



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ
ΝΑΝΟΚΟΝΕΩΝ $\text{SiO}_2 @ \text{Ag} @ \text{CeO}_2$ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ**

Παπαλουκά Βασιλική

Επιβλέπων Καθηγητής : Τσετσέκου Αθηνά, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Οκτώβριος 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ
ΝΑΝΟΚΟΝΕΩΝ $\text{SiO}_2@Ag@CeO_2$ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ**

Παπαλουκά Βασιλική

Επιβλέπων Καθηγητής : Τσετσέκου Αθηνά, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις

Τσετσέκου Α., Καθηγήτρια (Υπογραφή)

Χαλικιά Η., Καθηγήτρια (Υπογραφή)

Παπασιώπη Ν., Καθηγήτρια (Υπογραφή)

Αθήνα, Οκτώβριος 2022

Copyright © Παπαλουκά Βασιλική, 2022

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

Πρόλογος - Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα «Ανάπτυξη σύνθετων πολυστρωματικών νανοκόνεων SiO₂@Ag@CeO₂ και μελέτη φωτοκαταλυτικών και καταλυτικών ιδιοτήτων» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2021-2022, υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Τσετσέκου Αθηνάς. Την κινητήρια δύναμη για την διεκπεραίωση της διπλωματικής μου εργασίας αποτελεί η ανάπτυξη οικονομικών και περιβαλλοντικά φιλικών μεθόδων για τη σύνθεση των καινοτόμων νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους με πολλά υποσχόμενες δυνατότητες στον χώρο της κατάλυσης και ειδικότερα στην αποδόμηση τοξικών οργανικών ρύπων.

Πρώτα απ' όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου κα Τσετσέκου Αθηνά αφ' ενός για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος και αφ' ετέρου για την στήριξη και καθοδήγησή της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Ένα εξίσου μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στις υποψήφιες διδάκτορες κα Παπαγεωργίου Μιχαέλα και κα Γκομούζα Παρασκευή όπου η βοήθεια τους ήταν καθοριστικής σημασίας για την υλοποίηση της διπλωματικής μου. Στάθηκαν στο πλευρό μου όλο αυτό το διάστημα, μου αφιέρωσαν άφθονο χρόνο και μέσα από την πρακτική βοήθεια, τις πολύτιμες συμβουλές και την επιστημονική τους κατάρτιση συνέβαλαν με αξιοσημείωτο τρόπο σε κάθε βήμα μου. Τις ευχαριστίες μου θα ήθελα να εκφράσω σε όλη την επιστημονική ομάδα του Εργαστηρίου για το ιδιαίτερα φιλικό και πρόσχαρο περιβάλλον που μου πρόσφεραν.

Ακόμα ευχαριστώ πολύ τις καθηγήτριες της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. Χαλικιά Ηλιάνα και Παπασιώπη Νυμφοδώρα, που πλαισίωσαν την τριμελή επιτροπή της διπλωματικής μου και αφιέρωσαν χρόνο στην μελέτη και εξέταση της.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους φίλους μου και τους γονείς μου Μαρία και Γιώργο που αποτελούν φάρους στην πορεία της ζωής μου. Τους ευχαριστώ για την αγάπη και την στήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια και πόσο μάλλον σε ένα τόσο κρίσιμο διάστημα της ζωής μου όπου ολοκληρώνεται ένας μακρύς ομολογουμένως κύκλος σπουδών.

Παπαλουκά Βασιλική

Οκτώβριος 2022

Περίληψη

Μια νέα κατηγορία υλικών, τα λεγόμενα νανοϋλικά με δομή πυρήνα-κελύφους έχουν προσελκύσει τα τελευταία χρόνια όλο το επιστημονικό και ερευνητικό ενδιαφέρον. Αυτό συμβαίνει καθώς παρουσιάζουν μοναδικές φυσικοχημικές, και όχι μόνο, ιδιότητες έναντι των αντίστοιχων υλικών μεγαλύτερης κλίμακας και ως εκ τούτου είναι κατάλληλα για χρήση σε μία πληθώρα εφαρμογών όπως η κατάλυση. Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται μια προσπάθεια παρασκευής σύνθετων πολυστρωματικών νανοσωματιδίων πυριτίας – αργύρου – δημητρίας μέσω απλών, οικονομικών και φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων. Εκτός αυτού, μελετάται και η καταλυτική και φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα στην αποδόμηση του οργανικού τοξικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη με απώτερο σκοπό την εφαρμογή αυτών στην αποκατάσταση του περιβάλλοντος.

Στα κεφάλαια 1-3 παρουσιάζεται ένα γενικό θεωρητικό υπόβαθρο που προσφέρει πληροφορίες για τα νανοϋλικά πυρήνα-κελύφους όσον αφορά στις δομές, τις ιδιότητες και τις εφαρμογές τους καθώς και για τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές διαδικασίες. Επιπλέον, περιλαμβάνονται κάποια στοιχεία για τις καταλυτικές-φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις και τους οργανικούς ρύπους, προκειμένου να γίνει πλήρως κατανοητή η σπουδαιότητα της δράσης τους στην αποικοδόμηση των τελευταίων.

Στο κεφάλαιο 4 αναγράφονται τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές τεχνικές σύνθεσης των νανοσωματιδίων πυριτίας – αργύρου – δημητρίας καθώς και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό τους.

Στα κεφάλαια 5-6 περιγράφονται εκτενώς όλες οι πειραματικές διαδικασίες που εφαρμόστηκαν για τη σύνθεση αυτών των νανοσωματιδίων και παρατίθενται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού της δομής με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης και της καταλυτικής και φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας με το Φασματοφωτόμετρο UV-Vis.

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

Λέξεις – Κλειδιά

Νανοϋλικά πυρήνα – κελύφους, Διοξείδιο του πυριτίου, Άργυρος, Διοξείδιο του δημητρίου, Καταλυτική και φωτοκαταλυτική δράση, Οργανικοί ρύποι, 4-νιτροφαινόλη

Abstract

A new class of materials, the so-called “core-shell nanomaterials”, have attracted increasing scientific and research interest in recent years. This is because they have unique physicochemical, and not only, properties compared to their larger-scale materials and therefore they are suitable for use in a variety of applications such as catalysis. In this present work, an attempt is made to prepare composite multilayer silica – silver - ceria nanoparticles through simple, economical and environmentally friendly methods. Besides, their catalytic and photocatalytic activity in the degradation of the organic toxic pollutant 4-nitrophenol is also studied with the ultimate aim of their use in environmental remediation.

Chapters 1-3 present a general theoretical background that offers informations on core-shell nanomaterials in terms of their structures, properties and applications as well as on the materials used in the experimental procedures. In addition, some data about catalytic-photocatalytic reactions and organic pollutants are included in order to fully understand the importance of their action in degradation of the latter.

Chapter 4 lists the reagents used in the experimental techniques for synthesis of silica – silver - ceria nanoparticles as well as the instruments used to characterize them.

Chapters 5-6 describe extensively all the experimental processes applied for the silica – silver - ceria nanoparticles synthesis and present the results of structure characterization with the Scanning Electron Microscope and the catalytic and photocatalytic activity with the UV-Vis Spectrophotometer.

Finally, chapter 7 points out the general conclusions that emerge from the present diploma thesis as well as the proposals for future research.

Key - Words

Core – shell nanomaterials, Silicon dioxide, Silver, Ceria dioxide, Catalytic and photocatalytic effect, Organic pollutants, 4-nitrophenol

Περιεχόμενα

Πρόλογος - Ευχαριστίες	v
Περίληψη	vi
Abstract.....	vii
Κατάλογος Εικόνων	xi
Κατάλογος Πινάκων.....	xiv
Κατάλογος Γραφημάτων	xiv
Συντομογραφίες.....	xv
Εισαγωγή	16
1. NANOTEΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΥΪΛΙΚΑ	18
1.1. Γενικά Στοιχεία.....	18
1.2. Νανοΐλικά Πυρήνα – Κελύφους (Core-Shell/CSNs).....	20
1.2.1. Τεχνικές παραγωγής.....	22
1.2.2. Κατηγορίες	23
1.2.3. Ιδιότητες	27
1.2.4. Εφαρμογές.....	30
1.3. Νανοΐλικά Πυριτίας-Αργύρου-Δημητριάς	33
1.3.1. Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO ₂) ως πυρήνας.....	33
1.3.2. Ο άργυρος (Ag) ως κέλυφος και καταλύτης	36
1.3.3. Το διοξείδιο του δημητρίου (CeO ₂) ως κέλυφος και φωτοκαταλύτης...	39
2. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ.....	43
2.1. Γενικά Στοιχεία.....	43
2.2. Δενδρική Υπερδιακλαδισμένα Πολυμερή	44
2.2.1. Υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (HBPEI)	46
2.3. Πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG).....	48
3. ΚΑΤΑΛΥΣΗ, ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΡΥΠΟΙ	50

3.1.	Κατάλυση και Φωτοκατάλυση	50
3.1.1.	Η δράση των νανοϋλικών.....	54
3.2.	Οργανικοί Ρύποι	56
3.2.1.	Φαινόλες : 4-νιτροφαινόλη και αποδόμηση της.....	57
4.	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ.....	62
4.1.	Αντιδραστήρια.....	62
4.2.	Όργανα.....	62
4.2.1.	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	62
4.2.2.	Φασματοφωτόμετρο Υπεριώδους – Ορατού (UV-Vis)	64
5.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	66
5.1.	Σύνθεση των Υλικών.....	66
5.1.1.	Σύνθεση πυρήνων SiO ₂	66
5.1.2.	Σύνθεση αιωρήματος CeO ₂	66
5.1.3.	Σύνθεση πολυστρωματικών νανοκόνεων CSNp SiO ₂ @Ag@CeO ₂	67
5.2.	Μελέτη Καταλυτικών Ιδιοτήτων	71
6.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	73
6.1.	1 ^η Πειραματική Διαδικασία.....	73
6.1.1.	Σύνθεση CSNp SiO ₂ @Ag@CeO ₂	73
6.1.2.	Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO ₂ @Ag@CeO ₂ με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)	75
6.2.	2 ^η Πειραματική Διαδικασία.....	78
6.2.1.	Σύνθεση CSNp SiO ₂ @Ag@CeO ₂	78
6.2.2.	Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO ₂ @Ag@CeO ₂ με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)	79
6.3.	3 ^η Πειραματική Διαδικασία.....	81
6.3.1.	Σύνθεση CSNp SiO ₂ @Ag@CeO ₂	81
6.3.2.	Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO ₂ @Ag@CeO ₂ με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)	82

6.3.3.	Μελέτη καταλυτικών και φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων	85
6.4.	4 ^η Πειραματική Διαδικασία.....	89
6.4.1.	Σύνθεση CSNp SiO ₂ @CeO ₂ @Ag.....	89
6.4.2.	Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO ₂ @CeO ₂ @Ag με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)	90
6.4.3.	Μελέτη καταλυτικών και φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων	93
6.5.	5 ^η Πειραματική Διαδικασία.....	97
6.5.1.	Σύνθεση αιωρήματος SiO ₂ @Ag@CeO ₂	97
6.5.2.	Χαρακτηρισμός σταθερότητας αιωρήματος SiO ₂ – Ag - CeO ₂ με μέτρηση επιφανειακού δυναμικού (ζ-potential).....	99
7.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ	104
7.1.	Ανακεφαλαίωση - Συμπεράσματα.....	104
7.2.	Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα	108
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	110

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.2.1. Διαφορετικές μορφολογίες νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους : A) τυπική σφαιρική δομή, B) πολλαπλό κέλυφος, C) πολυεδρικό σχήμα, D) πορώδες κέλυφος, E) κοίλος πυρήνας, F) κοίλος πυρήνας-διπλό κέλυφος, G) κινητός πυρήνας, H) πολλαπλός πυρήνας, I) ακανόνιστο σχήμα, J) ραβδοειδή δομή. (Khatami, et al., 2018)	21
Εικόνα 1.2.2. Σχηματική αναπαράσταση διαφορετικών ημιαγωγικών CSNs. Τα άνω και κάτω άκρα των ορθογωνίων αντιστοιχούν στα άκρα των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους του πυρήνα (κεντρικό ορθογώνιο) και του κελύφους αντίστοιχα. (Reiss, et al., 2009)	24
Εικόνα 1.2.3. Εφαρμογές νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους στους τομείς της σύγχρονης τεχνολογίας και ειδικά στην κατάλυση (Gawande, et al., 2015).....	31
Εικόνα 1.3.1. Νανοδομές CSNs : a)επιφανειακά τροποποιημένος πυρήνας, b) μετά από αναγωγή ενός μεταλλικού μορίου στην επιφάνεια του α σωματιδίου, c) μεταλλική επικάλυψη σε διηλεκτρικό πυρήνα, d) κβαντική φυσαλίδα, e) πολλαπλού κελύφους, f) ενθυλάκωση μεταλλικών νανοσωματιδίων σε διηλεκτρικό υλικό, g) μεταλλικό κέλυφος με μαγνητικά σωματίδια σε διηλεκτρικό πυρήνα, h) διηλεκτρικό κέλυφος με μαγνητικά και κβαντικά στοιχεία σε διηλεκτρικό πυρήνα, i) και j) μεταλλικά και οργανικά φωταυγή μόρια ενθυλακωμένα σε διηλεκτρικό πυρήνα αντίστοιχα. (Jankiewicz, et al., 2012).....	35
Εικόνα 1.3.2. Κυβική εδροκεντρωμένη δομή του CeO ₂ . Τα άτομα του δημητρίου απεικονίζονται με μπλε χρώμα και του οξυγόνου με κόκκινο. (Walton, 2011).....	39
Εικόνα 1.3.3. Σχηματική απεικόνιση επίδρασης των μεταλλικών προσμίξεων στο CeO ₂ στο διαχωρισμό οπών-ηλεκτρονίων. (Kusmieriek, 2020).....	42
Εικόνα 2.1.1. Σχηματική απεικόνιση των τεσσάρων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών. (Seiler, 2006).....	44
Εικόνα 2.2.1. Παραδείγματα εφαρμογών των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών. Με έντονη γραμματοσειρά εμφανίζονται οι εμπορικές εφαρμογές. (Seiler, 2006)	45
Εικόνα 2.2.2. Πορεία αντιδράσεων σύνθεσης υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης. (Harpe, et al., 2000).....	46
Εικόνα 2.2.3. Χημική δομής υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (HBPEI). Με κόκκινο απεικονίζονται οι πρωτοταγής αμινομάδες, με μπλε οι δευτεροταγής και με μαύρο οι τριτοταγής. (Tsiourvas, et al., 2013).....	47
Εικόνα 2.3.1. Χημική δομή πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG). (Zarrintaj, et al., 2020).....	48

Εικόνα 3.1.1. Ενεργειακά προφίλ μη καταλυόμενης (μαύρη γραμμή) και καταλυόμενης (πράσινη γραμμή) αντίδρασης. IM: ενδιάμεση φάση, TS: μεταβατική κατάσταση. (Kakaei, et al., 2019).....	51
Εικόνα 3.1.2. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. (Haque, et al., 2012).....	52
Εικόνα 3.1.3. Πιθανές αλληλεπιδράσεις υποστρώματος - φωτοκαταλυτικού υλικού. 1)Αναγωγή, 2)Οξειδωση, 3)Οξειδοαναγωγή, 4)Καμία αντίδραση. (Ameta, et al., 2018)..	53
Εικόνα 3.2.1. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών ρύπων. (Ameta, et al., 2018)	57
Εικόνα 3.2.2. Χημική δομή της 4-νιτροφαινόλης (4NP). (Zelekew, et al., 2017).....	58
Εικόνα 3.2.3. Καταλυτική αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία NaBH ₄ . (Gazi, et al., 2011).....	60
Εικόνα 4.2.1. Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM (αριστερά) και σχηματική απεικόνιση των τμημάτων του SEM (δεξιά). (Κουή, και συν., 2010)	63
Εικόνα 4.2.2. Σχηματική απεικόνιση φασματοφωτομετρικής συσκευής με μία πηγή φωτός. (Tom, 2021).....	65
Εικόνα 5.1.1. Σχηματική απεικόνιση 1 ^{ης} πειραματικής διαδικασίας	67
Εικόνα 5.1.2. Σχηματική απεικόνιση 2 ^{ης} πειραματικής διαδικασίας	68
Εικόνα 5.1.3. Σχηματική απεικόνιση 3 ^{ης} πειραματικής διαδικασίας	69
Εικόνα 5.1.4. Σχηματική απεικόνιση 4 ^{ης} πειραματικής διαδικασίας	70
Εικόνα 5.1.5. Σχηματική απεικόνιση 5 ^{ης} πειραματικής διαδικασίας	71
Εικόνα 6.1.1. Σύμπλοκο ιόντων δημητρίου Ce (III) με τις υδροξυλομάδες του πολυμερούς PEG.....	73
Εικόνα 6.1.2. AgNP δεσμευμένο με τις ελεύθερες πολυμερικές αλυσίδες του πολυμερούς PEG (Ahmad, et al., 2011).	75
Εικόνα 6.1.3. Εικόνα SEM νανοσωματιδίων SiO ₂ @Ag@CeO ₂ με μεγέθυνση x2.700.	76
Εικόνα 6.1.4. Εικόνα SEM νανοσωματιδίων SiO ₂ @Ag@CeO ₂ με μεγέθυνση x7.000.	76
Εικόνα 6.1.5. (a),(b) Εικόνες SEM νανοσωματιδίων SiO ₂ @Ag@CeO ₂ , (c),(d) Στοιχειομετρικές αναλύσεις EDS.....	77
Εικόνα 6.2.1. Εικόνα SEM νανοσωματιδίων SiO ₂ @Ag@CeO ₂	79
Εικόνα 6.2.2. (a) Εικόνα SEM νανοσωματιδίων SiO ₂ @Ag@CeO ₂ , (b) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS.	80
Εικόνα 6.3.1. Σύμπλοκο ιόντων αργύρου Ag με αμινομάδες πολυμερούς.....	81
Εικόνα 6.3.2. (a) Εικόνα SEM νανοσωματιδίων SiO ₂ @Ag, (b) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS.....	83
Εικόνα 6.3.3. Εικόνα SEM νανοσωματιδίων SiO ₂ @Ag@CeO ₂	84

Εικόνα 6.3.4. (a) Εικόνα SEM νανοσωματιδίων SiO ₂ @Ag@CeO ₂ , (b) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS.	84
Εικόνα 6.4.1. Σύμπλοκο ιόντων δημητρίου με αμινομάδες πολυμερούς.	89
Εικόνα 6.4.2. (a),(b) Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM του υλικού SiO ₂ @CeO ₂ και (c) στοιχειομετρική ανάλυση EDS.	91
Εικόνα 6.4.3. Εικόνα SEM νανοσωματιδίων SiO ₂ @CeO ₂ @Ag.	92
Εικόνα 6.4.4. (a) Εικόνα SEM νανοσωματιδίων SiO ₂ @CeO ₂ @Ag, (b) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS.	92
Εικόνα 6.5.1. Σύμπλοκο ιόντων (a) δημητρίου Ce ³⁺ και (b) αργύρου Ag με υδροξυλομάδες πολυμερούς.	97
Εικόνα 6.5.2. Μηχανισμός στερικής σταθερότητας. Τα σωματίδια που καλύπτονται με πολυμερές απωθούνται μεταξύ τους. (Beetsma, 2016).....	98
Εικόνα 6.5.3. Διασπορά σωματιδίων SiO ₂ , Ag, CeO ₂ στο αιώρημα, παρουσία πολυμερούς πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG).	98
Εικόνα 6.5.4. Απεικόνιση του ζ-potential που δείχνει το επιφανειακό φορτίο, το στρώμα Stern και το στρώμα ολίσθησης. (Shnoudeh, et al., 2019)	99

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.2.1. Παραδείγματα υλικών CSNs και οι εφαρμογές τους.....	32
Πίνακας 1.3.1. Ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την επιφανειακή τροποποίηση του πυρήνα της πυριτίας (Jankiewicz, et al., 2012)	36

Κατάλογος Γραφημάτων

Γράφημα 6.3.1. Φάσματα απορρόφησης UV-Vis της καταλυτικής αναγωγής της 4NP συναρτήσει του χρόνου, παρουσία νανοσωματιδίων SiO ₂ @Ag (a) στον πρώτο και (b) στον δεύτερο καταλυτικό κύκλο.....	86
Γράφημα 6.3.2. Φάσματα απορρόφησης UV-Vis της καταλυτικής αναγωγής της 4NP συναρτήσει του χρόνου, παρουσία νανοσωματιδίων SiO ₂ @Ag@CeO ₂	87
Γράφημα 6.3.3. Φάσματα απορρόφησης UV-Vis της καταλυτικής αναγωγής της 4NP συναρτήσει του χρόνου, παρουσία νανοσωματιδίων SiO ₂ @Ag@CeO ₂ στον δεύτερο καταλυτικό κύκλο.....	88
Γράφημα 6.4.1. Φάσμα απορρόφησης UV-Vis της καταλυτικής αναγωγής της 4NP συναρτήσει του χρόνου, παρουσία νανοσωματιδίων SiO ₂ @CeO ₂	94
Γράφημα 6.4.2. Φάσμα απορρόφησης UV-Vis της καταλυτικής αναγωγής της 4NP συναρτήσει του χρόνου, παρουσία νανοσωματιδίων SiO ₂ @CeO ₂ @Ag.....	95
Γράφημα 6.4.3. Φάσμα απορρόφησης UV-Vis της καταλυτικής αναγωγής της 4NP συναρτήσει του χρόνου, παρουσία νανοσωματιδίων SiO ₂ @CeO ₂ @Ag στον δεύτερο καταλυτικό κύκλο.....	96
Γράφημα 6.5.1. Κατανομή ζ-potential του αιωρήματος CeO ₂	101
Γράφημα 6.5.2. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων CeO ₂ από μέτρηση DLS.....	101
Γράφημα 6.5.3. Κατανομή ζ-potential του αιωρήματος SiO ₂ – Ag – CeO ₂	102
Γράφημα 6.5.4. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων SiO ₂ – Ag – CeO ₂ από μέτρηση DLS. 103	

Συντομογραφίες

CSNs - CSN_p = Core-Shell Nanomaterials – Core-Shell Nanoparticles

TEOS = Tetraethyl orthosilicate

AgNPs = Silver (Ag) Nanoparticles

(HB)PEI = (HyperBranched) Polyethylenimine

PEG = Polyethylene Glycol

4-NP = 4-Nitrophenol

4-AP = 4-Aminophenol

FD = Freeze Drying

SEM = Scanning Electron Microscope

EDS = Energy Dispersive Spectroscopy

DLS = Dynamic Light Scattering

Εισαγωγή

Στην εποχή την οποία διανύουμε, η τεχνολογία και η επιστήμη γνωρίζουν σημαντική και ταχύτατη πρόοδο επηρεάζοντας τη ζωή δισεκατομμυρίων ανθρώπων παγκοσμίως, προσδίδοντας εύστοχα στον 21^ο αιώνα το χαρακτηρισμό του επαναστατικού. Οι έρευνες που διεξάγονται στην επιστημονική κοινότητα ολοένα και πολλαπλασιάζονται, ενώ πρωτοποριακές ιδέες και προτάσεις έρχονται δυναμικά στο προσκήνιο αλλάζοντας δραστικά την καθημερινότητα μας. Η πρακτική εφαρμογή νέων τεχνολογικών αγαθών και επιτευγμάτων αποτελεί ένα εξαιρετικής σημασίας βήμα προς την αποτελεσματική λύση και βελτίωση ζητημάτων που διαιωνίζονται στον πλανήτη μας αρκετά χρόνια.

Μέσα από αυτή την τεχνολογική εξέλιξη, αναδύεται ένας νέος κλάδος, η νανοτεχνολογία, που έρχεται να αλλάξει τα δεδομένα συνδράμοντας καθοριστικά τόσο σε ολόκληρο το επιστημονικό πεδίο όσο και σε κάθε πτυχή της κοινωνίας. Η νανοτεχνολογία προσφέρει μια νέα οπτική στην εξέταση της δομής της ύλης και παρέχει τη δυνατότητα για την κατεργασία της σε πρωτόλειο επίπεδο. Έτσι συμβάλλει στην κατανόηση της συμπεριφοράς της ύλης και των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στον νανόκοσμο και τα συνδέει με την απόκριση του υλικού στο μακρόκοσμο. Θεωρείται, ακόμη, από πολλούς ερευνητές το τεχνολογικό κλειδί της ατομικής και μοριακής μηχανικής, που είναι ικανό να μεταμορφώσει τον κόσμο του αύριο. Τα προϊόντα της μπορούν να βρουν εφαρμογή σε μια πληθώρα τεχνολογικών τομέων (πχ. ιατρική, ηλεκτρονική, ενέργεια κ.α.) επιδρώντας σημαντικά στον τρόπο σχεδιασμού του βιομηχανικού εξοπλισμού και της παραγωγής και ως εκ τούτου να καθορίσουν στο σύνολο του, την εξέλιξη του βιομηχανικού κλάδου.

Η ραγδαία πρόοδος της νανοτεχνολογίας τα τελευταία χρόνια, σε συνδυασμό με την αδιάκοπη επιθυμία του ανθρώπου για εμβάθυνση του γνωστικού του πεδίου και την πρακτική εφαρμογή των γνώσεων αυτών, έφεραν στο επίκεντρο την ανάπτυξη των νανοϋλικών. Ο λόγος που τα νανοϋλικά παρουσιάζουν τόσο ενδιαφέρον, δεν είναι άλλος από τις φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες που τα χαρακτηρίζουν, οι οποίες είναι θεμελιωδώς διαφορετικές από τις αντίστοιχες ιδιότητες τους στο μακρόκοσμο. Ως εκ τούτου, ο συνδυασμός δύο ή και περισσότερων νανοϋλικών, δύναται να οδηγήσει στη σύνθεση ενός νέου σύνθετου και βελτιωμένου νανοϋλικού, τόσο ως προς τη δομή, όσο και ως προς τις ενισχυμένες ιδιότητες του. Μία τέτοια κατηγορία νανοϋλικών, είναι τα νανοσωματίδια πυρήνα-κελύφους.

Τα νανοϋλικά πυρήνα-κελύφους αποτελούνται από έναν εσωτερικό πυρήνα και ένα εξωτερικό κέλυφος, ενώ απαρτίζονται από δύο τουλάχιστον διαφορετικά συστατικά, που επιλέγονται από μία πληθώρα διαθέσιμων υλικών και συνδυασμών. Το εξαιρετικά μικρό μέγεθος, η ποικιλία ως προς τη μορφολογία και τη σύνθεση τους είναι οι κύριοι παράγοντες για τα τόσο μοναδικά, χρήσιμα και ευέλικτα χαρακτηριστικά που προσφέρουν. Έτσι, το εύρος του φάσματος των εφαρμογών στις οποίες μπορούν να συμμετέχουν, παρέχοντας τα επιθυμητά αποτελέσματα, διευρύνεται σημαντικά.

Μία από τις πολλά υποσχόμενες χρήσεις τους, η οποία προσελκύει κατά πολύ το επιστημονικό ενδιαφέρον, είναι ο τομέας της κατάλυσης και της φωτοκατάλυσης. Τα χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων δομών της νανοκλίμακας, όπως για παράδειγμα η αυξημένη ειδική επιφάνεια τους, οδηγούν στη δημιουργία καταλυτών οι οποίοι επιταχύνουν πλήθος χημικών αντιδράσεων. Η δομή πυρήνα-κελύφους στην περίπτωση των καταλυτών οδηγεί σε μειωμένες απαιτήσεις ως προς την ποσότητα των πρώτων υλών, εξοικονομώντας με αυτόν τον τρόπο πόρους. Οι καταλύτες αυτοί παρέχουν τη δυνατότητα αποδόμησης ποικίλων οργανικών τοξικών ρύπων που απειλούν το περιβάλλον ολοένα και περισσότερο.

Οι ποσότητες των οργανικών ρυπαντών στην ατμόσφαιρα και στα ύδατα αυξάνονται με δραματικούς ρυθμούς, εγείροντας την ανησυχία των περιβαλλοντολόγων. Ένας ιδιαίτερα τοξικός ρύπος που βρίσκεται στο νερό, είναι η 4-νιτροφαινόλη, παράγωγο της ευρύτερης κατηγορίας των φαινολών. Έχει αποδειχτεί πως είναι υπεύθυνη για ένα ευρύ φάσμα μακροχρόνιων προβλημάτων υγείας στους ανθρώπους και για αυτό το λόγο η αποδόμηση της θεωρείται απαραίτητη. Ανάμεσα στις διάφορες τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση της, περιλαμβάνεται ο καταλυτικά χημικός μετασχηματισμός της στην αντίστοιχη 4-αμινοφαινόλη.

Στην παρούσα διπλωματική, που εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, έγινε μια προσπάθεια σύνθεσης πολυστρωματικών νανοκόνεων με δομή πυρήνα-κελύφους προκειμένου να μελετηθούν οι καταλυτικές και φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες όσον αφορά την αναγωγή του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη με περίσσεια βοροϋδριδίου του νατρίου. Τα υλικά που απαρτίζουν τις συγκεκριμένες συνθέσεις είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) ως πυρήνας, ο άργυρος (Ag), τα σύμπλοκα του και το διοξείδιο του δημητρίου (CeO₂) ως κέλυφη. Η πυριτία αποτελεί ένα χημικά αδρανές και οικονομικό υπόστρωμα, ενώ τα σύμπλοκα του αργύρου και το διοξείδιο του δημητρίου εμφανίζουν εξαιρετικές καταλυτικές και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες.

1. ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΪΛΙΚΑ

1.1. Γενικά Στοιχεία

Τα τελευταία χρόνια, ο τομέας της Νανοτεχνολογίας ανθίζει με γοργούς ρυθμούς, καταλαμβάνοντας ένα σημαντικό μέρος της επιστήμης, της έρευνας αλλά και της κοινωνίας. Παρά το γεγονός πως η ανάπτυξη αυτή είναι πρόσφατη, η αρχή της ιστορίας της χρονολογείται κάποιες δεκαετίες πίσω. Ειδικότερα, η ιδέα και η έννοια της νανοτεχνολογίας εμφανίζεται πρώτη φορά το 1959 από τον Φυσικό, βραβευμένο με Νόμπελ, Richard P. Feynman σε μία διάλεξη του με τίτλο “There’s Plenty of Room at the Bottom” στο συνέδριο της Ένωσης Αμερικανών Φυσικών (American Physical Society). Ο Richard τότε οραματίστηκε την ικανότητα χειρισμού της ύλης σε ατομικό επίπεδο με στόχο την κατασκευή αντικειμένων άτομο προς άτομο ή μόριο προς μόριο.

Έπειτα από περίπου 15 χρόνια, ο καθηγητής του Κρατικού Πανεπιστημίου στο Τόκιο, Norio Taniguchi ήταν ο πρώτος που χρησιμοποίησε τον όρο «νανοτεχνολογία», αναφερόμενος σε μεμονωμένα άτομα και μόρια. Η σύγχρονη νανοτεχνολογία γεννήθηκε το 1985 με την εφεύρεση του πρώτου Μικροσκοπίου Σάρωσης Σήραγγας (STM) στο εργαστήριο IBM της Ζυρίχης από τους Ελβετούς Φυσικούς G. Binnig και H. Rohrer, το οποίο απεικόνιζε στερεές επιφάνειες σε ατομική και μοριακή κλίμακα. Η χρονιά αυτή σηματοδότησε έτσι και την έναρξη της χρυσής εποχής του κλάδου (Nasrollahzadeh, et al., 2019).

Σήμερα, ο όρος Νανοτεχνολογία εκφράζει (Khare, et al., 2014) :

- Την ικανότητα ρύθμισης και χειρισμού της ύλης σε ατομική κλίμακα.
- Την μηχανική των νανοσωματιδίων των υλικών.
- Την ανάπτυξη και χρήση δομών, συσκευών, συστημάτων με μοναδικές λειτουργίες και ιδιότητες λόγω του πολύ μικρού μεγέθους τους.
- Την κατανόηση φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε ατομικό και μοριακό επίπεδο με διαστάσεις από 1 έως 100nm.

Για την θεμελίωση όλων των παραπάνω, είναι απαραίτητη η συνεισφορά και η αξιοποίηση γνώσεων από ποικίλες επιστήμες, όπως η Χημεία, η Βιολογία, η Φυσική, η Τεχνολογία των Υλικών και ως εκ τούτου μπορεί εύκολα να θεωρηθεί ως ένα

διεπιστημονικό πεδίο (Islam, et al., 2010). Με την εφαρμογή της νανοτεχνολογίας καθίσταται εφικτή η κατανόηση και ο έλεγχος της ύλης στη νανοκλίμακα, όπου τα υλικά χαρακτηρίζονται από ξεχωριστές συμπεριφορές συγκριτικά με τα αντίστοιχα υλικά που βρίσκονται στη μακροκλίμακα. Σημαντικό ρόλο σε αυτή τη δραματική μεταβολή των ιδιοτήτων τους διαδραματίζουν παράγοντες όπως είναι η χημική σύνθεση, η επιφάνεια, η μορφολογία και κυρίως το πολύ μικρό μέγεθος αυτών των νανοδομών, καταρρίπτοντας έτσι κάθε συμβατική θεωρία (Khare, et al., 2014). Με γνώμονα τα παραπάνω δεδομένα φαίνεται πως αυξάνεται η προοπτική για κατασκευή ελαφρότερων και ανθεκτικότερων προϊόντων που δύσκολα θα οδηγηθούν στην αστοχία όσον αφορά τις μηχανικές τους ιδιότητες. Σε γενικά πλαίσια, ως νανοτεχνολογία ορίζεται η τεχνολογία που μελετά οτιδήποτε συμβαίνει στην νανοκλίμακα στο εύρος των 1-100nm (1nm = 10⁻⁹m) και έχει αντίκτυπο στον μακρόκοσμο (Nasrollahzadeh, et al., 2019).

Η Νανοτεχνολογία μπορεί να ταξινομηθεί σε τέσσερις βασικές κατηγορίες, η κάθε μία από τις οποίες έχει τις δικές της απαιτήσεις που λειτουργούν ως κινητήριος δύναμη για την εξέλιξη της. Οι τομείς αυτοί, σύμφωνα με τους N. Islam και K. Miyazaki είναι οι παρακάτω (Islam, et al., 2010) :

Νανοϋλικά (Nanomaterials): Ορίζονται ως τα υλικά που αποτελούνται από ένα σύνολο συνδεδεμένων μεταξύ τους ατόμων με ακτίνα που κυμαίνεται από 1 έως 100nm (Nasrollahzadeh, et al., 2019). Εξαιτίας της διαφορετικής μορφολογίας τους, συγκριτικά με τα απλά υλικά, παρουσιάζουν σπουδαίες δυνατότητες και μοναδικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά όπου τα καθιστούν ιδανικά για χρήση σε καινοτόμες εφαρμογές. Είναι ίσως ο πιο αναπτυγμένος κλάδος της νανοτεχνολογίας με πληθώρα ερευνητικών δημοσιεύσεων και ήδη διαθέσιμων εμπορικών προϊόντων στην ιατρική, στη γεωργία, στα τρόφιμα κ.α. Θα αναλυθούν λεπτομερέστερα στις επόμενες ενότητες καθώς αποτελούν και το κύριο αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής.

Νανοηλεκτρονική (Nanoelectronics): Είναι ο κλάδος που προσαρμόζει νανοδομημένα συστήματα στις εκάστοτε ανάγκες της Ηλεκτρονικής, για παράδειγμα σε διατάξεις ημιαγωγών. Οι βελτιωμένες αποδόσεις των προϊόντων της (π.χ. νανοαισθητήρες) παρέχουν σημαντικά οφέλη εκτός των άλλων και στους τομείς της Πληροφορικής και της Επικοινωνίας. Είναι ένα εξίσου ανεπτυγμένο και εμπορεύσιμο πεδίο όπως τα Νανοϋλικά.

Νανοβιοτεχνολογία (Bionanotechnology): Με την χρήση της Βιοτεχνολογίας, η νανοτεχνολογία αποκτά μία διαφοροποιημένη εκδοχή σχετικά με την μελέτη βιολογικών

δομών σε μοριακή κλίμακα. Ο έλεγχος των βιολογικών συστημάτων στις νανοδιαστάσεις δίνει την ευκαιρία για αξιοσημείωτες τροποποιήσεις στον τρόπο διάγνωσης και θεραπείας προβλημάτων υγείας καθώς και στην κατανόηση φαινομένων σε κυτταρικό επίπεδο.

Νανοκατασκευή (Nanomanufacturing): Πρόκειται για έναν αναπτυσσόμενο κλάδο που δραστηριοποιείται στην κατασκευή πολυσύνθετων νανοδομών και εργαλείων εξίσου για τον χαρακτηρισμό και τον χειρισμό των νανοσωματιδίων.

Επομένως, όπως μπορεί να γίνει εύκολα αντιληπτό, οι εφαρμογές που προσφέρει ολόκληρη η επιστήμη της Νανοτεχνολογίας είναι αναρίθμητες και σχετίζονται με την ενεργεία, την ιατρική, την ηλεκτρονική, τα τρόφιμα, τη γεωργία, το διάστημα κ.ο.κ, βάζοντας έτσι τα θεμέλια για μία τεράστια τεχνολογική ανοικοδόμηση με λαμπρό μέλλον.

1.2. Νανοϋλικά Πυρήνα – Κελύφους (Core-Shell/CSNs)

Οι απαιτήσεις που γεννιούνται από την ενασχόληση της επιστήμης με τη νανοτεχνολογία και την τεράστια τεχνολογική της ανάκαμψη, τροφοδοτούν όλο και περισσότερο την επιτακτική ανάγκη δημιουργίας νέων πιο προηγμένων υλικών. Καθώς οι προδιαγραφές των κοινών πολυμερικών υλικών, μετάλλων και κεραμικών αδυνατούν να καλύψουν πλήρως τις σύγχρονες ανάγκες, το ενδιαφέρον στρέφεται στον κλάδο των νανοϋλικών. Έτσι, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται εκθετική αύξηση της ερευνητικής δραστηριότητας σχετικά με την σύνθεση νανοσωματιδίων πυρήνα-κελύφους, που χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές φυσικοχημικές, βιολογικές, ηλεκτρικές, οπτικές, μαγνητικές και καταλυτικές ιδιότητες.

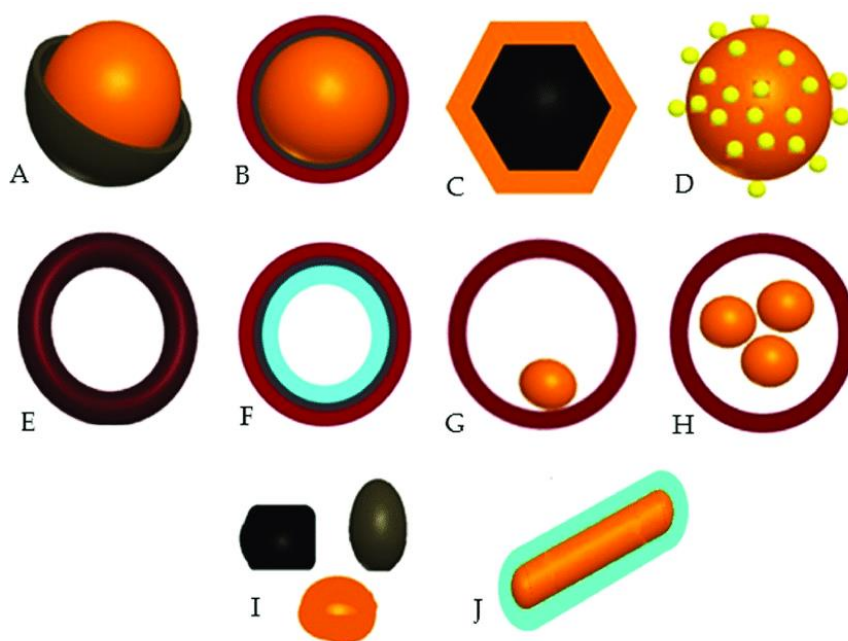
Τα νανοϋλικά πυρήνα-κελύφους (core-shell nanomaterials-nanoparticles, CSNs-CSNp) είναι μία κατηγορία σύνθετων νανοδομημένων υλικών που έχουν διακριτό όριο ανάμεσα στα διαφορετικά συστατικά της επικάλυψης και της εσωτερικής δομής τους, εφόσον αυτές μπορούν να ταυτοποιηθούν ξεχωριστά και ειδικότερα αποτελούνται από έναν πυρήνα και ένα μονοστρωματικό ή πολυστρωματικό κέλυφος. Στην τελευταία περίπτωση ο πυρήνας περιβάλλεται από σύνθετα διακριτά κελύφη. Χάρη στην καλά καθορισμένη και ευέλικτη δομή τους, προσφέρουν ένα πλήθος πολυλειτουργικών χαρακτηριστικών που εξυπηρετούν τους σκοπούς της σύγχρονης τεχνολογίας παρέχοντας βιώσιμες λύσεις σε ποικίλες εφαρμογές (Kalambate, et al., 2019).

Επιπλέον, παρουσιάζουν νέες βελτιωμένες ιδιότητες, από τα αντίστοιχα αμιγή υλικά της μακροκλίμακας, οι οποίες οφείλονται στη συνέργεια του πυρήνα και του κελύφους

(Gawande, et al., 2015). Αυτές οι ιδιότητες προσαρμόζονται κατάλληλα είτε μέσω της μεταβολής της αναλογίας πυρήνα-κελύφους, είτε με αλλαγή των συστατικών που χρησιμοποιούνται για την σύνθεσή τους, τα οποία επιλέγονται από ένα ευρύ φάσμα υλικών, ανάλογα με την τελική εφαρμογή (Kalele, et al., 2006).

Με λίγα λόγια, η σημασία της επικάλυψης είναι τεράστια, καθώς συνδράμει, εκτός από την προστασία του πυρήνα, στην επιφανειακή τροποποίηση του τελικού προϊόντος, στην αύξηση της λειτουργικότητας και της θερμικής, χημικής του σταθερότητας καθώς και της ενεργότητας του. Εκτός αυτών, είναι δομές με χαμηλή τοξικότητα, φιλικές προς το περιβάλλον και χαμηλού κόστους παραγωγής. Η ενδιαφέρουσα οικονομική άποψη στηρίζεται στη μείωση της κατανάλωσης ενός ακριβού υλικού με τη χρήση του ως κέλυφος σε έναν φθηνό πυρήνα (Khatami, et al., 2018), (Singh, et al., 2020). Υπάρχουν, επίσης, κάποιες περιπτώσεις όπου τα νανοϋλικά αυτά χρησιμοποιούνται και ως εκμαγεία για την παραγωγή κοίλων σωματιδίων, μετά από την απομάκρυνση του πυρήνα με την κατάλληλη μέθοδο και βρίσκουν εφαρμογή ως καταλυτικά στηρίγματα, δομικά υλικά και μονωτές (Chaudhuri, et al., 2011).

Με την ανακάλυψη νέων τεχνικών παραγωγής νανοϋλικών CSNp, είναι πλέον δυνατή η σύνθεση σωματιδίων με ξεχωριστές μορφολογίες, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.2.1.



Εικόνα 1.2.1. Διαφορετικές μορφολογίες νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους : A) τυπική σφαιρική δομή, B) πολλαπλό κέλυφος, C) πολυεδρικό σχήμα, D) πορώδες κέλυφος, E) κοίλος πυρήνας, F) κοίλος πυρήνας-διπλό κέλυφος, G) κινητός πυρήνα, H) πολλαπλός πυρήνας, I) ακανόνιστο σχήμα, J) ραβδοειδή δομή. (Khatami, et al., 2018)

Τα πιο κοινά νανοσωματίδια είναι τα σφαιρικά, όπου ένας σφαιρικός πυρήνας καλύπτεται εξ' ολοκλήρου από ένα κέλυφος διαφορετικού υλικού. Όμως, διαφορετικά σχήματα, πολλαπλοί πυρήνες και κελύφη, κοίλες δομές είναι δυνατόν να κατασκευαστούν, αποδίδοντας, έτσι, καινοτόμα και μοναδικά χαρακτηριστικά στα υλικά (Singh, et al., 2020). Για παράδειγμα, οι δομές πολλαπλού κελύφους αποτελούνται από έναν πυρήνα, επικαλυπτόμενο από τουλάχιστον δύο κελύφη (αντίστοιχα για τους πολλαπλούς πυρήνες) και είναι υπεύθυνες για τις οπτικές ιδιότητες (Kalele, et al., 2006), ενώ διαφορετικού σχήματος δομές δημιουργούνται ανάλογα τη μορφή που θα έχει ο πυρήνας (Chaudhuri, et al., 2011), (Tiwari, et al., 2021).

1.2.1. Τεχνικές παραγωγής

Η σύνθεση των νανοϋλικών μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω μιας σειράς διαφορετικών διαδικασιών, ανάλογα τα ζητούμενα χαρακτηριστικά της εκάστοτε εφαρμογής. Χρειάζεται όμως συστηματική παρακολούθηση και έλεγχο των παραμέτρων της αντίδρασης (pH, χρόνος, θερμοκρασία) ώστε να αποφευχθούν δομικές αστοχίες και να παραχθούν λειτουργικά υλικά (Singh, et al., 2020). Όλες αυτές οι μεθοδολογίες υπάγονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τις τεχνικές Top-Down και Bottom-Up (Ramsden, 2011) :

Οι *top-down* προσεγγίσεις περιλαμβάνουν μια σειρά από παραδοσιακές τεχνικές, όπου ελεγχόμενα εργαλεία χρησιμοποιούνται για τη διάσπαση και διαμόρφωση μακροσκοπικών υλικών στο επιθυμητό μέγεθος και σχήμα (Gawande, et al., 2015). Στην ουσία, είναι μια αφαιρετική μέθοδος κατά την οποία επιτυγχάνεται σμίκρυνση του προϊόντος σε νανοδιαστάσεις με την εφαρμογή μηχανικής ενέργειας. Οι πιο κοινές μέθοδοι τέτοιου τύπου είναι η λιθογραφία, η κατεργασία με laser ή δέσμη ηλεκτρονίων και οι διεργασίες λείανσης, στίλβωσης (Nasrollahzadeh, et al., 2019).

Από την άλλη, οι *bottom-up* τεχνικές επιτρέπουν τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων μέσω της αυτοσυναρμολόγησης τους άτομο προς άτομο ή μόριο προς μόριο (Nasrollahzadeh, et al., 2019). Βασίζονται και εκμεταλλεύονται τις χημικές ιδιότητες των επιμέρους συστατικών, καθώς και τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις, με σκοπό τη διαμόρφωση της απαιτούμενης δομής (Gawande, et al., 2015). Χαρακτηριστικές μεθοδολογίες τέτοιου τύπου είναι η καταβύθιση, ο πολυμερισμός, η μέθοδος sol-gel, η εναπόθεση ατμών και άλλες (Chaudhuri, et al., 2011).

Ο συνδυασμός των δύο παραπάνω τεχνικών μπορεί εξίσου να συνεισφέρει στη σύνθεση νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους. Με αυτόν τον τρόπο παράγονται σωματίδια πυρήνα με τη μέθοδο top-down τα οποία επικαλύπτονται με τη μέθοδο bottom-up έτσι ώστε να διαμορφωθεί η συγκεκριμένη δομή (Chaudhuri, et al., 2011).

Το πιο σημαντικό καθ' όλη την παραγωγική διαδικασία είναι η διατήρηση μιας ομοιόμορφης επικάλυψης με ελεγχόμενο πάχος. Η bottom-up τεχνική πλεονεκτεί έναντι των άλλων τεχνικών καθώς είναι ικανή να παράγει σωματίδια πολύ μικρότερου μεγέθους, είναι αποδοτική από άποψη κόστους και ακρίβειας, ενώ εξασφαλίζει τον πλήρη έλεγχο της διαδικασίας με την ελάχιστη δυνατή απώλεια ενέργειας.

Παρά το γεγονός ότι η σύνθεση των υλικών πυρήνα-κελύφους ακολουθεί μία ανοδική πορεία, οι τεχνικές παραγωγής τους δεν είναι πλήρως ανεπτυγμένες με αποτέλεσμα να έρχονται συχνά αντιμέτωπες με διάφορες δυσκολίες. Τα κυρία προβλήματα που παρουσιάζονται είναι α) η συσσωμάτωση των πυρήνων, β) η τάση σχηματισμού ξεχωριστών σωματιδίων αντί της επικάλυψης του πυρήνα, γ) η ατελής και ανομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας και δ) ο έλεγχος του ρυθμού αντίδρασης. Συνήθως όμως, η επιφάνεια των πυρήνων τροποποιείται με χρήση επιφανειακά δραστικών συνδετών και πολυμερών, με στόχο την μεταβολή του φορτίου τους, έτσι ώστε το υλικό που θα αποτελέσει το κέλυφος να εναποτίθεται ομοιόμορφα σε όλο το τμήμα και άρα να προκύπτουν πλήρως επικαλυμμένα και όχι συσσωματωμένα CSNp (Chaudhuri, et al., 2011), (Tiwari, et al., 2021).

1.2.2. Κατηγορίες

Τα νανοϋλικά πυρήνα-κελύφους μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με διάφορους τρόπους, παρέχοντας κάθε φορά διαφορετικές ιδιότητες και επομένως ξεχωριστές εφαρμογές. Ο κύριος διαχωρισμός γίνεται, με βάση τον τύπο των υλικών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεσή τους, σε : (Chiozzi, et al., 2020)

- Οργανικά : υλικά με βάση τον άνθρακα (πολυμερή)
- Ανόργανα : μέταλλα, μεταλλοειδή και άλατα μετάλλων

όπου μπορούν εξίσου και τα δύο να χρησιμοποιηθούν είτε στον πυρήνα είτε στο κέλυφος.

Πιο αναλυτικά, μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα τη διάταξη και το συνδυασμό των συστατικών τους στις παρακάτω κατηγορίες : (Chaudhuri, et al., 2011), (Tiwari, et al., 2021)

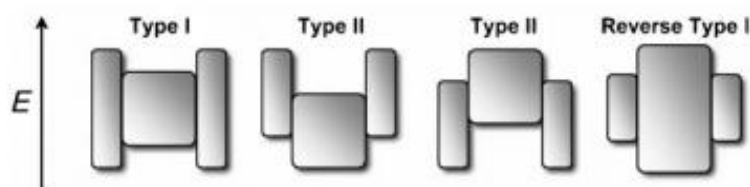
Ανόργανο/Ανόργανο

Τόσο ο πυρήνας όσο και το κέλυφος αυτών των υλικών μπορεί να αποτελείται από μέταλλα, οξειδία μετάλλων, πυριτία και άλλες ανόργανες ενώσεις. Ανάλογα, όμως, με το αν χρησιμοποιείται πυριτία ή οποιαδήποτε άλλο ανόργανο υλικό στην παραγωγή του κελύφους, προκύπτουν δύο νέες υποκατηγορίες αντίστοιχα. Αυτά τα νανοσωματίδια συμβάλουν στη βελτίωση της αποτελεσματικότητας των ημιαγωγών, στην αποθήκευση πληροφοριών, στην οπτικοηλεκτρονική, στην κατάλυση κ.α.

Στη συγκεκριμένη κατηγορία υπάγονται επίσης και τα ημιαγωγιμα νανοϋλικά πυρήνα-κελύφους, τα οποία εφαρμόζονται για ιατρικούς και βιολογικούς σκοπούς, για την ενίσχυση των οπτικών ιδιοτήτων, στον ηλεκτρονικό τομέα και σε πολλά ακόμα. Η ημιαγωγιμη επικάλυψη λειτουργεί ως φράγμα μεταξύ του πυρήνα και των περιβαλλοντικών συνθηκών, προκαλώντας αλλαγές στην τεχνολογία της επιφάνειας με την παθητικοποίηση της.

Ο Reiss κατηγοριοποίησε αυτό το είδος ανόργανων υλικών με βάση τα ενεργειακά χάσματα, τις ζώνες αγωγιμότητας και τη μεταξύ τους συσχέτιση όταν συνδυάζονται, σε τρεις τύπους, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.2.2. (Reiss, et al., 2009)

- i. Type-I : Το ενεργειακό χάσμα (E_{bg})¹ του κελύφους είναι μεγαλύτερο από του πυρήνα με αποτέλεσμα οι οπές και τα ηλεκτρόνια να περιορίζονται στον δεύτερο.
- ii. Reverse Type-I : Σε αυτή την περίπτωση ισχύουν τα αντίθετα από την πρώτη, δηλαδή το χάσμα του κελύφους είναι μικρότερο από αυτό του πυρήνα με τις οπές και τα ηλεκτρόνια να βρίσκονται μερικώς ή πλήρως στην περιοχή του κελύφους.
- iii. Type-II : Οι τιμές της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας του πυρήνα βρίσκονται χαμηλότερα ή υψηλότερα από εκείνες τους κελύφους. Συγκεκριμένα, είτε η μία είτε η άλλη εντοπίζονται στο ενεργειακό χάσμα του πυρήνα.



Εικόνα 1.2.2. Σχηματική αναπαράσταση διαφορετικών ημιαγωγιμων CSNs. Τα άνω και κάτω άκρα των ορθογωνίων αντιστοιχούν στα άκρα των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους του πυρήνα (κεντρικό ορθογώνιο) και του κελύφους αντίστοιχα. (Reiss, et al., 2009)

¹ Ενεργειακές περιοχές χωρίς διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις (απαγορευμένη ζώνη ηλεκτρονίων)

Ανόργανο/Οργανικό

Σε αυτή την περίπτωση, ο πυρήνας αποτελείται από ένα ανόργανο υλικό, όπως προηγουμένως, ενώ το κέλυφος από ένα πολυμερές ή άλλο οργανικό υψηλής πυκνότητας. Η οργανική επικάλυψη του ανόργανου πυρήνα έχει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως η αυξημένη σταθερότητα έναντι της οξειδωσης του μεταλλικού πυρήνα, εφόσον τα επιφανειακά άτομα μπορούν να οξειδωθούν σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπλέον, χαρακτηρίζονται από ισχυρή βιοσυμβατότητα, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για χρήση σε βιολογικές εφαρμογές (Chiozzi, et al., 2020).

Αξιοσημείωτο είναι το εύρος των εφαρμογών τους, που εκτείνεται από την κατάλυση μέχρι τις χρωστικές, τις βαφές και τα καλλυντικά, ενώ σε αρκετές από αυτές τις εφαρμογές, είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός σταθερού αιωρήματος. Η σταθερότητα των κολλοειδών αιωρημάτων εξαρτάται άμεσα από την παρουσία ελκτικών και απωστικών δυνάμεων στο κολλοειδές αιώρημα, οι οποίες είναι οι α) Van der Waals, β) μικρής εμβέλειας ισοτροπικές αλληλεπιδράσεις, γ) ηλεκτροστατικής απόθησης και δ) στερεοχημικής παρεμπόδισης. Ανάλογα τον τρόπο σύνθεσης του εκάστοτε υλικού, οι ηλεκτροστατικές και οι στερεοχημικές απωστικές δυνάμεις είναι δυνατόν να ρυθμιστούν, ώστε να αποφευχθεί η συσσωμάτωση του τελικού προϊόντος. Σε υδατικά και οργανικά μέσα αντίστοιχα, οι παραπάνω απωστικές δυνάμεις είναι υπεύθυνες για τον καθορισμό του σημείου στο οποίο το αιώρημα θα είναι σταθερό.

Με βάση τις ιδιότητες του πυρήνα, τα υλικά αυτά διαχωρίζονται εκ νέου σε :

- i. μαγνητικά/οργανικά και
- ii. μη μαγνητικά/οργανικά.

Οργανικό/Ανόργανο

Τα υλικά αυτή της κατηγορίας είναι δομικά ακριβώς αντίθετα από αυτά της προηγούμενης. Ειδικότερα, ως πυρήνας χρησιμοποιείται ένα πολυμερές όπως πολυστυρένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο και ως κέλυφος μία ανόργανη ένωση όπως μέταλλο, οξείδιο μετάλλου, πυριτία κ.α.

Οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα συγκεκριμένα νανοσωματίδια καθορίζονται τόσο από την οργανική όσο και από την ανόργανη φάση. Τα ανόργανα κέλυφη και ιδίως τα μεταλλικά οξείδια λειτουργούν ευεργετικά στο τελικό προϊόν καθώς ενισχύουν την αντοχή,

την ανθεκτικότητα στη διάβρωση, τη θερμική σταθερότητα καθώς και την αντίσταση του στην τριβή. Από την άλλη μεριά, η πολυμερική φάση προσδίδει σαφώς βελτιωμένες οπτικές ιδιότητες, ελαστικότητα, σκληρότητα και αντοχή στη θραύση. Οι εφαρμογές τους σχετίζονται με την κατάλυση, τη βιοτεχνολογία, τα χρώματα και τη μικροηλεκτρονική.

Οργανικό/Οργανικό

Αντίστοιχα με την 1^η κατηγορία ανόργανου/ανόργανου, τα σωματίδια του πυρήνα και του κελύφους αποτελούνται από το ίδιο υλικό, αλλά με τη διαφορά πως σε αυτή την περίπτωση είναι οργανικό. Προσελκύουν αρκετό ενδιαφέρον αφού βρίσκουν εφαρμογές στη φαρμακοβιομηχανία, στα βιοϋλικά, στην κατάλυση και στον χημικό διαχωρισμό.

Μέσω της επικάλυψης ενός πολυμερούς με ένα άλλο πολυμερές, τροποποιούνται εύκολα οι φυσικές ιδιότητες των υλικών, όπως η ανθεκτικότητα και η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως (T_g)², σύμφωνα με την οποία καθορίζεται η τελική εφαρμογή. Για παράδειγμα, όταν ο πυρήνας παρουσιάζει αυξημένη T_g παρατηρείται βελτίωση της μηχανικής σταθερότητας, ενώ όταν το κέλυφος παρουσιάζει μειωμένη T_g τότε ενισχύεται η δυνατότητα σχηματισμού υμενίου.

Εκτός από την παραπάνω ταξινόμηση, τα νανοϋλικά CSNs διακρίνονται εξίσου σε τέσσερις κατηγορίες ανάλογα τις ιδιότητες που φέρει το κέλυφος και ο πυρήνας (Kalambate, et al., 2019), (Gawande, et al., 2015).

Σωματίδια πυρήνα/Πολλαπλών κελυφών

Η σύνθεση αυτών των σωματιδίων γίνεται σταδιακά. Αφού πρώτα παρασκευαστεί ο πυρήνας, επικαλύπτεται από διαδοχικές στρώσεις του ίδιου ή διαφορετικού υλικού το οποίο αποτελεί το κέλυφος. Αποτελούνται κυρίως από ανόργανες ενώσεις και ειδικότερα διμεταλλικές που στοχεύουν όχι μόνο στην προστασία της εσωτερικής δομής αλλά και στην πολυλειτουργικότητα της. Η μορφολογία του τελικού υλικού καθορίζεται από το σχήμα του μεταλλικού πυρήνα (Rodriguez-Gonzalez, et al., 2005). Σχετικά με τις εφαρμογές τους, επικεντρώνονται στον οπτικό και ηλεκτρονικό τομέα και λιγότερο στην κατάλυση.

² Η θερμοκρασία κάτω από την οποία το υλικό βρίσκεται στην υαλώδη κατάσταση. Αν η θερμοκρασία ξεπεράσει αυτή την τιμή T_g τότε αλλάζουν οι μηχανικές ιδιότητες καθώς το υλικό μετατρέπεται σε καουτσούκ.

Σωματίδια κοίλου πυρήνα/Κελύφους

Το πρώτο βήμα για τη σύνθεση τους είναι ανάλογο με αυτό που λαμβάνει χώρα για την παρασκευή των κοινών υλικών πυρήνα-κελύφους. Αφού συντεθούν, ο πυρήνας απομακρύνεται με διάφορους τρόπους ανάλογα με τα συστατικά του. Πιο αναλυτικά, τα οργανικά μέσα απομακρύνονται με πύρωση σε υψηλές θερμοκρασίες ή με την προσθήκη οργανικών διαλυτών, ενώ τα ανόργανα με καθαρισμό χρησιμοποιώντας ισχυρά οξέα και ισχυρές βάσεις (Lou, et al., 2008).

Σωματίδια κινούμενου πυρήνα/Κοίλου κελύφους

Η συγκεκριμένη κατηγορία αποτελεί έναν πρωτοποριακό και ενδιαφέρον τύπο νανοσωματιδίων, όπου πρόκειται για κοίλα σωματίδια με κινούμενο πυρήνα. Όσον αφορά τη σύνθεση τους, η κύρια μεθοδολογία βασίζεται στην «template assist route», κατά την οποία αρχικά παρασκευάζονται σωματίδια πυρήνα με διπλό κέλυφος και στη συνέχεια το ενδιάμεσο κέλυφος αφαιρείται με τεχνικές όπως η διάλυση ή η πύρωση. Βιβλιογραφικά, έχουν γίνει αρκετές μελέτες σχετικά με διαφορετικούς τρόπους παραγωγής, ενώ οι περισσότερες αφορούν σφαιρικά σχήματα με παχιά τοιχώματα κελυφών (Lou, et al., 2008).

Σωματίδια πυρήνα/Πορώδους κελύφους

Οι στρατηγικές σύνθεσης αυτών των δομών, επηρεάζονται από την εγγενή χημική δραστηριότητα του κελύφους και την συμβατότητα του με τον πυρήνα. Ανάλογα με την τεχνική αλλά και τα υλικά που χρησιμοποιούνται, το πορώδες προκύπτει είτε άμεσα είτε μετά τη παραγωγή των σωματιδίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα ανόργανα οξείδια, τα οποία μπορούν εύκολα να κατεργαστούν μέχρι την επιθυμητή διαμόρφωση με ισχυρά οξέα και βάσεις, μία παραλλαγή δηλαδή της μεθόδου της 2^{ης} κατηγορίας.

1.2.3. Ιδιότητες

Η ιδιαίτερη μορφολογία, το εξαιρετικά μικρό μέγεθος των νανοδομών πυρήνα-κελύφους και η δυνατότητα τροποποίησης της επιφάνειας του είναι οι κυριότεροι λόγοι για τις πολλαπλές και σημαντικά βελτιωμένες δυνατότητες τους. Η επικάλυψη του πυρήνα με σύνθετα κελύφη οδηγεί σε υλικά με ευέλικτες και καινοτόμες ιδιότητες, μερικές από τις οποίες αναλύονται παρακάτω : (Kalele, et al., 2006)

Οπτικές Ιδιότητες

Η οπτική απορρόφηση των μεταλλικών νανοσωματιδίων στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα βρίσκεται στην περιοχή του ορατού και εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος τους καθώς και το σχετικό πάχος του κελύφους. Μεταβάλλοντας το τελευταίο, η θέση απορρόφησης μπορεί να μετατοπιστεί στο επιθυμητό εύρος μήκους κύματος. Ως προς τα υλικά που χρησιμοποιούνται, παράδειγμα αποτελεί η επικάλυψη μετάλλου σε πυρήνα πυριτίας όπου ρυθμίζει τη ζώνη απορρόφησης από αυτή του ορατού σε αυτή του υπέρυθρου. Επιπλέον, τα μεταλλικά νανοκελύφη που έχουν πλασμονική απόκριση στη περιοχή του υπέρυθρου είναι κατάλληλα για βιολογικές εφαρμογές, αφού η ζώνη αυτή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι διαπερατή για βιολογικούς ιστούς (Wei, et al., 2011).

Η αλληλεπίδραση των υλικών σε αυτές τις δομές, καθορίζεται από την απόσταση μεταξύ των γειτονικών σωματιδίων. Συνεπώς, επικαλύψεις μεγαλύτερου πάχους οδηγούν σε μεγαλύτερο διαχωρισμό και οι πιο λεπτές σε μικρότερο. Η σύζευξη διπόλου-διπόλου που παρατηρείται μεταξύ των νανοσωματιδίων ευθύνεται για την μετατόπιση της πλασμονικής ζώνης προς το ερυθρό. Στις παχιές επιστρώσεις, όπου τα σωματίδια έχουν καλή διασπορά, η πλασμονική ζώνη τοποθετείται κοντά σε αυτή του αμιγούς μετάλλου και οι δυνάμεις διπόλου-διπόλου καταστέλλονται. Μια μικρή αλλαγή στο πάχος του κελύφους, είναι ικανή να μεταβάλλει το χρώμα των υλικών CSNs από κόκκινο, ροζ, μωβ σε μπλε, ενώ ταυτόχρονα οι τροποποιήσεις αυτές σχετικά με την περιοχή απορρόφησης καταγράφονται φασματοσκοπικά.

Ενίσχυση της Φωταύγειας

Τα σωματίδια ημιαγωγών είναι γνωστά ως φθορίζοντα υλικά και ανάλογα την επίστρωση που επιδέχονται αλλάζουν οι ιδιότητες τους. Η χρήση ενός ημιαγωγικού κελύφους πάνω σε έναν εξίσου ημιαγωγικό πυρήνα ενισχύει τη φωταύγεια του τελικού προϊόντος. Η επιλογή του υλικού του κελύφους είναι κρίσιμης σημασίας σχετικά με την περιοχή που θα εντοπίζονται τα ηλεκτρόνια και οι οπές.

Οι τύποι των νανοδομών αυτών που συναντώνται είναι δύο και διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τα χαρακτηριστικά λόγω του χωρικού διαχωρισμού των φορέων τους. Συγκεκριμένα, στη μία κατηγορία η ζώνη αγωγιμότητας του κελύφους είναι υψηλότερης ενέργειας και η ζώνη σθένους χαμηλότερης από το υλικό του πυρήνα, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια και οι οπές να περιορίζονται στον δεύτερο. Αντίθετα στον άλλο τύπο δομής,

τόσο η ζώνη σθένους όσο και η ζώνη αγωγιμότητας του πυρήνα βρίσκονται σε μεγαλύτερη ή μικρότερη τιμή ενέργειας από τις αντίστοιχες του κελύφους. Σε αυτή την περίπτωση οι φορείς των ηλεκτρονίων και τον οπών διαχωρίζονται, ο ένας στον πυρήνα και ο άλλος στο κέλυφος.

Ενίσχυση της Θερμικής και Οξειδωτικής Σταθερότητας

Το σημείο τήξης των νανοϋλικών είναι αρκετά μειωμένο συγκριτικά με τις αντίστοιχες μικροδομές. Αυτό συμβαίνει καθώς περισσότερα σωματίδια εκτίθενται στην επιφάνεια, αυξάνοντας την επιφανειακή τάση του υλικού, το οποίο προκειμένου να την απελευθερώσει τήκεται με γρήγορους ρυθμούς. Σε αυτή την περίπτωση, ο πυρήνας πυριτίας συμβάλλει στην ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας των νανοσωματιδίων. Όσον αφορά στην ανθεκτικότητα που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά έναντι της οξείδωσης, λειτουργούν ικανοποιητικά σε όξινα περιβάλλοντα για μεγάλο χρονικό διάστημα (Wei, et al., 2011).

Επιφανειακές, Χημικές και Καταλυτικές Ιδιότητες

Τα νανοσωματίδια CSNs, εξαιτίας της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας και άρα της χημικής ενεργότητας της δομής τους, χρησιμοποιούνται αποτελεσματικά στο πεδίο της κατάλυσης (Wei, et al., 2011). Αξιοσημείωτο παράδειγμα αποτελεί η τιτανία, η οποία έχει σημαντικές καταλυτικές ιδιότητες, ιδίως σε σχέση με το αμιγές υλικό, καθώς είναι θερμικά ασταθής και χάνει εύκολα την επιφάνεια της. Επικαλύψεις λεπτών στρωμάτων άλλων οξειδίων με υψηλότερη σταθερότητα (π.χ. πυριτίας) σε πυρήνα τιτανίας, βελτιώνουν ακόμα περισσότερο αυτές τις ιδιότητες.

Μαγνητικές Ιδιότητες

Η σταθερότητα των μαγνητικών υλικών είναι μεγάλης σημασίας και για αυτό το λόγο επικαλύπτονται συνήθως με αδρανείς ουσίες ώστε να αποφευχθούν πιθανές αντιδράσεις μεταξύ τους προς σχηματισμό οξειδίων ή με αντιδραστικά κελύφη (π.χ. μαγνήσιο) που σχηματίζουν λεπτά στρώματα και προστατεύουν τον πυρήνα σε βάθος χρόνου (Wei, et al., 2011). Χαρακτηρίζονται από ανισοτροπικές αλληλεπιδράσεις, ενώ είναι επιρρεπή στη δημιουργία συσσωματωμάτων. Για την επίτευξη ικανοποιητικής διασποράς, πρέπει είτε να τροποποιηθεί το επιφανειακό φορτίο, είτε να πραγματοποιηθεί προσρόφηση οργανικών

μορίων στο κέλυφος τους, τα οποία δεν δημιουργούν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα μαγνητικά σωματίδια και άρα μπορούν εύκολα να εκροφηθούν.

Γενικά, διαφορετικά μαγνητικά υλικά χρησιμοποιούνται κάποιες φορές ως πυρήνας και κέλυφος μαζί και άλλες ξεχωριστά. Σε αυτές τις περιπτώσεις, οι ιδιότητες τους προσαρμόζονται εξαρτώμενες από τις διαστάσεις της εσωτερικής και εξωτερικής δομής. Διαφορετικά, όταν συμβαίνει επίστρωση άλλου υλικού (π.χ. πυριτίας) οι ενδοσωματιδιακές αλληλεπιδράσεις και οι κρυσταλλικότητα των δομών είναι παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν (Wei, et al., 2011). Ειδικότερα, οι επικαλύψεις διοξειδίου του πυριτίου, μέχρι μία κρίσιμη τιμή πάχους, σε μαγνητικούς πυρήνες αποτρέπουν την τάση συσσωμάτωσης με το σχηματισμό σταθερού αιωρήματος, ενώ δεν επηρεάζουν τις υπάρχουσες μαγνητικές ιδιότητες καθώς είναι μη μαγνητικές.

1.2.4. Εφαρμογές

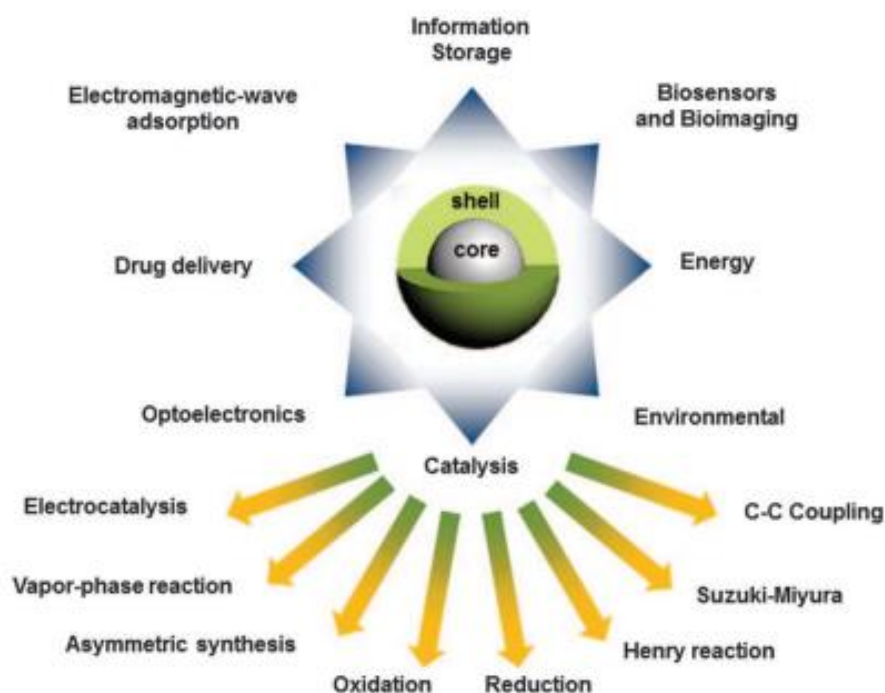
Τα νανοϋλικά πυρήνα-κελύφους, όπως έχει ήδη αναφερθεί, παρουσιάζουν βελτιωμένες και μοναδικές ιδιότητες (αντιμικροβιακές, υψηλή απόδοση, ανθεκτικότητα σε κυμαινόμενες θερμοκρασίες και pH) σε σχέση με τα αμιγή υλικά, εξαρτώμενες από το σχεδιασμό, τη γεωμετρία και τον συνδυασμό των συστατικών τους. Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά τους προσφέρουν εφαρμογές σε μία πληθώρα πεδίων, όπως η βιοϊατρική, η κατάλυση, η ηλεκτρονική, η ενέργεια κ.α. (Khatami, et al., 2018)

Στον τομέα της βιοϊατρικής, τα νανοϋλικά αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως για ελεγχόμενη μεταφορά δραστικών ουσιών (drug delivery), για βιοαπεικόνιση, για βιοαισθητήρες και στη μηχανική των ιστών. Σε αυτές τις εφαρμογές, τα προϊόντα απαιτούν χαρακτηριστικά όπως χαμηλή κυτταρο-τοξικότητα, υψηλή βιο- και κυτταρο-συμβατότητα, ικανοποιητική σύζευξη με άλλα βιοενεργά μόρια και θερμική, χημική σταθερότητα, πλεονεκτήματα τα οποία διαθέτουν τα υλικά CSNs στηριζόμενα κυρίως στη λειτουργικότητα του κελύφους. Ενδεικτικά, σωματίδια με ενισχυμένες οπτικές ή μαγνητικές ιδιότητες δραστηριοποιούνται στη διάγνωση και στη φαρμακοβιομηχανία αντίστοιχα (Chatterjee, et al., 2014).

Ένας ιδιαίτερα ενδιαφέρον τομέας εφαρμογών είναι ο χώρος της κατάλυσης και φωτοκατάλυσης, όπου αντιμετωπίζει σημαντικές προκλήσεις σχετικά με την ανάπτυξη ισχυρών και δραστικών καταλυτικών συστημάτων χαμηλού κόστους και φιλικών προς το περιβάλλον. Η παραγωγή νανοδομών πυρήνα-κελύφους μπορεί να αντιμετωπίσει

αποτελεσματικά αυτές τις ανάγκες, καθώς οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών τους βελτιώνουν σε μεγάλο βαθμό την απόδοση του τελικού υλικού. Με την κατάλληλη επικάλυψη ενεργών μεταλλικών νανοσωματιδίων βελτιώνονται οι καταλυτικές ιδιότητες (Gawande, et al., 2015). Διάφορες μελέτες έχουν δείξει πως η επίστρωση ευγενών μετάλλων (Au, Pt, Pb) σε κοινό μεταλλικό πυρήνα (Ni, Ag, Fe) (Tedsree, et al., 2011) καθώς και όλα τα διμεταλλικά υλικά γενικά, οδηγούν σε βελτιωμένες αποδόσεις (Chaudhuri, et al., 2011).

Εξαιτίας της προσροφητικής τους ικανότητας, βρίσκουν εφαρμογές ακόμα και στο πεδίο του περιβάλλοντος ως μέσα για την εξάλειψη διαφόρων ρύπων από μολυσμένα ύδατα (Khatami, et al., 2018). Μία επιπλέον πολλά υποσχόμενη χρήση τους αφορά την αποθήκευση και μετατροπή της ενέργειας. Συγκεκριμένα παραδείγματα, ανάλογα τα χαρακτηριστικά της δομής τους, περιλαμβάνουν τις μπαταρίες λιθίου και τα ηλιακά συστήματα αντίστοιχα (Feng, et al., 2019). Δεν είναι όμως λίγες οι φορές που λειτουργικά μαγνητικά σωματίδια ή ακόμα και κεραμικά-πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή στον τομέα της ηλεκτρονικής (Chiozzi, et al., 2020).



Εικόνα 1.2.3. Εφαρμογές νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους στους τομείς της σύγχρονης τεχνολογίας και ειδικά στην κατάλυση (Gawande, et al., 2015)

Όπως μπορεί να γίνει εύκολα αντιληπτό, οι εφαρμογές των συγκεκριμένων νανοϋλικών είναι αμέτρητες και αφορούν κάθε τομέα που επηρεάζει την ζωή των ανθρώπων. Στον παρακάτω πίνακα 1.2.1. αναγράφονται ενδεικτικά μερικά παραδείγματα δομής πυρήνα-

κελύφους με τις αντίστοιχες χρήσεις τους. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως κάθε υλικό μπορεί να εφαρμοστεί σε παραπάνω από μία εφαρμογή αλλά και το ανάποδο.

Πίνακας 1.2.1. Παραδείγματα υλικών CSNs και οι εφαρμογές τους

Υλικό	Εφαρμογή	Πηγή
<i>MnO@SiO₂</i>	Παρατήρηση κυττάρων (Cell labeling)	(Kim, et al., 2011)
<i>Gelatin@Chitosan</i>	Αναγέννηση ιστών	(Jalaja, et al., 2016)
<i>Au@Ag</i>	Χημικοί και βιομοριακοί αισθητήρες	(Yang, et al., 2008)
<i>Au@CoFe</i>	Οπτικοί αισθητήρες (Optical sensors)	(Pita, et al., 2008)
<i>Hyperbranched polyglycerol@PEI</i>	Μεταγραφή γονιδίων (Gene transfection)	(Zhang, et al., 2009)
<i>Fe@Au</i>	Μεταφορά φαρμάκων (Drug delivery)	(Jafari, et al., 2010)
<i>Au@Pd</i>	Αμπερομετρικός αισθητήρας (Amperometric sensors)	(Chen, et al., 2010)
<i>FeCo@graphite</i>	Απεικόνιση μαγνητικού συντονισμού MRI, οπτική απεικόνιση (Optical imaging)	(Kosuge, et al., 2011)
<i>Fe₃O₄@SiO₂</i>	Νανοροφητές Zn ²⁺ από υδατικά διαλύματα	(Emadi, et al., 2012)
<i>CoFe₂O₄@SiO₂</i>	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων	(Ren, et al., 2017)
<i>CeO₂@SiO₂</i>	Χημική μηχανική στίλβωση (chemical mechanical polishing CMP)	(Zhao, et al., 2010)
<i>AgNP@CeO₂</i>	Καταλυτική αναγωγή ακόρεστων αλδεϋδών	(Mitsudome, et al., 2013)
<i>Ag@Pd</i>	Καταλυτική έκλυση υδρογόνου από φορμικό οξύ	(Tedsree, et al., 2011)
<i>SiO₂@TiO₂</i>	Φωτοκατάλυση	(Lee, et al., 2007)
<i>TiO₂@PEI MWCNTs</i>	Φωτοκαταλυτική αναγωγή CO ₂	(Fusco, et al., 2018)
<i>Polystyrene (PS)@Au</i>	Αναγωγή 4-νιτροφαινόλης από NaBH ₄	(Zhou, et al., 2012)

1.3. Νανοϋλικά Πυριτίας-Αργύρου-Δημητριάς

Η νανοτεχνολογία είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με διάφορους τύπους υλικών, όπως ημιαγωγούς, μέταλλα, οργανικές και ανόργανες ενώσεις, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή νανοδομών πυρήνα-κελύφους. Οι ποικίλοι συνδυασμοί των συστατικών της εσωτερικής και εξωτερικής δομής, το σχήμα καθώς και το μέγεθος τους προσδίδουν τροποποιημένες ιδιότητες, γεγονός που προσελκύει το ενδιαφέρον όλης της επιστημονικής κοινότητας. Η σύνθεση αυτών, είναι μια διαδικασία πολλών βημάτων, ανάλογα την επιθυμητή μορφολογία, που χρήζει σταδιακού ελέγχου όλων των παραμέτρων ώστε να αποφευχθούν αστοχίες, όπως η συσσωμάτωση (Jankiewicz, et al., 2012).

Ανάλογα με τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως πυρήνας και κέλυφος τα γνωρίσματα τους προσαρμόζονται με ευέλικτο τρόπο και προκύπτουν νέες διαφοροποιημένες λειτουργίες. Ο συνδυασμός των υλικών πυριτίας, αργύρου και δημητριάς, αναλογίζοντας τα γενικά χαρακτηριστικά τους, οδηγεί στη σύνθεση καταλυτών για τη διάσπαση οργανικών ρύπων με εξίσου εξαιρετικές αντιμικροβιακές ιδιότητες (Jankiewicz, et al., 2012). Είναι γεγονός πως έχουν γίνει πολλές μελέτες για τη σύνθεση τους ξεχωριστά, δηλαδή ως SiO₂@Ag (Kamilah, et al., 2019), SiO₂@CeO₂ (Chung, et al., 2011) και Ag@CeO₂ (Liu, et al., 2015), αλλά η συνένωση και των τριών αποτελεί μία νέα πολλά υποσχόμενη πρωτοποριακή ιδέα.

Σε αυτή την ενότητα θα γίνει μια προσπάθεια πραγμάτωσης του διοξειδίου του πυριτίου ως πυρήνα και του αργύρου και του διοξειδίου του δημητρίου ως κέλυφος, που αποτελούν και το αντικείμενο της διπλωματικής.

1.3.1. Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) ως πυρήνας

Ένα από τα πιο ευρέως διαδεδομένα υλικά στον τομέα των νανοϋλικών είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂), το οποίο βρίσκεται σε αφθονία πάνω στη Γη, σε άμορφη ή κρυσταλλική δομή σε πετρώματα, ορυκτά και ημιπολύτιμους λίθους. Είναι το μοναδικό οξείδιο του ημιαγωγίμου πυριτίου και χρησιμοποιείται μαζί με ποικίλα μέταλλα, όπως χρυσός, άργυρος, νικέλιο, για την δόμηση νανοσωματιδίων πυρήνα-κελύφους μέσω εναπόθεσης, αναγωγής και καταβύθισης. Τα CSNs πυριτίας-μετάλλου βρίσκουν εφαρμογές από το πεδίο της κατάλυσης, των αισθητήρων έως την ιατρική εξαιτίας των μοναδικών λειτουργιών τους καθώς και της δυνατότητας ελέγχου της μορφολογίας και της γεωμετρίας τους (Jankiewicz, et al., 2012).

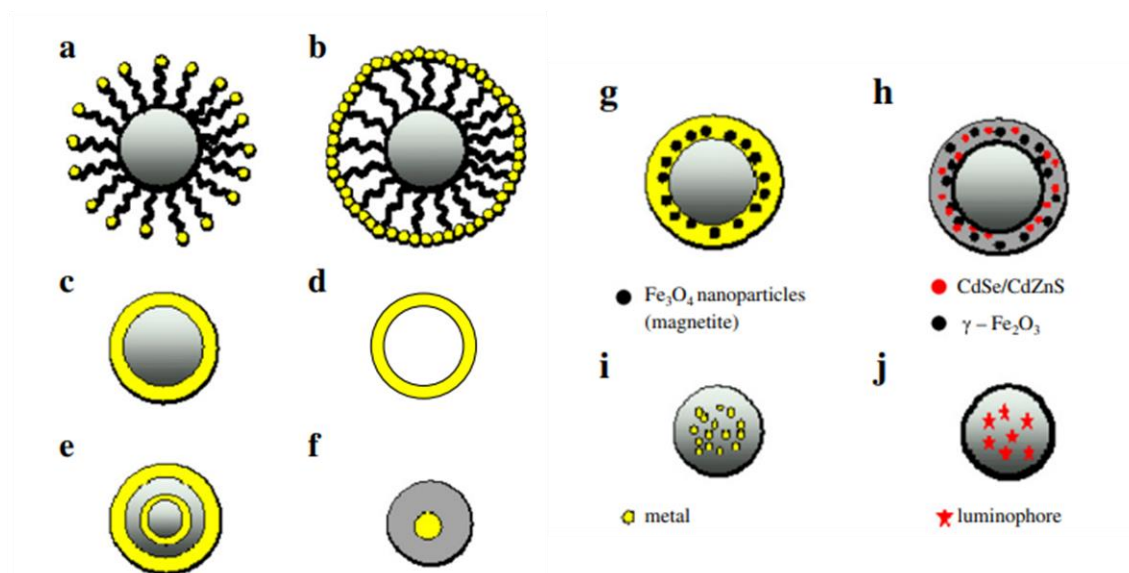
Στα γενικά γνωρίσματα του συγκαταλέγεται η σταθερότητα του στο νερό και σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς και η δράση του ως μονωτής. Το διοξείδιο του πυριτίου είναι μια χημική αδρανής ένωση όπου αντιδρά μόνο υπό βρασμό με πυκνά υδατικά διαλύματα όπως KOH, NaOH, τηγμένο Na₂CO₃, K₂CO₃ και υδροφθόριο ή διαλύματα αυτού. Παρουσιάζει διαφάνεια σε μήκη κύματος 300 με 800nm της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, χρήσιμο για οπτικές εφαρμογές, καθώς επίσης και ουδετερότητα στην οξειδοαναγωγή που συνήθως λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του. Με γνώμονα τα παραπάνω, βρίσκει χρήσεις σε εφαρμογές των κεραμικών, του γυαλιού, των μεταλλουργικών βιομηχανιών, των φωτοβολταϊκών κ.α. (Singh, et al., 2020).

Σχετικά τώρα με τις νανοδομές SiO₂, χαρακτηρίζονται από μεγάλη ειδική επιφάνεια και πιο συγκεκριμένα σε σωματίδια με διάμετρο από 5 μέχρι 1000nm η ειδική επιφάνεια κυμαίνεται από 545 έως 2,73m²/g και είναι υπεύθυνη για μια πληθώρα ξεχωριστών εφαρμογών, ιδίως στην κατάλυση. Η πορώδης πυριτία αυτής της κλίμακας αποτελεί ένα από τα πιο δημοφιλή προσροφητικά και καταλυτικά μέσα όπως επίσης και βασικό υλικό για χημικά σταθερές φάσεις. Από την άλλη μεριά, άμορφα νανοσωματίδια πυριτίας, κολλοειδή και πυρογενή αιωρήματα χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα σε πολυμερή και ελαστικά, έτσι ώστε να ενισχύσουν τις μηχανικές τους ιδιότητες, σε υγρές φάσεις για σταθεροποίηση των αιωρημάτων και ως πληρωτικά μέσα σε πολυμερικά υλικά όπως τα οδοντιατρικά (Jankiewicz, et al., 2012).

Τα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου, με διηλεκτρική σταθερά 4.5, είναι το κυρίαρχο υλικό για τη σύνθεση του εσωτερικού των χαρακτηριστικών δομών πυρήνα-κελύφους, εξαιτίας της εξαιρετικής αντίστασης τους έναντι της συσσωμάτωσης. Αυτό το γεγονός οφείλεται στην πολύ χαμηλή σταθερά Hamaker, η οποία καθορίζει τις ελκτικές δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των σωματιδίων και του υδατικού μέσου. Ακόμα, η χημική του αδράνεια, οι οπτικές ιδιότητες και η ανθεκτικότητα στις οξειδωτικές συνθήκες είναι χρήσιμοι παράγοντες για αυτές τις συνθέσεις (Kalele, et al., 2006), (Chaudhuri, et al., 2011).

Πληθώρα ερευνών έχει εστιάσει, τα τελευταία χρόνια, στην παραγωγή νανοσωματιδίων πυρήνα-κελύφους με χρήση πυριτίας ως πυρήνα για ποικίλες εν δυνάμει εφαρμογές και με ένα ευρύ φάσμα πιθανών συνδυασμών υλικών, όπως Ag, TiO₂, Au. Οι λόγοι που ώθησαν τους ερευνητές σε αυτό το είδος είναι το χαμηλό κόστος του, η υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα καθώς και όλα τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά. Η εξαιρετική του συμβατότητα και αλληλεπίδραση με άλλα υλικά μέσω δημιουργίας πολικών δεσμών αξίζει να σημειωθεί εξίσου (Kamilah, et al., 2019).

Διάφορα σφαιρικά νανοϋλικά πυρήνα-κελύφους όπου η πυριτία χρησιμοποιείται ως πυρήνας ή κέλυφος ή μέσο για την ενθυλάκωση των νανοσωματιδίων φαίνονται στην παρακάτω εικόνα 1.3.1. Παρ' όλ' αυτά, στην πράξη είναι δυνατή η παραγωγή παρόμοιων δομών με ποικίλα σχήματα, όπως δακτύλιοι και ράβδοι.



Εικόνα 1.3.1. Νανοδομές CSNs : a) επιφανειακά τροποποιημένος πυρήνας, b) μετά από αναγωγή ενός μεταλλικού μορίου στην επιφάνεια του a σωματιδίου, c) μεταλλική επικάλυψη σε διηλεκτρικό πυρήνα, d) κβαντική φουσάλιδα, e) πολλαπλού κελύφους, f) ενθυλάκωση μεταλλικών νανοσωματιδίων σε διηλεκτρικό υλικό, g) μεταλλικό κέλυφος με μαγνητικά σωματίδια σε διηλεκτρικό πυρήνα, h) διηλεκτρικό κέλυφος με μαγνητικά και κβαντικά στοιχεία σε διηλεκτρικό πυρήνα, i) και j) μεταλλικά και οργανικά φωταυγή μόρια ενθυλακωμένα σε διηλεκτρικό πυρήνα αντίστοιχα. (Jankiewicz, et al., 2012)

Σε πολλές όμως περιπτώσεις σύνθεσης νανοϋλικών πυρήνα πυριτίας-κελύφους, τόσο η επιφάνεια του πυρήνα όσο και το υλικό του κελύφους είναι όμοια φορτισμένες δημιουργώντας προβλήματα κατά την επίστρωση του δεύτερου. Αυτό συμβαίνει καθώς είναι σχεδόν αδύνατη η ανάπτυξη ηλεκτροστατικών δυνάμεων έλξης μεταξύ τους με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται ή να μην πραγματοποιείται η επικάλυψη. Προκειμένου να αποφευχθεί αυτό το φαινόμενο, λαμβάνει χώρα επιφανειακή χημική τροποποίηση των νανοσφαιριδίων πυριτίας με δραστικούς συνδέτες ή πολυμερή ώστε να αλλάξει το επιφανειακό τους φορτίο και άρα να διευκολυνθεί η προσκόλληση μεταλλικών μορίων πάνω στον πυρήνα. Οι υδροξυλομάδες OH του διοξειδίου του πυριτίου επιτρέπουν ομοιοπολική σύνδεση με διάφορες λειτουργικές ομάδες, μερικά παραδείγματα των οποίων φαίνονται στον πίνακα (Jankiewicz, et al., 2012).

Πίνακας 1.3.1. Ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την επιφανειακή τροποποίηση του πυρήνα της πυριτίας (Jankiewicz, et al., 2012)

<i>Τροποποιητής Επιφάνειας SiO₂</i>	<i>Λειτουργική Ομάδα</i>
(3-Aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS)	NH ₂
Polyethylenimine (PEI)	NH ₂
(3-Mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTS, MPTMS)	SH
(3-Mercaptopropyl) triethoxysilane (MPES)	SH
2-(Diphenylphosphino)-ethyltriethoxysilane (DPPETES)	PPh ₂
Propyltrimethoxysilane (PTMS)	CH ₃
Methyltriethoxysilane (MTES)	CH ₃
Vinyltrimethoxysilane (VTMS)	-CH=CH ₂
APTES+ succinic anhydride	COOH
Tin (II) chloride SnCl ₂	Sn

1.3.2. Ο άργυρος (Ag) ως κέλυφος και καταλύτης

Ο άργυρος, Ag, είναι ένα ευγενές μέταλλο της πρώτης δευτερεύουσας ομάδας (ομάδα χαλκού) του περιοδικού πίνακα και είναι γνωστός στον άνθρωπο από τον 5^ο αιώνα π.Χ. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και η κυψελίδα του σχηματίζει έναν ολοεδρικά κεντρωμένο κύβο. Πρόκειται για ένα ελατό μέταλλο με υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, ενώ η σκληρότητα του κυμαίνεται μεταξύ 3-3.5 κατά Mohs ³ και το ειδικό του βάρος από 9.6 μέχρι 12g/cm³. Το σημείο τήξης του εντοπίζεται στους 960°C και η διάλυση του λαμβάνει χώρα σε νιτρικό οξύ (Σαββίδης, 2014).

Εκτός από τα παραπάνω γενικά χαρακτηριστικά, ο άργυρος βρίσκει συχνά εφαρμογή και στη νανοτεχνολογία. Ειδικότερα, είναι ένα μη τοξικό υλικό, για τον άνθρωπο, με εξαιρετικές αντιμικροβιακές και αντικαρκινικές ιδιότητες, υψηλή επιφανειακή τάση και ειδική επιφάνεια (λόγος επιφάνειας/όγκου) καθώς επίσης και με σπουδαίες οπτικές και μηχανικές

³ Η κλίμακα Mohs χρησιμοποιείται για την εμπειρική μέτρηση της σκληρότητας κυρίως για τα ορυκτά. Το πιο σκληρό υλικό που έχει τιμή Mohs 10, είναι το διαμάντι.

ιδιότητες. Είναι αποδεδειγμένα, ένα αποτελεσματικό νανοπροϊόν σε εφαρμογές της βιοϊατρικής, της φαρμακευτικής, της οπτικοηλεκτρονικής καθώς και της κατάλυσης (Ahmad, et al., 2011), (Gherasim, et al., 2020).

Τα νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs) παρασκευάζονται με ποικίλες μεθόδους όπως είναι η χημική αναγωγή, η ακτινοβολία με laser ή δέσμη ηλεκτρονίων, η θερμική διάσπαση και ο καινοτόμος δρόμος της πράσινης χημείας. Η κάθε μέθοδος λαμβάνει χώρα με διαφοροποιημένους παράγοντες και καταλήγει με ξεχωριστό τρόπο στο επιθυμητό αποτέλεσμα (Ahmad, et al., 2011). Η πράσινη σύνθεση αποτελεί ένα ενδιαφέρον τμήμα της παραγωγής του αργύρου με τη σημαντική υπεροχή της χρήσης μη τοξικών πόρων και βιομορίων όπου ελαχιστοποιούν τους κινδύνους για την υγεία των ανθρώπων και του περιβάλλοντος καθώς και το κόστος παραγωγής, όπως είναι οι υδατάνθρακες, οι φαινόλες, τα τερπενοειδή κ.α. (Akintelu, et al., 2020)

Για την παραγωγή νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους αργύρου, η πιο διαδεδομένη τεχνική είναι αυτή της αναγωγής. Κατά τη διαδικασία σύνθεσης τους, χρησιμοποιούνται πρόδρομες ενώσεις αργύρου, όπως το AgNO₃, που αποτελούν πηγή ιόντων Ag⁺ τα οποία με τη σειρά τους αλληλεπιδρούν και ενσωματώνονται στην επιφάνεια του πυρήνα ανάλογα με το επιφανειακό φορτίο. Η αναγωγή αυτών των ιόντων σε στοιχειακό άργυρο Ag⁰ επιτυγχάνεται με τη χρήση αναγωγικών μέσων, ρόλο τον οποίο συνήθως διαδραματίζουν οι οργανικές ενώσεις. Τα πολυμερή υλικά (πχ PVP, PEG, PEI) έχουν διπλή δράση, αφού μέσω των ελεύθερων πολυμερικών τους αλυσίδων μειώνουν την οξειδωτική βαθμίδα των ιόντων Ag⁺ σε Ag⁰ και αποτρέπουν, ακόμη, τη συσσωμάτωση τους ελέγχοντας την ανάπτυξη και τη διασπορά τους (Ahmad, et al., 2011), (Kamilah, et al., 2019). Αξιοσημείωτο είναι πως η συγκέντρωση της αρχικής ένωσης του αργύρου είναι υπεύθυνη για την αναλογική αύξηση του πάχους του κελύφους (Kamilah, et al., 2019).

Πολυάριθμες μελέτες έχουν εστιάσει στις αντιμικροβιακές ιδιότητες του αργύρου. Συγκεκριμένα, AgNPs έχουν χρησιμοποιηθεί σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα (Zhou, et al., 2019), σε συσκευασίες τροφίμων (Kumar, et al., 2018), έναντι σε βακτήρια όπως E.Coli, σταφυλόκοκκος (Bondarenko, et al., 2013) και πολλά άλλα. Ο ακριβής μηχανισμός της αντιμικροβιακής τους δράσης δεν έχει πλήρως σαφηνιστεί. Παρ' όλ' αυτά, είναι γενικά αποδεκτό ότι η βακτηριδιακή τοξικότητα του νανοαργύρου εξαρτάται από την απελευθέρωση και τη δραστικότητα των ιόντων Ag⁺, τόσο στην επιφάνεια των σωματιδίων όσο και στο εσωτερικό των βλαβερών κυττάρων, που διαταράσσουν τις μεμβράνες τους επιφέροντας την καταστροφή τους (Bondarenko, et al., 2013). Επιπλέον, σημαντική

επίδραση έχει το μέγεθος, το σχήμα και η ειδική επιφάνεια των AgNPs, καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η τελευταία τόσο πιο αντιδραστικά είναι τα ιόντα αργύρου που ελευθερώνονται σε μεγάλες ποσότητες και δημιουργούν καλύτερες επαφές με τις κυτταρικές δομές (Gherasim, et al., 2020)

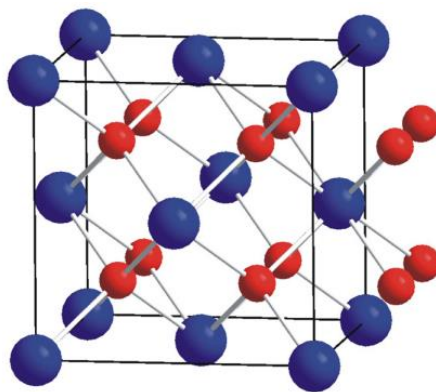
Ένας άλλος τομέας που χρησιμοποιούνται ευρέως και με ενθαρρυντικά αποτελέσματα τα νανοσωματίδια αργύρου, είναι ο χώρος της κατάλυσης. Ο κύριος λόγος που αποτελούν ένα τόσο ελκυστικό προϊόν δεν είναι άλλος από την υψηλή αναλογία επιφάνειας/όγκου που καθιστούν τα άτομα της επιφάνειας τους ιδιαίτερος ενεργά. Με λίγα λόγια, χαρακτηρίζονται από υψηλή δραστηριότητα και επιλεκτικότητα, χημική και θερμική σταθερότητα, δυνατότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων, χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και μεγάλη διάρκεια ζωής (Ardakani, et al., 2021), (Nasrollahzadeh, et al., 2016). Επιπλέον, λόγω της φύσης του ως ευγενές μέταλλο, χαρακτηρίζεται από ένα φαινόμενο επιφανειακών πλασμονικών συντονισμών (LSPRs) που του παρέχει σημαντικές οπτικές ιδιότητες και απορρόφηση φωτός σε όλη την ορατή και την εγγύς υπέρυθη περιοχή, κυρίως για χρήση σε ηλιακά συστήματα (Gangishetty, et al., 2013).

Ο άργυρος σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις, όπως Ag₂CO₃, Ag₃PO₄, Ag₂O, οι οποίες είναι γνωστές για τις εξαιρετικές φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες. Τα υλικά αυτά μπορούν να εκμεταλλεύονται το ηλιακό φως, το οποίο αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, προκειμένου να ενεργοποιηθούν δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών και να δράσουν ως καταλύτες για πολυάριθμες χημικές αντιδράσεις (Parageorgiou, et al., 2022). Ειδικότερα, για το Ag₂CO₃, η ζώνη αγωγιμότητας του αποτελείται από υβριδοποιημένες καταστάσεις Ag(s), οι οποίες είναι υπεύθυνες για την υψηλή διασπορά του, την υψηλή κινητικότητα φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και την αποτροπή επανασυνδυασμού των φορέων με αποτέλεσμα μοναδικές φωτοκαταλυτικές αποδόσεις (Petala, et al., 2020). Παρ' όλ' αυτά, χαρακτηρίζεται από μεγάλη φωτοευαισθησία και συχνά αντιμετωπίζει προβλήματα φωτοδιάβρωσης. Κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης υπό ορατό φως, είναι πιθανό τα ιόντα Ag⁺ του ανθρακικού αργύρου να αναχθούν από τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια προς σχηματισμό μεταλλικού αργύρου στην επιφάνεια. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα να μειωθεί η καταλυτική δραστηριότητα του υλικού και να επέλθει η απενεργοποίηση του καθώς τα νανοσωματίδια αργύρου λειτουργούν ως κέντρα επανασύνδεσης ηλεκτρονίων - οπών. Η ακινητοποίηση του Ag₂CO₃ σε υποστρώματα άλλων υλικών, για παράδειγμα πυριτίας, αποτελεί μία αποτελεσματική λύση για την αναστολή του φαινομένου της φωτοδιάβρωσης (Dai, et al., 2012).

Έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες έρευνες όπου τα AgNPs λειτουργούν ως ετερογενείς καταλύτες σε διάφορες χημικές αντιδράσεις (Ardakani, et al., 2021) καθώς και για την αποικοδόμηση τοξικών ρύπων, όπως είναι η 4-νιτροφαινόλη και το πορτοκαλί μεθυλένιο (Nguyen, et al., 2020). Σχετικά με τις νανοδομές πυρήνα-κελύφους με άργυρο έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό σχετικά με την καταλυτική τους δράση. Κάποια παραδείγματα είναι οι συνθέσεις Ag@CeO₂ ως ηλεκτρολύτες σε μπαταρίες λιθίου (Liu, et al., 2015) και ως καταλύτες για την αναγωγή ακόρεστων αλδευδών (Mitsudome, et al., 2013), Ag@RGO@TiO₂ για αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης και του μπλε μεθυλίου (Nasrollahzadeh, et al., 2016) και Pd@Ag για καταλυτική αποικοδόμηση της χρωστικής ουσίας condo red (Salem, et al., 2018). Είναι χαρακτηριστικό πως σε κάθε περίπτωση προέκυψαν βελτιωμένα αποτελέσματα συγκριτικά με τα αμιγή υλικά. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο φαινόμενο συνέργειας μεταξύ πυρήνα και κελύφους που προσφέρουν άφθονες ενεργές και καταλυτικές θέσεις για τη διάσπαση της εκάστοτε ένωσης καθώς και στην ομοιογενή διασπορά των νανοσωματιδίων τους παρέχοντας ακόμα πιο υψηλή ειδική επιφάνεια και άρα πιο ενεργά άτομα (Liu, et al., 2015) (Mitsudome, et al., 2013).

1.3.3. Το διοξείδιο του δημητρίου (CeO₂) ως κέλυφος και φωτοκαταλύτης

Το δημήτριο (Ce) είναι μέταλλο και ανήκει στις λανθανίδες ή σπάνιες γαίες του περιοδικού συστήματος. Λαμβάνοντας υπόψιν τις οξειδωτικές του καταστάσεις, Ce⁺⁴, Ce⁺³, σχηματίζει δύο κύριες σειρές οξειδίων, το διοξείδιο (CeO₂) και το τριοξείδιο (Ce₂O₃) του δημητρίου. Σχετικά με το CeO₂, κρυσταλλώνεται στη φθοριτική κυβική εδροκεντρωμένη δομή (fcc) με σταθερά κυψελίδας $c = 5.407\text{\AA}$. Όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, η δομή του αποτελείται από 8 άτομα οξυγόνου που περιβάλλουν κάθε κατιόν Ce στις γωνίες



Εικόνα 1.3.2. Κυβική εδροκεντρωμένη δομή του CeO₂. Τα άτομα του δημητρίου απεικονίζονται με μπλε χρώμα και του οξυγόνου με κόκκινο. (Walton, 2011)

ενός κύβου. Η μοναδιαία κυψελίδα έχει τον τύπο Ce₄O₈ με τα άτομα οξυγόνου να συμπληρώνουν τις τετραεδρικές θέσεις γύρω από το δημήτριο (Montini, et al., 2016), (Walton, 2011)

Το διοξείδιο του δημητρίου είναι ένα μη τοξικό υλικό χαμηλού κόστους με μοναδικές οξειδοαναγωγικές ιδιότητες, υψηλή φωτοσταθερότητα και υψηλό δείκτη διάθλασης. Χαρακτηρίζεται ως ημιαγώγιμο με ευρύ χάσμα ζώνης που κυμαίνεται από 2.6 μέχρι 3.4eV, ανάλογα τη μέθοδο παρασκευής, και απορροφά κοντά στην περιοχή της υπεριώδης και ελάχιστα της ορατής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Αξίζει επίσης να αναφερθεί η θερμική και χημική του σταθερότητα, η υψηλή σκληρότητα 6-7 Mohs και η ιοντική αγωγιμότητα των ατόμων οξυγόνου (Kusmierek, 2020). Εξαιτίας αυτών καθώς και της φιλικότητας του προς το περιβάλλον, το CeO₂ έχει αποσπάσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών, όπου το καθιστούν ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για χρήση στο πεδίο της οπτοηλεκτρονικής και φωτοκατάλυσης (Mao, et al., 2008).

Έχει σημαντικές εφαρμογές σε διάφορα πεδία, όπως η ενέργεια, το περιβάλλον, η ιατρική, η φαρμακευτική, αλλά οι περισσότερες σχετίζονται με την κατάλυση. Οι πιο γνωστές είναι οι χρήσεις του ως συστατικό αποθήκευσης οξυγόνου, ως προσροφητικό μέσο καθώς και ως ηλεκτρόδιο σε κυψέλες καυσίμων στερεού οξειδίου (Montini, et al., 2016). Εκτός αυτών, λειτουργεί ως φωτοκαταλύτης για την αποικοδόμηση οργανικών ρύπων, που θα αναλυθεί σε επόμενο κεφάλαιο, για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, ως προστατευτική επίστρωση μετάλλων, ως υλικό στίλβωσης, ως αισθητήρας, σε ηλιακά συστήματα, κ.α. (Kusmierek, 2020).

Τα τελευταία χρόνια, επίσης, έχουν αυξηθεί σημαντικά οι μελέτες σχετικά με το ρόλο της δημητρίας σε νανοδομές πυρήνα-κελύφους. Διάφορες συνθέσεις έχουν λάβει χώρα, όπως για παράδειγμα PS@CeO₂ για χημική μηχανική στίλβωση (Chen, et al., 2011), CeO₂@TiO₂ για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε μεθανόλη (Abdullah, et al., 2017), Ag@CeO₂ για μπαταρίες λιθίου (Liu, et al., 2015) και CeO₂@SiO₂ για διάφορες οπτικές ιδιότητες (Fang, et al., 2012). Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα 1.3.2. , ο μηχανισμός που συντελεί καθοριστικά σε αυτά τα θετικά αποτελέσματα είναι η δυνατότητα συνεργασίας των υλικών της εσωτερικής και εξωτερικής δομής προς σχηματισμό της επιθυμητής μορφολογίας και άρα των επιθυμητών ιδιοτήτων (Liu, et al., 2015), (Mitsudome, et al., 2013), όπως είναι η επιφανειακή αντιδραστικότητα, η σταθερότητα του πυρήνα και οι οπτικές ιδιότητες (Selvi, et al., 2014).

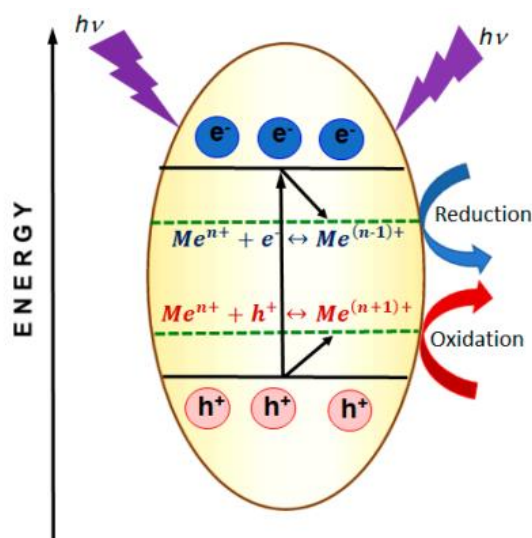
Οι καταλυτικές του αποδόσεις οφείλονται σε τρεις παράγοντες : στην υψηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου, στην εύκολη μετάβαση από την οξειδωτική κατάσταση +3 στην +4 και το αντίστροφο καθώς και στην αφθονία των κενών θέσεων οξυγόνου λόγω της ανοιχτής φθοριτικής δομής σε στερεά κατάσταση. Θετική επίδραση έχουν εξίσου το μικρό μέγεθος των σωματιδίων της και η υψηλή ειδική της επιφάνεια, που καθορίζεται κατά κύριο λόγο από το σχήμα (Walton, 2011), (Fang, et al., 2015).

Στα πλαίσια του πεδίου της φωτοκατάλυσης, επειδή το διοξείδιο του δημητρίου θεωρείται ημιαγωγικό υλικό με ευρύ χάσμα ζώνης (περίπου 3eV), η δράση του αυτή επιτυγχάνεται υπό ακτινοβολία υπεριώδους φωτός. Αυτό συνεπάγεται πως σε αντίστοιχες εφαρμογές παρουσία ήλιου, το CeO_2 δεν θεωρείται κατάλληλο. Για την αποτελεσματική αντιμετώπιση αυτού του ζητήματος, έχουν προταθεί δύο λύσεις : 1) το ντοπάρισμα της δημητρίας με άλλα στοιχεία, μέταλλα ή μη, ώστε η πρώτη να γίνει δραστική στην περιοχή της ορατής ακτινοβολίας και 2) η χρήση διαφόρων τεχνικών με σκοπό τη μείωση του ενεργειακού χάσματος του υλικού και τον σχηματισμό επιφανειακών ατελειών (Montini, et al., 2016), (Tran, et al., 2022).

Στην πρώτη περίπτωση, το διοξείδιο του δημητρίου μπορεί να ενωθεί με μεταλλικά, μη μεταλλικά στοιχεία (B, C, N, F, Mg, La) και ενώσεις προκειμένου να τροποποιηθούν οι ηλεκτρονιακές τους ιδιότητες και να ληφθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Η πρόσμιξη του με μέταλλα μετάπτωσης (3d), για παράδειγμα Fe, Mn, Co, ενισχύει την κινητικότητα των εξιτονίων, διευκολύνοντας την επιφανειακή αντίδραση. Ενώσεις γνωστές για τις φωτοκαταλυτικές τους εφαρμογές, TiO_2 , ZrO_2 και οξείδιο του γραφενίου, όταν προστέθηκαν σε CeO_2 έδειξαν βελτιωμένες επιδόσεις, από τα αντίστοιχα αμιγή υλικά, ιδιαίτερα στην αποικοδόμηση οργανικών ρύπων όπως μπλε του μεθυλενίου και 4-νιτροφαινόλη. Η ενίσχυση αυτή αποδίδεται κυρίως στον καλύτερο διαχωρισμό οπών-ηλεκτρονίων, στη μείωση του ενεργειακού χάσματος και στη μεταφορά της ζώνης απορρόφησης στην ορατή περιοχή (Montini, et al., 2016), (Kusmierek, 2020).

Στην δεύτερη περίπτωση, μία από τις πιο γνωστές τεχνικές για την ελεγχόμενη δημιουργία ατελειών είναι η ακτινοβολία με δέσμη ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο το χάσμα ζώνης του CeO_2 μειώνεται αισθητά και ενισχύεται η δραστηριότητα του στο ορατό φως, με βάση τις αρχές της μηχανικής των ατελειών. Οι επιφανειακές ατέλειες, όπως οι κενές θέσεις οξυγόνου, αυξάνονται και άρα εμποδίζουν την επανασύνδεση των οπών και των ηλεκτρονίων λειτουργώντας ως παγίδες και θέσεις δέσμευσης για τις προσροφούμενες ουσίες, βελτιώνοντας την φωτοκαταλυτική απόδοση. Με την μέθοδο αυτή, είναι δυνατή και

η παραγωγή νανοσωματιδίων δημητριάς που λόγω του μικρού μεγέθους της βελτιώνει την καταλυτική απόδοση (Khan, et al., 2014).



Εικόνα 1.3.3. Σχηματική απεικόνιση επίδρασης των μεταλλικών προσμίξεων στο CeO₂ στο διαχωρισμό οπών-ηλεκτρονίων. (Kusmierrek, 2020)

Παρ' όλ' αυτά, υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που επιδρούν ικανοποιητικά στην φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του CeO₂. Έρευνες έχουν δείξει πως σε υψηλές θερμοκρασίες καταλυτικών μετρήσεων ευνοείται η κινητικότητα των κενών θέσεων οξυγόνου. Σημαντική εξάρτηση υπάρχει επίσης από την υφή, το σχήμα, την κρυσταλλικότητα του οξειδίου καθώς και τη μέθοδο παραγωγής, όπου επηρεάζει όλα τα υπόλοιπα και μπορεί να διαμορφώσει τροχιακές στοιβάδες 4f συμβάλλοντας στη μεταφορά ηλεκτρονίων. Οι βελτιωμένες επιδόσεις του υπό ορατό φως αποδίδονται εξίσου και στις συγκεντρώσεις των διαφορετικών ιόντων δημητρίου, με μεγαλύτερες ποσότητες Ce⁺³ να επιφέρουν τον σχηματισμό περισσότερων ατελειών, ενώ των Ce⁺⁴ μικρότερο χάσμα ζώνης. Τέλος, αξίζει επίσης να σημειωθεί πως η σύνθεση του οξειδίου σε νανομετρική κλίμακα έχει θετικό αντίκτυπο καθώς αυξάνει την ειδική επιφάνεια των σωματιδίων και άρα την δραστηριότητα τους (Montini, et al., 2016), (Kusmierrek, 2020).

2. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

2.1. Γενικά Στοιχεία

Τα πολυμερή είναι μακρομοριακές ενώσεις που σχηματίζονται από τη χημική σύνδεση μικρότερων μορίων ή επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων, τα μονομερή. Τα μόρια αυτά είναι ενωμένα μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό, ενώ ο αριθμός, ο προσανατολισμός και κυρίως η δομή τους μέσα στο πολυμερές ποικίλλουν, προσφέροντας κάθε φορά διαφορετικές ιδιότητες. Υπάρχουν άπειροι συνδυασμοί μονομερών που μπορούν να ενωθούν προς το σχηματισμό ενός πολυμερούς, καθιστώντας αυτή την οικογένεια υλικών τεράστια (Callister, et al., 2020).

Κάποιες από τις ενδιαφέρουσες ιδιότητες που παρουσιάζουν είναι η ακαμψία και ελαστικότητα, η ηλεκτρική και οπτική αγωγιμότητα, η αντίσταση έναντι στη διάβρωση καθώς και η ευελιξία ως προς τη σύνθεση τους. Επιπλέον, ορισμένα χαρακτηριστικά τους είναι ιδιαίτερα χρήσιμα, εκτός των άλλων, σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως το σύνολο των ιδιοτήτων του παραμένει πρακτικά αμετάβλητο με την προσθήκη ή αφαίρεση μίας ή περισσότερων δομικών μονάδων (Gad, 2014). Για τους παραπάνω λόγους, τα πολυμερή θεωρούνται εύστοχα τα πλέον πολύπλευρα και προσαρμοστικά σε πρακτικές απαιτήσεις υλικά.

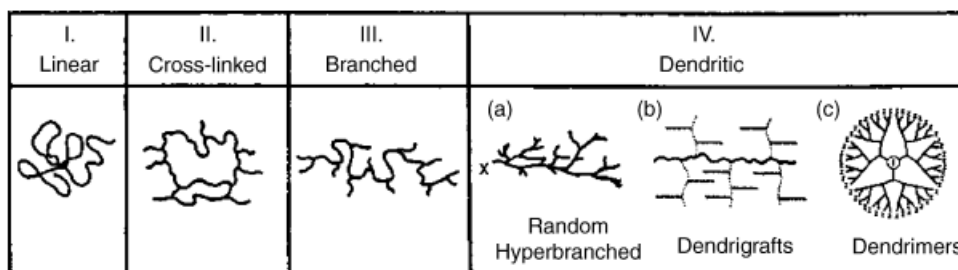
Η κύρια ταξινόμηση τους γίνεται με βάση τις μακρομοριακές ενώσεις σε : (Gad, 2014)

- Ανόργανα, τα οποία αποτελούνται από διάφορα άτομα εκτός του άνθρακα
- Οργανικά, όπου ένα σημαντικό μέρος της αλυσίδας τους αποτελείται από άτομα άνθρακα

Παρ' όλ' αυτά, τα οργανικά διαχωρίζονται εκ νέου σε τρεις ομάδες ανάλογα τη ταυτότητα των ατόμων που τα αποτελούν σε : (Gad, 2014)

- i. Φυσικά, όπως είναι οι πρωτεΐνες και οι πολυσακχαρίτες
- ii. Συνθετικά, όπως θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα
- iii. Υδρογέλες, ένα υδρόφιλο δίκτυο που διογκώνεται στο νερό

Μια ακόμα κατηγοριοποίηση των πολυμερών, που αφορά τη μοριακή δομή τους, ορίζει τέσσερις αρχιτεκτονικές όπως φαίνονται και στην εικόνα 2.1.1. : τα γραμμικά (linear), τα διασυνδεδεμένα (cross-linked), τα διακλαδισμένα (branched) και τα δενδριτικά (dendritic) πολυμερή (Callister, et al., 2020).



Εικόνα 2.1.1. Σχηματική απεικόνιση των τεσσάρων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών. (Seiler, 2006)

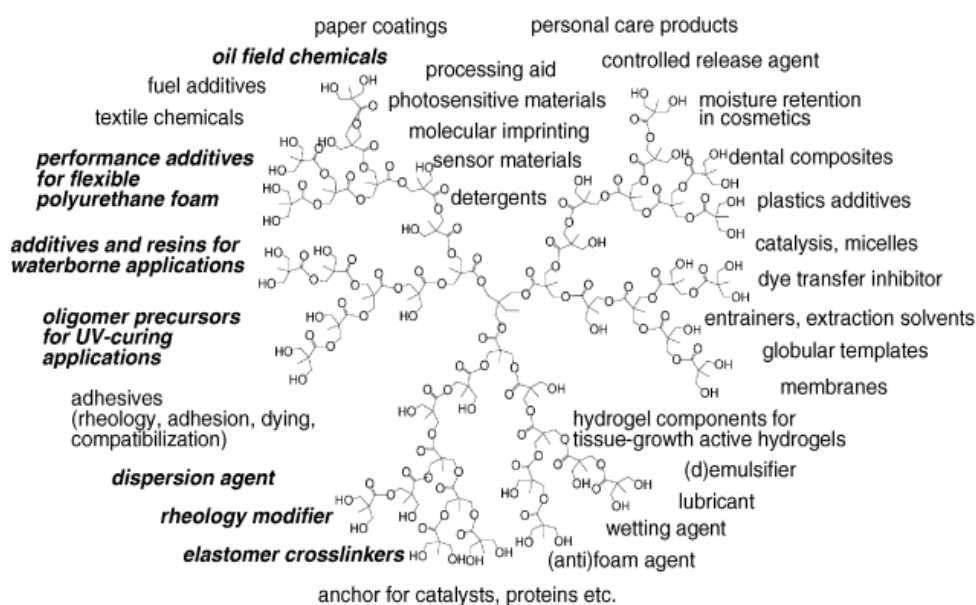
2.2. Δενδριτικά Υπερδιακλαδισμένα Πολυμερή

Τα δενδριτικά πολυμερή αναγνωρίζονται ως η τέταρτη κατηγορία των μακρομοριακών αρχιτεκτονικών (εικόνα 2.1.1.) με δομή υψηλού βαθμού διακλαδώσεως. Είναι μακρομόρια μεγέθους νανοδιαστάσεων και συνίστανται από τρία διακριτά τμήματα : τον κεντρικό πυρήνα, τα επαναλαμβανόμενα μονομερή και τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες. Διαχωρίζονται σε τρία υποσύνολα που βασίζονται στο βαθμό δομικού ελέγχου α) τα τυχαία υπερδιακλαδισμένα (random hyperbranched), β) τα δενδριτικά εμβολιασμένα (dendrigrafts) και γ) τα δενδριμερή (dendrimers) πολυμερή για το καθένα από τα οποία παρατηρούνται διαφορετικές ιδιότητες (Arkas, 2012).

Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, της παραπάνω κατηγορίας, είναι δενδριτικά μακρομόρια με υψηλό βαθμό διακλαδώσεων και με μεγάλο αριθμό λειτουργικών ομάδων. Παρουσιάζουν πολυδιασπορά και ακανόνιστη δομή όσο αφορά τη διακλάδωση, η οποία μπορεί να συγκριθεί με αυτή ενός δέντρου με μεγάλα και μικρότερα κλαδιά. Στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους συγκαταλέγεται επίσης η υψηλή διαλυτότητα και θερμική σταθερότητα, τα οποία επηρεάζονται σημαντικά από τον βαθμό διακλάδωσης. Έχουν αυξημένη συμβατότητα με άλλα πολυμερή υλικά, ενώ οι μηχανικές τους ιδιότητες είναι σχετικά περιορισμένες (Zhang, et al., 2022), (Yates, et al., 2004).

Σε αντίθεση με τα δενδριμερή της ίδιας ομάδας, παρασκευάζονται εύκολα μέσω αντιδράσεων ενός σταδίου από τα αντίστοιχα μονομερή, με αποτέλεσμα να υπερτερούν αυτών, ειδικά στον βιομηχανικό τομέα. Οι περισσότερες από τις χρήσεις τους βασίζονται στην απουσία αλυσιδωτών δεσμών, στο σφαιρικό σχήμα και τον μεγάλο αριθμό λειτουργικών ομάδων που έχει το κάθε μόριο στην επιφάνεια του. Οι ενεργές ομάδες επιτρέπουν την προσαρμογή των ρεολογικών, θερμικών και διαλυτικών ιδιοτήτων προσφέροντας έτσι σε αυτά τα υλικά μια ποικιλία εφαρμογών, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.2.1. (Seiler, 2006).

Εξαιτίας των χαρακτηριστικών που προαναφέρθηκαν, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή έχουν προσελκύσει το βιομηχανικό ενδιαφέρον και πολλά από αυτά έχουν ήδη εμπορευματοποιηθεί ή βρίσκονται σε προχωρημένο αναπτυξιακό επίπεδο όσο αφορά τους κλάδους της ιατρικής, της κλωστοϋφαντουργίας κ.α. Μία κύρια χρήση στον εμπορικό τομέα είναι ως δραστικό μέσο σε επικαλύψεις ή στην παρασκευής ρητίνης. Άλλες εν δυνάμει εφαρμογές περιλαμβάνουν τη διαχείριση υπερδιακλαδισμένων πολυμερών σε διεργασίες διαχωρισμού, σαν πρόσθετα σε γραμμικά πολυμερή για την ενίσχυση των ρεολογικών τους ιδιοτήτων, σαν τροποποιητές επιφανειών καθώς και σε ολόκληρο τον τομέα της χημικής μηχανικής. Εκτός από τις παραδοσιακές εφαρμογές, η ξεχωριστή δενδριτική δομή τους ανοίγει το δρόμο προς τη νανοτεχνολογία, με εφαρμογές που βασίζονται σε συγκεκριμένες εγκλεισμένες ενεργές ομάδες, στον σχηματισμό πόρων και κοιλοτήτων καθώς και στη σύνθεση νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους. Κάποια παραδείγματα είναι τα λεπτά υμένα σε συσκευές αισθητήρων και διαγνώσεων, η δημιουργία πορώδους σε νανοαφρούς και ως διακινητές για ειδικά πρόσθετα, καταλυτικά μόρια και φάρμακα (Seiler, 2006), (Voit, et al., 2009), (Yeon, et al., 2018)

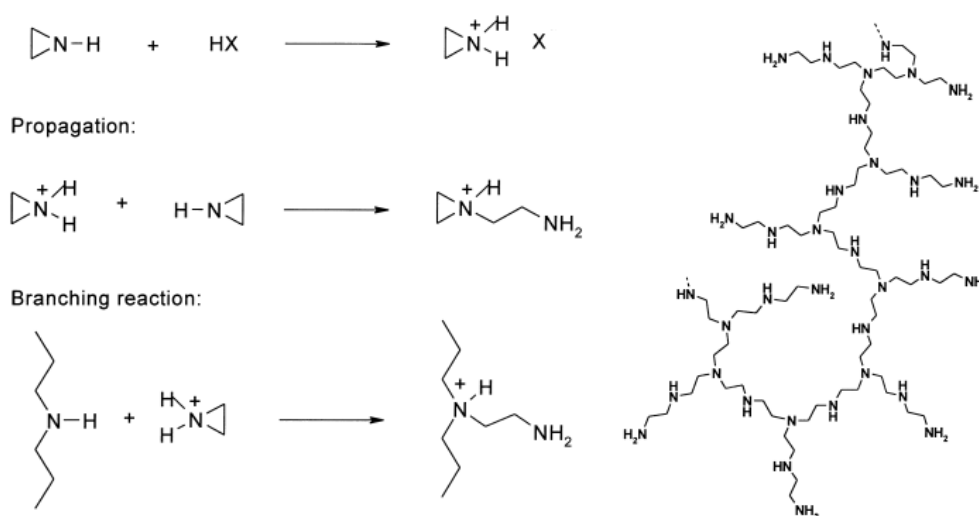


Εικόνα 2.2.1. Παραδείγματα εφαρμογών των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών. Με έντονη γραμματοσειρά εμφανίζονται οι εμπορικές εφαρμογές. (Seiler, 2006)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, κατά τη διεξαγωγή των πειραματικών διαδικασιών έγινε χρήση υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς και συγκεκριμένα της πολυαιθυλενιμίνης (polyethilenimine, PEI), όπου αναλύεται παρακάτω.

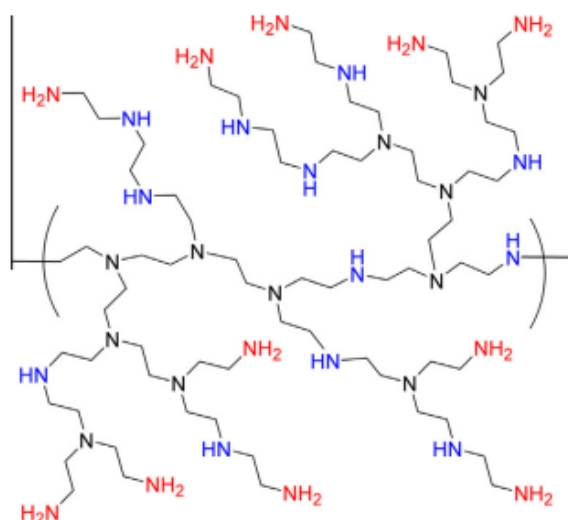
2.2.1. Υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (HBPEI)

Η πολυαιθυλενιμίνη είναι ένα κατιονικό πολυμερές με την υψηλότερη πυκνότητα θετικού φορτίου όταν πρωτονιωθεί πλήρως σε υδατικό διάλυμα. Βρίσκει εφαρμογές στον βιομηχανικό τομέα, στην ιατρική και βιολογία. Συναντάται σε δύο μορφές, ως γραμμική και ως υπερδιακλαδισμένη. Για τη σύνθεση της δεύτερης, λαμβάνει χώρα κατιονικός πολυμερισμός της αζιριδίνης είτε σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία αλκοολικού ή υδατικού διαλύματος είτε σε χαμηλές θερμοκρασίες απουσία διαλυτών, σύμφωνα με την πορεία αντιδράσεων έναρξης, προόδου και δημιουργίας διακλαδώσεων όπως απεικονίζονται στην εικόνα 2.2.2. (Harpe, et al., 2000)



Εικόνα 2.2.2. Πορεία αντιδράσεων σύνθεσης υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης. (Harpe, et al., 2000)

Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνης (hyperbranched poly-ethyleneimine, HBPEI) αποτελεί ένα τυπικό παράδειγμα της γενικής κατηγορίας δενδριτικών πολυμερών, που χαρακτηρίζεται από υψηλής και μη συμμετρικής διακλάδωσης μακρομοριακή και σφαιρική δομή. Είναι μια αλειφατική πολυαμίνη με εξαιρετική λειτουργικότητα, βαθμό διακλάδωσης μεταξύ 65-75% και σχετικά στενή πολυδιασπορά (Harpe, et al., 2000), (Kitsou, et al., 2019). Περιέχει πρωτοταγής, δευτεροταγής και τριτοταγής αμινομάδες έναντι της γραμμικής που αποτελείται μόνο από πρωτοταγής και δευτεροταγής. Οι επαναλαμβανόμενες αιθυλαμινομάδες είναι υπεύθυνες για την υψηλή διαλυτότητα της καθώς και για την καλύτερη ρυθμιστική ικανότητα. Επιπλέον, παρέχει μια ποικιλία μοριακών βαρών που καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες της (Pandey, et al., 2016), (Tsiourvas, et al., 2013).



Εικόνα 2.2.3. Χημική δομή υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (HBPEI). Με κόκκινο απεικονίζονται οι πρωτοταγής αμινομάδες, με μπλε οι δευτεροταγής και με μαύρο οι τριτοταγής. (Tsiourvas, et al., 2013)

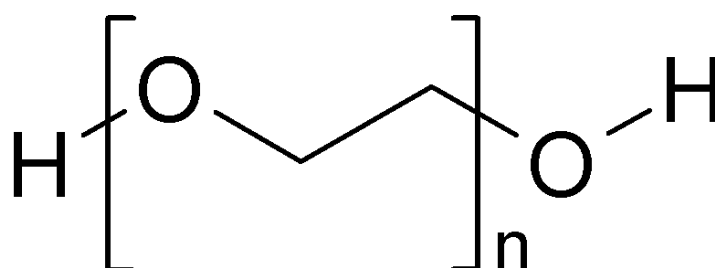
Στη βιβλιογραφία αναφέρεται πως τα πολυμερή που φέρουν κατάλληλες ομάδες σύμπλεξης, όπως οι αμίνες, είναι δυνατόν να πραγματοποιούν συμπλοκοποίηση με ποικίλα ιόντα μετάλλων. Οι αμινομάδες της HBPEI σχηματίζουν τέτοια σύμπλοκα εξαιτίας του ελεύθερου ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου, ενώ η μεταξύ τους αλληλεπίδραση εξαρτάται σημαντικά από το pH του διαλύματος. Ειδικότερα, σε χαμηλές τιμές pH, όπου η πλειοψηφία των αμινομάδων είναι πρωτονιομένη, η έλξη των μεταλλικών ιόντων με το πολυμερές είναι ασθενής και κατά συνέπεια τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα δεν είναι σταθερά. Από την άλλη, όσο το pH του διαλύματος αυξάνεται, η αλληλεπίδραση των ιόντων και των αμίνων είναι ισχυρότερη και άρα η συμπλοκοποίηση σταθερότερη (Rivas, et al., 2003).

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα υλικά αυτά είναι λειτουργικά, γεγονός που οφείλεται στο μεγάλο αριθμό δραστικών ομάδων που έχουν στην επιφάνεια τους και ταυτόχρονα μπορούν να διαλυθούν σε αρκετούς οργανικούς διαλύτες. Παρουσιάζουν χαμηλό σημείο υαλώδους μεταπτώσεων και ιξώδους λόγω του μεγάλου βαθμού και μικρού μήκους διακλάδωσης που αποτρέπουν την κρυστάλλωση και τη σύμπλεξη μεταξύ των μακρομορίων τους. Η ικανότητα ενθυλάκωσης διαφόρων χημικών ενώσεων, όπως ιόντα μικρού μοριακού βάρους, στο εσωτερικό τους είναι ένα ακόμα αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό. Αυτές οι ιδιότητες είναι χρήσιμες σε μια βιομηχανικών εφαρμογών, ενώ τα άτομα αζώτου που βρίσκονται στις αμινομάδες της πολυαιθυλενιμίνης οδηγούν σε χηλικές αλληλεπιδράσεις που προορίζονται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (Harpe, et al., 2000).

2.3. Πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG)

Τα τελευταία χρόνια έχουν εκφραστεί αρκετές ανησυχίες σχετικά με τις αρνητικές περιβαλλοντικές συνέπειες ορισμένων πολυμερών. Για αυτό το λόγο, το ενδιαφέρον έχει στραφεί πλέον στη χρήση πολυμερών με χαρακτήρα φιλικό προς το περιβάλλον, όπως είναι η πολυαιθυλενογλυκόλη, η οποία και χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές διαδικασίες.

Η πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) είναι ένα συνθετικό πολυμερές, που ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των πολυαιθέρων, με γενικό τύπο H(OCH₂CH₂)_nOH και συναντάται σε τρεις μορφές, ως διακλαδισμένη, ως γραμμική και σε γεωμετρικές πολλαπλών βραχιόνων π.χ. combo-like. Παρασκευάζεται συνήθως με ανιονικό πολυμερισμό μεταφοράς αλυσίδας του οξειδίου του αιθυλενίου και η επαναλαμβανόμενη μονάδα της είναι OCH₂CH₂. Αυτό το μονομερές αποτελείται από ένα άτομο οξυγόνου, το οποίο είναι πολικό και από μία μη πολική ομάδα την (CH₂)₂, ενώ ο δεσμός είναι της μορφής C-O-C. Σε κάθε πλευρά της μακρομοριακής αλυσίδας βρίσκονται υδροξυλομάδες -OH που αποτελούν ομοιοπολικές θέσεις πρόσδεσης διαφόρων μορίων (Zia, et al., 2017), (Ahmad, et al., 2011), (Zarrintaj, et al., 2020).



Εικόνα 2.3.1. Χημική δομή πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG). (Zarrintaj, et al., 2020)

Ως προς τις ιδιότητες, αυτό το πολυμερές είναι υδρόφιλο, διαλυτό τόσο σε υδατικά διαλύματα όσο και σε οργανικούς διαλύτες όπως αιθανόλη, ακετόνη, χλωροφόρμιο. Παρέχει μία ποικιλία μοριακών βαρών, συνήθως μέχρι 20.000, όπου είναι υπεύθυνα για τις μεταβολές χαρακτηριστικών όπως το σημείο τήξης και το ιξώδες, ενώ είναι ιδιαίτερα μη τοξικό, βιοσυμβατό και βιοαποικοδομήσιμο (Zia, et al., 2017). Έχει την ικανότητα να ενώνεται με άλλες χημικές ενώσεις, πχ χιτοζάνη και PLGA, όπου ενισχύουν σημαντικά την κρυσταλλικότητα του και τη μηχανική και θερμική σταθερότητα (Sikka, et al., 2019).

Εξαιτίας των παραπάνω ευνοϊκών ιδιοτήτων και ειδικά του φιλικού περιβαλλοντικού χαρακτήρα, χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό σε εφαρμογές της μηχανολογίας, της κλωστοϋφαντουργικής και της βιοϊατρικής για χορήγηση φαρμάκων, για βελτίωση της υδατικής τους διαλυτότητας και στη μηχανική των ιστών. Ακόμα, λειτουργεί ως πλαστικοποιητής σε πολυμερή υλικά, ως αναγωγικός και σταθεροποιητικός παράγοντας για δημιουργία νανοσωματιδίων όπως ο άργυρος, για την τροποποίηση επιφανειών καθώς και για τη σύνθεση υδρογελών (Zia, et al., 2017), (Ahmad, et al., 2011).

3. ΚΑΤΑΛΥΣΗ, ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΡΥΠΟΙ

3.1. Κατάλυση και Φωτοκατάλυση

Η ραγδαία βιομηχανική ανάπτυξη των τελευταίων ετών, έχει προκαλέσει μεγάλη εξάρτηση ποικίλων μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και δραματική αύξηση της συγκέντρωσης των μολυσματικών ρύπων τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και στα ύδατα, που με τη σειρά τους οδηγούν σε σοβαρές ενεργειακές και περιβαλλοντικές κρίσεις, όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η όξινη βροχή. Είναι λοιπόν μείζονος σημασίας η ανάπτυξη νέων βιώσιμων τεχνολογιών και μεθόδων για την εξάλειψη αυτών των φαινομένων.

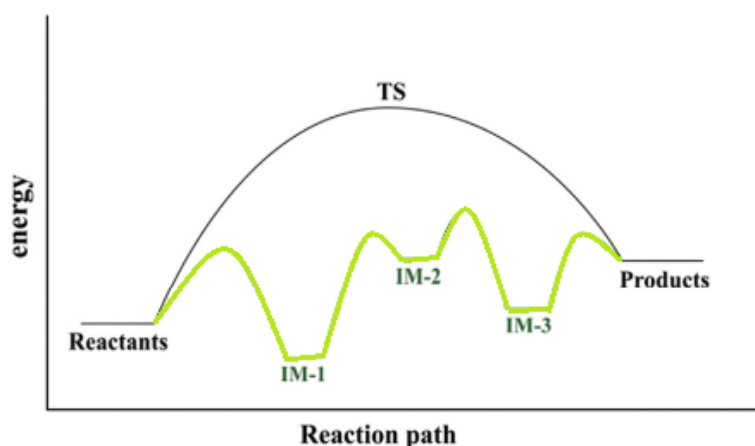
Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων τεχνολογιών, αποτελούν η κατάλυση και η φωτοκατάλυση, οι μηχανισμοί των οποίων θα εξεταστούν παρακάτω. Η ερευνητική δραστηριότητα γύρω από αυτούς τους τομείς συνεχώς και αυξάνεται με στόχο να καταστήσουν διάφορες χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα πιο αποτελεσματικές και φιλικές προς το περιβάλλον. Η κάθε μία από αυτές έχει πληθώρα εφαρμογών στη βιομηχανική παραγωγή, στις βιοχημικές διεργασίες, στην επεξεργασία αποβλήτων, στην αποθήκευση ενέργειας και στην πράσινη χημεία με σκοπό τη διασφάλιση της ελαχιστοποίησης των επικίνδυνων ουσιών και των ανεπιθύμητων παραπροϊόντων μέσω μιας μη ρυπογόνου διαδικασίας. Μία ακόμα ενδιαφέρον και πολλά υποσχόμενη χρήση αυτών των μεθόδων είναι η αποδόμηση τοξικών ρύπων, όπου θα μας απασχολήσει αργότερα (Kakaei, et al., 2019), (Xu, 2021), (Ameta, et al., 2018).

Η *κατάλυση* περιγράφεται ως δράση ενός καταλύτη, μιας χημικής ουσίας σε ποικίλες μορφές, που επιταχύνει το ρυθμό της εκάστοτε χημικής αντίδρασης, ενώ η ίδια παραμένει αμετάβλητη από αυτή. Διακρίνεται σε δύο κύριες κατηγορίες με βάση τη φύση του καταλύτη και τη φάση που διεξάγεται η καταλυτική αντίδραση : (Inglezakis, et al., 2006), (Kakaei, et al., 2019)

- Ομογενή κατάλυση (homogeneous catalysis), όπου ο καταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με τα αντιδρώντα, συνήθως αέρια ή υγρή.
- Ετερογενή κατάλυση (heterogeneous catalysis), όπου ο καταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από τα αντιδρώντα, με τον πρώτο να είναι κυρίως σε στερεή κατάσταση και τα δεύτερα σε αέρια ή υγρή.

Εκτός αυτών, οι δύο παραπάνω κατηγορίες διαφέρουν και στον τρόπο που λαμβάνει χώρα η καταλυτική δραστηριότητα. Στην ομογενή κατάλυση, ο καταλύτης αντιδρά με τουλάχιστον ένα αντιδρών προς σχηματισμό ενός ενδιάμεσου προϊόντος, το οποίο με τη σειρά του αντιδρά για την παραγωγή του τελικού. Από την άλλη, στην περίπτωση της ετερογενούς κατάλυσης, η οποία συχνά αναφέρεται και ως επιφανειακή, τα αντιδρώντα προσροφώνται στα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του καταλύτη, αποδυναμώνονται οι δεσμοί τους και δημιουργούνται νέες ενώσεις. Με λίγα λόγια, η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τρία στάδια : την προσρόφιση των αντιδρώντων, τη χημική αντίδραση και τέλος την εκρόφιση των προϊόντων από την επιφάνεια του καταλυτικού υλικού. Η εύκολη και οικονομική ανάκτηση του καταλύτη, η υψηλή θερμική σταθερότητα καθώς και η ύπαρξη αρκετών ευνοϊκών θέσεων είναι χαρακτηριστικά της ετερογενούς κατάλυσης, ενώ η εξαιρετική εκλεκτικότητα της ομογενούς. Κάποια παραδείγματα ετερογενών καταλυτών είναι τα μέταλλα (κυρίως τα ευγενή), τα οξείδια, τα άλατα τους και διάφορα οργανικά υλικά.

Σχετικά με τη δράση των καταλυτών, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως δεν μεταβάλλουν τη θερμοδυναμική των αντιδράσεων ούτε τη χημική ισορροπία αλλά την κινητική τους, καθώς και χωρίς αυτούς η αντίδραση θα προχωρούσε αλλά με πιο αργούς ρυθμούς. Στην ουσία παρέχουν μια εναλλακτική οδό αντίδρασης με χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης χωρίς να μεταβληθούν οι ενέργειες αντιδρώντων και προϊόντων. Η καταλυόμενη αντίδραση μπορεί να περιλαμβάνει πολλές ενδιάμεσες και μεταβατικές καταστάσεις συμπλόκων, που είναι τελείως διαφορετικές από το μηχανισμό ενός σταδίου χωρίς καταλύτη. Αυτός ο μηχανισμός απεικονίζεται στην εικόνα 3.1.1. Με αυτόν τον τρόπο περισσότερα μόρια έχουν επαρκή ενέργεια προκειμένου να αντιδράσουν αποτελεσματικά προς το επιθυμητό αποτέλεσμα (Inglezakis, et al., 2006), (Kakaei, et al., 2019)

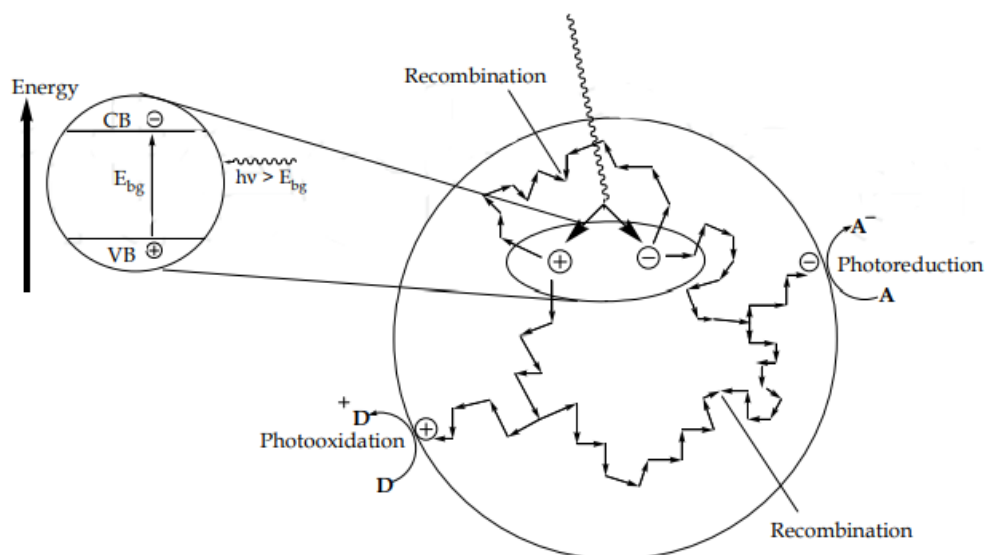


Εικόνα 3.1.1. Ενεργειακά προφίλ μη καταλυόμενης (μαύρη γραμμή) και καταλυόμενης (πράσινη γραμμή) αντίδρασης. IM: ενδιάμεση φάση, TS: μεταβατική κατάσταση. (Kakaei, et al., 2019)

Ο καλύτερος και πιο εποικοδομητικός συνδυασμός καταλύτη και αντιδρώντων επιτυγχάνεται όταν η αλληλεπίδραση τους δεν είναι ούτε πολύ ασθενής ούτε πολύ ισχυρή. Στην πρώτη περίπτωση, δεν θα υπάρξει μετατροπή σε προϊόν, ενώ στην δεύτερη θα σχηματιστεί μία σταθερή ενδιάμεση φάση όπου δεν θα επιτρέψει την περαιτέρω διάσπαση της (Kakaei, et al., 2019).

Η τεχνολογία της *φωτοκατάλυσης* είναι παρόμοια με αυτή της κατάλυσης, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, με τη διαφορά πως ο ρυθμός χημικής αντίδρασης αυξάνεται παρουσία κάποιου φωτοκαταλυτικού υλικού όταν εκτίθεται σε φως. Ο φωτοκαταλύτης δρα ως καταλυτικό υλικό όπου απορροφά το φως, δημιουργώντας έτσι ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών και άρα χημικούς μετασχηματισμούς μεταξύ των αντιδρώντων. Το υλικό αυτό είναι συνήθως ημιαγωγίμο και το χάσμα ζώνης του E_g (ενεργειακή διαφορά ζώνης σθένους και αγωγιμότητας) κυμαίνεται από 1.5 μέχρι 3eV. Ομοίως με την κατάλυση, οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις κατηγοριοποιούνται σε δύο τύπους ανάλογα τη φυσική κατάσταση των συστατικών : (Ameta, et al., 2018), (Yang, et al., 2018)

- Ομογενής φωτοκατάλυση (homogeneous photocatalysis), όπου ο ημιαγωγός και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση, στερεή, αέρια ή υγρή.
- Ετερογενής φωτοκατάλυση (heterogeneous photocatalysis), όπου ο ημιαγωγός και τα αντιδρώντα βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις.

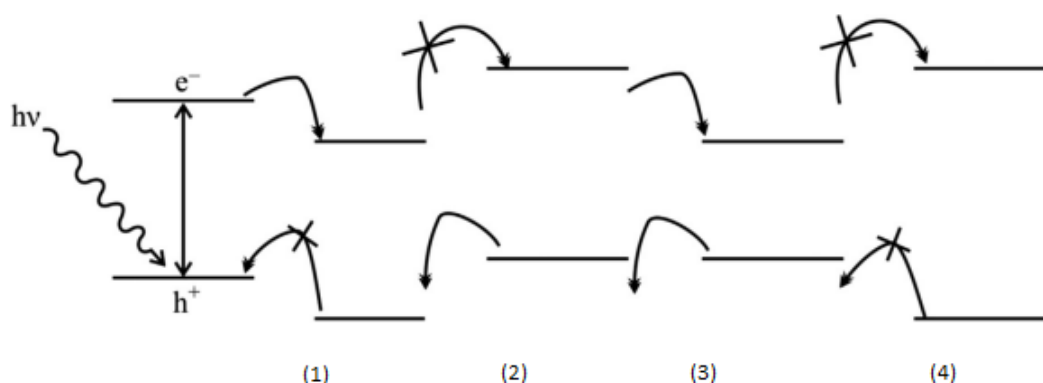


Εικόνα 3.1.2. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. (Haque, et al., 2012)

Κατά τη φωτοκατάλυση, λοιπόν, ο εκάστοτε φωτοκαταλύτης εκτίθεται σε φως του επιθυμητού μήκους κύματος και η ενέργεια των φωτονίων απορροφάται από ένα ηλεκτρόνιο e^- της ζώνης σθένους (VB) όπου διεγείρεται στη ζώνη αγωγιμότητας (CB), δημιουργώντας έτσι μία οπή h^+ στην πρώτη. Με λίγα λόγια πραγματοποιείται φωτοδιέγερση και σχηματισμός ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών, αλλά η ακριβής δράση διαφέρει ανάλογα με το είδος της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας. Η σπουδαιότητα αυτής της διαδικασίας έγκειται στο γεγονός ότι παρέχεται ταυτόχρονα αναγωγικό και οξειδωτικό περιβάλλον από τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και τις οπές αντίστοιχα (Haque, et al., 2012).

Η αλληλεπίδραση του υποστρώματος και του ημιαγωγικού φωτοκαταλυτικού υλικού πραγματοποιείται με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους ανάλογα τις σχετικές θέσεις των ζωνών αγωγιμότητας, σθένους και τα οξειδοαναγωγικά επίπεδα του πρώτου, όπως φαίνεται παρακάτω : (Ameta, et al., 2018)

1. Αναγωγή υποστρώματος, όταν τα οξειδοαναγωγικά επίπεδά του είναι χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη.
2. Οξείδωση υποστρώματος, όταν τα οξειδοαναγωγικά επίπεδά του είναι υψηλότερα από τη ζώνη σθένους του φωτοκαταλύτη.
3. Οξειδοαναγωγή υποστρώματος, όταν τα οξειδοαναγωγικά επίπεδά του είναι χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας και υψηλότερα από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού.
4. Καμία αντίδραση, όταν τα οξειδοαναγωγικά επίπεδα του υποστρώματος είναι υψηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας και χαμηλότερα από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού.



Εικόνα 3.1.3. Πιθανές αλληλεπιδράσεις υποστρώματος - φωτοκαταλυτικού υλικού. 1)Αναγωγή, 2)Οξείδωση, 3)Οξειδοαναγωγή, 4)Καμία αντίδραση. (Ameta, et al., 2018)

Οι πιο γνωστοί και με εξαιρετικές επιβεβαιωμένες αποδόσεις φωτοκαταλύτες είναι τα οξείδια των μετάλλων και πιο συγκεκριμένα του τιτανίου (TiO₂), του ζιρκονίου (ZnO), του δημητρίου (CeO₂) και άλλα. Η ηλεκτρονιακή δομή τους, οι ιδιότητες απορρόφησης φωτός και η ικανότητα μεταφοράς φορτίου είναι απαιτούμενες προδιαγραφές για τη χρήση τους στο συγκεκριμένο πεδίο. Άλλα χαρακτηριστικά που συμβάλλουν θετικά είναι το χαμηλό κόστος τους, η χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας και η καλή απόδοση ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Ameta, et al., 2018), (Hendrix, et al., 2015)

3.1.1. Η δράση των νανοϋλικών

Η ραγδαία εξέλιξη της νανοτεχνολογίας που παρατηρείται τα τελευταία χρόνια δίνει προοπτικές για την ενσωμάτωση της σε ποικίλους τομείς από την ιατρική μέχρι την ηλεκτρονική και την κατάλυση. Η κατάλυση και φωτοκατάλυση είναι τομείς ζωτικής σημασίας για το μέλλον της ενέργειας και του περιβάλλοντος και η χρήση νανοϋλικών σε αυτό το πεδίο μπορεί να προσφέρει μοναδικά αποτελέσματα εξαιτίας των ευνοϊκών ιδιοτήτων τους. Για την παραγωγή προηγμένων καταλυτικών συστημάτων απαραίτητα χαρακτηριστικά είναι η υψηλή απόδοση, το χαμηλό κόστος και η φιλικότητα τους προς το περιβάλλον. Το κλειδί για όλα αυτά είναι η ανάπτυξη και χρήση νανοκαταλυτών, που αποτελούν έναν νέο ορίζοντα στην επιστήμη της κατάλυσης (Chaturvedi, et al., 2012).

Τα νανοϋλικά είναι πιο ελκυστικά και αποτελεσματικά υλικά από τους συμβατικούς καταλύτες και οι κυριότεροι παράγοντες που συμβάλλουν σε αυτό είναι η μεγάλη ειδική τους επιφάνεια καθώς και τα κβαντικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα. Το εξαιρετικά μικρό μέγεθος τους αποδίδει μεγάλη αναλογία επιφάνειας-όγκου καθώς και διαφορετικές ιδιότητες, που δεν συναντώνται στα αντίστοιχα μακροσκοπικά υλικά, έχοντας σημαντικές συνέπειες για τις χημικές αντιδράσεις. Επιπλέον, οι νανοκαταλύτες είναι χημικά σταθεροί, φθηνοί, λιγότερο τοξικοί και περισσότερο αποδοτικοί (Wassel, et al., 2020).

Η καταλυτική δραστηριότητα πραγματοποιείται στην επιφάνεια του εκάστοτε προϊόντος και για αυτό το λόγο απαιτείται αύξηση του αριθμού των ενεργών θέσεων σε αυτή για ενίσχυση της απόδοσης. Όταν λοιπόν το μέγεθος ενός σωματιδίου μειώνεται στη νανοκλίμακα, μεγαλύτερο ποσοστό ατόμων θα βρίσκονται στην επιφάνεια του με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, συγκριτικά με άλλα. Έτσι, μία δεδομένη μάζα νανοσωματιδίου είναι πολύ πιο αντιδραστική από την ίδια μάζα ενός υλικού μεγαλύτερης κλίμακας (Chaturvedi, et al., 2012).

Στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας δημιουργεί ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών, φορείς φορτίου οι οποίοι μεταναστεύουν στην επιφάνεια, αντιδρούν με τις χημικές ουσίες που έχουν προσροφηθεί και τις διασπών. Η δραστηριότητα αυτή ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες απορρόφησης φωτός, από τους ρυθμούς αναγωγής-οξειδωσης και από το ρυθμό επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων και των οπών. Για αυτό το λόγο, η μεγάλη ειδική επιφάνεια των νανοδομών με σταθερή επιφανειακή πυκνότητα προσροφητικών ουσιών οδηγεί σε ταχύτερους φωτοκαταλυτικούς ρυθμούς. Όσο μεγαλύτερη είναι τόσο θα αυξάνεται και η αντιδραστικότητα, μέχρι μία κρίσιμη τιμή, καθώς μετά η επιφάνεια θα αποτελεί ελλαττωματική θέση για τον ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων-οπών, γεγονός που είναι ανεπιθύμητο (Chaturvedi, et al., 2012), (Tahir, et al., 2020).

Οι νανοδομές πυρήνα-κελύφους, που μελετώνται σε αυτή τη διπλωματική, αποτελούν μία κατηγορία νανοϋλικών με δυνητικές εφαρμογές σε πολύπλευρους τομείς και πολλά υποσχόμενες δυνατότητες στον τομέα της κατάλυσης. Μεταξύ των ποικίλων πλεονεκτημάτων που προσφέρουν αυτού του είδους τα νανοϋλικά, αξίζει να αναφερθούν τρία από αυτά και συγκεκριμένα, α) η χρήση του πυρήνα ως υπόστρωμα για βελτίωση της ειδικής επιφάνειας με αποτέλεσμα την ανώτερη καταλυτική απόδοση του τελικού προϊόντος, β) η συνεργασία του πυρήνα και του κελύφους για υψηλότερη απόδοση και εκλεκτικότητα και γ) ο συνδυασμός των ιδιοτήτων της εσωτερικής και εξωτερικής δομής για βελτιωμένες εφαρμογές (Gawande, et al., 2015).

Η καταλυτική δράση των εν λόγω νανοκαταλυτών εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τις συνεργατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ πυρήνα και κελύφους. Οι κυριότερες επιδράσεις που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της καταλυτικής δραστηριότητας ενός τέτοιου υλικού είναι : (Gawande, et al., 2015)

1. Η αλληλεπίδραση πυρήνα-κελύφους, όπου λόγω της ατομικής εγγύτητας επηρεάζει τη μεταφορά φορτίου μεταξύ των συστατικών και κατά συνέπεια τροποποιεί τη δομή των ζωνών.
2. Η αλληλεπίδραση των σωματιδίων του υλικού, η οποία διέπτετε από την προσρόφηση του υλικού στην επιφάνεια, εξαιτίας της παρουσίας διακριτών ατομικών ομάδων.
3. Η γεωμετρία, η επίδραση της οποίας προέρχεται από τη διαφορά δραστηριότητας των επιφανειακών ατόμων λόγω των τρισδιάστατων δομικών περιορισμών.

3.2. Οργανικοί Ρύποι

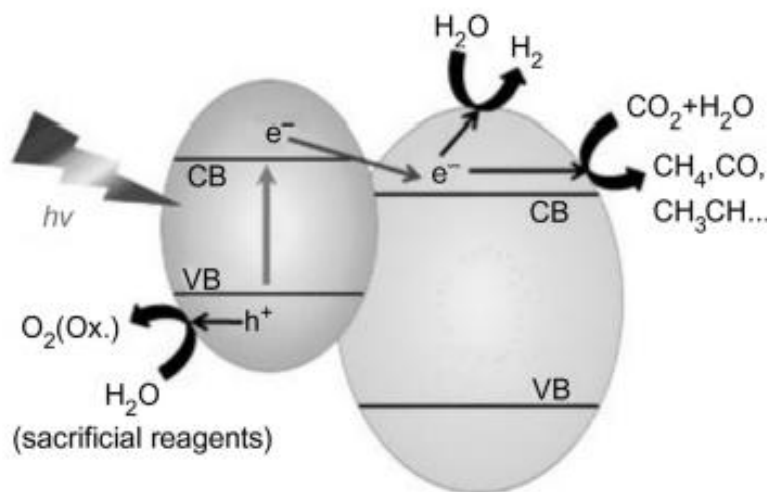
Τις τελευταίες δεκαετίες, με την αλματώδη ανάπτυξη της τεχνολογίας και της βιομηχανίας, έχει επέλθει εκτεταμένη μόλυνση του πλανήτη μας, τόσο στο υδάτινο όσο και στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον. Περισσότεροι από 700 οργανικοί μολυσματικοί παράγοντες έχουν αναφερθεί, τιμή η οποία συνεχώς αυξάνεται με εκθετικό ρυθμό και καταστροφικά αποτελέσματα. Δικαίως, λοιπόν, επικρατεί μεγάλη ανησυχία και δραστηριοποίηση σε παγκόσμιο επίπεδο για την καταπολέμηση αυτού του φαινομένου.

Οι οργανικοί ρύποι είναι μια ομάδα εξαιρετικά τοξικών και συνθετικών οργανικών χημικών ενώσεων με ποικιλία ως προς τη δομή, τα χαρακτηριστικά, τις λειτουργίες και την προέλευση τους καθώς και με αντοχή στις φυσικές συνθήκες του περιβάλλοντος. Οι τοξικές και βιοσυσσωρευτικές ιδιότητες τους, τις καθιστούν σοβαρή απειλή για την οικολογική και περιβαλλοντική ύπαρξη αλλά και για την ανθρώπινη υγεία με ζημιογόνες συνέπειες, όταν υπερβούν το επιτρεπτό όριο. Προκαλούν μακροχρόνιες επιβλαβείς επιδράσεις, όπως διάφορες ασθένειες, καρκίνο, προβλήματα στην εγκυμοσύνη και τα έμβρυα και ακόμα εγκυμονούν κινδύνους για κάθε μορφή ζωής της χλωρίδας και πανίδας (Molla, et al., 2021).

Γεωργικές, βιομηχανικές και αστικές ανθρώπινες δραστηριότητες αποτελούν πηγές ρύπανσης, με τα βιομηχανικά και αστικά λύματα (πχ βιομηχανία πετρελαίου), τις γεωργικές απορροές, τις χρωστικές ουσίες να περιέχουν σημαντικές ποσότητες αυτών των επιζήμιων οργανικών ενώσεων. Κάποιες από τις πιο τοξικές ουσίες είναι τα φυτοφάρμακα, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), οι πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (PBDEs), τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), οι πλαστικοποιητές και οι φαινόλες, ενώ ορισμένα από αυτά ανήκουν στους έμμοτους οργανικούς ρύπους (persistent organic pollutant, POPs) (Rashed, 2013).

Όπως γίνεται αντιληπτό, υπάρχει επιτακτική ανάγκη για την ανάπτυξη καινοτόμων και πιο εξελιγμένων μεθόδων με στόχο την επεξεργασία και εξάλειψη τους. Έχουν μελετηθεί διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για αυτό τον σκοπό και ορισμένες από αυτές είναι η φωτοκατάλυση, οι βιολογικές διεργασίες, η διεργασία φωτό-Fenton, η οζόνωση, η ηλεκτροχημική οξειδωση, η τεχνολογία προσρόφησης και άλλες συνδυαστικές μεθοδολογίες. Από αυτές, η φωτοκαταλυτική αντίδραση ξεχωρίζει καθώς προσφέρει πλεονεκτήματα όπως η πλήρη οξειδωση και ανοργανοποίηση και η μετατροπή αυτών των επικίνδυνων ουσιών σε αβλαβής. Επιπλέον, είναι μια βιώσιμη μη δαπανηρή διαδικασία όπου ανταποκρίνεται στα κριτήρια της πράσινης χημείας και αποδίδει εξαιρετικά ακόμα και σε

μικρές συγκεντρώσεις ρύπων της κλίμακας ppb τόσο υπό ορατό φως όσο και UV ακτινοβολία (Molla, et al., 2021), (Dai, et al., 2019).



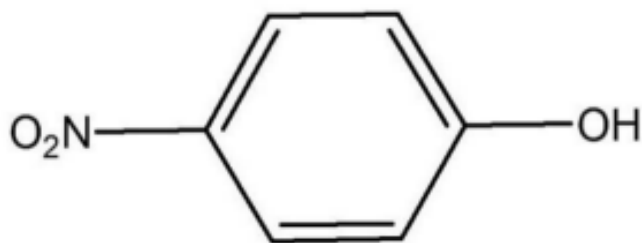
Εικόνα 3.2.1. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών ρύπων. (Ameta, et al., 2018)

3.2.1. Φαινόλες : 4-νιτροφαινόλη και αποδόμηση της

Στην ευρύτερη κατηγορία των οργανικών ρύπων που συναντώνται στο υδάτινο περιβάλλον, ανήκουν και οι φαινόλες. Οι φαινόλες αποτελούν υδροξυπαράγωγα των αρωματικών υδρογονανθράκων με μοριακό τύπο C₆H₅OH και θεωρούνται ρυπαντές προτεραιότητας λόγω της σταθερότητας και της διαλυτότητας τους στο νερό καθώς επίσης και της ιδιαίτερα τοξικής επίδρασης τους ακόμα και όταν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι κύριες πηγές προέλευσης τους είναι η χαλυβουργεία, τα διωλιστήρια πετρελαίου, οι χρωστικές ουσίες και τα φαρμακευτικά προϊόντα. Θα πρέπει να σημειωθεί πως τα επιτρεπτά όρια που έχουν θέσει η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος και ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας για τη συγκέντρωση φαινόλης στα υγρά απόβλητα και στο πόσιμο νερό είναι 0.1mg/L και 0.001mg/L αντίστοιχα (Rashed, 2013), (Busca, et al., 2008).

Οι νιτροφαινόλες, που αποτελούν παράγωγα των φαινολών και περιέχουν άζωτο (N), είναι ανθρωπογενείς, τοξικές, δύστηκτες οργανικές αρωματικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται εκτενώς στη βιομηχανία για την παραγωγή φυτοφαρμάκων, φαρμακευτικών προϊόντων και βαφών (Kavitha, et al., 2005). Η 4-νιτροφαινόλη (4NP) αποτελεί ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας και θα μελετηθεί στις ακόλουθες πειραματικές μετρήσεις. Είναι το ίδιο επικίνδυνη με τα υπόλοιπα παράγωγα της φαινόλης τόσο για την υδρόβια ζωή όσο και για τον άνθρωπο προκαλώντας μακροχρόνια

προβλήματα. Λόγω της τοξικότητας της, η 4NP έχει καταχωρηθεί στην λίστα ρυπαντών του Οργανισμού Περιβαλλοντικής Προστασίας και η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση της στο νερό αγγίζει την τιμή των 20ppb. Χαρακτηρίζεται, επιπλέον, από υψηλή σταθερότητα και διαλυτότητα στο νερό (1.6g/100ml) και μπορεί εύκολα να εισχωρήσει στο σώμα μέσω του δέρματος, του αναπνευστικού και πεπτικού συστήματος οδηγώντας έτσι σε δυσμενείς επιπτώσεις για το ήπαρ, το αίμα και το νευρικό σύστημα (Zelekew, et al., 2017).



Εικόνα 3.2.2. Χημική δομή της 4-νιτροφαινόλης (4NP). (Zelekew, et al., 2017)

Ποικίλα προσροφητικά μέσα και τεχνικές (σονόλυση, εκχύλιση, προσρόφηση) έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρός για την απομάκρυνση και αποδόμηση της 4-νιτροφαινόλης από τα ύδατα. Όμως, όλες αυτές οι μέθοδοι παρουσιάζουν μειονεκτήματα, όπως ατελή απομάκρυνση, απαιτήσεις υψηλής ενέργειας και παραγωγή τοξικών αποβλήτων ή άλλων προϊόντων που χρήζουν περαιτέρω επεξεργασίας. Για παράδειγμα, η χρήση του ενεργού άνθρακα ως προσροφητικό μέσο είναι περιορισμένη, άσχετα από τις εξαιρετικές ικανότητες του, εξαιτίας του υψηλού κόστους του. Επιπλέον, ο διαχωρισμός του εκάστοτε προσροφητικού υλικού από το υδατικό διάλυμα αποτελεί ένα ακόμα πρόβλημα σε αυτές τις τεχνικές απομάκρυνσης (Nezamzadeh, et al., 2014).

Από την άλλη, οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (AOPs) είναι ανώτερες από τις συμβατικές μεθόδους που αναφέρθηκαν. Δημιουργούν πολύ ισχυρά και μη εκλεκτικά οξειδωτικά μέσα, όπως οι ρίζες υδροξυλίου (OH[•]), όπου είναι ικανά να διασπάσουν τους τοξικούς ρυπαντές. Σε αυτές τις τεχνικές περιλαμβάνονται οι διεργασίες Fenton και φωτό-Fenton, η οζόνωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση, η φωτόλυση με H₂O₂ ή O₃, η βιοαποικοδόμηση, η φωτοκατάλυση και άλλες. (Nezamzadeh, et al., 2014)

Παρ' όλ' αυτά, κάποιες από αυτές αντιμετωπίζουν διάφορες αδυναμίες, που τις αποτρέπουν να φτάσουν στις νέες απαιτούμενες προδιαγραφές. Στα ομογενή συστήματα Fenton, πέρα του ότι αποτελούν μια αποδοτική πηγή ριζών OH[•] σε σύντομο χρονικό

διάστημα, οι αντιδράσεις εξελίσσονται σε ένα στενό εύρος pH με πιθανότητα απενεργοποίησης του καταλύτη λόγω δημιουργίας διαφόρων συμπλόκων, ενώ δεν οδηγούν σε πλήρη ανοργανοποίηση αλλά σε ποσοστά 40-60%, ανάλογα την ποσότητα των αντιδραστηρίων (Kavitha, et al., 2005), (Nezamzadeh, et al., 2014). Έτσι, η προκύπτουσα ύλη περιέχει και πάλι οργανικές ουσίες και πιθανών βαρέα μέταλλα που πρέπει να υποστούν και άλλη επεξεργασία με αποτέλεσμα την αύξηση του συνολικού κόστους. Ακόμα, οι κοινές χημικές οξειδωτικές τεχνικές είναι ακριβές και μολύνουν το νερό με άλλους τοξικούς ρύπους, η βιοαποικοδόμηση χρησιμοποιείται μόνο για αραιά λύματα, ενώ η μέθοδος της οζόνωσης απαιτεί υψηλή ενέργεια (San, et al., 2002).

Η ανθεκτικότητα της συγκεκριμένης χημικής ένωσης στις περισσότερες τεχνικές αποδόμησης της και ο σημαντικός ρόλος του περιβάλλοντος, δημιουργεί την ανάγκη ανάπτυξης νέων αποτελεσματικών και πράσινων μεθόδων. Οι πράσινοι χημικοί μετασχηματισμοί, που εμπίπτουν στα πλαίσια της βιώσιμης χημείας, χρησιμοποιούν πράσινους διαλύτες, μη τοξικά χημικά, περιβαλλοντικές συνθήκες αντίδρασης και καθίστανται έτσι αναγκαίοι για τον κοντινό μέλλον. Μεταξύ των διαφόρων διεργασιών που συμβάλλουν στην αποκατάσταση των υδάτινων πόρων, η καταλυτική αναγωγή της νιτροομάδας στην αντίστοιχη λειτουργική ομάδα της αμίνης είναι η πιο χαρακτηριστική με οικονομικά αποδοτικούς καταλύτες (El-Sheikh, et al., 2013), (Zelekew, et al., 2017).

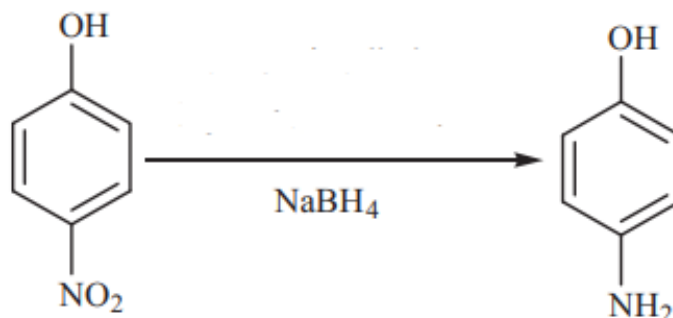
Η ετερογενής καταλυτική και φωτοκαταλυτική αναγωγή της 4-NP, όπως αναφέρθηκε, έχει αποκτήσει τεράστια σημασία και έχει στρέψει όλο το ερευνητικό ενδιαφέρον πάνω της, λόγω της δυνατότητας διάσπασης του συγκεκριμένου ρύπου σε συνθήκες περιβάλλοντος χωρίς την παραγωγή βλαβερών ουσιών (Nezamzadeh, et al., 2014). Συνήθως, οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι ημιαγώγιμα υλικά και η προτίμηση αυτή οφείλεται στο χαμηλό κόστους τους και στην αμετάβλητη φύση τους καθ' όλη τη διαδικασία με αποτέλεσμα να μην απαιτούνται αναλώσιμα χημικά. Τα πλεονεκτήματα αυτά, καταλήγουν σε μεγάλη εξοικονόμηση πόρων καθώς και σε απλούστερη λειτουργία του σχετικού εξοπλισμού. Επιπλέον, δεδομένου ότι ο ρύπος προσελκύεται έντονα στην επιφάνεια του καταλυτικού υλικού, η καταλυτική δραστηριότητα μπορεί να λειτουργήσει και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις επιτρέποντας ακόμα και την απομάκρυνση μερικών ppb. Στο σύνολο τους, τα γνωρίσματα αυτά οδηγούν σε σημαντική εξοικονόμηση κόστους και ενέργειας και στη διατήρηση ενός καθαρού περιβάλλοντος διαβίωσης (Al-Rasheed, 2005).

Η αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης (4-NP) σε 4-αμινοφαινόλη (4-AP) λαμβάνει χώρα σε υδατικό μέσο παρουσία ενός αναγωγικού παράγοντα, συνήθως του βοροϋδριδίου του

νατρίου NaBH₄, και του καταλύτη. Γενικά, η αντίδραση της 4-NP με το NaBH₄ προς σχηματισμό της 4-AP είναι θερμοδυναμικά εφικτή, αλλά πραγματοποιείται εξαιρετικά αργά απουσία καταλύτη. Σε περιπτώσεις όπου το αναγωγικό μέσο βρίσκεται σε περίσσεια, γίνεται υπόθεση ότι η καταλυτική αναγωγή της 4NP σε 4AP ακολουθεί κινητή ψευδοπρώτης τάξης όσον αφορά τη συγκέντρωση του αντιδρώντος. Παρακάτω αναγράφεται το ψευδοπρώτης τάξης κινητικό μοντέλο, που ακολουθείται κατά τη συγκεκριμένη αντίδραση, των Langmuir–Hinshelwood :

$$dC/dt = -kt \text{ ή } \ln(C/C_0) = \ln(A/A_0) = -kt \text{ (εξίσωση 3.2.1.)}$$

όπου A και A₀ είναι οι τιμές της απορρόφησης σε χρόνο t και 0 αντίστοιχα και k η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης. Για τον προσδιορισμό των αποτελεσμάτων της, χρησιμοποιείται φασματοσκοπία UV-Vis και συγκεκριμένα απορρόφηση περίπου στα 400nm και 300nm υποδηλώνει την ύπαρξη 4-νιτροφαινόλης και 4-αμινοφαινόλης αντίστοιχα (Zelekew, et al., 2017), (Gazi, et al., 2011), (Le, et al., 2015).



Εικόνα 3.2.3. Καταλυτική αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία NaBH₄. (Gazi, et al., 2011)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

4.1. Αντιδραστήρια

- Δισόξινο φωσφορικό νάτριο (NaH₂PO₄, sodium phosphate monobasic)
- Δισένυδρο όξινο φωσφορικό νάτριο (Na₂HPO₄ x 2H₂O, sodium phosphate dibasic dihydrate)
- Υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (C(NHNH₂)_nNH₂, hyperbranched polyethylenimine or HBPEI)
- Υδροχλωρικό οξύ (HCl, hydrogen chloride)
- Τετρα-αιθυλο-πυριτικό (Si(OC₂H₅)₄, tetraethyl orthosilicate or TEOS)
- Βασικό ρυθμιστικό διάλυμα Tris (C₄H₁₁NO₃, tris-(hydroxymethyl) methylamine)
- Ένυδρο νιτρικό δημήτριο (Ce(NO₃)₃ x 6H₂O, cerium III nitrate hexahydrate)
- Πολυαιθυλενογλυκόλη (HO(CH₂CH₂O)_nH, polyethylene glycol or PEG)
- Νιτρικός άργυρος (AgNO₃, silver nitrate)
- Όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO₃, natrium hydrogen carbonate)
- 4-νιτροφαινόλη (C₆H₅NO₃, 4-nitrophenol)
- Βοροϋδρίδιο νατρίου (NaBH₄, natrium borohydride)

4.2. Όργανα

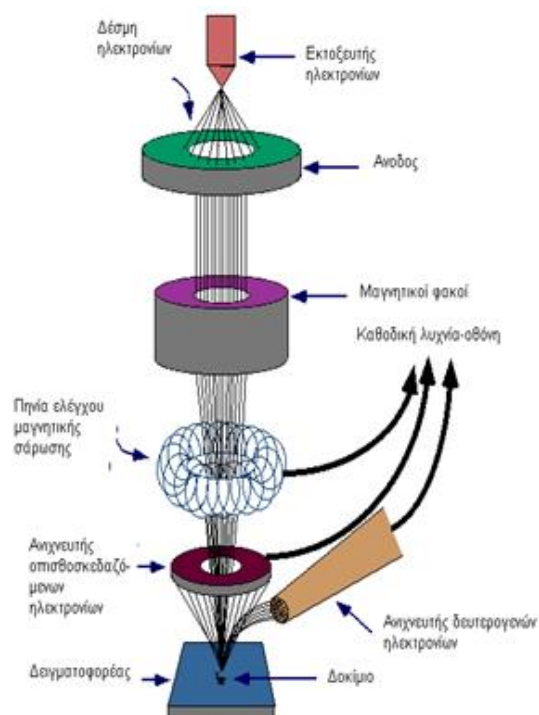
- Ζυγός ακριβείας
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Πεχάμετρο
- Φυγοκεντρητής
- Λυοφιλιοτήτης (Freeze Dryer)
- Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)
- Φασματοφωτόμετρο Υπεριώδους – Ορατού (Spectrophotometer UV-Vis)

4.2.1. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) αποτελεί μία από τις πιο σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου

αριθμού υλικών σε επίπεδα μεγεθύνσεως ανώτερα των 10.000x. Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM είναι παρόμοια με αυτή του οπτικού με τη διαφορά πως χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως και ηλεκτρομαγνητικούς φακούς αντί για οπτικούς. Η αντικατάσταση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια, εξαιτίας της κυματικής τους φύσης, μπορούν να εστιάζουν σε πολύ μικρότερες επιφάνειες από τα φωτεινά κύματα, όπως για παράδειγμα σε έναν κόκκο υλικού.

Κατά τη λειτουργία του μικροσκοπίου, το εκάστοτε δείγμα ακτινοβολείται με μία καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων όπου σαρώνει την επιφάνεια και αλληλεπιδρά μαζί του, παρέχοντας έτσι πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από αυτά τα άτομα εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια, ανάλογα αν η μορφή αλληλεπίδρασης είναι μη ελαστική ή ελαστική αντίστοιχα, η ένταση των οποίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας και προσφέρει πληροφορίες που αφορούν τη σύσταση και τη μορφολογία της. Επιπλέον, λαμβάνει χώρα και εκπομπή ακτινών X όπου εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών τους, που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει και ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.



Εικόνα 4.2.1. Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM (αριστερά) και σχηματική απεικόνιση των τμημάτων του SEM (δεξιά). (Κουή, και συν., 2010)

Σχετικά με την οργανολογία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, όπως φαίνεται αναλυτικά στην εικόνα 4.2.1., οι κυριότερες διατάξεις του είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, ο ανιχνευτής των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων, ο θάλαμος του δείγματος και το κέντρο πληροφοριών. Σημαντικό μέρος του οργάνου είναι εξίσου και το σύστημα κενού, όπου επιτυγχάνεται με τη χρήση αντλιών, προκειμένου να διατηρεί σταθερή την ακτίνα των ηλεκτρονίων και να μην απορροφούνται από μόρια του αέρα.

Στα βασικά στάδια λειτουργίας του περιλαμβάνεται αρχικά ο σχηματισμός της δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή, που αποτελείται κυρίως από νήμα βολφραμίου, η οποία κατευθύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, δημιουργείται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη όπου σαρώνει την επιφάνεια του υλικού και τέλος λαμβάνει χώρα η καταγραφή των αλληλεπιδράσεων δέσμης – δείγματος από τους ανιχνευτές όπου μετατρέπονται σε πληροφορία και εικόνα (Nanakoudis, 2019), (Κουή, και συν., 2010).

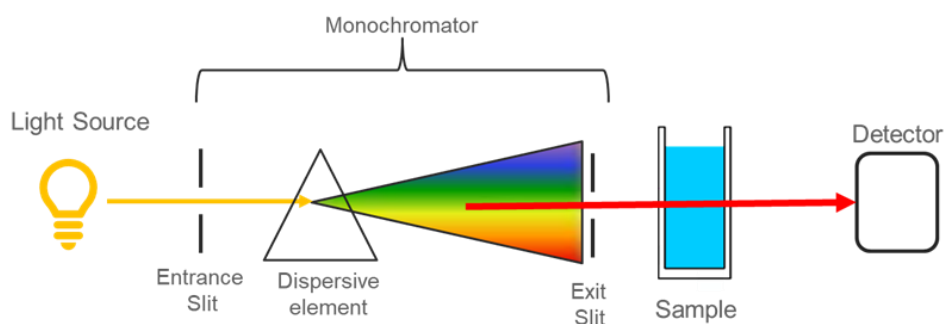
Στην παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM τύπου JEOL6380LV για τη μορφολογική παρατήρηση των δειγμάτων που συντέθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία. Η εν λόγω συσκευή είναι εξοπλισμένη και με Στοιχειακό Αναλυτή EDS για ποιοτικές και ποσοτικές μικροαναλύσεις. Πριν από την τοποθέτηση των δειγμάτων στους αντίστοιχους δειγματοφορείς, έλαβε χώρα επίστρωση αυτών με χρυσό προκειμένου να ενισχυθεί η αγωγιμότητάς τους.

4.2.2. Φασματοφωτόμετρο Υπεριώδους – Ορατού (UV-Vis)

Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (Spectroscopy UV-Vis) είναι μία αναλυτική τεχνική που μετρά την ποσότητα διακριτών μηκών κύματος υπεριώδους ή ορατού φωτός που απορροφούνται από ένα δείγμα ή το διαπερνούν συγκριτικά με ένα δείγμα αναφοράς. Αυτές οι ιδιότητες επηρεάζονται από τη σύνθεση του εκάστοτε υλικού, παρέχοντας με αυτόν τον τρόπο πληροφορίες σχετικά με το ποιες χημικές ενώσεις και στοιχεία βρίσκονται σε αυτό και σε ποια συγκέντρωση.

Η βασική λειτουργία των φασματοφωτόμετρων βασίζεται στο νόμο των Beer-Lambert για την οπτική απορρόφηση ενός υλικού, ενώ η ποσοτικοποίηση της απορρόφησης πραγματοποιείται με μέτρηση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το υπό μελέτη υλικό. Ο

προσδιορισμός της απορροφούμενης ακτινοβολίας από το δείγμα προκύπτει μέσω της σύγκριση της εξερχόμενης δέσμης από αυτό, το οποίο περιέχει κάποιες χημικές ενώσεις που απορροφούν σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, με ένα άλλο δείγμα, το λεγόμενο δείγμα αναφοράς ή κενό δείγμα. Η γραφική παράσταση της απορρόφησης συναρτήσει του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συνιστά το φάσμα απορρόφησης του εξεταζόμενου υλικού, μέσω του οποίου αντλούνται οι επιθυμητές πληροφορίες.



Εικόνα 4.2.2. Σχηματική απεικόνιση φασματοφωτομετρικής συσκευής με μία πηγή φωτός. (Tom, 2021)

Όσον αφορά τις διατάξεις και τα στάδια που ακολουθούνται προκειμένου να ολοκληρωθεί η μέτρηση, ως πηγή φωτός, έτσι ώστε να καλύπτονται όλα τα μήκη κύματος με εύρος από 190nm μέχρι 900nm, χρησιμοποιείται ορισμένες φορές λυχνία xenon φωτός, ενώ άλλες μία λυχνία βολφραμίου και μία αλογόνου όπου έχουν διαφορετικές φασματικές αποκρίσεις στην περιοχή του υπεριώδους και ορατού αντίστοιχα. Στη συνέχεια, το φως του λαμπτήρα ανακλάται σε καθρέφτη και εισέρχεται στον μονοχρωμάτορα μέσω μιας σχισμής στην είσοδό του. Η ένταση του φωτός που εξέρχεται από τον μονοχρωμάτορα καταγράφεται στον ανιχνευτή, όπου μεταφέρει τις πληροφορίες σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή και με τη σειρά του καθορίζει το φάσμα απορρόφησης (Tom, 2021), (Psiberg team, 2021)

Στην εν λόγω διπλωματική εργασία, για τις μετρήσεις της καλυπτικής δραστηριότητας των υλικών που παρασκευάστηκαν, έγινε χρήση Φασματοφωτόμετρου UV-Vis Carry60 της Agilent. Η συγκεκριμένη συσκευή είναι εξοπλισμένη με μία πηγή φωτός και συγκεκριμένα ενός λαμπτήρα xenon, όπου παρέχει τη δυνατότητα καταγραφής μεγάλου εύρους φασμάτων και μία θέση υποδοχής της κυψελίδας. Η κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε για την τοποθέτηση των δειγμάτων αποτελείται εξ' ολοκλήρου από χαλαζία (quartz) και είναι οπτικής διαδρομής 1cm. Η λήψη των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το κατάλληλο λογισμικό Carry WinUV σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, ενώ τα μήκη κύματος εξετάστηκαν στο εύρος 200-800nm.

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1. Σύνθεση των Υλικών

5.1.1. Σύνθεση πυρήνων SiO₂

Η σύνθεση των πυρήνων πυριτίας SiO₂ έλαβε χώρα μέσω μιας βιομιμητικής διαδικασίας καταβύθισης με υπερδιακλαδισμένη πολυμερική μήτρα, όπως έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Arkas, et al., 2009). Αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα 20mM υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (HBPEI) – 100mM φωσφορικού ρυθμιστικού διαλύματος (Buffer φωσφορικών, υδατικό διάλυμα NaH₂PO₄ και Na₂HPO₄ × 2H₂O), το οποίο αφήνεται σε μαγνητική ανάδευση για περίπου 20min με ταυτόχρονη θέρμανση στους 40°C, προκειμένου να διατηρηθεί το pH σταθερό περίπου στο 7. Στο ανωτέρω διάλυμα προστίθεται στάγδην αιώρημα πυριτικού οξέος 1M (silica acid), το οποίο προήλθε από την πλήρη υδρόλυση του τετρα-αιθυλο-πυριτικού (TEOS), όντας το πρόδρομο της πυριτίας, σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 10mM. Η καταβύθιση των νανοσφαιριδίων πυριτίας πραγματοποιείται ακαριαία (υπόλευκο χρώμα διαλύματος), ενώ ως χρόνος αντίδρασης επιλέγονται τα 5 min, ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφο μέγεθος των νανοσωματιδίων. Ακολουθεί φυγοκέντρηση στις 11.000 rpm και τέλος το προκύπτον υλικό υφίσταται ξήρανση με τη μέθοδο της λυοφιλίωσης (Freeze Drying, εξάχνωση με ταυτόχρονη ψύξη στους -55°C για 3h) με σκοπό τη μείωση της συσσωμάτωσης του τελικού υλικού.

5.1.2. Σύνθεση αιωρήματος CeO₂

Η σύνθεση του αιωρήματος δημητριάς CeO₂ έγινε μέσω πολυμερικής μήτρας πολυαιθυλενογλυκόλης και με τη βοήθεια του βιολογικού βασικού ρυθμιστικού διαλύματος tris (buffer tris base). Κατάλληλη ποσότητα νιτρικού δημητρίου (0,093gr Ce(NO₃)₃ × 6H₂O), που αποτελεί το πρόδρομο της δημητριάς, διαλύεται σε 4ml απιονισμένο νερό και στη συνέχεια προστίθεται στάγδην 1ml πολυμερούς πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG), ως διασπορέας, με αποτέλεσμα το pH να ισούται με 2. Στο παραπάνω διάλυμα γίνεται σταδιακή προσθήκη του tris buffer έως ότου το pH να φθάσει σε τιμή 10 και το προκύπτον αιώρημα, με συγκέντρωση περίπου 3,3mM, αφήνεται προς ανάδευση για 24h, με σκοπό την ολοκλήρωση των αντιδράσεων. Η ολοκλήρωση των αντιδράσεων σηματοδοτείται με την

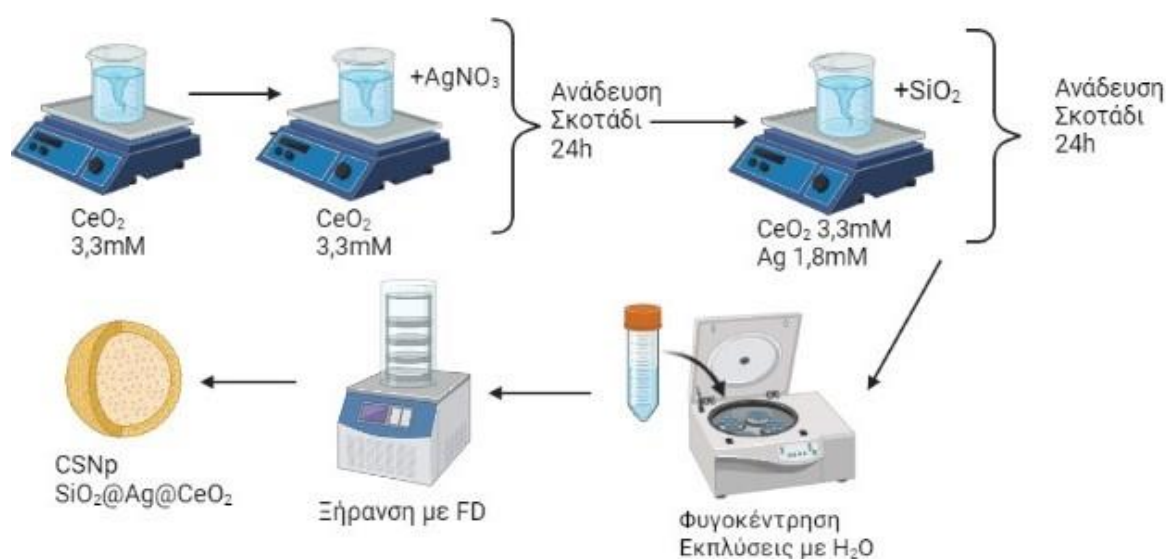
αλλαγή χρώματος του αιωρήματος από θολό σκούρο σε διαυγές ανοιχτό κίτρινο και επομένως την αλλαγή της οξειδωτικής κατάστασης του δημητρίου από +3 σε +4.

5.1.3. Σύνθεση πολυστρωματικών νανοκόνεων CSNp SiO₂@Ag@CeO₂

Για τη σύνθεση των πολυστρωματικών νανοκόνεων SiO₂@Ag@CeO₂, πραγματοποιήθηκαν πέντε κύριες πειραματικές διαδικασίες, όπως αναγράφονται παρακάτω. Σε δύο εξ' αυτών τα νανοσφαιρίδια πυριτίας πυρώθηκαν στους 800°C για 3h με ρυθμό ανόδου 5°C/min και υπό ροή αέρα.

1^η Πειραματική Διαδικασία

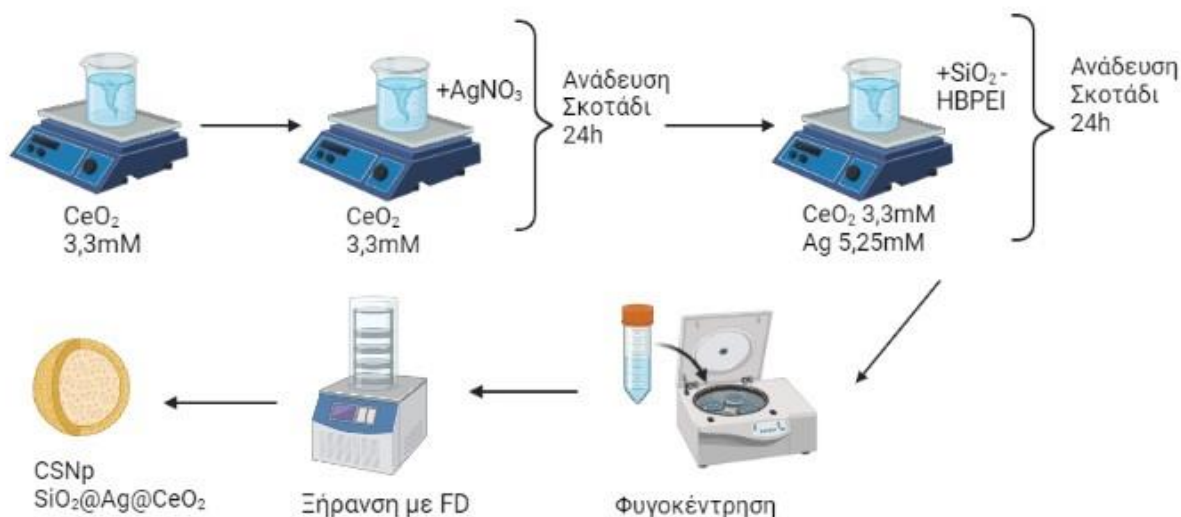
Κατά την πρώτη πειραματική διαδικασία, στο ήδη παρασκευασμένο αιώρημα CeO₂ (βλέπε ενότητα 5.1.2.) προστίθεται κατάλληλη ποσότητα νιτρικού αργύρου (0,021gr AgNO₃), έτσι ώστε να προκύψει συγκέντρωση 1,8mM Ag και αφήνεται υπό μαγνητική ανάδευση για 24h στο σκοτάδι δεδομένου ότι ο άργυρος είναι φωτοευαίσθητο υλικό (το ποτήρι ζέσεως καλύπτεται με αλουμινόχαρτο). Μετά το πέρας των 24ωρών, στο ίδιο αιώρημα γίνεται προσθήκη των νανοσφαιριδίων πυριτίας (0,3gr SiO₂) και ακολουθεί εκ νέου ανάδευση για 24h σε σκοτάδι, με στόχο τη σύνδεση τους με το κέλυφος δημητρία-αργύρου. Τέλος, η διαδικασία ολοκληρώνεται με φυγοκέντρηση, αρκετές εκπλύσεις με νερό και ξήρανση με Freeze Drying (FD) οπότε και σχηματίζεται η νανοσκόνη SiO₂@Ag@CeO₂.



Εικόνα 5.1.1. Σχηματική απεικόνιση 1^{ης} πειραματικής διαδικασίας

2^η Πειραματική Διαδικασία

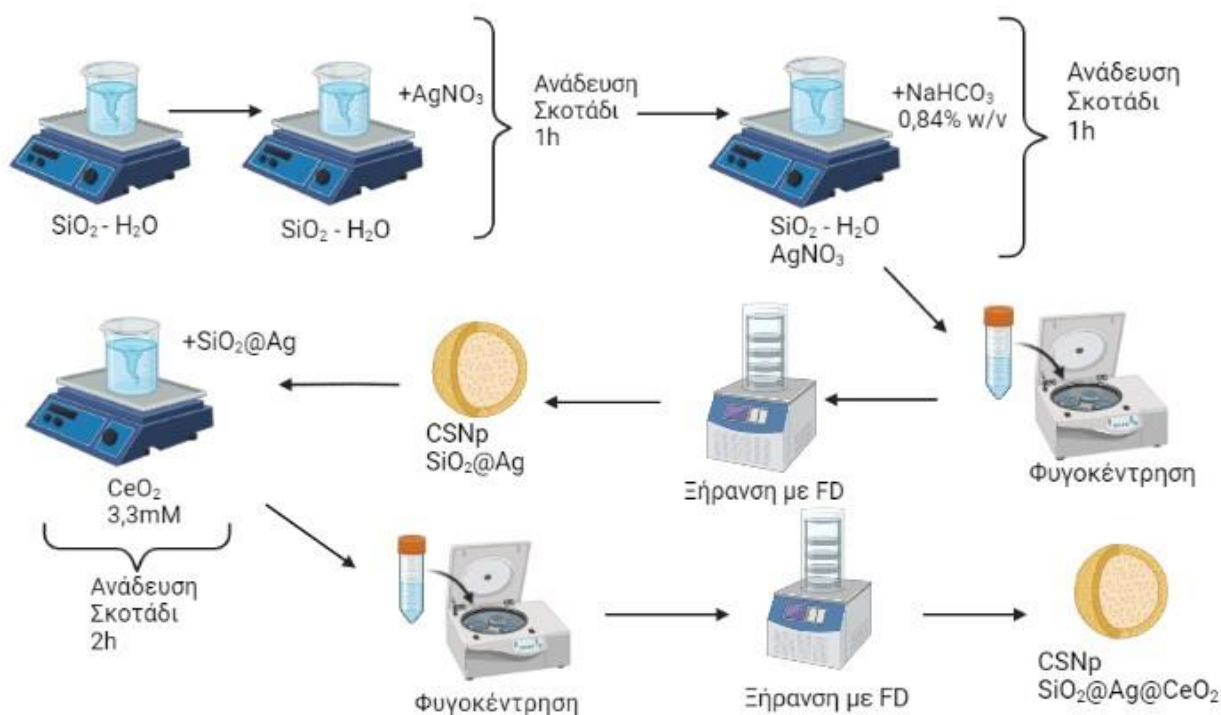
Σε αυτή την πειραματική διαδικασία επαναλαμβάνονται τα ίδια στάδια με προηγούμενως, μόνο που σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιούνται διαφορετικές ποσότητες αντιδραστηρίων καθώς και επιφανειακά τροποποιημένα νανοσφαιρίδια πυριτίας. Αναλυτικά, για την τροποποίηση των νανოსωματιδίων SiO₂ αφού έχουν πυρωθεί, λαμβάνει χώρα η διασπορά τους σε νερό (0,5gr πυρωμένης SiO₂ σε 100ml H₂O) και παραμένουν σε λουτρό υπερήχων για 10min. Έπειτα, στο ανώτερο διάλυμα γίνεται στάγδην προσθήκη 10ml διαλύματος HBPEI – H₂O 10% w/v για την θετική φόρτιση της επιφάνειας της πυριτίας και αφήνεται για ανάδευση 24h. Για την απομόνωση της σκόνης ακολουθεί φυγοκέντρηση και ξήρανση με τη μέθοδο Freeze Drying. Μετά την ολοκλήρωση αυτών των βημάτων, προστίθενται τα επιφανειακά τροποποιημένα με HBPEI νανοσφαιρίδια πυριτίας (0,23gr SiO₂-HBPEI) στο αιώρημα CeO₂-Ag, όπου έχει προηγηθεί προσθήκη αργύρου με συγκέντρωση 5,25mM (0,055gr AgNO₃) και ανάδευση 24h σε σκοτάδι, και αφήνονται εξίσου υπό ανάδευση σε σκοτάδι για άλλες 24h. Όπως και πριν, η περάτωση της διαδικασίας γίνεται με φυγοκέντρηση και ξήρανση με Freeze Drying όπου και προκύπτει η νανοσκόνη SiO₂@Ag@CeO₂.



Εικόνα 5.1.2. Σχηματική απεικόνιση 2^{ης} πειραματικής διαδικασίας

3^η Πειραματική Διαδικασία

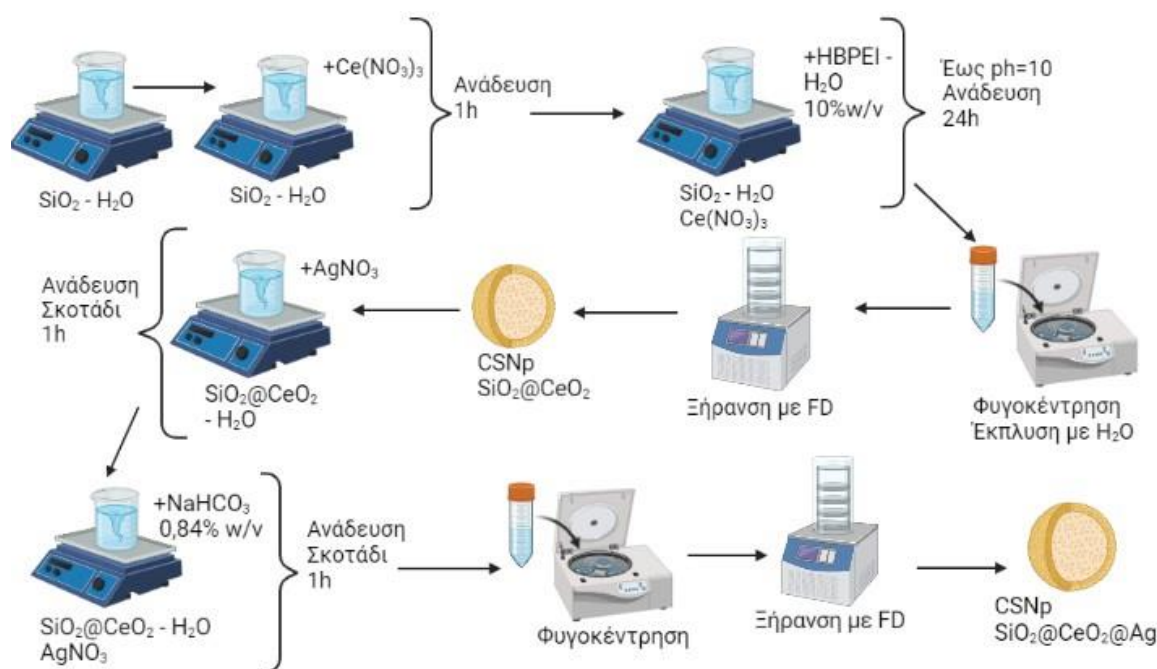
Η τρίτη πειραματική σειρά χωρίζεται σε δύο διαδοχικά μέρη με στόχο αρχικά τη σύνθεση νανοσκόνης SiO₂@Ag και ύστερα την επικάλυψη της με CeO₂. Ειδικότερα στο πρώτο στάδιο για τη δημιουργία κελύφους αργύρου, παρασκευάζεται αιώρημα πυριτίας - αργύρου με διασπορά της πυριτίας σε απιονισμένο νερό (0,25gr SiO₂ σε 50ml H₂O) και προσθήκη νιτρικού αργύρου (0,04gr AgNO₃), το οποίο αφήνεται υπό ανάδευση για 1h σε συνθήκες σκοταδιού. Στη συνέχεια, προστίθεται στάγδην στο παραπάνω αιώρημα υδατικό διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου NaHCO₃ 0,84% w/v (0,21gr NaHCO₃ σε 25ml H₂O) και ακολουθεί ανάδευση εξίσου 1h σε σκοτάδι για να ολοκληρωθεί η καταβύθιση του αργύρου στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας. Για την ανάκτηση της σκόνης SiO₂@Ag λαμβάνει χώρα φυγοκέντρηση και ξήρανση με τη μέθοδο FD. Στο δεύτερο στάδιο για το σχηματισμό της νανοσκόνης SiO₂@Ag@CeO₂, γίνεται προσθήκη των τροποποιημένων με NaHCO₃ νανοσωματιδίων πυριτίας - αργύρου σε ήδη παρασκευασμένο αιώρημα διμητρίας (0,3gr σκόνης SiO₂@Ag). Το αιώρημα αυτό αφήνεται προς ανάδευση για 2h σε σκοτάδι και η διαδικασία ολοκληρώνεται με φυγοκέντρηση και ξήρανση με FD.



Εικόνα 5.1.3. Σχηματική απεικόνιση 3^{ης} πειραματικής διαδικασίας

4^η Πειραματική Διαδικασία

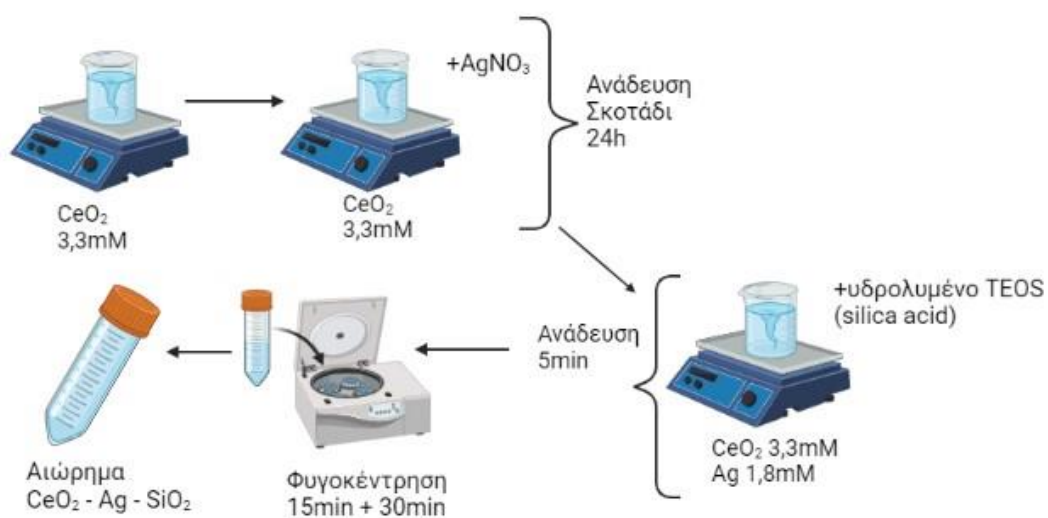
Η τέταρτη πειραματική διαδικασία χωρίζεται, όπως και η προηγούμενη, σε δύο διαδοχικά μέρη με τη διαφορά πως αρχικά συντίθεται η νανοσκόνη SiO₂@CeO₂ και ύστερα επικαλύπτεται με Ag. Πρώτα απ' όλα, τα ήδη παρασκευασμένα νανοσφαιρίδια πυριτίας πυρώνονται και υπόκεινται σε χημική τροποποίηση με χρήση διαλύματος HBPEI – H₂O 10% w/v ώστε η επιφάνεια τους να φορτιστεί θετικά (βλέπε 2^η πειραματική διαδικασία). Ακολουθεί φυγοκέντρηση και ξήρανση με τη μέθοδο FD. Για τη δημιουργία του κελύφους δημητριάς, γίνεται επαναδιασπορά της επιφανειακά τροποποιημένης σκόνης πυριτίας σε απιονισμένο νερό (0,25gr SiO₂ - HBPEI σε 100ml H₂O) και στη συνέχεια προσθήκη νιτρικού δημητρίου (0,0825gr Ce(NO₃)₃ x 6H₂O). Το αιώρημα αφήνεται υπό ανάδευση για 1h και έπειτα προστίθεται στάγδην κατάλληλη ποσότητα διαλύματος HBPEI – H₂O 10% w/v έως ότου η τιμή του pH να φτάσει περίπου στο 10,5 ώστε να ολοκληρωθεί η διαδικασία της καταβύθισης. Ως χρόνος ανάδευσης του αιωρήματος επιλέγονται 24h προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητές αντιδράσεις και ύστερα ακολουθεί φυγοκέντρηση, έκπλυση με νερό και ξήρανση με FD. Μετά τη δημιουργία του υλικού SiO₂@CeO₂, η σκόνη διασπείρεται ξανά σε απιονισμένο νερό (0,25gr σκόνης σε 50ml H₂O) όπου και γίνεται προσθήκη νιτρικού αργύρου (0,033gr AgNO₃) και ανάδευση 1h σε σκοτάδι. Έπειτα, στο ανώτερο αιώρημα προστίθεται υδατικό διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου NaHCO₃ 0,84% w/v και η ανάδευση συνεχίζεται για άλλη 1h. Τέλος, η ανάκτηση της νανοσκόνης SiO₂@CeO₂@Ag πραγματοποιείται με φυγοκέντρηση και ξήρανση με Freeze Drying.



Εικόνα 5.1.4. Σχηματική απεικόνιση 4^{ης} πειραματικής διαδικασίας

5^η Πειραματική Διαδικασία

Η πέμπτη πειραματική σειρά διαφέρει από τις προηγούμενες ως προς τη μορφή του τελικού υλικού, καθώς στόχος είναι η δημιουργία ενός σταθερού αιωρήματος SiO₂ – Ag – CeO₂. Αρχικά, παρασκευάζεται αιώρημα CeO₂ – Ag με πολυμερική μήτρα πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) και συγκέντρωση Ag 1,8mM το οποίο αφήνεται σε ανάδευση για 24h υπό σκοτάδι (βλέπε 1^η πειραματική διαδικασία). Ακολούθως, προστίθεται στάγδην διάλυμα πυριτικού οξέος 1M, το οποίο προέρχεται από την υδρόλυση του TEOS παρουσία υδροχλωρικού διαλύματος. Ως χρόνος αντίδρασης επιλέγονται τα 5min, ενώ δεν παρατηρείται καμία αλλαγή. Τέλος, λαμβάνει χώρα φυγοκέντρηση στις 11.000rpm, για 15min και για 30min, χωρίς να πραγματοποιείται ανάκτηση και επομένως λαμβάνεται ένα σταθερό αιώρημα.



Εικόνα 5.1.5. Σχηματική απεικόνιση 5^{ης} πειραματικής διαδικασίας

5.2. Μελέτη Καταλυτικών Ιδιοτήτων

Η αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη με τη βοήθεια ενός αναγωγικού μέσου, στην συγκεκριμένη περίπτωση του βοροϋδριδίου του νατρίου NaBH₄, πραγματοποιείται εύκολα σε υδατικό διάλυμα παρουσία ενός καταλύτη και για αυτό το λόγο θεωρείται ως σημείο αναφοράς για την αξιολόγηση της καταλυτικής του δραστηριότητας. Στην παρούσα διπλωματική πραγματοποιούνται πειράματα κινητικής της αναγωγής του ρύπου και εξετάζεται η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών μέσω 2 διαδοχικών κύκλων. Μετρήσεις για τον προσδιορισμό της επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη πραγματοποιήθηκαν μόνο για τα πετυχημένα, ως προς τη δομή, υλικά που

επέδειξαν 100% μετατροπή του ρύπου στον πρώτο κύκλο, ενώ μετά από κάθε καταλυτικό κύκλο το εκάστοτε υλικό συλλεγόταν μέσω φυγοκέντρησης και ξήρανσης και ακολουθούσε η ίδια πειραματική διαδικασία.

Οι ποσότητες που χρησιμοποιούνται είναι σταθερές για κάθε μέτρηση και ειδικότερα 0,2g/L καταλύτη, 1,6g/L αναγωγικού μέσου NaBH₄ και 4ppm συγκέντρωση ρύπου. Σε όλες τις περιπτώσεις επιλέχθηκε το αναγωγικό μέσο να βρίσκεται σε περίσσεια καθώς σε αρκετές έρευνες έχει καταγραφεί ότι η αναγωγή του ρύπου είναι ευνοϊκότερη, ενώ ταυτόχρονα παρεμποδίζεται και η αέρια οξείδωση του προϊόντος 4-αμινοφαινόλη (Zhang, et al., 2011). Η πρόοδος της αντίδρασης και τα αποτελέσματα καταγράφονται με φασματοφωτομετρία UV-Vis (βλέπε ενότητα 4.2.2.) και η ολοκλήρωσή της διαπιστώνεται με τον αποχρωματισμό του κίτρινου διαλύματος.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

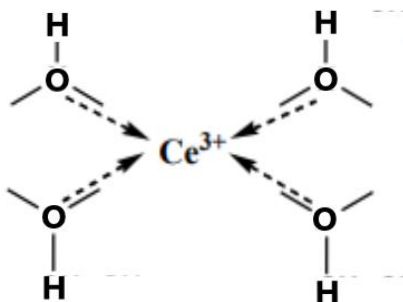
6.1. 1^η Πειραματική Διαδικασία

6.1.1. Σύνθεση CSNp SiO₂@Ag@CeO₂

Κατά την 1^η πειραματική διαδικασία, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, προηγήθηκε η σύνθεση του αιωρήματος δημητριάς στο οποίο προστέθηκε νιτρικός άργυρος με στόχο τη μεταξύ τους σύνδεση και έπειτα ακολούθησε προσθήκη της ήδη παρασκευασμένης πυριτίας εντός του αιωρήματος προκειμένου να σχηματιστούν τα νανοσωματίδια SiO₂@Ag@CeO₂.

Είναι χαρακτηριστικό πως τόσο η σύνθεση του διοξειδίου του δημητρίου όσο και η δημιουργία νανοσωματιδίων αργύρου μέσα στο αιώρημα οφείλονται στην πολυμερική μήτρα της πολυαιθυλενογλυκόλης που μπορεί να λειτουργεί ως σταθεροποιητικός και αναγωγικός παράγοντας. Η πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) αποτελεί ένα συνθετικό πολυμερές της κατηγορίας των πολυαιθέρων όπου σε κάθε πλευρά της μακρομοριακής της αλυσίδας φέρει υδροξυλομάδες -OH οι οποίες προσφέρουν ομοιοπολικές θέσεις πρόσδεσης διαφόρων μορίων και έχουν ως αποτέλεσμα σταθερή συμπλοκοποίηση με ιόντα μετάλλων.

Για τον σχηματισμό ενός σταθερού αιωρήματος είναι απαραίτητη η υπερνίκηση της ελκτικής αλληλεπίδρασης των δεσμών Van der Waals των σωματιδίων και αυτό επιτυγχάνεται με τη προσρόφηση ενός οργανικού στρώματος χαμηλού μοριακού βάρους γύρω από το υλικό, το οποίο αποτρέπει τη στενή επαφή των σωματιδίων. Στην περίπτωση του CeO₂, δημιουργείται ένα υδατικό διάλυμα νιτρικού άλατος (Ce(NO₃)₃) όπου αντιδρά και σταθεροποιείται με την προσθήκη της πολυαιθυλενογλυκόλης. Παρ' όλ' αυτά οι αντιδράσεις αυτές εξαρτώνται άμεσα από την τιμή του pH, η οποία είναι σημαντικά



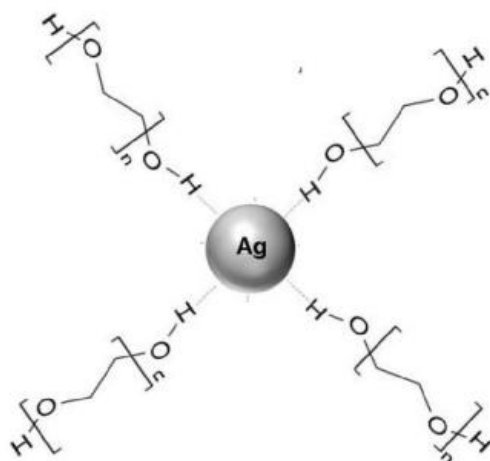
Εικόνα 6.1.1. Σύμπλοκο ιόντων δημητρίου Ce (III) με τις υδροξυλομάδες του πολυμερούς PEG.

μειωμένη σε αυτή την περίπτωση. Καθώς το pH του διαλύματος αυξάνεται η αλληλεπίδραση των ιόντων δημητρίου Ce³⁺ με τις υδροξυλομάδες του πολυμερούς ενισχύεται, δημιουργώντας ένα σταθερό σύμπλοκο (Qi, et al., 2008).

Η σταδιακή αύξηση του pH με τη χρήση βασικού ρυθμιστικού διαλύματος συνοδεύεται με την αλλαγή χρώματος του αρχικού αιωρήματος και το σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων, κυρίως υδροξειδίων. Σε χαμηλές τιμές pH σχηματίζεται ένα ασταθές σύμπλοκο ιόντος - πολυμερούς όπου σε ενδιάμεσες τιμές ακολουθείται από την ενυδάτωση των ιόντων δημητρίου και το σχηματισμό του λευκού τρισθενούς υδροξειδίου του δημητρίου Ce(OH)₃. Καθώς το pH αυξάνεται, το Ce³⁺ τείνει να οξειδωθεί προς Ce⁴⁺. Στη συνέχεια ακολουθούν αντιδράσεις ενυδάτωσης και αφυδάτωσης, οι οποίες συνεχίζονται αργά κατά τη διάρκεια της ανάδευσης σε υψηλότερες τιμές pH (10.5), προκαλώντας τον σχηματισμό κι άλλων ενδιάμεσων προϊόντων όπως το κίτρινο-καφέ Ce(OH)₄ x H₂O, το μωβ Ce(OH)₄ και τέλος το κίτρινο CeO₂ το οποίο είναι πολύ καλά διεσπαρμένο (Hamlaoui, et al., 2009).

Σε γενικές γραμμές για τη δημιουργία των AgNPs λαμβάνει χώρα μια τυπική οξειδοαναγωγική αντίδραση παρουσία ενός αναγωγικού μέσου προκειμένου να αναχθούν τα ιόντα αργύρου που βρίσκονται ελεύθερα μέσα στο διάλυμα. Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία τον ρόλο του αναγωγικού υλικού παίζει το πολυμερές PEG, καθώς οι υδροξυλομάδες που το απαρτίζουν είναι ικανές να προκαλέσουν την αναγωγή ποικίλων μεταλλικών ιόντων, συμπεριλαμβανομένου και του αργύρου.

Κατά την προσθήκη της πρόδρομης ένωσης AgNO₃ στο αιώρημα CeO₂ πραγματοποιείται η διάσπαση του νιτρικού άλατος, που αποτελεί πηγή ιόντων Ag. Τα Ag⁺ που βρίσκονται τώρα στο αιώρημα δεσμεύονται από τις ελεύθερες πολυμερικές αλυσίδες της πολυαιθυλενογλυκόλης, όπου δεν αντέδρασαν με το Ce, δημιουργώντας άλλα σύμπλοκα και μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την οξειδωτική τους βαθμίδα από Ag⁺ σε Ag⁰, δηλαδή σε στοιχειακό άργυρο, προς σχηματισμό τελικά των AgNPs. Όπως έχει ήδη αναφερθεί προηγουμένως, το PEG έχει διπλή δράση, ως σταθεροποιητικός παράγοντας με αποτέλεσμα να αποτρέπει τη συσσωμάτωση των σωματιδίων μέσω ελέγχου της ανάπτυξης και διασποράς τους. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ολοκληρώνονται μετά το πέρας των 24h, σε συνθήκες σκοταδιού καθώς ο άργυρος είναι φωτοευαίσθητο υλικό, όπου και λαμβάνεται ένα εξίσου σταθερό αιώρημα CeO₂ – Ag, εξαιτίας των υπαρχόντων στερικών παρεμποδίσεων (Ahmad, et al., 2011).



Εικόνα 6.1.2. AgNP δεσμευμένο με τις ελεύθερες πολυμερικές αλυσίδες του πολυμερούς PEG (Ahmad, et al., 2011).

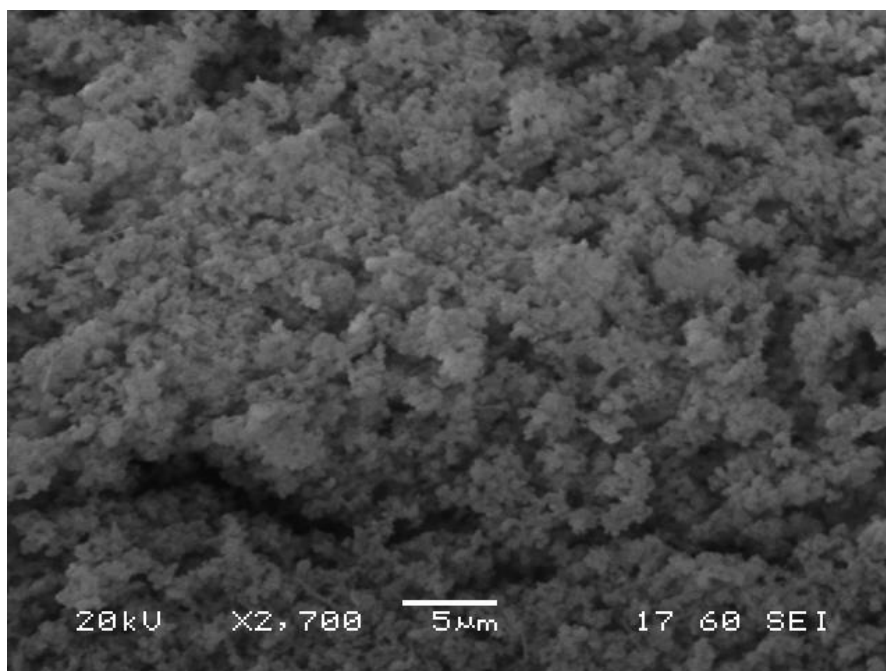
Στο επόμενο βήμα με την προσθήκη των παρασκευασμένων νανοσφαιριδίων SiO₂ στο ανωτέρω αιώρημα, τα οποία δεν έχουν υποστεί καμία χημική τροποποίηση, υπερνικούνται οι απωστικές δυνάμεις και αναμένεται η δημιουργία του κελύφους μέσω της προσκόλλησης των AgNPs και του CeO₂ στην επιφάνεια της πυριτίας. Τα μερικώς θετικά φορτισμένα νανοσωματίδια SiO₂, λόγω της ύπαρξης υπολειπόμενων αμινομάδων της πολυαιθυλενιμίνης στην επιφάνεια τους που δεν απομακρύνθηκαν κατά την φυγοκέντρηση, προσελκύουν τα αρνητικά φορτισμένα, λόγω των υδροξυλομάδων της πολυαιθυλενογλυκόλης, AgNPs και CeO₂ μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης (Kamilah, et al., 2019).

Όμως, αυτός ο μηχανισμός για τη δημιουργία του κελύφους δεν έλαβε χώρα καθώς, όπως διαπιστώθηκε από τις αναλύσεις SEM και EDS, υπήρξε διαχωρισμός των υλικών του κελύφους αργύρου και δημητριάς στην επιφάνεια του πυρήνα της πυριτίας. Επομένως η συγκεκριμένη μεθοδολογία απορρίφθηκε και δεν μελετήθηκε η χρήση αυτού του υλικού ως καταλύτης στην αποδόμηση της 4-νιτροφαινόλης.

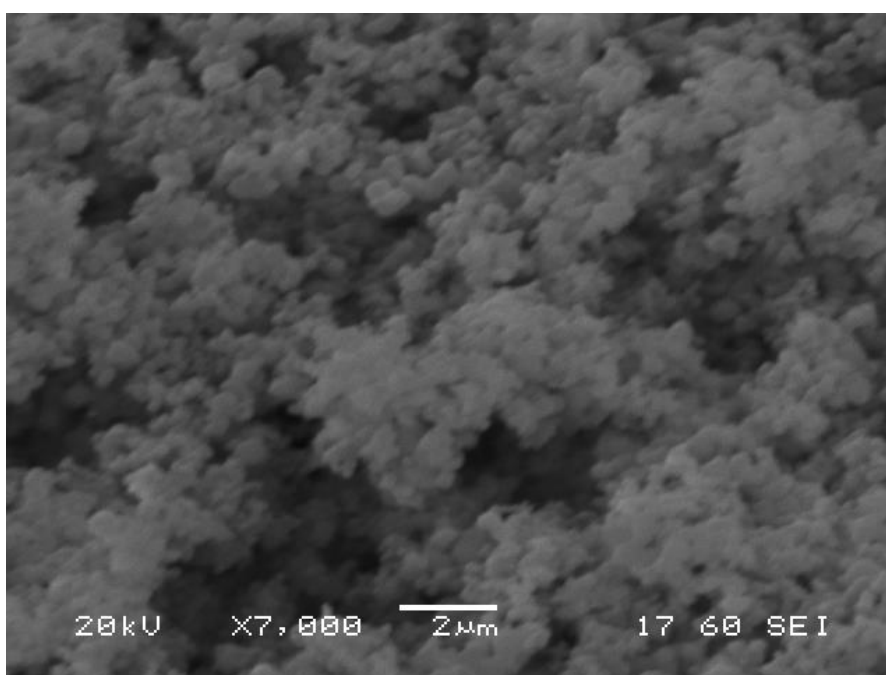
6.1.2. Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO₂@Ag@CeO₂ με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)

Με βάση τις παρακάτω εικόνες που παρατίθενται, από την παρατήρηση μέσω του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) είναι δυνατή η εξέταση και η μελέτη της δομής, του σχήματος και του μεγέθους των νανοϋλικών SiO₂@Ag@CeO₂ που συντέθηκαν από την 1^η πειραματική σειρά.

Αναλυτικά, στις εικόνες 6.1.3. και 6.1.4. παρουσιάζονται τα νανοσωματίδια πυριτίας – αργύρου – δημητριάς, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις, μέσω των οποίων αποκαλύπτεται το σχεδόν σφαιρικό τους σχήμα με στενή κατανομή μεγέθους. Οι μέσοι διάμετροι αυτών φαίνεται πως βρίσκονται εντός ορίων της νανοκλίμακας, ενώ δεν παρατηρείται φαινόμενο συσσωμάτωσης σε καμία περίπτωση. Επιπλέον, δεν διακρίνονται υπολείμματα αυτοτελών σωματιδίων Ag και CeO_2 , γεγονός που υποδηλώνει τη σταθερή προσκόλλησή τους στις σφαίρες SiO_2 .

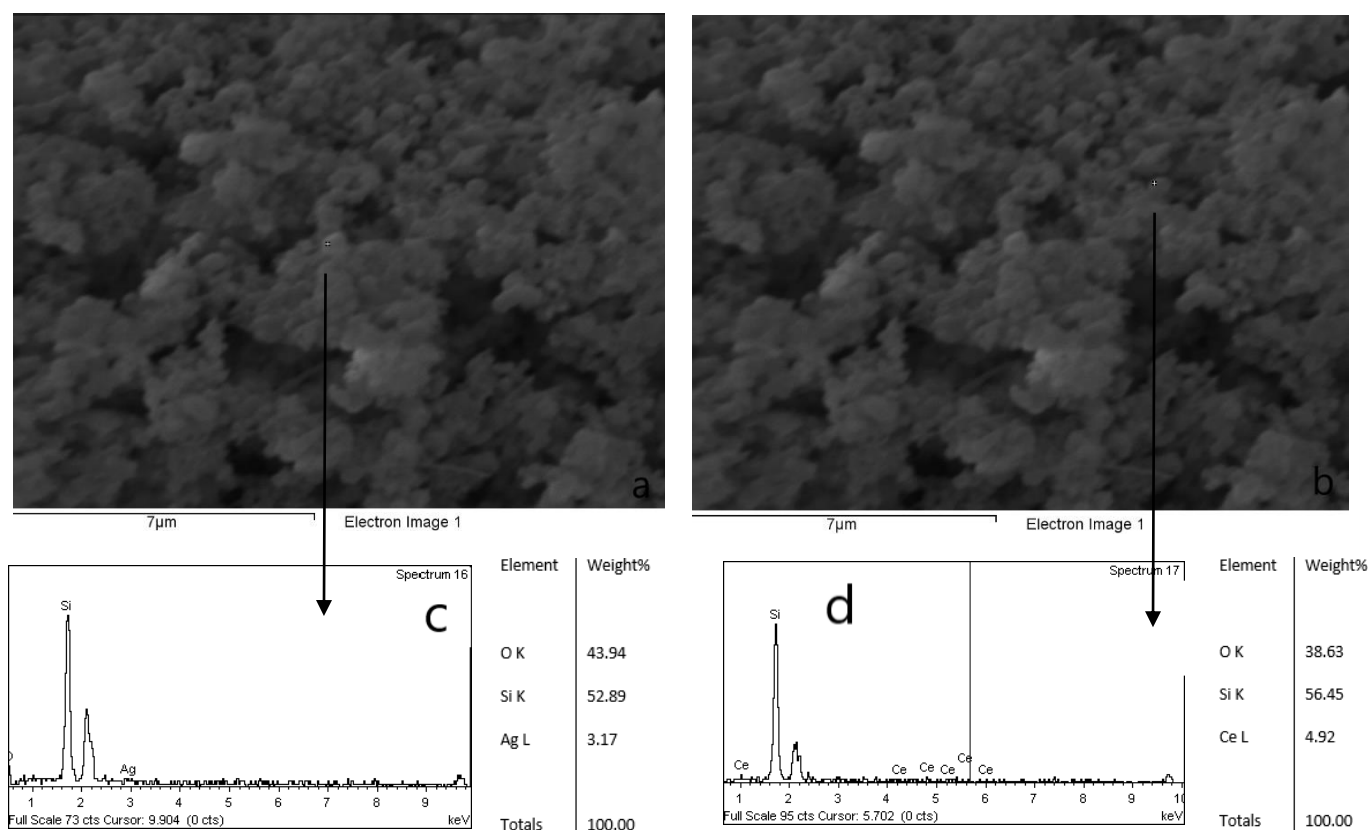


Εικόνα 6.1.3. Εικόνα SEM νανοσωματιδίων $\text{SiO}_2\text{@Ag@CeO}_2$ με μεγέθυνση x2.700.



Εικόνα 6.1.4. Εικόνα SEM νανοσωματιδίων $\text{SiO}_2\text{@Ag@CeO}_2$ με μεγέθυνση x7.000.

Παρ' όλ' αυτά, από τις στοιχειομετρικές αναλύσεις EDS είναι ξεκάθαρο πως έχει πραγματοποιηθεί διαχωρισμός των υλικών του κελύφους. Συγκεκριμένα στη μία περίπτωση (εικόνα 6.1.5. c) ταυτοποιείται, εκτός από πυρίτιο (Si) και οξυγόνο (O), μόνο άργυρος (Ag), ενώ στην άλλη περίπτωση (εικόνα 6.1.5. d) μόνο δημητρία (Ce). Επιπλέον, οι ποσότητες τόσο του αργύρου όσο και της δημητρίας που ανιχνεύονται είναι σχετικά χαμηλές, γεγονός που πιθανόν οφείλεται στις χαμηλές συγκεντρώσεις των πρόδρομων ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν.



Εικόνα 6.1.5. (a),(b) Εικόνες SEM νανοσωματιδίων SiO₂@Ag@CeO₂, (c),(d) Στοιχειομετρικές αναλύσεις EDS.

Επομένως, είναι σαφές πως η πολυστρωματική επικάλυψη Ag - CeO₂ στην επιφάνεια των πυρήνων SiO₂ δεν πραγματοποιήθηκε επιτυχώς. Η αποτυχία αυτής της μεθοδολογίας ενδεχομένως να οφείλεται στο γεγονός ότι οι υπολειπόμενες αμινομάδες του HBPEI στην επιφάνεια κάθε νανοσφαιριδίου πυριτίας αποδείχτηκε πως δεν ήταν επαρκείς σε ποσότητα προκειμένου να αντιδράσουν με τις δεσμευμένες υδροξυλομάδες των νανοσωματιδίων αργύρου και διοξειδίου του δημητρίου. Ακόμη, η ύπαρξη αρνητικά φορτισμένων ομάδων σιλανόλης (Si-OH⁻) στην επιφάνεια της πυριτίας, που προέρχονται από την μερική απομάκρυνση του πολυμερούς HBPEI κατά τη φυγοκέντρωση στη διαδικασία σύνθεσης της,

δεν επιτρέπει την ένωση με τα επίσης αρνητικά φορτισμένα AgNPs και CeO₂. Αξίζει, τέλος, να σημειωθεί πως οι χαμηλές συγκεντρώσεις Ag (1,8mM) και CeO₂ (3,3mM) στο αντίστοιχο αιώρημα επηρεάζουν αρνητικά την επικάλυψη καθώς δεν επαρκούν ώστε να προσκολληθούν και τα δύο σε κάθε σωματίδιο SiO₂.

6.2. 2^η Πειραματική Διαδικασία

6.2.1. Σύνθεση CSNp SiO₂@Ag@CeO₂

Η δεύτερη πειραματική διαδικασία ακολουθεί παρόμοια μεθοδολογία με την πρώτη και για αυτό το λόγο αναμένεται να λάβουν χώρα οι ίδιες χημικές αντιδράσεις και ενώσεις μεταξύ των αντιδραστηρίων. Με λίγα λόγια, πραγματοποιείται αντίδραση του πολυμερούς πολυαιθυλενογλυκόλης και της πρόδρομης ένωσης δημητρίου Ce(NO₃)₃ προς σχηματισμό CeO₂ καθώς και αναγωγή των ιόντων αργύρου Ag⁺, που προέρχονται από το νιτρικό άλας AgNO₃, προς τη δημιουργία AgNPs. Στην περίπτωση του αργύρου, το άτομο του οξυγόνου των υδροξυλομάδων του πολυμερούς αποβάλλει ένα ηλεκτρόνιο το οποίο το προσλαμβάνει το ιόν αργύρου και ανάγεται σε Ag⁰. Στη συνέχεια με την ανάπτυξη ηλεκτροστατικών δυνάμεων έλξης μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων αργύρου – δημητρίας και της θετικά φορτισμένης πυριτίας πραγματοποιείται η δημιουργία των νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους (βλέπε ενότητα 6.1.1.).

Η διαφοροποίηση μεταξύ των δύο αυτών πειραματικών συνθέσεων προκύπτει από την μορφή της πυριτίας που χρησιμοποιείται, η οποία σε αυτή την περίπτωση είναι ψημένη και επιφανειακά τροποποιημένη. Η πύρωση που υφίσταται η πυριτία συμβάλλει στην απομάκρυνση των εναπομεινάντων αμινομάδων της πολυαιθυλενιμίνης από την επιφάνεια της, με αποτέλεσμα να εμφανίζει πλέον αρνητικό φορτίο λόγω των αρνητικά φορτισμένων ομάδων σιλανόλης (Si – OH⁻). Η ψημένη πυριτία ακολούθως τροποποιείται χημικά με την διασπορά της σε υδατικό διάλυμα HBPEI 10% w/v προκειμένου όλη η επιφάνεια της να φορτιστεί θετικά. Ο λόγος της περαιτέρω τροποποίησης είναι ότι, όπως αποδείχτηκε από τα αποτελέσματα της πρώτης πειραματικής διαδικασίας, οι αμινομάδες που παρέμειναν μετά τη φυγοκέντρηση στην επιφάνεια της πυριτίας δεν ήταν ικανοποιητικές σε ποσότητα προκειμένου να αντιδράσουν με τις υδροξυλομάδες και των δύο υλικών του κελύφους με αποτέλεσμα να επέλθει διαχωρισμός αυτών.

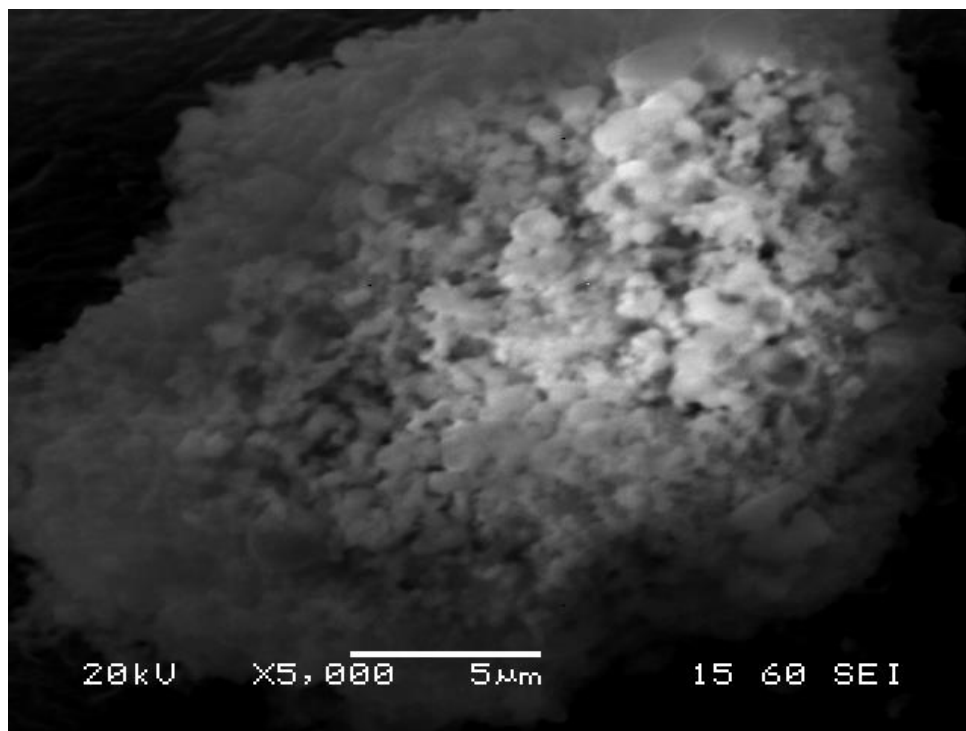
Μία ακόμα διαφορά των δύο πειραματικών σειρών είναι η ποσότητα του αντιδραστηρίου AgNO₃ που χρησιμοποιήθηκε. Στη συγκεκριμένη διαδικασία προστέθηκε μεγαλύτερη

ποσότητα προδρόμου του αργύρου (0,055gr AgNO₃ έναντι 0,021gr) στο αιώρημα δημητριάς με σκοπό την αύξηση της συγκέντρωσης του από 1,8mM σε 5,25mM και επομένως την προσκόλληση υψηλότερης ποσότητας αυτού στους πυρήνες SiO₂. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, οι υψηλότερες ποσότητες πρόδρομων ενώσεων προάγουν αποτελεσματικά την κατανομή των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του πυρήνα ενώ αυξάνουν αναλογικά το πάχος του κελύφους (Kamilah, et al., 2019).

Ωστόσο, ούτε σε αυτή την περίπτωση πέτυχε η σύνθεση των νανοκόνεων SiO₂@Ag@CeO₂. Όπως αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα του SEM, το προκύπτον υλικό παρουσίασε μεγάλο ποσοστό συσσωμάτωσης ξεπερνώντας τα όρια της νανοκλίμακας. Επομένως και αυτή η μεθοδολογία απορρίφθηκε και δεν εξετάστηκε η χρήση του υλικού ως καταλύτης στην αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης.

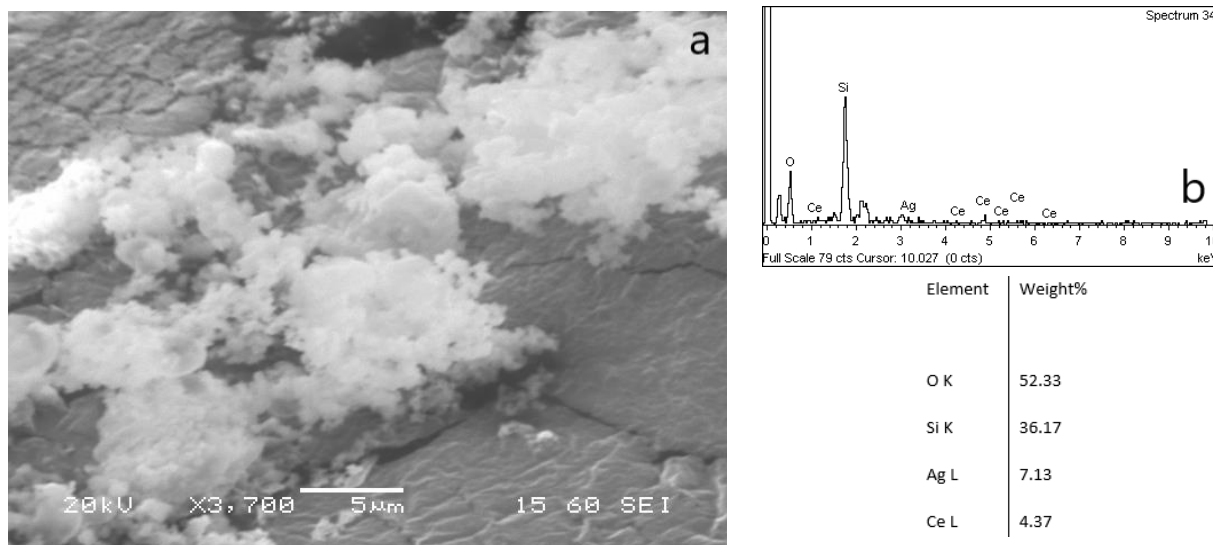
6.2.2. Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO₂@Ag@CeO₂ με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)

Στις παρακάτω εικόνες αποτυπώνονται η δομή των νανοϋλικών SiO₂@Ag@CeO₂ της 2ης πειραματικής σειράς, όπως αυτή παρατηρήθηκε μέσω του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) καθώς και οι στοιχειομετρικές αναλύσεις EDS που έλαβαν χώρα με στόχο το χαρακτηρισμό αυτών.



Εικόνα 6.2.1. Εικόνα SEM νανοσωματιδίων SiO₂@Ag@CeO₂.

Συγκεκριμένα, στην παραπάνω εικόνα 6.2.1. απεικονίζονται τα νανοσωματίδια SiO₂@Ag@CeO₂ που παράχθηκαν με χρήση επιφανειακά τροποποιημένων πυρήνων πυριτίας, ώστε να προσκολληθούν πάνω σε αυτά τα νανοκελύφη αργύρου και δημητριάς και διαπιστώνεται το σχεδόν σφαιρικό τους σχήμα. Όμως, όπως είναι εμφανές έχει πραγματοποιηθεί συσσωμάτωση της νανοκόκκης σε όλη την έκταση του προς μελέτη δείγματος με αποτέλεσμα οι μέσοι διάμετροι των σωματιδίων να ξεφεύγουν από τα όρια μεγέθους που ορίζει η νανοκλίμακα.



Εικόνα 6.2.2. (a) Εικόνα SEM νανοσωματιδίων SiO₂@Ag@CeO₂, (b) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS.

Ωστόσο, με βάση τις στοιχειομετρικές αναλύσεις EDS, όπως παρουσιάζονται στην εικόνα, ταυτοποιείται η ύπαρξη όλων των επιθυμητών χημικών στοιχείων, δηλαδή του πυριτίου (Si), του αργύρου (Ag) και του δημητρίου (Ce). Η ποσότητα του αργύρου που ανιχνεύεται, βρίσκεται σε ικανοποιητικά επίπεδα και είναι σαφώς αυξημένη συγκριτικά με τα αποτελέσματα της 1ης πειραματικής διαδικασίας, που ήταν και το επιθυμητό, γεγονός που οφείλεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης AgNO₃ που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση των συγκεκριμένων υλικών.

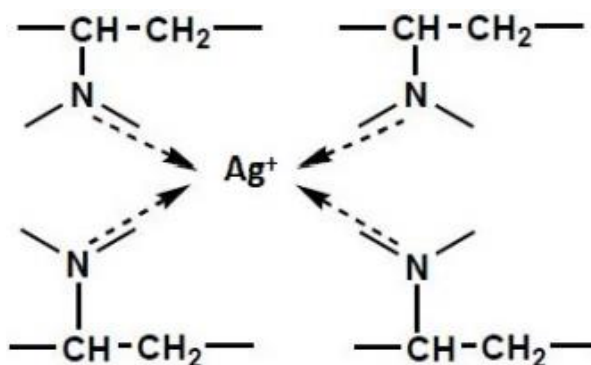
Επομένως, είναι αντιληπτό πως η σύνθεση της πολυστρωματικής νανοκόκκης SiO₂@Ag@CeO₂ δεν έλαβε χώρα με επιτυχία. Η αποτυχία αυτής της μεθοδολογίας ενδεχομένως να οφείλεται στην παρουσία μεγάλης ποσότητας πολυμερούς πολυαιθυλενιμίνης στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας, η οποία αφ' ενός έδρασε θετικά στο σχηματισμό του πολυστρωματικού κελύφους, μέσω της αντίδραση των αμινομάδων της με τις υδροξυλομάδες του αιωρήματος δημητριάς – αργύρου, αλλά αφ' ετέρου επέφερε τη συσσωμάτωση όλου του υλικού και άρα την καταστροφή της πολυπόθητης νανοδομής.

6.3. 3^η Πειραματική Διαδικασία

6.3.1. Σύνθεση CSNp SiO₂@Ag@CeO₂

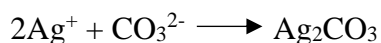
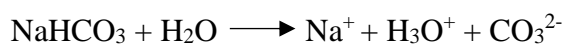
Στην προκειμένη περίπτωση για τη σύνθεση των νανοκόκκων SiO₂@Ag@CeO₂, προηγήθηκε ο σχηματισμός του υποστρώματος SiO₂@Ag ως ένα ξεχωριστό στάδιο σύνθεσης και ύστερα ακολούθησε η προσθήκη του εντός του ήδη παρασκευασμένου αιωρήματος δημητριάς προκειμένου να επικαλυφθεί με CeO₂ και έτσι να προκύψει η επιθυμητή πολυστρωματική νανοκόνη.

Όσον αφορά τη σύνθεση των νανοσωματιδίων πυριτίας – αργύρου, πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη πρόδρομης ένωσης αργύρου (AgNO₃) σε αιώρημα πυριτίας και χρήση όξινου ανθρακικού νατρίου (NaHCO₃) ως αναγωγικό μέσο. Αρχικά, το μεταλλικό άλας διαλύεται στο αιώρημα SiO₂ – H₂O και τα ιόντα Ag⁺ προσροφώνται στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας μέσω της συμπλοκοποίησής τους με τις ελεύθερες αμινομάδες που υπάρχουν σε αυτή, λόγω του ελεύθερου ζεύγους των ηλεκτρονίων του αζώτου.



Εικόνα 6.3.1. Σύμπλοκο ιόντων αργύρου Ag με αμινομάδες πολυμερούς.

Οι αμινομάδες αυτές προέρχονται από το πολυμερές της πολυαιθυλενιμίνης που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των νανοσφαιριδίων πυριτίας. Έπειτα, η προσθήκη του όξινου ανθρακικού νατρίου στο ανωτέρω αιώρημα συμβάλει καθοριστικά ώστε να λάβουν χώρα και οι παρακάτω αντιδράσεις :



Αναλυτικά, κατά τη διάσπαση του NaHCO₃ στο υπάρχον αιώρημα προκύπτουν ανθρακικά ιόντα CO₃²⁻ τα οποία αντιδρούν με τα εναποτεθειμένα ιόντα Ag⁺ στην επιφάνεια

των πυρήνων πυριτίας προς σχηματισμό ανθρακικού αργύρου Ag₂CO₃, μιας ένωσης που είναι αποδεδειγμένα ένας εξαιρετικός καταλύτης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία της νανοκόκκης SiO₂@Ag, η οποία συλλέγεται μέσω φυγοκέντρωσης και ξήρανσης με FD.

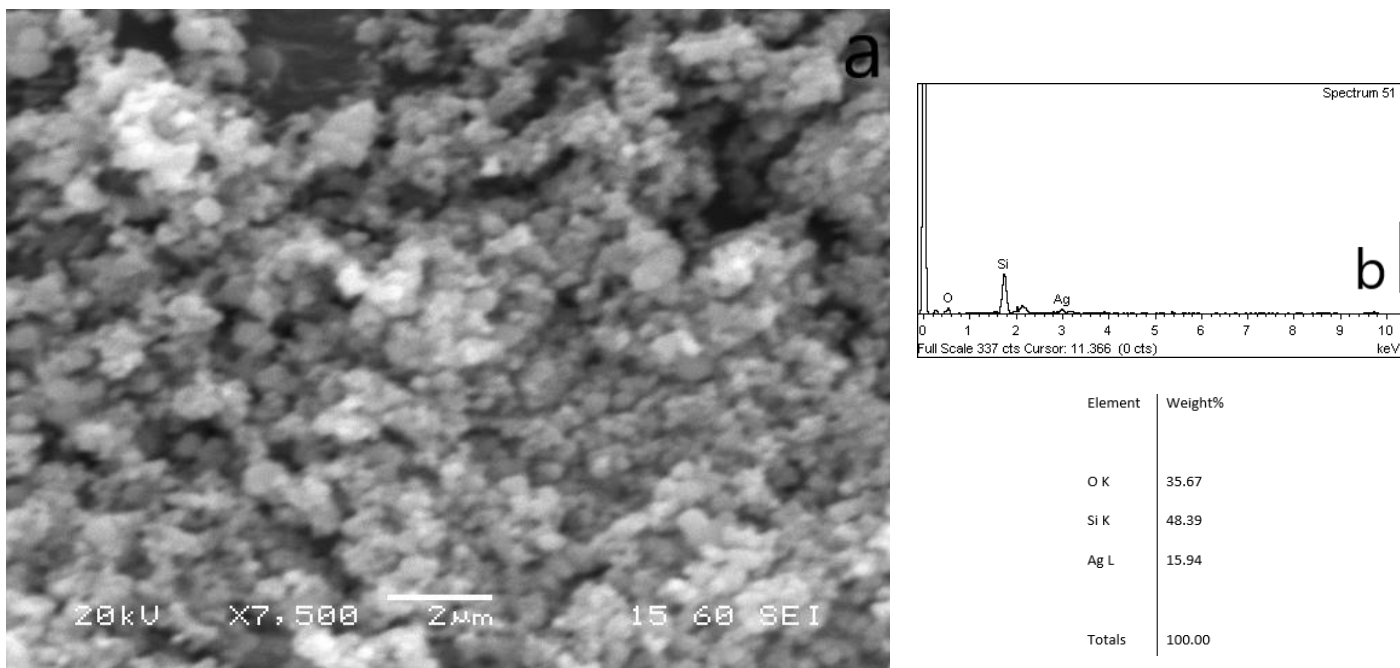
Στο τελευταίο βήμα για τη σύνθεση του υλικού SiO₂@Ag@CeO₂, η παρασκευασμένη σκόνη SiO₂@Ag προστίθεται στο αιώρημα δημητριάς που αποτελείται από πολυμερική μήτρα πολυαιθυλενογλυκόλης με στόχο την αντίδραση μεταξύ των υδροξυλομάδων του PEG στην επιφάνεια του CeO₂ και των αμινομάδων του HBPEI στην επιφάνεια της SiO₂, οι οποίες δεν δεσμεύτηκαν με ιόντα Ag, καθώς επίσης και την αναγωγή τυχόν υπολειπόμενων Ag⁺. Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείται η προσκόλληση των νανοσωματιδίων δημητριάς στους πυρήνες πυριτίας – αργύρου και άρα ο σχηματισμός του τελικού υλικού.

Η συγκεκριμένη διαδικασία σύνθεσης στέφτηκε με επιτυχία αφ' ενός όσον αφορά για στον σχηματισμό του υποστρώματος SiO₂@Ag και αφ' ετέρου όσον αφορά στην παρασκευή της πολυστρωματικής νανοκόκκης SiO₂@Ag@CeO₂, όπως αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα SEM και EDS. Επομένως, μελετήθηκε η καταλυτική και φωτοκαταλυτική δράση στην αποδόμηση του ρύπου 4-νιτροφαινόλη και των δύο υλικών ώστε να εξεταστεί η επίδραση της επικάλυψης με άργυρο και διοξείδιο του δημητρίου.

6.3.2. Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO₂@Ag@CeO₂ με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) σχετικά με το αρχικό υλικό SiO₂@Ag και της πολυστρωματικής νανοκόκκης SiO₂@Ag@CeO₂, προκειμένου να διαπιστωθεί η επιτυχία σύνθεσης του υποστρώματος και της επικάλυψης, αντίστοιχα.

Στην εικόνα 6.3.2. απεικονίζονται τα νανοσωματίδια SiO₂@Ag που παράχθηκαν με τη χρήση όξινου ανθρακικού νατρίου προς σχηματισμό των νανοσωματιδίων Ag₂CO₃ ως κέλυφος στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας και αποτυπώνεται το σχεδόν σφαιρικό τους σχήμα με στενή κατανομή μεγέθους. Δεν παρατηρείται συσσωμάτωση του υλικού αλλά ούτε και η ύπαρξη διάσπαρτων αυτοτελών σωματιδίων αργύρου, γεγονός που θα υποδήλωνε την αποτυχία της επικάλυψης.



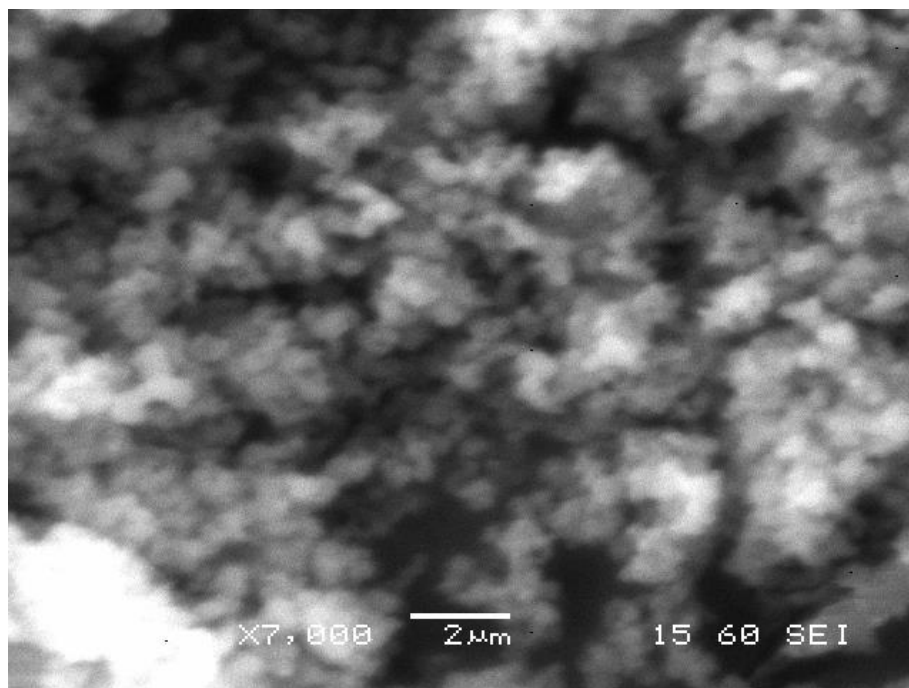
Εικόνα 6.3.2. (a) Εικόνα SEM νανοσωματιδίων SiO₂@Ag, (b) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS.

Η παρουσία του πυριτίου και του αργύρου επιβεβαιώνεται από τις στοιχειομετρικές αναλύσεις EDS. Ο άργυρος ανιχνεύεται σε σημαντική ποσότητα γεγονός που λειτουργεί ευνοϊκά για την αύξηση του πάχους του κελύφους. Η αυξημένη αυτή ποσότητα ενδεχομένως να οφείλεται στην παρουσία αδέσμευτων ιόντων Ag⁺, τα οποία δεν αντέδρασαν με τα ανθρακικά ιόντα CO₃²⁻ προς σχηματισμό Ag₂CO₃ και η περίσσεια των οποίων δεν απομακρύνθηκε κατά τη φυγοκέντρωση. Για την απομάκρυνση τους θα έπρεπε να λάβουν χώρα αρκετές εκπλύσεις με απιονισμένο νερό ή αιθανόλη κατά τη συλλογή του υλικού.

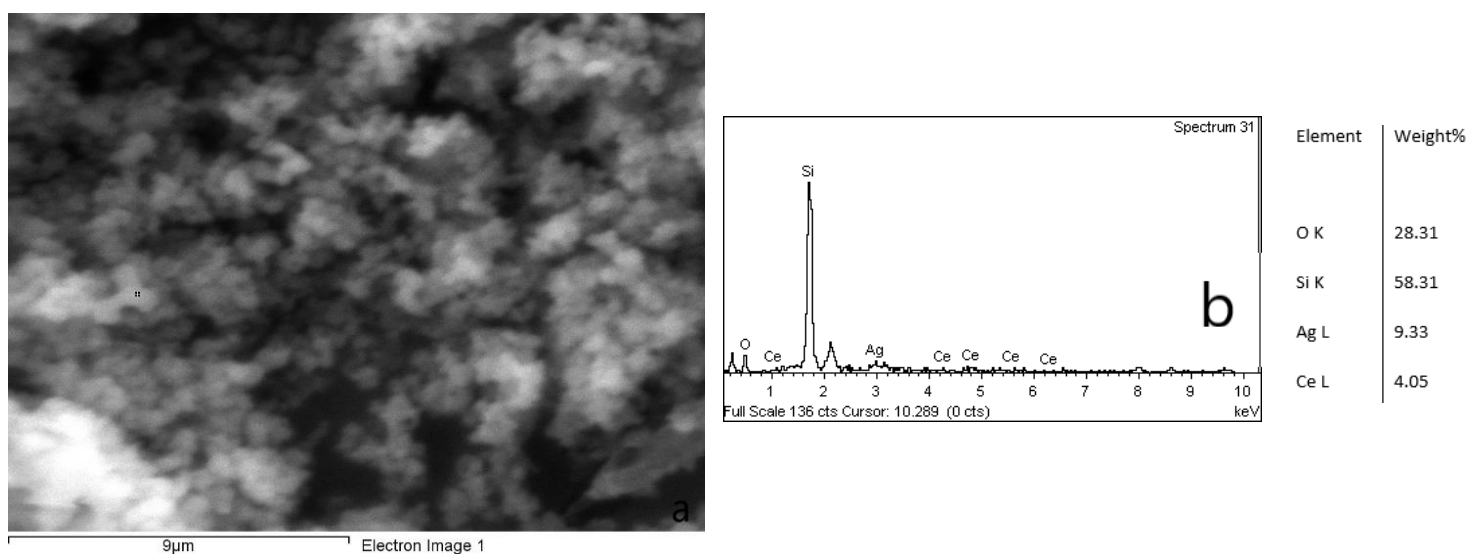
Επομένως, γίνεται αντιληπτό τόσο από την εικόνα του SEM όσο και από το διάγραμμα στοιχειομετρικής ανάλυσης πως η σύνθεση του υποστρώματος SiO₂@Ag έχει επιτευχθεί. Η παρουσία του όξινου ανθρακικού νατρίου ήταν καθοριστικής σημασίας για την δημιουργία του κελύφους αργύρου πάνω στους πυρήνες πυριτίας, μέσω σχηματισμού της ένωσης ανθρακικού αργύρου Ag₂CO₃.

Στην παρακάτω εικόνα βλέπουμε τη μικροδομή των νανοσωματιδίων SiO₂@Ag@CeO₂ όπως αυτή παρατηρήθηκε με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM). Όπως είναι εμφανές από τη σύγκριση των εικόνων 6.3.2. και 6.3.3., η επικάλυψη του CeO₂ στο παρασκευασμένο υλικό SiO₂@Ag δεν προκάλεσε καμία αρνητική μεταβολή

όσον αφορά το σχήμα και το μέγεθος των νανοσωματιδίων, το οποίο παραμένει σφαιρικό χωρίς σημάδια συσσωμάτωσης. Ούτε σε αυτή την περίπτωση διακρίνονται αυτοτελή σωματίδια και άρα η προσκόλληση των νανοσωματιδίων δημητριάς στα ήδη παρασκευασμένα νανοσφαιρίδια πυριτίας – αργύρου θεωρείται πως είναι σταθερή.



Εικόνα 6.3.3. Εικόνα SEM νανοσωματιδίων SiO₂@Ag@CeO₂.



Εικόνα 6.3.4. (a) Εικόνα SEM νανοσωματιδίων SiO₂@Ag@CeO₂, (b) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS.

Με βάση τις στοιχειομετρικές αναλύσεις EDS που παρουσιάζονται παραπάνω, ταυτοποιείται τόσο η παρουσία των στοιχείων Si και Ag, όσο και η παρουσία του προστιθέμενου υλικού CeO₂. Παρ' όλ' αυτά, το ποσοστό της δημητρίας που ανιχνεύεται είναι σχετικά χαμηλό, χωρίς αυτό να σηματοδοτεί την αποτυχία επικάλυψης. Η ανεπαρκής ποσότητα ελεύθερων αμινομάδων του πολυμερούς PEI στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας, που δεν δεσμεύτηκαν με τα ιόντα αργύρου κατά το πρώτο στάδιο σύνθεσης, οι οποίες θα αντιδράσουν αναλογικά με λιγότερες υδροξυλομάδες της επιφάνειας της δημητρίας καθώς και η μικρή συγκέντρωση CeO₂ του αντίστοιχου αιωρήματος (3,3mM) μπορούν να εξηγήσουν αυτό το αποτέλεσμα. Ακόμη, η ποσότητα του αργύρου είναι μειωμένη, αλλά σε ικανοποιητικό βαθμό, σε σχέση με τις προηγούμενες μετρήσεις EDS του υλικού SiO₂@Ag (εικόνα 6.3.2. b), γεγονός που πιθανόν οφείλεται στην απομάκρυνση των ιόντων Ag⁺, που δεν αντέδρασαν με το ανθρακικό νάτριο και δεν απομακρύνθηκαν κατά τη συλλογή του πρώτου δείγματος.

Συμπερασματικά, η σύνθεση της πολυστρωματικής νανοκόνης SiO₂@Ag@CeO₂ πραγματοποιήθηκε με επιτυχία, όπως αποδεικνύουν τα αποτελέσματα SEM και EDS. Τόσο η επικάλυψη του αργύρου όσο και του διοξειδίου του δημητρίου στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας έλαβε χώρα με τις ποσότητες αυτών να βρίσκονται σε ικανοποιητικά επίπεδα, χωρίς να παρατηρούνται συσσωματώματα και αυτοτελή σωματίδια. Για τον λόγο αυτό, μελετάται η καταλυτική και η φωτοκαταλυτική δράση του συγκεκριμένου υλικού στον αποδόμηση του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη παρουσία του αναγωγικού μέσου βοροϋδριδίου του νατρίου.

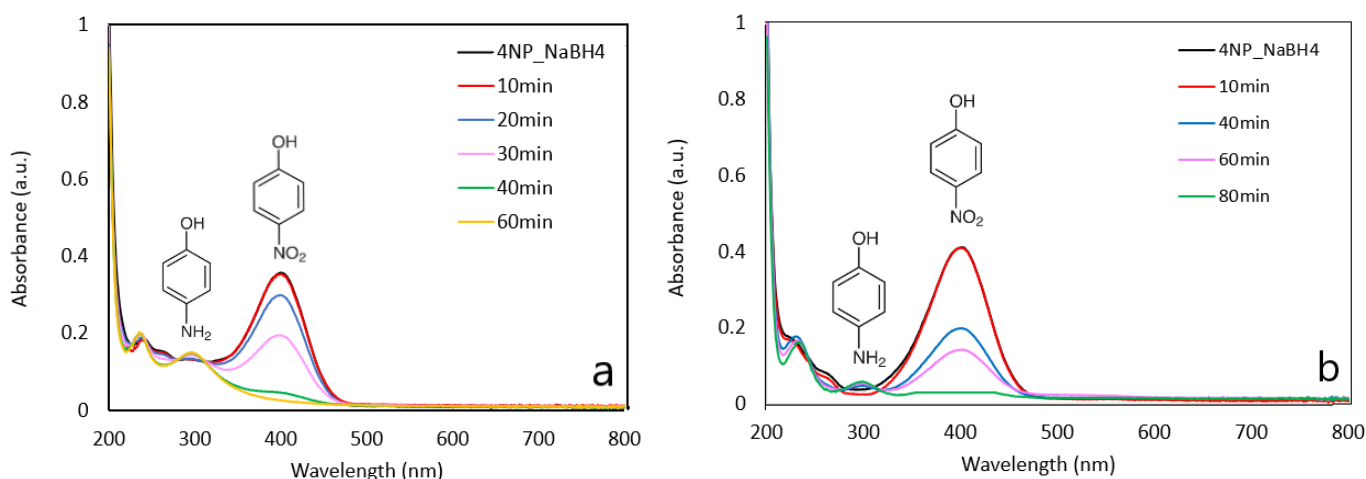
6.3.3. Μελέτη καταλυτικών και φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων

Οι καταλυτικές και οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες εκτιμήθηκαν με την πρότυπη αντίδραση αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης (4NP) σε 4-αμινοφαινόλη (4AP) σε περίσσεια αναγωγικού μέσου βοροϋδριδίου του νατρίου (NaBH₄) υπό φυσική ακτινοβολία ηλιακού φωτός. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εξίσου για τα δύο υλικά SiO₂@Ag και SiO₂@Ag@CeO₂ για λόγους σύγκρισης και για να εξεταστεί η επίδραση της επικάλυψης με το διοξείδιο του δημητρίου, ενώ οι ποσότητες των αντιδραστηρίων παρέμειναν σταθερές, όπως αναφέρθηκαν στην ενότητα 5.2.

Η καταλυτική αναγωγή ξεκινάει με την προσθήκη του καταλύτη στο διάλυμα 4NP – NaBH₄ όπου και πραγματοποιείται προσρόφηση των δύο ουσιών στην επιφάνεια αυτού και

μεταφορά ηλεκτρονίων από το δότη BH₄⁻ στο δέκτη 4NP. Η ολοκλήρωση της διάσπασης του ρύπου συνοδεύεται από τον αποχρωματισμό του κίτρινου διαλύματος.

Στο γράφημα 6.3.1.(a) απεικονίζονται τα φάσματα απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου για την αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης στον πρώτο καταλυτικό κύκλο του υλικού SiO₂@Ag. Στην πρώτη μέτρηση λαμβάνεται το φάσμα του ρύπου (4NP) και του αναγωγικού μέσου (NaBH₄), το οποίο ανιχνεύεται περίπου στα 400nm. Με την πάροδο του χρόνου παρατηρείται μείωση της έντασης της κορυφής απορρόφησης της 4NP και εμφάνιση νέας κορυφής στα 300nm που υποδηλώνει το σχηματισμό του προϊόντος 4AP. Είναι εμφανές λοιπόν, από το γράφημα, πως η αναγωγή της 4NP πραγματοποιήθηκε σε ποσοστό 100% εντός 60 λεπτών.



Γράφημα 6.3.1. Φάσματα απορρόφησης UV-Vis της καταλυτικής αναγωγής της 4NP συναρτήσει του χρόνου, παρουσία νανοσωματιδίων SiO₂@Ag (a) στον πρώτο και (b) στον δεύτερο καταλυτικό κύκλο.

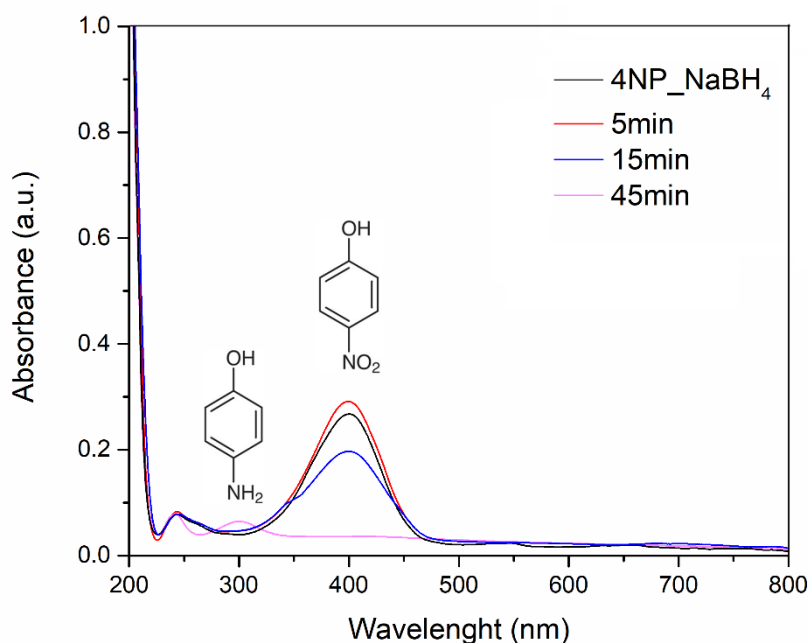
Οι μετρήσεις του δεύτερου καταλυτικού κύκλου (γράφημα 6.3.1. b) έδειξαν την ίδια επιτυχία με το ποσοστό αποδόμησης του ρύπου να ανέρχεται, εξίσου, στο 100%. Την μόνη διαφοροποίηση μεταξύ των δύο αποτελεσμάτων αποτελεί ο χρόνος διάσπασης όπου είναι αυξημένος κατά 20 λεπτά στην δεύτερη περίπτωση. Ακόμη, σε κανέναν από τους δύο καταλυτικούς κύκλους δεν παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής στα 405 με 420nm, γεγονός που θα υποδήλωνε το σχηματισμό νέων σωματιδίων αργύρου λόγω της αντίδρασης του με το βοροϋδρίδιο του νατρίου. Οι γραμμές των γραφημάτων είναι ισοσκελισμένες σε κάθε περίπτωση και άρα αποκλείεται ο σχηματισμός νέων προϊόντων.

Επομένως, όπως διαπιστώνεται, το υλικού SiO₂@Ag ενδείκνυται για χρήση ως καταλύτης στην αποδόμηση του τοξικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη, ενώ η

επαναχρησιμοποίηση του καθίσταται δυνατή. Σημαντικό ρόλο στην καταλυτική του απόδοση διαδραματίζει η ύπαρξη του φωτοκαταλυτικού υλικού Ag₂CO₃, το οποίο έχει ακινητοποιηθεί σε υπόστρωμα πυριτίας με αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες αλλά και να αποφεύγονται φαινόμενα φωτοδιάβρωσης κατά την ανακύκλωση του.

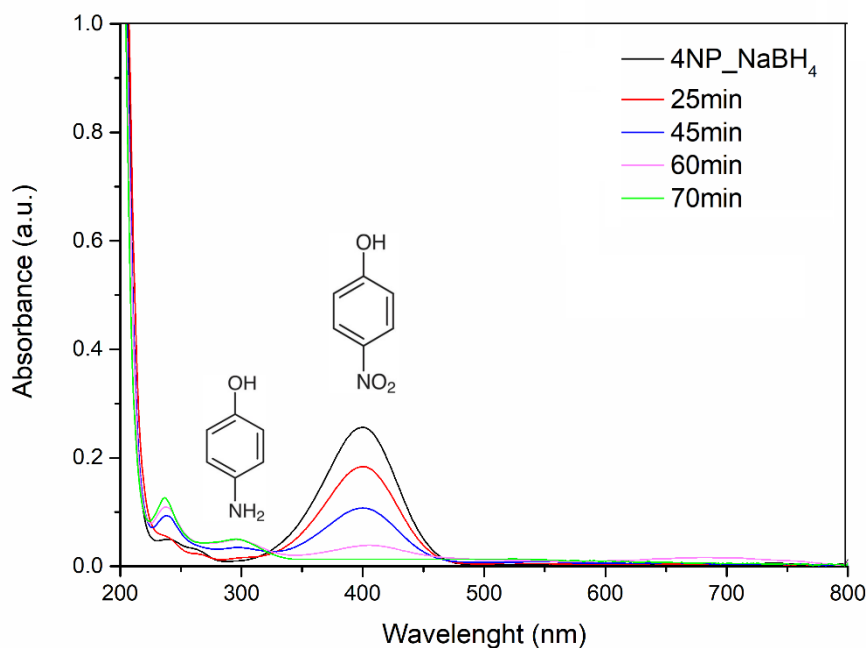
Μετά την επικάλυψη του υλικού SiO₂@Ag με CeO₂ προς το σχηματισμό της νανοκόκκης SiO₂@Ag@CeO₂ αναμένεται η βελτίωση του χρόνου ολοκλήρωσης της αναγωγής της 4NP, διότι το διοξείδιο του δημητρίου είναι φωτοκαταλυτικό υλικό, και οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα παρουσία φυσικού ηλιακού φωτός.

Με βάση το γράφημα 6.3.2. που απεικονίζεται το φάσμα απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου για την αναγωγή της 4NP παρουσία του καταλυτικού υλικού SiO₂@Ag@CeO₂, επιβεβαιώνεται ο παραπάνω ισχυρισμός. Η μείωση του ρύπου παρουσία του πολυστρωματικού νανοϋλικού επιτεύχθηκε σε χρόνο 45 λεπτών, γεγονός που αποκαλύπτει την βελτιωμένη καταλυτική του απόδοση. Συγκριτικά, ο χρόνος διάσπασης μειώνεται από 60 λεπτά σε 45 λεπτά με το ποσοστό αποδόμησης του ρύπου να παραμένει στο 100%.



Γράφημα 6.3.2. Φάσματα απορρόφησης UV-Vis της καταλυτικής αναγωγής της 4NP συναρτήσει του χρόνου, παρουσία νανοσωματιδίων SiO₂@Ag@CeO₂

Στον δεύτερο καταλυτικό κύκλο του υλικού SiO₂@Ag@CeO₂ (γράφημα 6.3.3.) λαμβάνονται τα ίδια αποτελέσματα σχετικά με το ποσοστό αποδόμησης του ρύπου, το οποίο ανέρχεται για μία ακόμα φορά στο 100%, ενώ η διάσπαση ολοκληρώνεται κατά 25 λεπτά αργότερα. Επιπλέον, τα συγκεκριμένα νανοσωματίδια επέδειξαν καλύτερη απόδοση από τον δεύτερο κύκλο του πρώτο υλικό SiO₂@Ag με το χρόνο αναγωγής να μειώνεται από 80 σε 70 λεπτά.



Γράφημα 6.3.3. Φάσματα απορρόφησης UV-Vis της καταλυτικής αναγωγής της 4NP συναρτήσει του χρόνου, παρουσία νανοσωματιδίων SiO₂@Ag@CeO₂ στον δεύτερο καταλυτικό κύκλο.

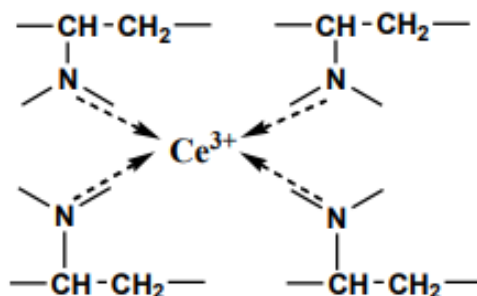
Το υλικό SiO₂@Ag@CeO₂ έδειξε καλύτερη καταλυτική απόδοση σε σχέση με το αρχικό SiO₂@Ag τόσο κατά τον πρώτο όσο και κατά τον δεύτερο καταλυτικό κύκλο, οδηγώντας στο συμπέρασμα πως η επικάλυψη με CeO₂ επέδρασε θετικά. Σε κάθε περίπτωση η μετατροπή του ρύπου πραγματοποιήθηκε σε ποσοστό 100% και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη καθίσταται εφικτή. Η βελτιωμένη απόδοση του υλικού μπορεί να αποδοθεί στη συνέργεια μεταξύ των υλικών του κελύφους, Ag₂CO₃ και CeO₂, τα οποία έχουν αποδεδειγμένα εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών όταν ακτινοβολούνται με ορατό φως που συνεισφέρουν στη διάσπαση των ρύπων, καθώς και στο μικρό μέγεθος των σωματιδίων. Ακόμη, η καλή διασπορά τους πάνω στην επιφάνεια των πυρήνων SiO₂ έχει ως αποτέλεσμα να μην δημιουργούνται συσσωματώματα και άρα να προσφέρονται περισσότερες ενεργές θέσεις προς αντίδραση.

6.4. 4^η Πειραματική Διαδικασία

6.4.1. Σύνθεση CSNp SiO₂@CeO₂@Ag

Στην 4^η πειραματική διαδικασία για τη σύνθεση των νανοϋλικών SiO₂@CeO₂@Ag, προηγήθηκε ο σχηματισμός του υποστρώματος SiO₂@CeO₂ ως ένα ξεχωριστό στάδιο σύνθεσης και ύστερα ακολούθησε η διασπορά του σε νερό και η προσθήκη νιτρικού άλατος και όξινου ανθρακικού νατρίου, παρουσία των οποίων αναμένεται να πραγματοποιηθεί η καταβύθιση των νανοσωματιδίων αργύρου στην επιφάνεια του παρασκευασμένου υλικού και τελικώς να προκύψει η επιθυμητή πολυστρωματική νανοκόνη.

Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων πυριτίας – δημητριάς έγινε χρήση ψημένης και χημικά τροποποιημένης με HBPEI πυριτίας προκειμένου η επιφάνεια της να φορτιστεί θετικά εξαιτίας των αμινομάδων του πολυμερούς. Αρχικά, έγινε διασπορά της τροποποιημένης πυριτίας σε νερό και προσθήκη του άλατος Ce(NO₃)₃ ώστε τα ιόντα δημητρίου να δεσμευτούν από τις ελεύθερες αμινομάδες της πολυαιθυλενιμίνης που υπάρχουν στην επιφάνεια της πυριτίας. Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη αποτελεί ένα κατιονικό υδατοδιαλυτό πολυμερές που φέρει αμινομάδες οι οποίες σχηματίζουν εύκολα σύμπλοκα με διάφορα μέταλλα, όπως το δημήτριο, λόγω του ελεύθερου ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου, όπως φαίνεται στην εικόνα.



Εικόνα 6.4.1. Σύμπλοκο ιόντων δημητρίου με αμινομάδες πολυμερούς.

Παρ' όλ' αυτά, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εξαρτώνται άμεσα από την τιμή του pH και ειδικότερα σε χαμηλές τιμές pH η πλειοψηφία των αμινομάδων είναι πρωτονιωμένη και η έλξη των ιόντων των μετάλλων με το πολυμερές είναι ασθενής, ενώ όσο αυξάνεται η τιμή του η αλληλεπίδραση αυτή γίνεται ισχυρότερη με αποτέλεσμα να σχηματίζονται σταθερά σύμπλοκα (Rivas, et al., 2003). Για αυτό το λόγο, έγινε προσθήκη διαλύματος HBPEI – H₂O 10% w/v στο αιώρημα πυριτίας – δημητριάς έως ότου το pH φθάσει σε τιμή

περίπου 10,5 και να επιτευχθεί καταβύθιση του CeO₂ στην επιφάνεια της SiO₂, μέσω των αντιδράσεων που αναφέρθηκαν στην ενότητα 6.1.1., προς το σχηματισμό του κελύφους.

Στο τελευταίο στάδιο, λαμβάνει χώρα η προσθήκη του νιτρικού αργύρου AgNO₃ σε υδατικό αιώρημα πυριτίας – δημητριάς (επαναδιασπορά της σκόνης σε νερό μετά την ανάκτηση της μέσω φυγοκέντρησης, έκπλυσης με απιονισμένο νερό και ξήρανσης με FD) με στόχο τη συμπλοκοποίηση των ιόντων Ag⁺ με τις αμινομάδες που δεν δεσμεύτηκαν από τη δημητρία. Έπειτα προστίθεται όξινο ανθρακικό νάτριο ως αναγωγικό μέσο και λαμβάνουν χώρα οι ίδιες αντιδράσεις που αναφέρθηκαν στην ενότητα 6.3.1. προς σχηματισμό ανθρακικού αργύρου Ag₂CO₃ και επομένως παραγωγής του τελικού υλικού.

Η συγκεκριμένη μεθοδολογία στέφτηκε με επιτυχία τόσο για το σχηματισμό του υποστρώματος SiO₂@CeO₂ όσο και για την παρασκευή της επιθυμητής πολυστρωματικής νανοκόκκης SiO₂@CeO₂@Ag, όπως αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα TEM, SEM και EDS. Επομένως, μελετήθηκε η καταλυτική και φωτοκαταλυτική δράση τους στην αποδόμηση του ρύπου 4-νιτροφαινόλη και των δύο υλικών ώστε να εξεταστεί η επίδραση της επικάλυψης με διοξείδιο του δημητρίου και άργυρο.

6.4.2. Χαρακτηρισμός της δομής των CSNp SiO₂@CeO₂@Ag με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)

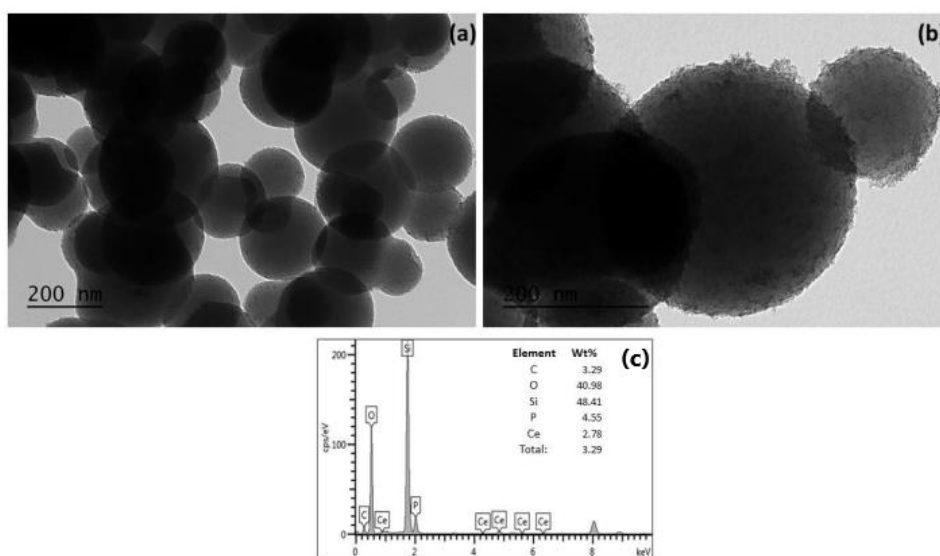
Σε αυτή την υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μελέτης της μικροδομής των υλικών SiO₂@CeO₂ και SiO₂@CeO₂@Ag έτσι ώστε να εξεταστεί η επιτυχία της σύνθεσης του υποστρώματος και της επικάλυψης, αντίστοιχα.

Σχετικά με το μονοστρωματικό υλικό SiO₂@CeO₂, παρατίθενται τα αποτελέσματα του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM) που αποτέλεσαν προϊόν της ίδιας πειραματικής διαδικασίας της Διδακτορικής Διατριβής της Κίτσου Ιωάννας, που εκπονήθηκε εξίσου στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. με τίτλο «Υψηλής ακρίβειας σύνθεση υβριδικών κεραμικών νανοκαταλυτών για περιβαλλοντικές εφαρμογές». Οι εικόνες φέρουν τα πνευματικά της δικαιώματα και χρησιμοποιούνται μόνο για λόγους συζήτησης και σύγκρισης των αποτελεσμάτων (Κίτσου, 2018).

Με βάση τις εικόνες 6.4.2. (a,b), διακρίνεται καθαρά το σφαιρικό σχήμα των νανοσωματιδίων SiO₂@CeO₂. Το μέσο μέγεθος τους ορίζεται στη νανοκλίμακα, ενώ οι

πυρήνες πυριτίας παρουσιάζονται πλήρως επικαλυμμένοι με δημητρία, χωρίς να εντοπίζονται διάσπαρτα αυτοτελή σωματίδια της τελευταίας.

Από το γράφημα του EDS διαπιστώνεται η επιτυχής δημιουργία των νανοϋλικών πυρήνα – κελύφους καθώς παρουσιάζονται μόνο οι κορυφές Si, O και Ce. Οι μικρές ποσότητες φωσφόρου (P) και άνθρακα (C) που ανιχνεύονται οφείλονται αντίστοιχα στο φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των πυρήνων πυριτίας και στο δειγματοφορέα που χρησιμοποιήθηκε για την εν λόγω ανάλυση.

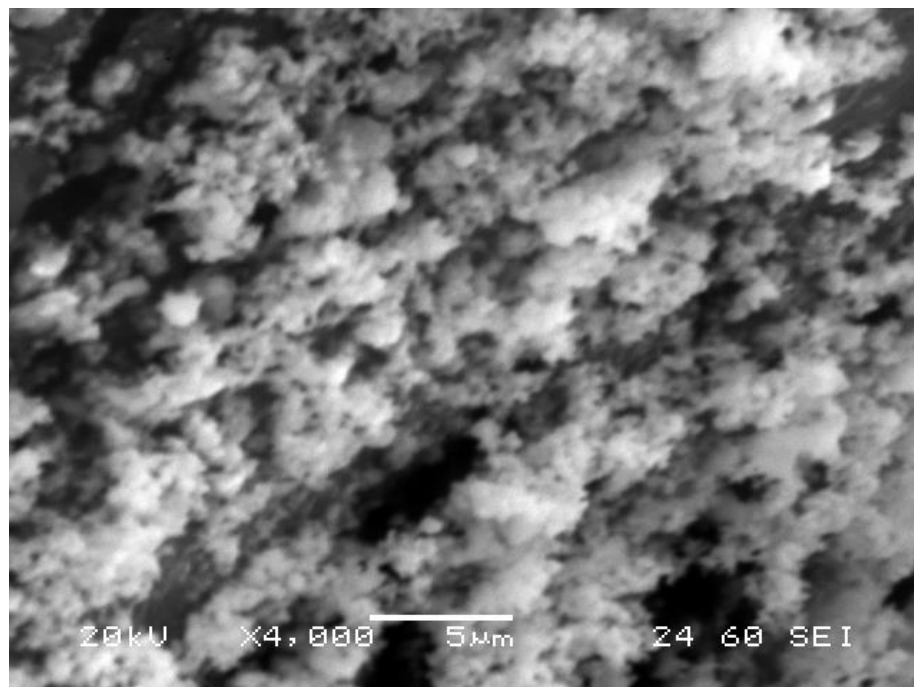


Εικόνα 6.4.2. (a),(b) Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM του υλικού $\text{SiO}_2\text{@CeO}_2$ και (c) στοιχειομετρική ανάλυση EDS.

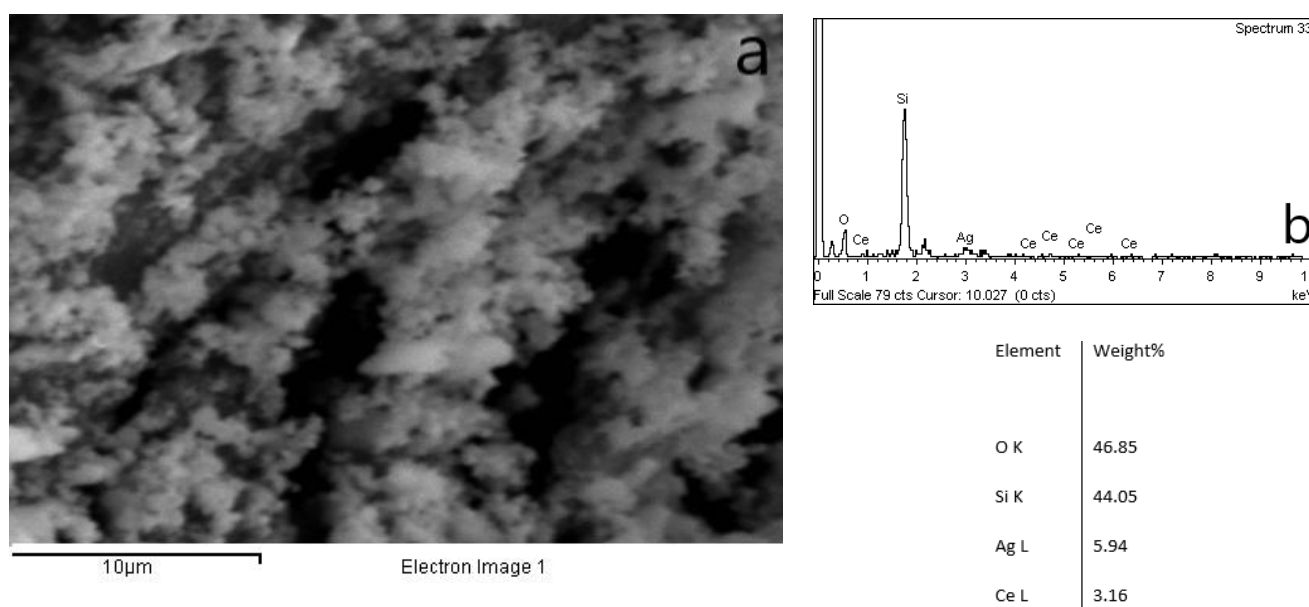
Η καταβύθιση των νανοσωματιδίων δημητρίας μέσω της αλληλεπίδρασης τους με τις αμινομάδες της επιφανειακά τροποποιημένης πυριτίας έλαβε χώρα με επιτυχία, όπως αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα TEM και EDS.

Ακολούθως, στην εικόνα παρατίθενται τα αποτελέσματα του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) των παραγόμενων νανοϋλικών $\text{SiO}_2\text{@CeO}_2\text{@Ag}$ με χρήση όξινου ανθρακικού νατρίου για τη δημιουργία της φωτοκαταλυτικής ένωσης Ag_2CO_3 πάνω στην επιφάνεια του παρασκευασμένου υποστρώματος. Όπως διαπιστώνεται, η επικάλυψη του Ag στο παρασκευασμένο υλικό $\text{SiO}_2\text{@CeO}_2$ δεν επέφερε καμία αρνητική επίδραση ούτε στο σχήμα αλλά ούτε και στο μέγεθος των ανώτερων σωματιδίων, το οποίο παραμένει σφαιρικό χωρίς σημάδια συσσωμάτωσης. Επιπλέον, ούτε σε αυτή την περίπτωση

παρατηρούνται αυτοτελή σωματίδια και επομένως η προσκόλληση του αργύρου στα ήδη παρασκευασμένα νανοσφαιρίδια πυριτίας – δημητριάς θεωρείται σταθερή.



Εικόνα 6.4.3. Εικόνα SEM νανοσωματιδίων SiO₂@CeO₂@Ag.



Εικόνα 6.4.4. (a) Εικόνα SEM νανοσωματιδίων SiO₂@CeO₂@Ag, (b) Στοιχειομετρική ανάλυση EDS.

Με βάση τις στοιχειομετρικές αναλύσεις EDS που παρουσιάζονται στην εικόνα, ανιχνεύεται τόσο η παρουσία των στοιχείων Si και Ce όσο και του προστιθέμενου υλικού Ag. Οι ποσότητες αυτών βρίσκονται σε ικανοποιητικά επίπεδα, χωρίς να εμπεριέχουν σημαντικούς κινδύνους για πιθανή ατελή επικάλυψη, επιβεβαιώνοντας έτσι την επιτυχή δημιουργία των νανοϋλικών αυτών.

Συμπερασματικά, η σύνθεση των νανοϋλικών SiO₂@CeO₂@Ag πραγματοποιήθηκε επιτυχώς, όπως αποδεικνύουν τα αποτελέσματα SEM και EDS. Τόσο η επικάλυψη του διοξειδίου του δημητρίου όσο και του αργύρου στην επιφάνεια των νανοσφαιριδίων πυριτίας έλαβε χώρα με τις ποσότητες αυτών να ανιχνεύονται σε ικανοποιητικά επίπεδα, χωρίς να παρατηρούνται συσσωματώματα και αυτοτελή σωματίδια. Για αυτό το λόγο, μελετάται η καταλυτική και φωτοκαταλυτική δράση του συγκεκριμένου υλικού στην αποδόμηση του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη

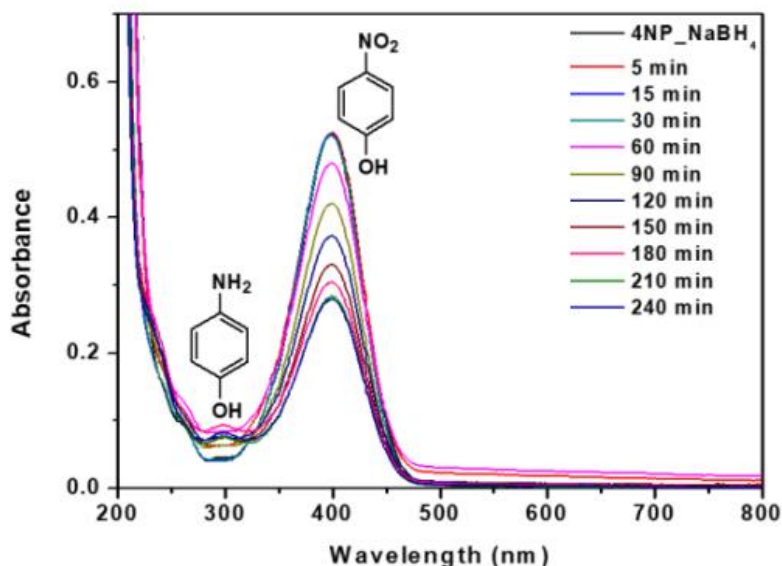
6.4.3. Μελέτη καταλυτικών και φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων

Οι καταλυτικές και οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες εκτιμήθηκαν με την πρότυπη αντίδραση αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης (4NP) σε 4-αμινοφαινόλη (4AP) σε περίσσεια αναγωγικού μέσου βοροϋδριδίου του νατρίου (NaBH₄) υπό φυσική ακτινοβολία ηλιακού φωτός, όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα 6.3.3. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εξίσου για τα δύο υλικά SiO₂@CeO₂ και SiO₂@CeO₂@Ag για λόγους σύγκρισης και για να εξεταστεί η επίδραση της επικάλυψης με νανοσωματίδια αργύρου, συγκεκριμένα ανθρακικού αργύρου Ag₂CO₃, ενώ οι ποσότητες των αντιδραστηρίων παρέμειναν σταθερές.

Η καταλυτική αναγωγή ξεκινάει με την προσθήκη του καταλύτη στο διάλυμα 4NP – NaBH₄ όπου και πραγματοποιείται προσρόφηση των δύο ουσιών στην επιφάνεια αυτού και μεταφορά ηλεκτρονίων από το δότη BH₄⁻ στο δέκτη 4NP. Η ολοκλήρωση της αποδόμησης του ρύπου πραγματοποιείται με τον αποχρωματισμό του διαλύματος.

Στο γράφημα 6.4.1. που παρατίθεται παρακάτω, αποτυπώνεται το φάσμα απορρόφησης συναρτήσεως του χρόνου για την αναγωγή της 4NP παρουσία του υλικού SiO₂@CeO₂. Η πρώτη μέτρηση, περίπου στα 400nm, δείχνει το φάσμα απορρόφησης του ρύπου 4NP και του βοροϋδριδίου του νατρίου. Η ένταση της κορυφής αυτής μειώνεται αρκετά με το πέρασμα των 240 λεπτών και εμφανίζεται μία νέα κορυφή απορρόφησης στα 300nm, η οποία

υποδηλώνει την παρουσία της 4NP. Είναι σαφές, πως η αναγωγή της 4NP πραγματοποιήθηκε εν μέρει, καθώς το ποσοστό αποδόμησης ανέρχεται μόνο στο 48%.

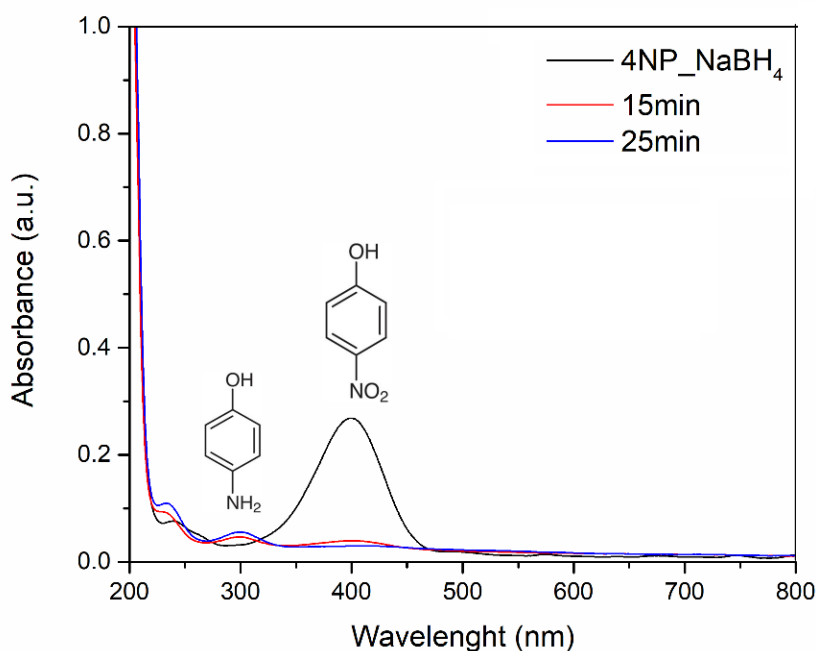


Γράφημα 6.4.1. Φάσμα απορρόφησης UV-Vis της καταλυτικής αναγωγής της 4NP συναρτήσει του χρόνου, παρουσία νανοσωματιδίων SiO₂@CeO₂.

Το παραγόμενο νανοϋλικό SiO₂@CeO₂ δεν έδειξε τόσο καλή καταλυτική απόδοση, όπως αποδεικνύεται από το παραπάνω γράφημα. Ο λόγος που συμβάλει σε αυτό, είναι το ευρύ χάσμα ζώνης του διοξειδίου του δημητρίου (3eV), το οποίο καθιστά το υλικό ημιαγώγιμο και έχει ως αποτέλεσμα να ενεργοποιείται σε σημαντικό βαθμό υπό την ακτινοβολία υπεριώδους φωτός και ελάχιστα υπό ορατού (Kusmierek, 2020). Παρ' όλ' αυτά, το ντοπάρισμα του CeO₂ με διάφορα μέταλλα, έχει αποδειχτεί πως είναι καθοριστικής σημασίας για την βελτίωση της απόδοσης του στο φάσμα της ορατής ακτινοβολίας (Khan, et al., 2014). Εξαιτίας αυτού, η επικάλυψη του υλικού SiO₂@CeO₂ με νανοσωματίδια αργύρου και συγκεκριμένα με το φωτοκαταλυτικό ανθρακικό άργυρο αναμένεται πως θα αυξήσει κατά πολύ την καταλυτική δραστηριότητα τόσο ως προς το χρόνο όσο και ως προς το ποσοστό αποδόμησης του ρύπου.

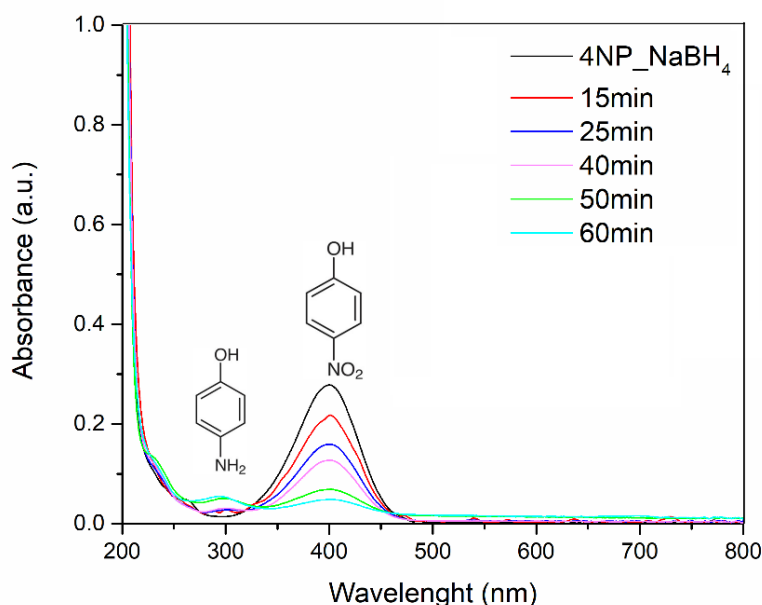
Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της πορείας αναγωγής του ρύπου 4NP παρουσία NaBH₄, καταλυόμενη από το υλικό SiO₂@CeO₂@Ag. Όπως διαπιστώνεται από την μελέτη του γραφήματος 6.4.2., η παραπάνω υπόθεση επιβεβαιώνεται, χωρίς αμφιβολία. Η νέα σύνθεση παρουσία αργύρου ευνοεί την καταλυτική απόδοση ξεπερνώντας κατά πολύ

αυτή του αρχικού υλικού SiO₂@CeO₂. Ο χρόνος μειώνεται σημαντικά στα 25 λεπτά, ενώ το ποσοστό αποδόμησης ανέρχεται τώρα στο 100%.



Γράφημα 6.4.2. Φάσμα απορρόφησης UV-Vis της καταλυτικής αναγωγής της 4NP συναρτήσει του χρόνου, παρουσία νανοσωματιδίων SiO₂@CeO₂@Ag.

Στον δεύτερο καταλυτικό κύκλο που έλαβε χώρα τα αποτελέσματα είναι λίγο διαφοροποιημένα. Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 6.4.3. ο χρόνος της αντίδρασης αυξάνεται σημαντικά από 25 σε 60 λεπτά, ενώ το ποσοστό αποδόμησης της 4NP μειώνεται περίπου στο 95%. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως οφείλεται στη φωτοδιάβρωση του ανθρακικού αργύρου. Λόγω της φωτοευαισθησίας του υλικού, είναι πιθανό κατά την ακτινοβολία του με ορατό φως τα ιόντα Ag⁺, που προέρχονται από το Ag₂CO₃, να ανάχθηκαν από τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια προς σχηματισμό μεταλλικού αργύρου, ο οποίος λειτουργεί ως κέντρο επανασύνδεσης των φορέων οπών – ηλεκτρονίων, προκαλώντας έτσι φαινόμενο θωράκισης του φωτός. Ως αποτέλεσμα μειώνεται η καταλυτική δραστηριότητα του υλικού. Παρ' όλ' αυτά, ακόμα και σε αυτή την περίπτωση η απόδοση της πολυστρωματικής νανοκόκκης είναι σαφώς βελτιωμένη από το μονοστρωματικό υλικό SiO₂@CeO₂.



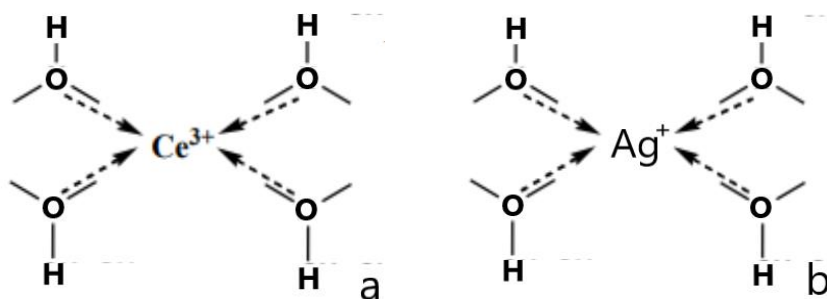
Γράφημα 6.4.3. Φάσμα απορρόφησης UV-Vis της καταλυτικής αναγωγής της 4NP συναρτήσει του χρόνου, παρουσία νανοσωματιδίων SiO₂@CeO₂@Ag στον δεύτερο καταλυτικό κύκλο.

Ολοκληρώνοντας τη μελέτη, συμπεραίνουμε ότι η καταλυτική δραστηριότητα του υλικού SiO₂@CeO₂@Ag είναι σημαντικά βελτιωμένη σε σχέση με την αρχική νανοκόνη SiO₂@CeO₂. Τα ποσοστά αποδόμησης του ρύπου ανέρχονται σε 100% και 95% για τον πρώτο και δεύτερο καταλυτικό κύκλο αντίστοιχα, έναντι του 48% που παρουσίασε το πρώτο υλικό, ενώ εξίσου και η πορεία της αναγωγής ολοκληρώθηκε σε μειωμένο, κατά πολύ, χρόνο. Δεν παρατηρούνται άλλες κορυφές σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, ενώ οι καμπύλες είναι ισοσκελισμένες υποδεικνύοντας πως δεν έχει πραγματοποιηθεί αύξηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων αλλά ούτε και σχηματισμός νέων προϊόντων. Το ντοπάρισμα της δημητριάς με νανοσωματίδια αργύρου και ειδικότερα με το φωτοκαταλυτικό υλικό Ag₂CO₃ ήταν καθοριστικής σημασίας για τη βελτίωση των καταλυτικών και φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του υλικού. Η συνέργεια των δύο αυτών υλικών οδηγεί στη μείωση του ενεργειακού χάσματος της δημητριάς και επομένως στην αύξηση της δραστηριότητας της στην περιοχή της ορατής ακτινοβολίας. Ωστόσο, τα σημάδια φθοράς που παρουσίασε ο ανθρακικός άργυρος κατά το δεύτερο καταλυτικό κύκλο, εγείρουν σοβαρές ανησυχίες σχετικά με τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής του.

6.5. 5^η Πειραματική Διαδικασία

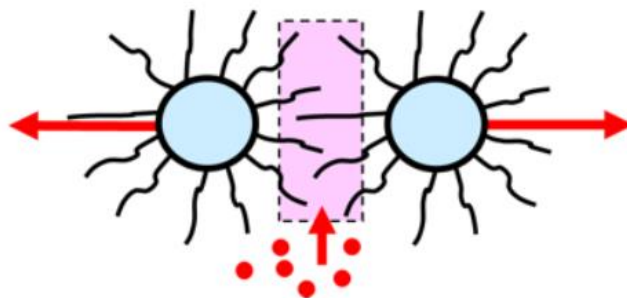
6.5.1. Σύνθεση αιωρήματος SiO₂@Ag@CeO₂

Στην τελευταία πειραματική διαδικασία έγινε μια προσπάθεια σύνθεσης ενός σταθερού αιωρήματος SiO₂@Ag@CeO₂ με πολυμερική μήτρα πολυαιθυλενογλυκόλης. Αρχικά παρασκευάζεται αιώρημα δημητρίας – αργύρου με χρήση PEG ως αναγωγικό και σταθεροποιητικό παράγοντα. Οι μακρομοριακές του αλυσίδες αποτελούνται στα άκρα τους από υδροξυλομάδες που συμπλοκοποιούνται τόσο με τα ιόντα Ce³⁺ όσο και με τα ιόντα Ag⁺, ενώ ταυτόχρονα αποτρέπουν τη συσσωμάτωσή τους, λόγω στερικών παρεμποδίσεων, ελέγχοντας την ανάπτυξη και διασπορά τους.



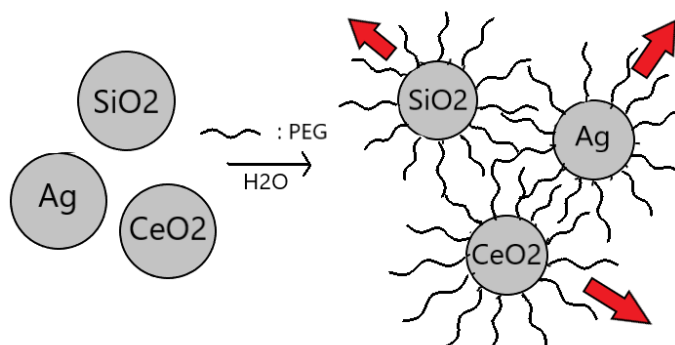
Εικόνα 6.5.1. Σύμπλοκο ιόντων (a) δημητρίου Ce³⁺ και (b) αργύρου Ag με υδροξυλομάδες πολυμερούς.

Προκειμένου να διατηρηθεί η σταθερότητα του συγκεκριμένου κολλοειδούς συστήματος θα πρέπει οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων που βρίσκονται στο αιώρημα να κυριαρχούν. Ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα για την επίτευξη της σταθερότητας του αιωρήματος σε αυτή την περίπτωση είναι αυτός της στερικής σταθεροποίησης. Το υδατοδιαλυτό γραμμικό πολυμερές της πολυαιθυλενογλυκόλης, που έχει προστεθεί στο ανωτέρω αιώρημα, προσροφάται πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων αργύρου και δημητρίας και μέσω των πολυμερικών του αλυσίδων αυξάνει το κενό μεταξύ τους αποτρέποντας τη στενή τους επαφή (Ramesh, et al., 2015). Είναι καθοριστικής σημασίας ο πολυμερικός διασπορέας να βρίσκεται σε κατάλληλη ποσότητα ώστε να καλύπτει ένα σημαντικό μέρος της επιφάνειας των σωματιδίων αργύρου και δημητρίας, καθώς σε αντίθετη περίπτωση δεν θα προκύψει το επιθυμητό αποτέλεσμα. Εξαιτίας, λοιπόν, της παρουσίας στερικών απωθήσεων, τα νανοσωματίδια παραμένουν διαχωρισμένα, ενώ οι δυνάμεις Van der Waals είναι αρκετά αδύναμες ώστε να προκαλέσουν την ένωση αυτών (Malvern, 2015), (Beetsma, 2016).



Εικόνα 6.5.2. Μηχανισμός στερικής σταθερότητας. Τα σωματίδια που καλύπτονται με πολυμερές απωθούνται μεταξύ τους. (Beetsma, 2016)

Ακολουθώς λαμβάνει χώρα η όξινα καταλυόμενη, παρουσία υδροχλωρίου, παρασκευή του πυριτικού πυρήνα. Το διάλυμα πυριτικού οξέος (silica acid) προστίθεται με τη σειρά του στο ήδη συντεθειμένο αιώρημα δημητριάς – αργύρου και αφήνεται υπό ανάδευση. Σε αυτό τον χρόνο τα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου δεσμεύονται εξίσου από τις μακρομοριακές αλυσίδες της μήτρας πολυαιθυλενογλυκόλης και οι υπάρχουσες στερικές απωθήσεις των πολυμερικών συστημάτων είναι ισχυρότερες από τις ελκτικές δυνάμεις Van der Waals με αποτέλεσμα να κρατούν τώρα όλα τα νανοσωματίδια καλά διεσπαρμένα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως καθ' όλη τη διάρκεια σύνθεσης δεν πραγματοποιείται καμία καταβύθιση, ενώ επίσης το χρώμα του αιωρήματος δεν μεταβάλλεται. Επιπλέον, μετά από δύο φυγοκεντρήσεις σε χρόνους 15min και 30min δεν πραγματοποιείται καθόλου ανάκτηση σκόνης και το κολλοειδές αιώρημα που λαμβάνεται θεωρείται αρκετά σταθεροποιημένο.

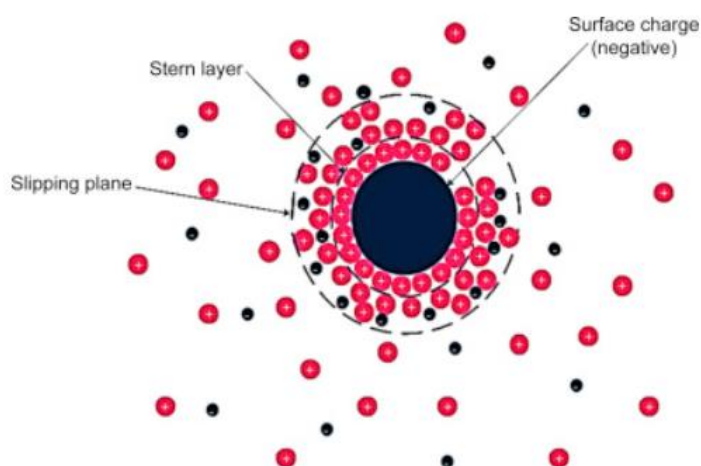


Εικόνα 6.5.3. Διασπορά σωματιδίων SiO₂, Ag, CeO₂ στο αιώρημα, παρουσία πολυμερούς πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG).

Για τον χαρακτηρισμό της σταθερότητάς του ανωτέρου αιωρήματος πραγματοποιείται μέτρηση επιφανειακού φορτίου ζ-potential, ενώ τα αποτελέσματα που παρατίθεται παρακάτω αφορούν το αρχικό αιώρημα δημητριάς καθώς και το τελικό αιώρημα SiO₂ – Ag – CeO₂, για λόγους σύγκρισης.

6.5.2. Χαρακτηρισμός σταθερότητας αιωρήματος $\text{SiO}_2 - \text{Ag} - \text{CeO}_2$ με μέτρηση επιφανειακού δυναμικού (ζ -potential)

Ο προσδιορισμός του ζ -potential (ή ζ -δυναμικού) είναι μια τεχνική χαρακτηρισμού των σωματιδίων για την εκτίμηση του επιφανειακού τους φορτίου, η οποία παρέχει πληροφορίες για την κατανόηση της φυσικής σταθερότητας των κolloειδών αιωρημάτων. Η επιφάνεια ενός φορτισμένου σωματιδίου προσελκύει ένα λεπτό στρώμα αντίθετου φορτίου και συνδέεται σταθερά με αυτό, σχηματίζοντας ένα λεπτό υγρό στρώμα (στρώμα Stern). Όταν το σωματίδιο διαχέεται στο διάλυμα, εμπλέκεται με ένα εξωτερικά διάχυτο στρώμα που αποτελείται από χαλαρά συνδεδεμένα ιόντα, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα ηλεκτρονικό διπλό στρώμα. Το ζ -potential είναι, με λίγα λόγια, το ηλεκτρικό δυναμικό της διεπιφανειακής διπλής στιβάδας ενός διεσπαρμένου σωματιδίου και προσδιορίζεται μέσω της μέτρησης της ταχύτητας των φορτισμένων σωματιδίων που κινούνται προς το ηλεκτρόδιο κατά μήκος του αιωρήματος του δείγματος παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (Shnoudeh, et al., 2019), (Joseph, et al., 2019).



Εικόνα 6.5.4. Απεικόνιση του ζ -potential που δείχνει το επιφανειακό φορτίο, το στρώμα Stern και το στρώμα ολίσθησης. (Shnoudeh, et al., 2019)

Το μέγεθός του δίνει μια ένδειξη της κolloειδούς σταθερότητας ενός αιωρήματος, με τον προσδιορισμό του βαθμού απόθησης των φορτισμένων σωματιδίων όταν αυτά βρίσκονται σε διασπορά. Μεγάλες αρνητικές ή θετικές τιμές ζ -potential ($<-30\text{mV}$ και $>+30\text{mV}$) υποδεικνύουν καλή σταθερότητα λόγω της μεγάλης ηλεκτροστατικής απόθησης των μεμονωμένων σωματιδίων. Από την άλλη, μικρότερες τιμές μπορεί να οδηγήσουν στη συσσωμάτωση και κροκίδωση των σωματιδίων, δηλαδή σε φυσική αστάθεια, εξαιτίας των ισχυρών δυνάμεων Van der Waals που ασκούνται σε αυτά, η έλξη των οποίων μπορεί να

υπερνικήσει την μεταξύ τους απώθηση και άρα να σχηματιστεί ίζημα (Joseph, et al., 2019), (Shnoudeh, et al., 2019). Άλλοι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν τη φυσική σταθερότητα, εκτός από το ζ-δυναμικό, είναι το pH του αιωρήματος, η ιοντική ισχύ, η θερμοκρασία, η χημεία του αιωρήματος καθώς και η παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών, όπως τα πολυμερή (Lu, et al., 2010).

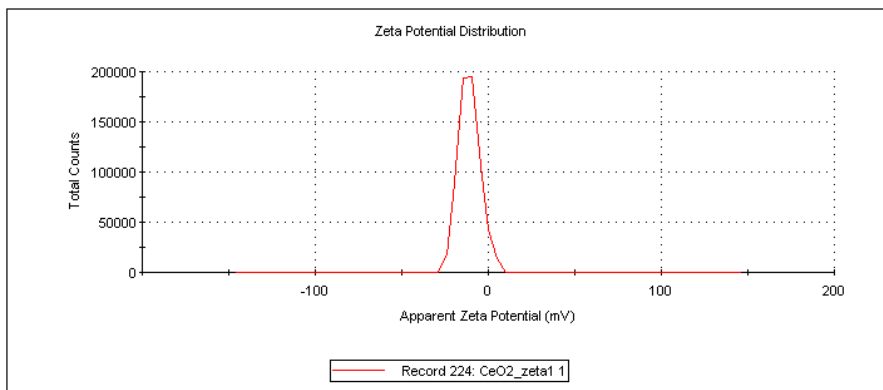
Στην παρούσα διπλωματική έγιναν μετρήσεις ζ-potential και DLS (Dynamic Light Scattering) προκειμένου να προσδιοριστεί η σταθερότητα και το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων στο παρασκευασμένο αιώρημα της 5^{ης} πειραματικής διαδικασίας. Το DLS έχει ως αρχή λειτουργίας την ανίχνευση με αναφορά των μέσων σημάτων που παράγονται από το άθροισμα μεμονωμένων σωματιδίων που υπάρχουν σε μία δεδομένη διασπορά. Οι διακυμάνσεις της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός συσχετίζονται με τη διαχυτική κίνηση αυτών των σωματιδίων (Habib, et al., 2018).

Παρακάτω παρατίθεται τα αποτελέσματα τόσο για το αρχικό αιώρημα CeO₂ όσο και για το τελικό παρουσία SiO₂ – Ag – CeO₂. Οι πειραματικές συνθήκες που εισήχθησαν στο λογισμικό της συσκευής, για το αρχικό αιώρημα, ήταν η επικρατούσα θερμοκρασία τη στιγμή της μέτρησης T = 25°C, οι δείκτες διάθλασης (n) του διασπορέα και του εξεταζόμενου υλικού, δηλαδή n_{H₂O} = 1,330 και n_{CeO₂} = 2,20 καθώς και ο δείκτης απορρόφησης (k) του CeO₂, k_{CeO₂} = 0,9. Οι συνθήκες αυτές παρέμειναν ίδιες τόσο κατά την μέτρηση ζ-potential όσο και κατά τη μέτρηση DLS.

Στο διάγραμμα 6.5.1. αποτυπώνεται η κατανομή ζ-potential του αιωρήματος CeO₂ και στο γράφημα 6.5.2. η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων δημητηρίας που υπάρχουν στο αιώρημα, από τη μέτρηση DLS. Από τα αποτελέσματα η τιμή του ζ-potential προσδιορίζεται -10,9mV με τιμή απόκλισης 6,14mV. Η τιμή του ζ-potential είναι αρκετά μικρή ώστε να επιβεβαιώσει τη σταθερότητα του κολλοειδούς αιωρήματος, ενώ εξίσου η απόκλιση είναι παραπάνω από το επιθυμητό όριο (ιδανικά 10% της μέσης τιμής ζήτα). Η μεγάλη απόκλιση μπορεί να δικαιολογηθεί με την παρουσία μικρών σωματιδίων, τα οποία κινούνται αρκετά γρήγορα προκαλώντας διεύρυνση της συχνότητας του σήματος που ανιχνεύεται από το μηχάνημα. Επιπλέον, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως οι μετρήσεις του ζ-δυναμικού υποδεικνύουν το βαθμό ηλεκτροστατικής και όχι στερεοχημικής απώθησης (Habib, et al., 2018). Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η διασπορά των σωματιδίων CeO₂ έχει πραγματοποιηθεί με χρήση πολυμερούς PEG και οι απωστικές δυνάμεις που κυριαρχούν είναι στερικές. Επομένως, το ζ-potential μπορεί να είναι τεχνικά μειωμένο, αλλά η ύπαρξη στερεοχημικών απωθήσεων ενισχύει σημαντικά τη σταθερότητα του αιωρήματος.

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): -10.9	Peak 1: -10.9	100.0	6.14
Zeta Deviation (mV): 6.14	Peak 2: 0.00	0.0	0.00
Conductivity (mS/cm): 0.977	Peak 3: 0.00	0.0	0.00

Result quality : **Good**

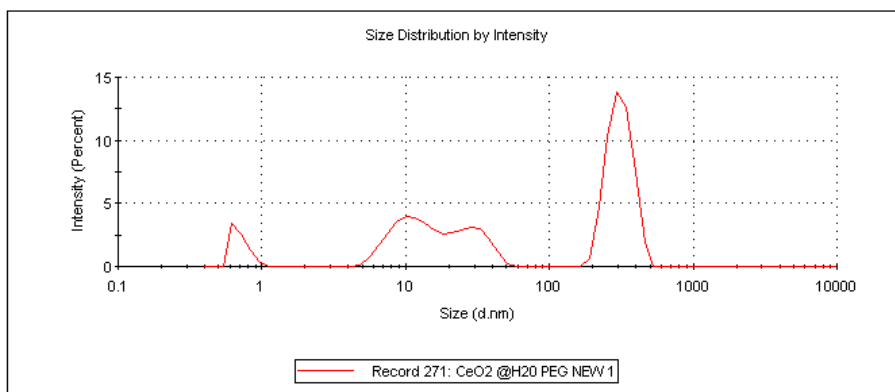


Γράφημα 6.5.1. Κατανομή ζ-potential του αιωρήματος CeO₂.

Από τη μέτρηση DLS, σχετικά με την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων CeO₂, λαμβάνονται τιμές αρκετά διαφοροποιημένες μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, το peak1 δείχνει μέγεθος περίπου 300nm, ενώ τα peak2 και peak3 περίπου 12 και 30nm. Οι αποκλίσεις αυτές μπορεί να αποδοθούν στην παρουσία του γραμμικού πολυμερούς PEG, οι μακρομοριακές αλυσίδες του οποίου κρατούν διεσπαρμένα τα νανοσωματίδια δημητρία, χωρίς να αποκλείεται να οφείλονται και σε κάποιο βαθμό συσσώματωσης. Λόγω αυτού, η εξωτερική στοιβάδα του κάθε σωματιδίου ενδεχομένως να μην ανιχνεύεται στην πραγματική του επιφάνεια αλλά σε κάποιο σημείο πιο έξω από αυτή, όπου ορίζει η μακρομοριακή αλυσίδα του πολυμερούς.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 295.9	Peak 1: 311.3	50.2	60.93
Pdl: 0.429	Peak 2: 11.40	25.0	3.600
Intercept: 0.911	Peak 3: 28.33	17.4	7.890

Result quality : **Refer to quality report**



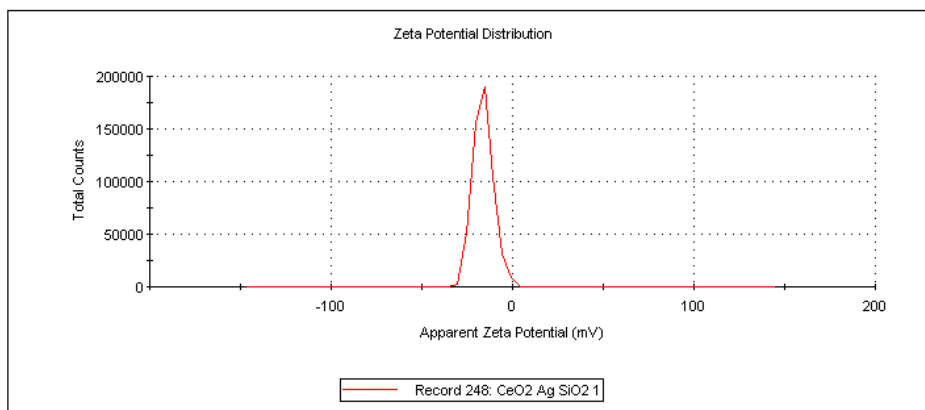
Γράφημα 6.5.2. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων CeO₂ από μέτρηση DLS.

Όσον αφορά τις μετρήσεις του αιωρήματος SiO₂ – Ag – CeO₂, οι πειραματικές συνθήκες που εισήχθησαν στο λογισμικό της μηχανής ήταν η επικρατούσα θερμοκρασία της στιγμής της μέτρησης T = 25°C, οι δείκτες διάθλασης (n) του διασπορέα και του εξεταζόμενου υλικού, δηλαδή nH₂O = 1,330 και nAg = 0,135 καθώς και ο συντελεστής απορρόφησης (k) του Ag, kAg = 3,99.

Οι μετρήσεις του ζ-potential και DLS του αιωρήματος SiO₂ – Ag – CeO₂ παρατίθενται στα γραφήματα 6.5.3. και 6.5.4. αντίστοιχα. Η τιμή του ζ-potential για το αιώρημα πυριτίας – αργύρου – δημητριάς προσδιορίζεται στα -16,2mV με τιμή απόκλισης 5,62mV. Τα αποτελέσματα είναι σαφώς βελτιωμένα από το αιώρημα δημητριάς, αλλά παρ' όλ' αυτά το ζ-potential δεν επιδεικνύει τις αναμενόμενες τιμές σχετικά με την κolloειδή σταθερότητα. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η παρουσία πολυμερούς ενισχύει τις στερεοχημικές απωστικές δυνάμεις, οι οποίες δεν προσδιορίζονται με την συγκεκριμένη μέτρηση. Επομένως, το ζ-δυναμικό και σε αυτή την περίπτωση είναι τεχνικά μειωμένο.

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): -16.2	Peak 1: -16.2	100.0	5.62
Zeta Deviation (mV): 5.62	Peak 2: 0.00	0.0	0.00
Conductivity (mS/cm): 1.12	Peak 3: 0.00	0.0	0.00

Result quality : **Good**

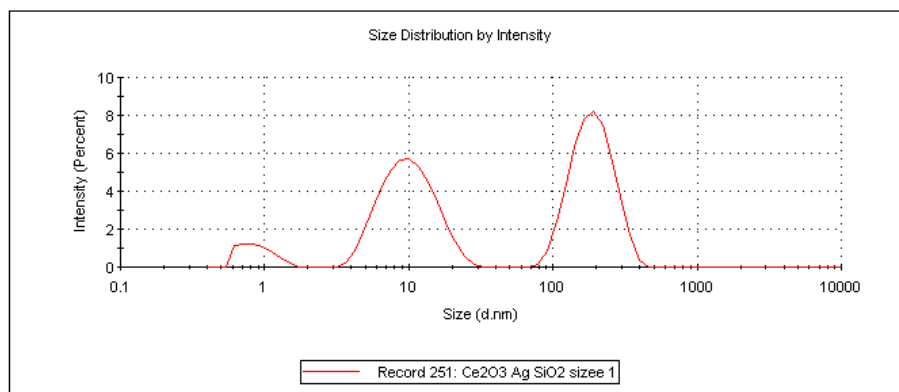


Γράφημα 6.5.3. Κατανομή ζ-potential του αιωρήματος SiO₂ – Ag – CeO₂.

Από τα αποτελέσματα του DLS, διαπιστώνεται ότι το μέσο μέγεθος των διαμέτρων των σωματιδίων ανέρχεται στα 81,45 nm, ενώ παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ των τιμών των peak. Η ανίχνευση των μακρομοριακών αλυσίδων του πολυμερούς ως μέρος των σωματιδίων του αιωρήματος, οδηγεί σε εσφαλμένες μετρήσεις και υπερεκτιμάται το «πραγματικό» πάχος αυτών, όπως σημειώθηκε προηγουμένως.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 81.45	Peak 1: 194.7	49.3	62.72
Pdl: 0.280	Peak 2: 10.58	44.5	4.513
Intercept: 0.869	Peak 3: 0.8920	6.2	0.2363

Result quality : Refer to quality report



Γράφημα 6.5.4. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων SiO₂ – Ag – CeO₂ από μέτρηση DLS.

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα του ζ-potential δεν επέδειξαν τόσο καλή σταθερότητα του κολλοειδούς αιωρήματος CeO₂ και SiO₂ – Ag – CeO₂, γεγονός που έρχεται σε αντιπαράθεση με την παρατήρηση και των δύο αιωρημάτων, τα οποία έχουν παραμείνει σε διασπορά αρκετό καιρό στο χώρο του εργαστηρίου. Ο λόγος που ενδεχομένως οι μετρήσεις παρουσιάζουν αυτά τα αποτελέσματα, είναι η παρουσία του γραμμικού πολυμερούς της πολυαιθυλενογλυκόλης. Το πολυμερές, λόγω των μακρομοριακών του αλυσίδων, παρέχει τη δυνατότητα διασποράς των σωματιδίων SiO₂, Ag, CeO₂ με την ανάπτυξη στερεοχημικών απωστικών δυνάμεων. Το ζ-potential αντιπροσωπεύει στην ουσία τη διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο ή περισσότερων σωματιδίων σε ένα αιώρημα, στηριζόμενο στις ηλεκτροστατικές απωθήσεις. Επομένως, γίνεται σαφές πως ο προσδιορισμός της κολλοειδούς σταθερότητας των αιωρημάτων πολυμερικής μήτρας με βάση το ζ-potential δεν αποδίδει αποτελέσματα ακριβείας. Ο ίδιος ισχυρισμός ισχύει και στην περίπτωση του DLS όπου στο μέγεθος των σωματιδίων προσμετράτε σε κάποιες περιπτώσεις και οι μακρομοριακές αλυσίδες του PEG, οι οποίες μπορεί να διασυνδέονται και μεταξύ τους, παρέχοντας λανθασμένες μετρήσεις. Παρ' όλ' αυτά, σε καμία περίπτωση δεν αποδεικνύεται η απουσία κάποιου βαθμού συσσωμάτωσης, ενώ για τον ακριβή έλεγχο του πάχους των διεσπαρμένων σωματιδίων θα ήταν εύλογο να χρησιμοποιηθεί μία πιο ακριβής τεχνική, όπως η παρατήρηση μέσω του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Ηλεκτρονίων Διερχόμενης Δέσμης (TEM).

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

7.1. Ανακεφαλαίωση - Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, έγινε μια προσπάθεια ανάπτυξης πολυστρωματικών νανοκόνεων, με τη χαρακτηριστική δομή πυρήνα – κελύφους, αποτελούμενων από πυρήνα πυριτίας (SiO₂) και κελύφη αργύρου (Ag) και δημητρίας (CeO₂) προκειμένου να μελετηθεί η καταλυτική και φωτοκαταλυτική τους απόδοση στην αποδόμηση του τοξικού οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη. Η σύνθεση τους πραγματοποιήθηκε εργαστηριακά με όσο το δυνατόν πιο οικονομικό και φιλικό προς το περιβάλλον χαρακτήρα, καθώς σε όλες τις πειραματικές μεθόδους διατηρήθηκε η θερμοκρασία δωματίου, αποφεύχθηκε η χρήση τοξικών αντιδραστηρίων και ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το απιονισμένο νερό.

Αρχικά, έλαβε χώρα η βιομιμητική σύνθεση των νανοσφαιριδίων πυριτίας μέσω υπερδιακλαδισμένης μήτρας πολυαιθυλενιμίνης και η σύνθεση του αιωρήματος δημητρίας με πολυμερική μήτρα πολυαιθυλενογλυκόλης. Για την παρασκευή των νανοκόνεων SiO₂@Ag@CeO₂ έλαβαν χώρα πέντε διαφορετικές πειραματικές διαδικασίες με χρήση κατάλληλων αντιδραστηρίων προκειμένου να επιτευχθεί η καταβύθιση των νανοσωματιδίων αργύρου και δημητρίας στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας, ενώ στη μία εξ αυτών σχηματίστηκε σταθερό αιώρημα. Αυτές οι πειραματικές τεχνικές επιλέχθηκαν και συνδυάστηκαν στηριζόμενες σε σύγχρονες βιβλιογραφικές αναφορές, ενώ πραγματοποιήθηκαν με την αρμόζουσα προσοχή όσον αφορά στα μέτρα ασφαλείας, το χειρισμό των μηχανημάτων καθώς και τις μετρήσεις και δοσολογίες.

Ακολούθως, για το χαρακτηρισμό των παραγόμενων νανοϋλικών από τις πειραματικές σειρές έγινε χρήση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) έτσι ώστε να παρατηρηθεί η προκύπτουσα δομή ως προς το σχήμα, τη μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων και επομένως να εξεταστεί η επιτυχία της σύνθεσης. Σημαντικό προς αναφορά είναι το γεγονός ότι η ευαισθησία του οργάνου SEM δεν επιτρέπει τον πλήρη έλεγχο της επικάλυψης των πυρήνων αλλά ούτε την παρατήρηση των νανοσφαιριδίων στο επίπεδο της νανοκλίμακας. Στην περίπτωση του αιωρήματος πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ζ-potential και DLS προκειμένου να προσδιοριστεί η σταθερότητα του καθώς και το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων που βρίσκονται διεσπαρμένα σε αυτό. Τέλος, ακολούθησε η αξιολόγηση των καταλυτικών και φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των συγκεκριμένων υλικών μέσω της

πρότυπης αντίδρασης αναγωγής του ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία του αναγωγικού μέσου βοροϋδριδίου του νατρίου (NaBH₄) και υπό φυσική ακτινοβολία ηλιακού φωτός. Επιπλέον, εξετάστηκε η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του εκάστοτε καταλύτη μέσω δύο καταλυτικών κύκλων, μόνο σε περιπτώσεις επιτυχίας της δομής και στα υλικά που επέδειξαν 100% διάσπαση του ρύπου στον πρώτο κύκλο.

Με βάση τα αποτελέσματα του SEM και των καταλυτικών μετρήσεων για τα υπό μελέτη δείγματα νανοϋλικών SiO₂@Ag@CeO₂, προκύπτουν ορισμένα γενικά συμπεράσματα, τα οποία συνοψίζουν το περιεχόμενο και το αντικείμενο μελέτης της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας. Τα παρασκευασμένα νανοσωματίδια από την 1^η πειραματική διαδικασία, κατά την οποία προηγήθηκε η σύνθεση αιωρήματος δημητρίας – αργύρου και ύστερα ακολούθησε η προσθήκη νανοσφαιριδίων πυριτίας σε αυτό, εμφάνισαν αποτυχία ως προς τη δομή σε όλη την έκταση του υπό μελέτη δείγματος. Η ανεπαρκής ποσότητα αμινομάδων στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας ώστε να αλληλοεπιδράσει με τα σωματίδια αργύρου και δημητρίας, είχε ως αποτέλεσμα τον διαχωρισμό των υλικών του κελύφους, όπως αποδείχτηκε από τις στοιχειομετρικές αναλύσεις EDS. Δεδομένης, συνεπώς, της αποτυχίας στη δημιουργία του πολυστρωματικού κελύφους, η μεθοδολογία της 1^{ης} πειραματικής σειράς απορρίπτεται.

Στη 2^η πειραματική διαδικασία έλαβαν χώρα τα ίδια στάδια σύνθεσης με την πρώτη, με τη διαφορά πως η πυριτία που χρησιμοποιήθηκε αρχικά πυρώθηκε και στη συνέχεια τροποποιήθηκε επιφανειακά με διάλυμα HBPEI – H₂O 10% w/v, ενώ αυξήθηκε και η ποσότητα της πρόδρομης ένωσης AgNO₃. Τα αποτελέσματα, όπως παρατηρήθηκε από τις εικόνες SEM, δεν ήταν τα αναμενόμενα. Παρ' όλο που οι κορυφές της στοιχειομετρικής ανάλυσης EDS αποδεικνύουν την ύπαρξη των επιθυμητών χημικών στοιχείων, η μεγάλη ποσότητα πολυμερούς στην επιφάνεια των πυρήνων είχε αρνητικό αντίκτυπο και επέφερε τη συσσωμάτωση όλου του δείγματος. Ως εκ τούτου, η καταστροφή της νανοδομής των συγκεκριμένων νανοϋλικών οδηγεί στην απόρριψη και της 2^{ης} πειραματικής διαδικασίας.

Όσον αφορά στην 3^η κατά σειρά πειραματική διαδικασία, τόσο το αρχικό υλικό SiO₂@Ag, που παράχθηκε με χρήση όξινου ανθρακικού νατρίου με σκοπό το σχηματισμό ανθρακικού αργύρου Ag₂CO₃ στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας, όσο και το τελικό SiO₂@Ag@CeO₂, το οποίο συντέθηκε με διασπορά της αρχικής σκόνης σε αιώρημα δημητρίας προς δημιουργία του αντίστοιχου νανοκελύφους, παρουσίασαν επιτυχία στη σύνθεσή τους. Σε κάθε περίπτωση, στα αποτελέσματα του SEM δεν διακρίνονται ούτε

συσσωματώματα ούτε διάσπαρτα αυτοτελή σωματίδια, ενώ οι αναλύσεις EDS ταυτοποιούν την ύπαρξη των εκάστοτε επιθυμητών χημικών στοιχείων.

Με γνώμονα τα παραπάνω δεδομένα, ακολούθησε η μελέτη των καταλυτικών και φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων και των δύο υλικών με σημείο αναφοράς την εκλεκτική αναγωγή του ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη με χρήση βοροϋδριδίου του νατρίου ως αναγωγικό μέσο και τα αποτελέσματα που λήφθηκαν ήταν ιδιαίτερος ενθαρρυντικά. Η μείωση του ρύπου παρουσία του υλικού SiO₂@Ag επιτεύχθηκε σε ποσοστό 100% εντός 60 και 80 λεπτών για τον πρώτο και δεύτερο καταλυτικό κύκλο. Η επικάλυψη των νανοσωματιδίων πυριτίας – αργύρου με διοξείδιο του δημητρίου επέδρασε θετικά στην καταλυτική απόδοση της παρασκευασμένης νανοκόνης, καθώς ο χρόνος ολοκλήρωσης της διάσπασης της 4NP μειώθηκε στα 45 και 70 λεπτά αντίστοιχα, με το ποσοστό αποδόμησης να παραμένει σταθερό. Σε καμία περίπτωση δεν παρατηρείται εμφάνιση νέων κορυφών, που θα υποδήλωνε το σχηματισμό νέων προϊόντων, αλλά ούτε και σημάδια φθοράς του καταλύτη που θα οδηγούσε σε σημαντικές συνέπειες σχετικά με τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του.

Επιτυχής κρίνεται, εξίσου, η σύνθεση των νανοϋλικών SiO₂@CeO₂ και SiO₂@CeO₂@Ag μέσω της μεθοδολογίας της 4^{ης} πειραματικής διαδικασίας, κατά την οποία δημιουργήθηκε αρχικά το κέλυφος δημητρίας με προσθήκη της πρόδρομης ένωσης Ce(NO₃)₃ και διαλύματος HBPEI – H₂O 10% w/v σε αιώρημα SiO₂ – H₂O και τέλος ακολούθησε η επικάλυψη του αργύρου με χρήση όξινου ανθρακικού νατρίου. Τόσο από τα αποτελέσματα TEM και SEM των δύο υλικών όσο και από τις στοιχειομετρικές αναλύσεις EDS διαπιστώνεται το σφαιρικό σχήμα των ανώτερων νανοδομών απουσία αυτοτελών σωματιδίων καθώς και η ύπαρξη των απαιτούμενων στοιχείων Si, Ag, Ce.

Σχετικά με την εξέταση των καταλυτικών και φωτοκαταλυτικών αποδόσεων, τα νανοσωματίδια SiO₂@CeO₂ επέδειξαν μόνο μερική αναγωγή της 4NP σε 4AP με το ποσοστό αποδόμησης να ανέρχεται στο 48% μετά το πέρας των 240 λεπτών. Μετά τη δημιουργία της επικάλυψης ανθρακικού αργύρου στο παραπάνω υλικό, η καταλυτική του απόδοση ενισχύθηκε σε τεράστιο βαθμό, με την ολοκλήρωση της διάσπασης του ρύπου να επιτυγχάνεται σε 25 λεπτά. Ωστόσο, στο δεύτερο κύκλο αντιδράσεων πραγματοποιήθηκε αποδόμηση του ρύπου σε ποσοστό 95% εντός 60 λεπτών, γεγονός που σηματοδοτεί τη φθορά του καταλύτη, λόγω φωτοδιάβρωσης του Ag₂CO₃. Παρά, λοιπόν, τη βελτιωμένη καταλυτική δραστηριότητα του τελικού δείγματος, εγείρονται σοβαρές ανησυχίες σχετικά με το αν η ανακύκλωση του είναι εφικτή.

Στην 5^η, και τελευταία, πειραματική διαδικασία τα αποτελέσματα είναι αρκετά διαφοροποιημένα, καθώς λαμβάνεται ένα σταθερό αιώρημα πυριτίας – δημητριάς – αργύρου, που παρασκευάστηκε με την προσθήκη της πρόδρομης ένωσης AgNO₃ και διαλύματος πυριτικού οξέος σε αιώρημα δημητριάς. Οι τιμές που προκύπτουν από τις μετρήσεις του ζ-potential είναι χαμηλές (-10,9mV για το αιώρημα CeO₂ και -16,2mV για το αιώρημα SiO₂ – Ag – CeO₂) και επομένως αντιπροσωπεύουν σχετική αστάθεια για τα δύο αιωρήματα. Το γεγονός αυτό έρχεται σε αντιπαράθεση με την παρατήρηση των ανωτέρω αιωρημάτων, τα οποία παρέμειναν διεσπαρμένα για αρκετό χρονικό διάστημα στο χώρο του εργαστηρίου. Επιπλέον και οι μετρήσεις DLS οδηγούν σε διαφορούμενα αποτελέσματα εξαιτίας των μεγάλων αποκλίσεων που παρατηρούνται στις προκύπτουσες κορυφές των αντίστοιχων γραφημάτων. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως η παρουσία πολυμερικού υλικού στα αιωρήματα μπορεί να οδηγήσει αφ' ενός σε σπουδαία κολλοειδή σταθερότητα λόγω στερεοχημικών απωθήσεων και αφ' ετέρου σε εσφαλμένες μετρήσεις ζ-potential, που βασίζεται κυρίως στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, και DLS όπου υπερεκτιμάται το πραγματικό πάχος των σωματιδίων εξαιτίας της προσμέτρησης των μακρομοριακών αλυσίδων σε αυτό. Παρ' όλ' αυτά, η επίτευξη της παρασκευής ενός τέτοιου σταθερού αιωρήματος είναι σπουδαίας σημασίας, καθώς αυτό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για ποικίλες επικαλύψεις με σημαντικές αντιμικροβιακές και καταλυτικές ιδιότητες.

Συμπερασματικά, όπως διαπιστώνεται από την μελέτη όλων των παραπάνω αποτελεσμάτων των πειραματικών σειρών που εφαρμόστηκαν, μόνο η 3^η και 4^η πειραματική διαδικασία ενδείκνυνται για την επιτυχή σύνθεση των νανοϋλικών SiO₂@Ag@CeO₂ με δομή πυρήνα – κελύφους. Η παρουσία πολυμερικών υλικών, τόσο για την λειτουργικοποίηση των σωματιδίων πυριτίας και για την αναγωγή των ιόντων αργύρου όσο και για τη μεταξύ τους σύνδεση, συμβάλλει σε μεγάλο βαθμό για την ανάπτυξη και διακόσμηση των σφαιρών SiO₂ με Ag και CeO₂ με ρυθμιζόμενο και ομοιόμορφο μέγεθος. Επιπλέον, η ακινητοποίηση των σωματιδίων στο χημικά αδρανή πυρήνα πυριτίας οδηγεί στην αποφυγή των φαινομένων συσσωμάτωσης και στην ομοιογενή διασπορά των πρώτων στην επιφάνεια πυριτίας, το οποίο είναι και το πλέον ζητούμενο.

Τα επιτυχημένα ως προς το σύνθεση νανοϋλικά της 3^{ης} και 4^{ης} πειραματικής διαδικασίας, επέδειξαν εξαιρετικές καταλυτικές και φωτοκαταλυτικές αποδόσεις στην αποδόμηση του τοξικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη. Το γεγονός αυτό οφείλεται σε ποικίλους παράγοντες, με κυριότερο τη συνέργεια των ιδιοτήτων των υλικών του κελύφους, τα οποία είναι δημοφιλή για την καταλυτική και φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα. Επιπλέον, το μικρό μέγεθος

των νανοδομών αυτών και η καλή διασπορά των σωματιδίων αργύρου και δημητρίας στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας, απουσίας συσσωματώσεων, οδηγούν σε μεγάλη ειδική επιφάνεια με περισσότερα άτομα και ενεργές θέσεις να βρίσκονται ελεύθερα για αντίδραση στην επιφάνεια τους. Είναι σαφές, πως σε κάθε περίπτωση η επικάλυψη με CeO_2 και Ag αντίστοιχα ευνοεί σημαντικά τις αποδόσεις των υλικών τόσο ως προς το χρόνο όσο και ως προς το ποσοστό αποδόμησης. Ένα εξίσου σημαντικό χαρακτηριστικό που πρέπει να διαθέτουν οι καταλύτες είναι η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής τους, δηλαδή μετά το πέρας της αντίδρασης τα σωματίδια να παραμένουν ενεργά και να μπορούν να διαχωρίζονται από το προϊόν της 4AP, η οποία καθίσταται εφικτή μόνο στο υλικό $\text{SiO}_2\text{@Ag@CeO}_2$ της τρίτης πειραματικής σειράς.

Είναι, επομένως, αντιληπτό πως απαιτούνται αρκετές τροποποιήσεις στις μεθόδους σύνθεσης, όπως η διερεύνηση της επίδρασης μεταβολής ορισμένων παραμέτρων (ποσότητες αντιδραστηρίων, χρόνος ανάδευσης, pH διαλύματος) ακόμη και η αλλαγή των πρόδρομων ουσιών σε περιπτώσεις αποτυχίας. Ένα πολύ σημαντικό πόρισμα, που επιβεβαιώθηκε και στην παρούσα διπλωματική, είναι πως η ομοιογενής παραγωγή σωματιδίων πυρήνα – κελύφους είναι μία επίπονη διαδικασία η οποία αντιμετωπίζει αρκετές δυσκολίες σε κάθε βήμα της, καθώς δεν είναι εφικτός ο πλήρης έλεγχος των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα και η παραγωγή μπορεί να καταλήξει σε δημιουργία συσσωματώσεων ακόμη και σε ατελή επικάλυψη των υλικών του κελύφους.

Σε κάθε περίπτωση, η καινοτομία των νανοϋλικών $\text{CSNp SiO}_2\text{@Ag@CeO}_2$ έγκειται όχι μόνο στις, πολλά υποσχόμενες, ικανότητες των καταλυτών να επιταχύνουν την αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης, η οποία αποτελεί έναν ιδιαίτερα τοξικό οργανικό ρύπο που συσσωρεύεται στην τροφική αλυσίδα μέσω των υδάτων και προκαλεί πληθώρα προβλημάτων υγείας σε κάθε μορφή ζωής, σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία NaBH_4 αλλά και στη βιομηχανική, οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον διαδρομή που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των παραπάνω υλικών, που αποτελεί και τον απώτερο σκοπό της παρούσας διπλωματικής.

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 προς μελέτη. Ενδεικτικά, αναφέρονται τα ακόλουθα :

- Βελτιστοποίηση των παραπάνω εφαρμοσμένων μεθόδων εργαστηριακής παρασκευής νανοϋλικών SiO₂@Ag@CeO₂ : τροποποίηση ορισμένων παραμέτρων, όπως οι ποσότητες των αντιδραστηρίων, ο χρόνος ανάδευσης, η χρήση νέων πρόδρομων ουσιών και αναγωγικών μέσων.
- Έλεγχος της επικάλυψης των νανοκελύφων στην επιφάνεια των πυρήνων πυριτίας μέσω του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Ηλεκτρονίων Διερχόμενης Δέσμης (TEM), που παρέχει τη δυνατότητα παρατήρησης της δομής σε νανοκλίμακα.
- Μελέτη των καταλυτικών ιδιοτήτων με διαφορετικές ποσότητες καταλυτών και συγκέντρωσης του ρύπου, σε περιπτώσεις όπου η σύνθεση και η αναγωγή της 4NP ήταν επιτυχής.
- Μελέτη επικάλυψης του αιωρήματος της 5^{ης} πειραματικής διαδικασίας.
- Εξέταση επιπλέον χρήσεων κι εφαρμογών των νανοϋλικών SiO₂@Ag@CeO₂.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abdullah H. [et al.] CeO₂-TiO₂ For photoreduction of CO₂ to methanol under visible light : Effect of ceria loading [Article] // Malaysian Journal of Analytical Sciences, 2017, 27.
- Ahmad M.B. [et al.] Green Synthesis and Characterization of Silver/Chitosan/Polyethylene Glycol Nanocomposites without any Reducing Agent [Article] // International Journal of Molecular Sciences, 2011,12.
- Akintelu S.A., Bo Y. and Folorunso S. A Review on Synthesis, Optimization, Mechanism, Characterization, and Antibacterial Application of Silver Nanoparticles Synthesized from Plants [Article] // Journal of Chemistry, 2020.
- Al-Rasheed R.A. Water Treatment by Heterogeneous Photocatalysis An Overview [Conference] // 4th SWCC Acquired Experience Symposium. - Jeddah, 2005.
- Ameta R. [et al.] Chapter 6 - Photocatalysis [Book Section] // Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, 2018.
- Ardakani L.S. [et al.] Silver nanoparticles (Ag NPs) as catalyst in chemical reactions [Article] // Synthetic Communications, 2021, 51.
- Arkas M. and Tsiourvas D. Organic/inorganic hybrid nanospheres based on hyperbranched poly(ethyleneimine) encapsulated into silica for the sorption of toxic metal ions and polycyclic aromatic hydrocarbons from water [Article] // Journal of Hazardous Materials, 2009, 170.
- Arkas M. Hybrid Organic/Inorganic Materials Based on Functionalized Dendritic Polymers: Methods of Preparation, Applications and Future Prospects [Article] // Journal of Material Sciences & Engineering, 2012, 3.
- Beetsma Jochum Prospector Knowledge Center [Online] // Dispersants for Steric Stabilization, 28.10.2016. <https://knowledge.ulprospector.com>.
- Bondarenko O. [et al.] Particle-Cell Contact Enhances Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles [Article] // PLOS ONE, 2013, 8.
- Busca G. [et al.] Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments [Article] // Journal of Hazardous Materials, 2008, 160.

Callister W.D. and Rethwisch D.G. *Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών* [Book] Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, 2020.

Chatterjee K. [et al.] Core/shell nanoparticles in biomedical applications [Article] // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 209.

Chaturvedi S., Dave P. and Shah N.K. Applications of nano-catalyst in new era [Article] // *Journal of Saudi Chemical Society*, 2012, 16.

Chaudhuri R.G. and Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications [Article] // *Chemical Reviews*, 2011.

Chen X. [et al.] Nonenzymatic glucose sensor based on flower-shaped Au@Pd core-shell nanoparticles-ionic liquids composite film modified glassy carbon electrodes [Article] // *Electrochim Acta*, 2010, 56.

Chen Y. and Long R. Polishing behavior of PS/CeO₂ hybrid microspheres with controlled shell thickness on silicon dioxide CMP [Article] // *Applied Surface Science*, 2011, 257.

Chiozzi V. and Rossi F. Inorganic–organic core/shell nanoparticles: progress and applications [Article] // *Nanoscale Advances*, 2020, 2.

Chung S.H. [et al.] The synthesis of silica and silica–ceria, core–shell nanoparticles in a water-in-oil (W/O) microemulsion composed of heptane and water with the binary surfactants AOT and NP-5 [Article] // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 355.

Dai G., Yu J. and Liu G. A New Approach for Photocorrosion Inhibition of Ag₂CO₃ Photocatalyst with Highly Visible-Light-Responsive Reactivity [Article] // *The Journal of Physical Chemistry*, 2012, 116.

Dai Y. [et al.] The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review [Article] // *Chemosphere*, 2019, 223.

El-Sheikh S.M., Ismail A.A. and Al-Sharab J.F. Catalytic reduction of p-nitrophenol over precious metals/highly ordered mesoporous silica [Article] // *The Royal Society of Chemistry*, 2013, 17.

Emadi M., Shams E. and Amini M.K. Removal of Zinc from Aqueous Solutions by Magnetite Silica Core-Shell Nanoparticles [Article] // *Journal of Chemistry*, 2012.

Fang Q. and Liang X. CeO₂-Al₂O₃, CeO₂-SiO₂, CeO₂-TiO₂ core-shell spheres: formation mechanisms and UV absorption [Article] // RSC Advances, 2012, 2.

Fang S. [et al.] Facile synthesis of CeO₂ hollow structures with controllable morphology by template-engaged etching of Cu₂O and their visible light photocatalytic performance [Article] // Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 179.

Feng H. [et al.] Core-shell nanomaterials: Applications in energy storage and conversion [Article] // Advances in Colloid and Interface Science, 2019, 267.

Fusco C. [et al.] TiO₂@PEI-Grafted-MWCNTs Hybrids Nanocomposites Catalysts for CO₂ Photoreduction [Article] // Materials, 2018, 307.

Gad S.E. Polymers [Book Section] // Encyclopedia of Toxicology, 2014.

Gangishetty M.K. [et al.] [Article] // Applied Materials and Science, 2013, 5.

Gawande M.B. [et al.] Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis [Article] // Chem Soc Rev, 2015, 44.

Gazi S. and Ananthakrishnan R. Metal-free-photocatalytic reduction of 4-nitrophenol by resin-supported dye under the visible irradiation [Article] // Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 105.

Gherasim O. [et al.] An Updated Review on Silver Nanoparticles in Biomedicine [Article] // Nanomaterials, 2020, 10.

Habib I., Thotagamuge R. and Mahadi A. Dynamic Light Scattering and Zeta Potential Studies of Ceria Nanoparticles [Article] // Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena, 2018, 278.

Hamlaoui Y. [et al.] Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions Part I. Electrochemical and analytical characterisation [Article] // Materials Chemistry and Physics, 2009, 113.

Haque M.M., Behnemann D. and Muneer M. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: Mechanisms and Kinetics [Book Section] // Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update, 2012.

Harpe A. [et al.] Characterization of commercially available and synthesized polyethylenimines for gene delivery [Article] // Journal of Controlled Release, 2000, 69.

Hendrix Y. [et al.] Titania-Silica Composites: A Review on the Photocatalytic Activity and Synthesis Methods [Article] // World Journal of Nano Science and Engineering, 2015, 5.

Inglezakis V.J. and Pouloupoulos S.G. 2 - Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis [Book Section] // Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, 2006.

Islam Z. and Miyazaki K. An empirical analysis of nanotechnology research domains [Article] // Technovation, 2010, 30.

Jafari T., Simchi A. και Nhakpash N. Synthesis and cytotoxicity assessment of superparamagnetic iron–gold core–shell nanoparticles coated with polyglycerol [Article] // Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 345.

Jalaja K. [et al.] Potential of electrospun core–shell structured gelatin–chitosan nanofibers for biomedical applications [Article] // Carbohydrate Polymers, 2016, 136.

Jankiewicz B.J. [et al.] Silica–metal core–shell nanostructures [Article] // Advances in Colloid and Interface Science, 2012, 170.

Joseph E. and Singhvi G. Chapter 4 - Multifunctional nanocrystals for cancer therapy: a potential nanocarrier [Book Section] // Nanomaterials for Drug Delivery and Therapy, 2019.

Kakaei K., Esrafil M. and Ehsani A. Chapter 1 - Introduction to Catalysis [Book Section] // Interface Science and Technology, 2019, 27.

Kalambate P.K. [et al.] Core@shell nanomaterials based sensing devices: A review [Article] // Trends in Analytical Chemistry, 2019, 115.

Kalele S. [et al.] Nanoshell particles : synthesis, properties and applications [Article] // Current Science, 2006, 91.

Kamilah N., Khalik W. and Azmi A. Synthesis and Characterization of Silica-Silver Core-Shell Nanoparticles [Article] // Malaysian Journal of Analytical Science, 2019, 23.

Kavitha V. and Palanivelu K. Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes [Article] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, 170.

Khan M.M. [et al.] Defect-Induced Band Gap Narrowed CeO₂ Nanostructures for Visible Light Activities [Article] // Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53.

Khare S., Williams K. and Gokulan K. Nanotechnology [Article] // Encyclopedia of Food Microbiology, 2014.

Khatami M. [et al.] Core@shell Nanoparticles: Greener Synthesis Using Natural Plant Products [Article] // Applied Sciences, 2018.

Kim T. [et al.] [Article] // Journal of the American Chemical Society, 2011, 133.

Kitsou I. and Tsetsekou A. A Water-Based Synthesis of Hybrid Silica/Hyperbranched Poly(ethylene imine) Nanopowder for Heavy Metal Sorption from Aqueous Solutions [Article] // Journal of Nanomaterials, 2019.

Kosuge H. [et al.] FeCo/Graphite Nanocrystals for Multi-Modality Imaging of Experimental Vascular Inflammation [Article] // PLOS ONE, 2011, 6.

Kumar S. [et al.] Biodegradable hybrid nanocomposites of chitosan/gelatin and silver nanoparticles for active food packaging applications [Article] // Food Packaging and Shelf Life, 2018, 16.

Kusmierk E. A CeO₂ Semiconductor as a Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Material for the Remediation of Pollutants in Industrial Wastewater: A Review [Article] // Catalysts, 2020, 10.

Le X. [et al.] Fibrous nano-silica supported palladium nanoparticles: An efficient catalyst for the reduction of 4-nitrophenol and hydrodechlorination of 4-chlorophenol under mild conditions [Article] // Catalysis Communications, 2015, 59.

Lee J.W. [et al.] , Preparation and characterization of SiO₂/TiO₂ core-shell particles with controlled shell thickness [Article] // Materials Chemistry and Physics, 2007, 106.

Liu Y. [et al.] Interfacial redox reaction-directed synthesis of silver@cerium oxide core-shell nanocomposites as catalysts for rechargeable lithium-air batteries [Article] // Journal of Power Sources, 2015, 286.

Lou X.W., Archer L.A. and Yang Z. Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications [Article] // Advanced Materials, 2008, 20.

Lu G. and Gao P. CHAPTER 3 - Emulsions and Microemulsions for Topical and Transdermal Drug Delivery [Book Section] // Handbook of Non-Invasive Drug Delivery Systems, 2010.

Malvern Instruments Worldwide Technical Note : Zeta potential - An introduction in 30 minutes [Report], 2015.

Mao C. [et al.] Synthesis, characterization and computational study of nitrogen-doped CeO₂ nanoparticles with visible-light activity [Article] // Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, 10.

Mitsudome T. [et al.] Core–Shell AgNP@CeO₂ Nanocomposite Catalyst for Highly Chemoselective Reductions of Unsaturated Aldehydes [Article] // Chemistry A European Journal, 2013, 19.

Molla A.I., Ahmed A.Z. and Kaneco S. Chapter 3 - Reaction mechanism for photocatalytic degradation of organic pollutants [Book Section] // Nanostructured Photocatalysts From Fundamental to Practical Applications, 2021.

Montini T. [et al.] Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials [Article] // Chemical Reviews, 2016, 116.

Nanakoudis A. ThermoFisher Scientific [Online] // What is SEM? Scanning Electron Microscopy Explained, 14.11.2019.

Nasrollahzadeh M. [et al.] An Introduction to Nanotechnology [Article] // Interface Science and Technology, 2019, 28.

Nasrollahzadeh M. [et al.] In situ green synthesis of Ag nanoparticles on graphene oxide/TiO₂ nanocomposite and their catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol, congo red and methylene blue [Article] // Ceramics International, 2016, 42.

Nezamzadeh A. and Khorsandi S. Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite [Article] // Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20.

Nguyen T. [et al.] Novel biogenic silver nanoparticles used for antibacterial effect and catalytic degradation of contaminants [Article] // Research on Chemical Intermediates, 2020, 46.

Pandey A.P. and Sawant K.K. Polyethylenimine: A versatile, multifunctional non-viral vector for nucleic acid delivery [Article] // Materials Science and Engineering C, 2016, 68.

Papageorgiou M. [et al.] Synthesis of a biomimetically formed core-shell SiO₂@Ag photocatalyst for the degradation of aqueous organic pollutants [Article] // Inorganic Chemistry Communications, 2022, 144.

Petala A. [et al.] Photocatalytic Evaluation of Ag₂CO₃ for Ethylparaben Degradation in Different Water Matrices [Article] // Water, 2020, 12.

Pita M. [et al.] Synthesis of cobalt ferrite core/metallic shell nanoparticles for the development of a specific PNA/DNA biosensor [Article] // Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 321.

Psiberg team PSIBERG [Online] // UV-Vis Spectroscopy: Principle, Instrumentation, and Applications, 2.10.2021. <https://psiberg.com>.

Qi L. [et al.] Redispersible Hybrid Nanopowders: Cerium Oxide Nanoparticle Complexes with Phosphonated-PEG Oligomers [Article] // ACS Nano, 2008, 5.

Ramesh D., Prasad G. and Raaj A. Thermal conductivity enhancement techniques and thermal aging of nanofluids : A review [Article] // International Journal of Mechanical And Production Engineering, 2015, 3.

Ramsden J. Nanotechnology : An Introduction [Book] Εκδόσεις Elsevier, 2011.

Rashed M.N. Chapter 7 - Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater [Book Section] // Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment, 2013.

Reiss P., Protiere M. and Li L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals [Article] // Small Journal, 2009, 5.

Ren C. [et al.] Core-shell superparamagnetic monodisperse nanospheres based on amino-functionalized CoFe₂O₄@SiO₂ for removal of heavy metals from aqueous solutions [Article] // RSC Advances, 2017, 12.

Rivas B.L., Pereira E.D. and Moreno I. Water-soluble polymer-metal ion interactions [Article] // Progress in Polymer Science, 2003, 28.

Rodriguez-Gonzalez B. [et al.] Multishell bimetallic AuAg nanoparticles : synthesis, structure and optical properties [Article] // Journal of Materials Chemistry, 2005, 15.

Salem M.A., Bakr E.A. and El-Attar H.G. Pt@Ag and Pd@Ag core/shell nanoparticles for catalytic degradation of Congo red in aqueous solution [Article] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 188.

San N. [et al.] Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ suspensions : Theoretical prediction of the intermediates [Article] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 146.

Seiler M. Hyperbranched polymers: Phase behavior and new applications in the field of chemical engineering [Article] // *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 241.

Selvi N. [et al.] Effect of ZnO, SiO₂ dual shells on CeO₂ hybrid core-shell nanostructures and their structural, optical and magnetic properties [Article] // *RSC Advances*, 2014, 4.

Shnoudeh A.J. [et al.] Chapter 15 - Synthesis, Characterization, and Applications of Metal Nanoparticles Applications of Metal Nanoparticles [Book Section] // *Biomaterials and Bionanotechnology*, 2019.

Sikka M.P. and Midha V.K. 16 - The role of biopolymers and biodegradable polymeric dressings in managing chronic wounds [Book Section] // *Advanced Textiles for Wound Care*, 2019, 2.

Singh R. and Bhateria R. Core-shell nanostructures: a simplest two-component system with enhanced properties and multiple applications [Article] // *Environ Geochem Health*, 2020.

Tahir M.B., Sohaib M. and Sagir M. Role of Nanotechnology in Photocatalysis [Article] // *Encyclopedia of Smart Materials*, 2020, 2.

Tedsree K. [et al.] Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst [Article] // *Nature Nanotechnology*, 2011, 6.

Tiwari A., Tripathi A.K. and Khare P. A comprehensive study of synthesis and applications of core/shell nanoparticles [Article] // *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2021, 13.

Tom J. UV-Vis Spectroscopy: Principle, Strengths and Limitations and Applications [Article] // *Technology Networks*, 2021.

Tran D. [et al.] CeO₂ as a photocatalytic material for CO₂ conversion: A review [Article] // *Solar Energy*, 2022, 240.

Tsiourvas D. [et al.] A novel hybrid sol–gel method for the synthesis of highly porous silica employing hyperbranched poly(ethyleneimine) as a reactive template [Article] // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 175.

Voit B.I. and Lederer A. Hyperbranched and Highly Branched Polymer Architectures- Synthetic Strategies and Major Characterization Aspects [Article] // *Chemical Reviews*, 2009, 109.

Walton R.I. Solvothermal synthesis of cerium oxides [Article] // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2011, 57.

Wassel A.R., El-Naggar M.E. and Shoueir K. Recent advances in polymer/metal/metal oxide hybrid nanostructures for catalytic applications: a review [Article] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8.

Wei S. [et al.] Multifunctional Composite Core-Shell Nanoparticles [Article] // *Nanoscale*, 2011, 3.

Xu Y.J. Promises and Challenges in Photocatalysis [Article] // *Frontiers in Catalysis*, 2021.

Yang X. and Wang D. Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications [Article] // *ACS Applied Energy Materials*, 2018.

Yang Y. [et al.] Preparation of Au–Ag, Ag–Au core–shell bimetallic nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering [Article] // *Scripta Materialia*, 2008, 10.

Yates C.R. and Hayes W. Synthesis and applications of hyperbranched polymers [Article] // *European Polymer Journal*, 2004, 40.

Yeon I., Noh H. and Baek J. Hyperbranched Macromolecules: From Synthesis to Applications [Article] // *Molecules*, 2018, 23.

Zarrintaj P. [et al.] Chapter 18 - Application of compatibilized polymer blends in biomedical fields [Book Section] // *Compatibilization of Polymer Blends*, 2020.

Zelekew O.A. and Kuo D. Facile synthesis of SiO₂@Cu_xO@TiO₂ heterostructures for catalytic reductions of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline organic pollutants [Article] // *Applied Surface Science*, 2017, 393.

Zhang K. [et al.] Cationic shell-crosslinked knedel-like nanoparticles for highly efficient gene and oligonucleotide transfection of mammalian cells [Article] // *Biomeaterials*, 2009, 30.

Zhang P. [et al.] In situ assembly of well-dispersed Ag nanoparticles (AgNPs) on electrospun carbon nanofibers (CNFs) for catalytic reduction of 4-nitrophenol [Article] // *Nanoscale*, 2011, 3.

Zhang Y. and Yu W. Synthesis of Hyperbranched Polymers and Prospects for Application in Oilfield Chemistry [Article] // *Frontiers in Energy Research*, 2022, 10.

Zhao X. [et al.] Synthesis, characterization of CeO₂@SiO₂ nanoparticles and their oxide CMP behavior [Article] // *Microelectronic Engineering*, 2010, 87.

Zhou J. [et al.] Controllable synthesis and catalysis application of hierarchical PS/Au core-shell Nanocomposites [Article] // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 387.

Zhou Y. and Tang R.C. Facile and eco-friendly fabrication of AgNPs coated silk for antibacterial and antioxidant textiles using honeysuckle extract [Article] // *Journal of photochemistry & Photobiology, B: Biology*, 2019, 178.

Zia F. [et al.] Chapter 16 - Alginate-Poly(Ethylene) Glycol and Poly(Ethylene) Oxide Blend Materials [Book Section] // *Algae Based Polymers, Blends, and Composites*, 2017.

Κίτσου Ιωάννα Διδακτορική Διατριβή : Υψηλής ακρίβειας σύνθεση υβριδικών κεραμικών νανοκαταλυτών για περιβαλλοντικές εφαρμογές, Αθήνα, 2018.

Κουή Μ. και Λυμπερόπουλος Θ. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X [Σημειώσεις Εργαστηρίου Χημικών Μηχανικών], 2010.

Σαββίδης Σ.Γ. Βασικές Αρχές και Εφαρμογές Ορυκτολογίας [Βιβλίο] Εκδόσεις S.G.S., 2014.