A. (2001). *Dendrimers and other dendritic polymers*. 1<sup>st</sup> Ed., Chichester, U.K.: John Wiley & Sons, Ltd

Gao B., An F., Liu K., *Studies on chelating adsorption properties of novel composite material polyethylenimine/silica gel for heavy – metal ions*, Applied Surface Science, 252, (2006), 1946 – 1952

Gao C., Yan D., *Hyperbranched Polymers: from synthesis to applications*, Prog. Polym. Sci., 29, (2004), 183 – 275

Gao Y., Cranston R., Text. Res. J., 78, (2008), 60 – 72

Gawande B.M, Goswami A., Asefa T., Guo H., Biradar V.A., Peng D. – L., Zboril R. And Varma S.R., *Core – Shell nanoparticles: Synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis*, The Royal Society Of Chemistry, (2015), DOI: 10. 1039/c5cs00343a

Harpe A.V, Petersen H., Li Y., Kissel T., *Characterization of commercially available and synthesized polyethylenimines for gene delivery*, J. Controlled Release, 69, (2000), 309 – 322

Hassanzadeh – Tabrizi S.A., Taheri – Nassaj E., *Sol – gel synthesis and Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CeO<sub>2</sub> composite nanopowder*, Journal of Alloys and Compounds, 494, (2010), 289 – 294

Hollister P. & Roman Vas C. & Harper T. (2003 October). *Bottom – up production techniques*. Technology White Papers, nr15

Hwang H.S., Bae J.H., Kim H.G., Lim K.T., *Synthesis of silica polystyrene core – shell nanoparticles via surface thiol – lactam initiated radical polymerization*, Eur. Polym. J., 46, (2010), 1654 – 1659

Inoue K., *Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers*, Prog. Polym. Sci., 25, (2000), 453 – 571

Islam N., & Miyazaki K. (2010). *An empirical analysis of nanotechnology research domains*, Technovation 30, (2010), 229 – 237

Jackson J.B., Halas N.J., *Silver nanoshells: variations in morphologies and optical properties*, J. Phys. Chem. B., 105, (2001), 2743 – 2746

Jalala K., Deboki N., Subhas C.K., Nirmala R.J., *Potential of electrospun core – shell structured gelatin – chitosan nanofibers for biomedical applications*, Carbohydrate Polymers, 136, (2016), 1098 – 1107

Jamali H., & Azadi – Ahmadabad G., & Asadi S. (2018). *Interdisciplinary relations on converging technologies: Nano – Bio – Info – Cogno (NBIC)*, Scientometrics (2018) 116: 1055 – 1073

Jankiewicz B.J., Jamiola D., Choma J., Jaroniec M., *Silica – metal core – shell nanostructures*, Adv. Colloid Inter. Sci., 170, (2012), 28 – 47

Jasiorski M., Leszkiewicz A., Brzezinski S., Bugla – Ploskońska G., Malinowska G., Borak B., Karbownik I., Baszczuk A., Strek W., >Doroszkiwicz W., J. Sol – Gel Sci. Technol., 51, (2009), 330 – 334

Jeong B., Kim D.H., Park E.J., Jeong M. – G., Kim K. – D., Seo H.O., Kim Y.D., Uhm S., *ZnO shell on mesoporous silica by atomic layer deposition: Removal of organic dye in water by an absorbent and its photocatalytic regeneration*, Appl. Surf. Sci., 307, (2014), 468 – 474

Jiang L., Lan Y., He Y. Li Y., Luo J., *Functions of Trilon P as a polyamine in copper chemical mechanical polishing*, App. Surf. Sci., 288, (2014), 265 – 274

Kalele S., Gosavi S.W., Urban J. And Kulkarni S.K., *Nanoshell particles, Synthesis, properties and Applications*, Current Science, 91, (2006), 1038 – 1052

Kalele S.A., Ashataputre S.S., Hebalkar N.Y., Gosavi S.W., Deobagkar D.N., Deobagkar D.D., Kulkarni S.K., *Optical detection and antibody using silica – silver core – shell particles*, Chem. Phys. Lett., 404, (2005), 136 – 141

Kamarrudin S., Stephan D., *The preparation of silica – titania core – shell particles and their impact as an alternative material to pure nano – titania photocatalyst*, Catal. Today, 161, (2011), 53 – 58

Kawazoe Y., Meech J.A., 2005, *Welcome to IPPM'03 – Nanotechnology: Do good things really come in small packages?* Proc 4<sup>th</sup> Int. Conf. Intelligent Processing and Manufacturing of Materials. J.

Kobayashi Y., Salgueirino – Maceira V., Liz – Marzan L.M., *Deposition of silver nanoparticles on silica spheres by pretreatment steps in electroless plating*, Chem. Mater., 13, (2001), 1630 – 1633

Kramer M., Stumbö J. – F., Grimm G., Kaufmann B., Kruger U., Weber M. and Haag R., *Dendritic Polyamines: Simple Access to New Materials with Defined Treelike Structures for Application in Nonviral Gene Delivery*, Chem. Biochem., 5, (2004), 1081 – 1087

Lee J.W., Hong K., Kim W.S., Kim J., *Effect of HPC Concentration and Ultrasonic Dispersion on the Morphology of Titania – Coated Silica Particles*, J. Ind. Eng. Chem., 11, (2005), 609 – 614

Lee J.W., Kong S., Kim W. S, Kim J., *Preparation and Characterization of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> core – shell particles with controlled shell thickness*, Materials Chemistry and Physics, 106, (2007), 39 – 44

Leff D.V., Brandt L., Heath J.R., Langmuir, 12, (1996), 4723 – 4730

Liang Z.J., Susa A., Caruso F., *Gold nanoparticle – based core – shell and hollow spheres and ordered assemblies thereof*, Chem. Mater., 15, (2003), 3176 – 3183

Lim YT, Park O.O., Jung HT.J., Colloid Interface Sci., 2003; 263:449

Liu W.J., *New Synthetic Route for Preparing CdS – Nanoparticle – Polystyrene Polymer Shells Hybrid Materials*, Appl. Polym. Sci., 109, (2008), 3204 – 3209

Liu W.J., Zhang Z.C., He W.D., Zheng C., Ge X.W., Li J., Liu H.R., Jiang H.J., *Novel method for the preparation of core – shell nanoparticles with movable Ag core and polystyrene loop shell*, Solid State Chem., 179, (2006), 1253 – 1258

Lou X.W., Yuan C., Archer L.A., *Double – walled SnO<sub>2</sub> Nano – Cocoons with Moveable Magnetic Cores*, Adv. Mater., 19, (2007), 3328 – 3332

Malleve F., Templier V., Mathey R., Leroy L., Roupioz Y., Fernandes T.,..., Livache T., (2016). *Real – time toxicity testing of silver nanoparticles to Salmonella Enteritidis using surface plasmon resonance imaging: A proof of concept*. NanoImpact, 1, 55 – 59

Mikami T., Takayasu Y., Hirasawa I., Chem. Eng. Res. Des., 88, (2010), 1248 – 1251

Milde M., Dembski S., Osvet A., Batentschuk M., Winnacker A., SEXTL G., *Polymer – assisted sol – gel process for the preparation of photostimulable core/shell structured SiO<sub>2</sub>/Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Mn<sup>2+</sup> particles*, Mater. Chem. Phys., 148, (2014), 1055 – 1063

Mosselhy D., El – Aziz M., Hanna M., Ahmed M., Husien M., & Feng Q., (2015). *Comparative synthesis and antimicrobial action of silver nanoparticles and silver nitrate*. Journal of Nanoparticle Research (JNR), 17, 473, 1 – 10

Nersisyan H.H., Lee J.H., Son H.T., Won C.W., Maeng D.Y., Mater. Res. Bull., 38, (2003), 949 – 956

Nie S., Emory S.R., *Probing single molecules and single nanoparticles by surface – enhanced Raman Scattering*, Science 275, (1997), 1102 – 1106

Nischala K., Tata N. Rao, Neha Hebalkar, *Silica – silver core – shell particles for antibacterial textile application*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 82, (2011), 203 – 208

Odenburg S.J., Averitt R.D., Westcott S.L., Halas N.J., *Nanoengineering of optical resonances*, Chem. Phys. Lett., 288, (1998), 243 – 247

Pandey P.A., Sawant K.K., *Polyethylenimine: A versatile, multifunctional non – viral vector for nucleic acid delivery*, Mater. Sci. Eng. C., 68, (2016 ), 904 – 918

*Patent US 7931753 B2: Method for removing deposits containing magnetite and copper from containers in industrial and power plants*, (2011)

Peng X., Peng K., Huang J., *Synthesis and magnetic properties of core – shell structured Finemet/Ni – Zn ferrite soft nanocomposites by co – precipitation*, J. Alloys Comp., 691, (2017), 165 – 170

Perelshtein I., Applerot G., Perkas N., Guibert G., Mikhailov S., Gedanken A., *Nanotechnology*, 19, (2008), 245705

Phadtare S., Kumar A., Vinod V.D., Dash C., Palaskar D.V., Rao M., Shukla P.G., Sivaram S., Sastry M., *Direct assembly of gold nanoparticle shells on polyurethane microsphere cores and their application as enzyme immobilization templates*, Chem. Mater., 15, (2003), 1944 – 1949

Pham T., Jackson J.B., Halas N.J., Lee T.R., *Preparation and characterization of gold nanoshells coated with self – assembled monolayers*, Langmuir, 18, (2002), 4915 – 4920

Radloff C. and Halas N.J., *Enhanced thermal stability of silica encapsulated metal nanoshells*. Appl. Phys. Lett., 79, (2001), 674 – 676

Radzig M., Nadtochenko V., Koksharova O., Kiwi K., Lipasova V., & Khmel I., (2013). *Antibacterial effects of silver nanoparticles on gram – negative bacteria: Influence on the growth and biofilms formation, mechanisms of action*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 102, 300 – 306

Rai M., Yadav A., & Gade A., (2009). *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*. Biotechnology Advances, 27, 76 – 83

Reiss P., Protiere M., and Li L., *Core/Shell Semiconductor Nanocrystals*, Small, 5, (2009), 154 – 168

Rivas B.L., Pereira E., Moreno – Villoslada I., *Water – soluble polymer – metal ion interaction*, Prog. Polym. Sci., 28, (2003), 173 – 208

Rodríguez – Gonzalez B., Burrows A., Watanabe M., Kiely C.J., Liz – Marzan L.M., *Multishell bimetallic AuAg nanoparticles: Synthesis, structure and optical properties*, J. Mater. Chem., 15, (2005), 1755 – 1759

Saboore F.H., Khodadadi A.A., Mortazavi Y., Asgari M., *Microemulsion synthesized silica/ZnO stable core/shell sensors highly selective to ethanol with minimum sensitivity to humidity*, Sens. Actuators B, 238, (2017), 1070–1083

Schüth F., Hesse M., and Unger K. K., *Precipitation and Coprecipitation*, In: Ertl G., Knozinger H., Schüth F., Weitkamp J., 2nd Ed., Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, (2008), p:102-103

Seiler M., *Hyperbranched polymers: Phase behavior and new applications in the field of chemical engineering*, Fluid Phase Equilib., 241, (2006), 155–174

Seong M., & Lee D., (2017). *Silver Nanoparticles Against Salmonella Enterica Serotype Typhimurium: Role of Inner Membrane Dysfunction*. Current Microbiology, 74, 661 – 670

Silva Paula M.M., Franco C.V., Baldin M.C., Rodrigues L., Barichello T., Savi G.D., Bellato L.F., Fiori M.A., Silva L., Mater. Sci. Eng., C, 29, (2009), 647 – 650

Sondi I., Goia D.V., Matijevic E., J. Colloid Interf. Sci., 260, (2003), 75 – 81

Srivastava S., Kotov N. A., *Composite Layer-by-Layer (LBL) Assembly with Inorganic Nanoparticles and Nanowires*, Acc. Chem. Res. 41, (2008), 1831 – 1841

Sugama T. and Lipford B., *Hydrothermal light-weight calcium phosphate cements: use of polyacrylonitrile-shelled hollow microspheres*, J. Mater. Sci., 32, (1997), 3523 – 3534

Sun X., Dong S., Wang E., *Macromolecules*, 37, (2004), 7105 – 7108

Tanabe K., *Field enhancement around metal nanoparticles and nanoshells: a systematic investigation*, J. Phys. Chem., C, 112, (2008), 15721 – 15728

Tedsree K., Li T., Jones S., Chan C.W.A., Yu K.M., Bagot P.A.J., Marquis E.A., Smith G.D.W. and Tsang S.C.E., *Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag–Pd core–shell nanocatalyst*, Nat. Nanotechnol., 6, (2011), 302 – 307

Thatai S., Khurana P., Boken J., Prasad S., Kumar D., *Nanoparticles and core–shell nanocomposite based new generation water remediation materials and analytical techniques: A review*, Microchem. J., 116, (2014), 62 – 76

Tsiourvas D., Tsetsekou A., Papavasiliou A., Arkas M., Boukos N., *A novel hybrid sol–gel method for the synthesis of highly porous silica employing hyperbranched poly(ethyleneimine) as a reactive template*, Microporous Mesoporous Mater. 175, (2013), 59–66

Venditti I., Hassanein F.T., Fratoddi I., Fontana L., Battocchio C., Rinaldi F., Carafa M., Marianecchi C., Diociaiuti M., Agostinelli E., Cametti C., Russo V.M., *Bioconjugation of gold-polymer core–shell nanoparticles with bovine serum amine oxidase for biomedical applications*, Colloids Surf. B, 134, (2015), 314–321

Voit B. I. and Lederer A., *Hyperbranched and Highly Branched Polymer Architectures: Synthetic Strategies and Major Characterization Aspects*, Chem. Rev. 109, (2009), 5924–5973

Wang S., Hou W., Wei L., Jia H., Liu X., Xu B., *Surf. Coat. Technol.*, 202, (2007), 460 – 465

Wei S., Wang Q., Zhu J., Sun L., Lin H., and Guo Z., *Multifunctional composite core – shell nanoparticles*, Nanoscale, 3, (2011), 4474 – 4502

Xu Q., Jiang H. – L., Akita T., Ishida T., Haruta M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 1304 – 1306

Yang Y., Song W., Wang A. Zhu P., Fei J. and Li J., *Lipid coated mesoporous silica nanoparticles as photosensitive drug carriers*, Phys. Chem. Chem. Phys., 12, (2010), 4418–4422

Yang Y., Yan X., Cui Y., He Q., Li D., Wang A., Fei J. and Li J., *Preparation of polymer-coated mesoporous silica nanoparticles used for cellular imaging by a “graft-from” method*, J. Mater. Chem., 18, (2008), 5731–5737

Yates C.R., Hayes W., *Synthesis and applications of hyperbranched polymers*, Eur. Polym. J., 40, (2004), 1257–1281



Ye X., Zhou Y., Chen J., Sun Y., *Deposition of silver nanoparticles on silica spheres via ultrasound irradiation*, Appl. Surface Sci., 253, (2007), 6264 – 6267

Yeon J. -W., Jung Y. and Kim W. H., *Adsorption of Carboxymethylated Polyethyleneimine (CM-PEI) on a Microporous Activated Carbon*, Solid State Phenomena, 119 (2007), 103 – 106

Zhang Y., Lin X., Zhou Q., Luo X., *Fluoride adsorption from aqueous solution by magnetic core-shell  $Fe_3O_4$ @alginate-La particles fabricated via electro-coextrusion*, Appl. Surf. Sci., 389, (2016), 34–45

Zhang Z., Liu W., Zhu J., Song Z., *Synthesis, characterization of ceria-coated silica particles and their chemical mechanical polishing performance on glass substrate*, Appl. Surf. Sci., 257, (2010), 1750–1755

Zhao T. et al., *Size – controlled preparation of silver nanoparticles by a modified polyol method*, Colloid Surf. A. Physicochem. Eng. Asp., 366, (2010), 197 – 202

Zhironkin S.A. (2017) et al., *NBIC – Convergence of Machinery and Basic Technologies as the Ecological Factor of Wellbeing*, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 50, (2017), 012011

Zhuk D.S., Gembitskii P.A. and Kargi V. A., *Advances in the chemistry of polyethylenimine (Polyaziridine)*, Russian Chem. Rev., 34, (1965), 515-527

**Κ**ίτσου Ιωάννα, *Υψηλής ακρίβειας σύνθεση υβριδικών κεραμικών νανοκαταλυτών για περιβαλλοντικές εφαρμογές*, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2018

Κυριακίδης Γ. και Μπίνας Β., *Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία*, Ηράκλειο 2014

**Π**ίσσης Π., Ράπτης Κ., *Κεραμικά – Διηλεκτρικά*, Εκδόσεις ΕΜΠ, ΣΕΜΦΕ, 2003

**Σ**αββίδης Σ. Γ., *Βασικές Αρχές και Εφαρμογές της Ορυκτολογίας*, Εκδόσεις S.G.S, Κοζάνη 2014

Σιμιτζής Χρ. Ι., *Πολυμερή*, Αθήνα 1994

Σιμιτζής Χρ. Ι., *Σημειώσεις για το μάθημα Υλικά 7<sup>ου</sup> εξαμήνου*, ΕΜΠ, Αθήνα 2003

