



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

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΥΡΗΝΑ - ΚΕΛΥΦΟΥΣ $\text{SiO}_2@Ag$
ΚΑΙ $\text{TiO}_2@Ag$ ΓΙΑ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Α. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, 2022



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

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΥΡΗΝΑ - ΚΕΛΥΦΟΥΣ $\text{SiO}_2@Ag$
ΚΑΙ $\text{TiO}_2@Ag$ ΓΙΑ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Α. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Η. ΧΑΛΙΚΙΑ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Δ. ΠΑΝΙΑΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, 2022

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την ακαδημαϊκή επίβλεψη της κας Αθηνάς Τσετσέκου. Τα πειράματα σύνθεσης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Αθηνά Τσετσέκου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. για την ανάθεση του θέματος της διπλωματικής, την συνολική βοήθεια καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της, καθώς και για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου.

Να ευχαριστήσω επίσης τους κα. Ηλιάνα Χαλικιά, Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π, και τον κ. Δημήτρη Πάνια Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π, που με τίμησαν με την παρουσία τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή αξιολόγησης της διπλωματικής μου εργασίας

Επιπλέον, ευχαριστώ ιδιαίτερα την υποψήφια διδάκτορα κα. Μιχαέλα Παπαγεωργίου για την αμέριστη βοήθεια, τις πολύτιμες συμβουλές και διορθώσεις, που με τη συνεχή της στήριξη και την καθοδήγησή, οι οποίες ήταν κάτι παραπάνω από υπερπολύτιμες, συνέβαλε τα μέγιστα σε όλα τα βήματα αυτής της προσπάθειας και την ευχαριστώ ιδιαίτερος. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω και το υπόλοιπο προσωπικό του εργαστηρίου, αλλά και τους συμφοιτητές μου που πραγματοποιούσαν παράλληλα με εμένα την διπλωματική τους εργασία για το άψογο κλίμα και την βοήθεια τους σε οτιδήποτε ζητούσα.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και όλους τους δικούς μου ανθρώπους για την αγάπη, τη στήριξη και τη βοήθεια που μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη και μελέτη μίας σχετικά νέας κατηγορίας υλικών, τα λεγόμενα υλικά πυρήνα - κελύφους. Συγκεκριμένα, στην εργασία αυτή παρασκευαστήκαν νανοσωματίδια πυριτίας - αργύρου ($\text{SiO}_2@Ag$) και τιτανίας - αργύρου ($\text{TiO}_2@Ag$) με δομή πυρήνα - κελύφους, μέσω απλών, περιβαλλοντικά φιλικών και οικονομικών μεθόδων, με σκοπό τη δημιουργία επικαλύψεων σε διηθητικά χαρτάκια κυτταρίνης και μεταλλικά αντικείμενα.

Η διεργασία περιελάμβανε την παρασκευή νανοσφαιριδίων πυριτίας μέσω βιομημικής μεθόδου καταβύθισης, τη δημιουργία νανοσωματιδίων αργύρου, ανάγοντας τα ιόντα αργύρου Ag^+ σε Ag^0 με την χρήση του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς πολυαιθυλενιμίνη (hyperbranched polyethylenimine HBPEI). Στην συνέχεια, ακολουθεί η επικάλυψη μέσω βύθισης τόσο στα χαρτάκια κυτταρίνης όσο και στα μεταλλικά κραματικά δοκίμια Ti6Al4V στο παραπάνω αιώρημα, ώστε να σχηματιστεί η απαιτούμενη επικάλυψη.

Ακολούθησε φυσικοχημική μελέτη των παραγόμενων υλικών, αλλά και των επικαλύψεών τους και συγκεκριμένα, η ποιότητα, η μορφολογία και η τοπογραφία των επικαλυμμένων δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM).

Τέλος, τα υλικά εξετάστηκαν ως προς την καταλυτική τους δραστικότητα για την αναγωγή του οργανικού υδατοδιαλυτού ρύπου 4-Νιτροφαινόλη σε 4-Αμινοφαινόλη, με χρήση βορίουβριδίου του νατρίου ως αναγωγικό μέσο. Η αποτύπωση της αναγωγής του ρύπου έγινε με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου-ορατού (UV-Visible).

Abstract

In the present dissertation, development and study of silica - polymer nanoparticles with core-shell structure were carried out, through simple, environmentally friendly and economical methods, in order to create coatings on cellulose filter papers and Ti alloy metal implants.

The process involved the preparation of silica nanospheres through a biomimetic deposition method, the creation of silver nanoparticles, reducing the silver ions Ag^+ to Ag^0 using the hyperbranched polymer polyethylenimine (HBPEI). Then, the coating is followed by dipping both the resin papers and the metal alloy samples of Ti6Al4V objects in the above suspension, in order to form the required coating.

This was followed by a physicochemical study of the produced materials, but also of their coatings, and specifically, the quality, morphology and topography of the coated samples was carried out with the help of the Scanning Electron Microscope (SEM).

Finally, the materials were tested for their catalytic activity for the reduction of the organic water-soluble pollutant 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol, using sodium borohydride as a reducing agent. The reduction of the pollutant was captured by UV-Visible spectroscopy.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	4
Περίληψη	5
Abstract	6
Κατάλογος Εικόνων	9
Κατάλογος Πινάκων	12
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	13
Κεφάλαιο 2: Νανοτεχνολογία	15
2.1 Σημασία και μέλλον της νανοεπιστήμης και της νανοτεχνολογίας	15
2.2 Νανοτεχνολογία: Ιστορία.....	16
2.3 Νανοςωματίδια	17
2.4 Νανοϋλικά και τεχνολογίες παρασκευής	18
2.5 Νανοςωματίδια Πυρήνα-Κελύφους (Core-Shell / CSNp)	22
2.5.1 Ταξινόμηση Νανοςωματιδίων Πυρήνα/Κελύφους	24
2.5.1 Εφαρμογές	24
Κεφάλαιο 3: Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν	30
3.1 Πολυμερή	30
3.1.1 Δενδριμερή και υπερδιακλαδισμένα πολυμερή	31
3.1.2 Πολυαιθυλενιμίνη (PEI)	33
3.2 Άργυρος και νανοςωματίδια αργύρου (AgNPs)	35
3.3 Το Διοξείδιο του Πυριτίου (SiO ₂) ως πυρήνας	36
3.4 Το Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO ₂)	38
3.4.1 Ιδιότητες	38
3.4.2 Εφαρμογές	40
3.5 Φαινόλες: Η 4-νιτροφαινόλη και η αποδόμηση της μέσω κατάλυσης	41
Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι παραγωγής και επικάλυψης	45

4.1 Μέθοδος της Καταβύθισης: Περιγραφή	45
4.2 Μέθοδος Επικάλυψης μέσω Βύθισης - Dip Coating	52
4.2.1 Περιγραφή Μεθόδου – Στάδια	53
Κεφάλαιο 5: Αντιδραστήρια και Όργανα	55
5.1 Αντιδραστήρια	55
5.2 Όργανα	55
5.2.1 Υπεριώδης και Ορατή Φασματομετρία (Ultraviolet & Visible Spectrometry, UV – Vis)	56
5.2.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM)	58
Κεφάλαιο 6: Πειραματική διαδικασία	53
6.1 Σύνθεση των υλικών	53
6.1.1 Παρασκευή αιωρήματος πυριτίας- αργύρου ($\text{SiO}_2@Ag$)	62
6.1.2 Παρασκευή σκόνης πυριτίας- αργύρου ($\text{SiO}_2@Ag$)	62
6.1.3 Παρασκευή τιτανίας- αργύρου ($\text{TiO}_2@Ag$)	63
6.1.4 Διαδικασία κατάλυσης οργανικού ρύπου	63
Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα	68
Κεφάλαιο 8: Ανακεφαλαίωση – Συμπεράσματα	73
Μελλοντική Έρευνα	74
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	75

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1: Η απεικόνιση ενός πολυμερούς δικτύου που λειτουργεί ως πρότυπο για τα νανοσωματίδια αργύρου.....	14
Εικόνα 1.2: Σύμπλοκο ιόντων αργύρου με αμινομάδες πολυμερούς	14
Εικόνα 2.1.3: Στρώματα Νανοσωματιδίων	17
Εικόνα 2.4.1: Νανοκλίμακα και Νανοδομές	19
Εικόνα 2.4.2: Με τις ‘top down’ τεχνικές παράγονται συμβατικά προϊόντα, ξεκινώντας από ογκώδη υλικά (πρώτη ύλη). Το σχεδιασμένο προϊόν λαμβάνεται με την εφαρμογή μηχανικών ή/και χημικών διεργασιών	20
Εικόνα 2.4.3: Οι νανοτεχνολογίες συχνά συνδέονται με ‘bottom up’ τεχνικές, και χαρακτηρίζονται από τη χρήση ατόμων ή μορίων ως δομικές μονάδες. ‘Οι bottom up’ τεχνικές έχουν ως αποτέλεσμα σωματίδια, νανοσωλήνες, νανοράβδους, λεπτά φιλμ, ή πολυστρωματικές δομές	21
Εικόνα 2.5.1: Αναπαράσταση σχηματισμού και λειτουργίας των νανοσωματιδίων πυρήνα - κελύφους	22
Εικόνα 2.5.2.1: Σχηματική απεικόνιση της διαφορετικής μορφολογίας νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους: (a) σφαιρικού σχήματος, (b) εξαγωνικού σχήματος, (c) πολλαπλών μικρών πυρήνων που καλύπτονται από ένα κέλυφος, (d) ομόκεντρα νανοκελύφη που φέρουν επικαλύψεις διαφορετικών υλικών εναλλάξ πάνω σε ένα διηλεκτρικό πυρήνα, (e) κινούμενου πυρήνα μέσα σε ένα κοίλο κέλυφος	24
Εικόνα 2.4.2.1: Εφαρμογές των υλικών CSNp σε διάφορους τομείς της μοντέρνας τεχνολογίας και ειδικότερα στον τομέα της κατάλυσης	28
Εικόνα 3.1.1: Τρόπος κατάταξης των πολυμερών	30
Εικόνα 3.1.1.1: Εφαρμογές των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Με έντονη γραμματοσειρά εμφανίζονται οι εμπορικές εφαρμογές	32
Εικόνα 3.1.2.1: Πορεία αντιδράσεων για το σχηματισμό της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (PEI).....	33
Εικόνα 3.1.2.2: Χημική δομή υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (HBPEI).....	34
Εικόνα 3.2.1: Νανοσωματίδια Αργύρου	36

Εικόνα 3.3.1: α) Δομική μονάδα τετραέδρου (SiO_4), β) κρυσταλλική πυριτία όπου τα τετράεδρα έχουν τάξη μακράς εμβέλειας, γ) άμορφη πυριτία στην οποία απουσιάζει η τάξη μακράς εμβέλειας	37
Εικόνα 3.3.2: Τρισδιάστατο υαλώδες πλέγμα πυριτίας	38
Εικόνα 3.4.1.1: Οι 3 κρυσταλλογραφικές φάσεις του TiO_2	39
Εικόνα 3.4.2.1: Εφαρμογές των νανοσωματιδίων TiO_2	41
Εικόνα 3.5.1: 4-νιτροφαινόλη	42
Εικόνα 3.5.2: Αναγωγή της 4NP σε 4AP με την χρήση NaBH_4 παρουσία νανοσωματιδίων αργύρου ως καταλύτη	43
Εικόνα 4.1.1: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (TEM) α) νανοσωματιδίων InO και β) σκόνης Al_2O_3 με μεγεθος σωματιδίων 30 nm (νανοσκόνη), που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο κολλοειδούς γέλης	46
Εικόνα 4.1.2: Τεχνικές sol-gel και οι μορφές των υλικών που προκύπτουν	48
Εικόνα 4.1.3: Αντιδράσεις Sol - Gel	50
Εικόνα 4.1.4: Αντιδράσεις Sol - Gel	52
Εικόνα 4.2.1.1: Διαδικασία μεθόδου dip coating	53
Εικόνα 4.2.1.2: Επικάλυψη υποστρώματος και ροή ρευστού στο σημείο στασιμότητας στην επιφάνεια του υγρού κατα την άνοδο του υποστρώματος	54
Εικόνα 5.2.1.1: UV-VIS φασματοφωτόμετρο απλής δέσμης	57
Εικόνα 5.2.1.2: UV-VIS φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης	57
Εικόνα 5.2.2.1: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης	58
Εικόνα 5.2.2.2: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	59
Εικόνα 7.1: SEM του επικαλυμμένου δοκιμίου με επίστρωμα της σύνθεσης $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ της 1ης πειραματικής διαδικασίας , (α) με μεγέθυνση x1000 και (β) με μεγέθυνση x2000. Σημειακή Ανάλυση EDS στο υπόστρωμα (μέταλλο) όπως φαίνεται στην εστιασμένη εικόνα. Φάσματα UV-Vis κινητικής αναγωγής 4NP σε 4AP παρουσία NaBH_4 με καταλύτη το μέταλλο	65

Εικόνα 7.2: SEM του επικαλυμμένου δοκιμίου με επίστρωμα της σύνθεσης $\text{TiO}_2@\text{Ag}$, (a) με μεγέθυνση x1000 και (b) με μεγέθυνση x2000. Σημειακή Ανάλυση EDS στο υπόστρωμα (μέταλλο) όπως φαίνεται στην εστιασμένη εικόνα. Φάσματα UV-Vis κινητικής αναγωγής 4NP σε 4AP παρουσία NaBH_4 με καταλύτη το μέταλλο	67
Εικόνα 7.3: SEM χαρτιού κυτταρίνης με επίστρωμα της σύνθεσης $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ της 1ης πειραματικής διαδικασίας, με μεγέθυνση x1000. Στοιχειακή Ανάλυση EDS στο υπόστρωμα (a) με επικάλυψη της σύνθεσης $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ και (b) χωρίς επικάλυψη. Φάσματα UV-Vis κινητικής αναγωγής 4NP σε 4AP παρουσία NaBH_4 με καταλύτη το χαρτί	68
Εικόνα 7.4: SEM του επικαλυμμένου δοκιμίου με επίστρωμα της σύνθεσης $\text{TiO}_2@\text{Ag}$, (a) με μεγέθυνση x1000 και (b) με μεγέθυνση x2000. Σημειακή Ανάλυση EDS στο υπόστρωμα (χαρτί) όπως φαίνεται στην εστιασμένη εικόνα. Φάσματα UV-Vis κινητικής αναγωγής 4NP σε 4AP παρουσία NaBH_4 με καταλύτη το χαρτί	70
Εικόνα 7.5: SEM του επικαλυμμένου δοκιμίου με επίστρωμα της σύνθεσης $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ της 2ης πειραματικής διαδικασίας. Σημειακή Ανάλυση EDS στο υπόστρωμα (χαρτί) όπως φαίνεται στην εστιασμένη εικόνα. Φάσματα UV-Vis κινητικής αναγωγής 4NP σε 4AP παρουσία NaBH_4 με καταλύτη το χαρτί	71
Εικόνα 7.6: Φάσματα UV-Vis κινητικής αναγωγής 4NP σε 4AP παρουσία NaBH_4 με καταλύτη το μέταλλο επικαλυμμένο με $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ της 2ης πειραματικής διαδικασίας	72

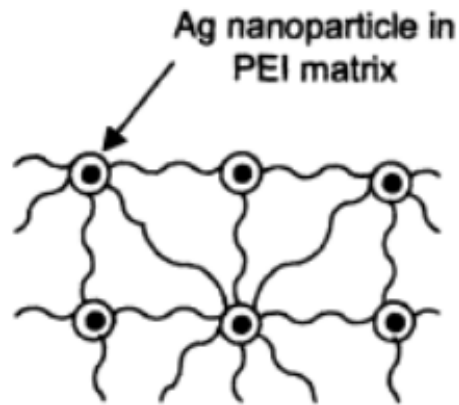
Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 4.1.1: Συντομογραφία, χημική ονομασία και τύπος των δημοφιλέστερων αλκοξυσιλανίων που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ουσίες για τη σύνθεση των υβριδικών υλικών50

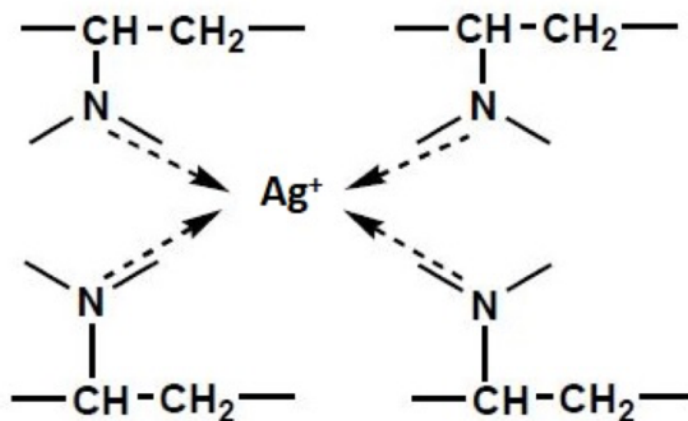
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αύξηση του πληθυσμού, το βελτιωμένο βιοτικό επίπεδο που συνοδεύει την υψηλή ζήτηση για αγαθά, η οικονομική ανάπτυξη και οι περιβαλλοντικές πολιτικές, απαιτούν βιώσιμα, φιλικά προς το περιβάλλον και χαμηλού κόστους υλικά. Με τον όρο “ φιλική προς το περιβάλλον ” εννοούμε την χρησιμοποίηση όσο το δυνατόν λιγότερων αντιδραστηρίων, ατμοσφαιρικές συνθήκες και θερμοκρασία περιβάλλοντος, με σκοπό την κατανάλωση λιγότερης ενέργειας. Αυτές οι μέθοδοι αναφέρονται ως «πράσινη χημεία» και θεωρούνται περιβαλλοντικά φιλικές προσεγγίσεις καθώς περιλαμβάνουν φυσικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα σε ζωντανά συστήματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς εφαρμογή διαλυτών ή άλλων τοξικών ενώσεων ούτε παραγωγή επικίνδυνων υποπροϊόντων [1]. Επίσης, λόγω της πανδημίας της covid-19, η ανάγκη ζήτησης σε φάρμακα, αύξησε την παραγόμενη ποσότητα παραπροϊόντων, συνεπώς και των ρύπων που παράγουν οι φαρμακοβιομηχανίες. Συγκεκριμένα, ένας από τους πολλούς ρύπους που αυξήθηκε είναι και η 4-νιτροφαινόλη. Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η κατάλυση του συγκεκριμένου ρύπου χρησιμοποιώντας αυτές τις πράσινες διεργασίες και συγκεκριμένα τα νανοϋλικά $\text{SiO}_2@Ag$ και $\text{TiO}_2@Ag$ σαν επικαλύψεις. Μια συνοπτική περιγραφή της όλης διαδικασίας από διάφορες μελέτες είναι πως, για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων Ag λαμβάνει χώρα μία τυπική οξειδοαναγωγική αντίδραση, στην οποία δενδριτικά πολυμερή με ενδομοριακές κοιλότητες πλούσιες σε αναγωγικές ομάδες όπως άμινο, ίμινο ή υδροξύ, οργανώνουν τις νανοδομές από Ag^+ σε Ag^0 . Αυτό επιτυγχάνεται με τη μείωση των παγιδευμένων ιόντων στις κοιλότητες, είτε με στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις, είτε με σχηματισμό συμπλόκου. Δηλαδή, αποτελεί το μέσο για την αναγωγή των ιόντων αργύρου, καθώς οι αμινομάδες που απαρτίζουν το πολυμερές είναι ικανές να προκαλέσουν την αναγωγή μεταλλικών ιόντων, όπως ιόντων Au και Ag. Ειδικότερα, το άτομο του αζώτου στις αμινομάδες του πολυμερούς αποβάλλει ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο και προσλαμβάνει το ιόν του αργύρου (Ag^+), οπότε ανάγεται σε Ag^0 . Με αυτόν τον τρόπο, κατά την προσθήκη του νιτρικού αργύρου (AgNO_3) στο διάλυμα HBPEI – H_2O , πραγματοποιείται η διάσταση του νιτρικού άλατος, με αποτέλεσμα τα Ag^+ να δεσμεύονται από τις αμινομάδες του πολυμερούς, δημιουργώντας σύμπλοκα, και να υφίστανται αναγωγή προς σχηματισμό τελικά των νανοσωματιδίων αργύρου [2]. Οι αντιδράσεις αυτές ολοκληρώνονται σε συνθήκες σκοταδιού, δεδομένου ότι ο άργυρος αποτελεί ένα φωτοευαίσθητο υλικό[5]. Έπειτα, με την προσθήκη νανοσφαιρίδων SiO_2 και TiO_2 , τα οποία έχουν σχηματιστεί με την μέθοδο της καταβύθισης, χρησιμοποιώντας κάποιες πρόδρομες ουσίες, στο παραπάνω αιώρημα νανοσωματιδίων Ag, τα οποία δεν έχουν υποστεί κάποια χημική τροποποίηση, αναμένεται η δημιουργία του κελύφους μέσω της προσκόλλησης των AgNps στην

επιφάνεια της πυριτίας και της τιτανίας. Λαμβάνοντας υπόψη τη διαδικασία οικολογικής σύνθεσης που πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς τοξικές ενώσεις ή διαλύτες, η συνολική διαδικασία αναδεικνύεται ως μια ευημερούσα εναλλακτική για την παραγωγή ενός ευρέος φάσματος πολυλειτουργικών νανοϋλικών.



Εικόνα 1.1: Η απεικόνιση ενός πολυμερούς δικτύου που λειτουργεί ως πρότυπο για τα νανοσωματίδια αργύρου



Εικόνα 1.2: Σύμπλοκο ιόντων αργύρου με αμινομάδες πολυμερούς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: Νανοτεχνολογία

2.1 Σημασία και μέλλον της νανοεπιστήμης και της νανοτεχνολογίας

Η νανοτεχνολογία αφορά τη σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και τις εφαρμογές των υλικών αλλά και δομές σε κλίμακα που κυμαίνεται από 1 έως 100 nm, όπου το 1 nm ισούται με 1 δισεκατομμυριοστό του μέτρου και χίλιες φορές μικρότερο από ένα μικρό 1μm (1 nm = 10 Angstroms (Å)). Η μικρότητα της νανομετρικής κλίμακας μπορεί επίσης να γίνει κατανοητή λαμβάνοντας υπόψη i) ότι η διάμετρος μιας ανθρώπινης τρίχας είναι 10.000 φορές παχύτερη από ένα νανόμετρο και ii) η διάμετρος ενός ατόμου υδρογόνου είναι το 1/10 του νανομέτρου. Οι μοναδικές ιδιότητες των νανοϋλικών τα καθιστούν χρήσιμα σε διάφορες εφαρμογές, όπως τα φωτοβολταϊκά, οι υπερπυκνωτές και η φωτοκατάλυση. Υπάρχουν διάφοροι λόγοι που κάνουν τη νανοεπιστήμη και την νανοτεχνολογία τόσο σημαντικές και αυτοί είναι:

(i) Η συνεχής διακύμανση στο μέγεθος επηρεάζει έντονα τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών. Οι διαφορετικές ιδιότητες μακροκλίμακας και μικροκλίμακας των υλικών, συμπεριλαμβανομένης της ικανότητας αποθήκευσης φορτίου, της μαγνήτισης και άλλων ιδιοτήτων, ενισχύονται μέσω του σχεδιασμού του υλικού σε νανοκλίμακα.

(ii) Η αυξημένη επιφάνειά τους και η αναλογία επιφάνειας προς όγκο προσδίδει στα νανοϋλικά ανώτερες ιδιότητες, καθιστώντας τα χρήσιμα σε διαφορετικές εφαρμογές. Η νανοκλίμακα είναι δυναμικά ικανή να μειώσει το μέγεθος συσκευών όπως οι κβαντικοί υπολογιστές, οι οπτοηλεκτρονικές συσκευές, οι συσκευές ανανεώσιμης ενέργειας και οι αισθητήρες. Η πανταχού παρουσία των διακομιστών διαδικτύου και των κινητών τηλεφώνων πολύ υψηλής ταχύτητας οφείλεται στην αντικατάσταση των μικροεπεξεργαστών από νανοεπεξεργαστές. Αυτοί οι ψηφιακοί επεξεργαστές αποδείχθηκαν αποτελεσματικοί στην επίτευξη πολλών λογικών εργασιών, από τη διάγνωση ασθενειών έως την επιτήρηση, γρήγορα και χωρίς κόπο.

(iii) Ο πολλά υποσχόμενος αντίκτυπος της νανοτεχνολογίας σε πολλούς διαφορετικούς τομείς, συμπεριλαμβανομένης της βιονανοτεχνολογίας, της μηχανικής ιστών, των βιομηχανιών τροφίμων και γεωργικών προϊόντων, καλλυντικών, βιοπληροφορικής, τεχνολογίας πληροφοριών και πολλών άλλων.

Τα νανοϋλικά και οι συσκευές που βελτιώθηκαν από την έρευνα στο πεδίο έχουν ευρύτερες εφαρμογές και βελτιωμένη απόδοση. Ως εκ τούτου, έχουν ανοίξει νέοι δρόμοι για βιομηχανίες με την πολλά υποσχόμενη ενσωμάτωση ατόμων, φωτονίων και βιολογικών κυττάρων μέσω της

νανοτεχνολογίας. Τα ειδικά οικονομικά, κοινωνικά και περιβαλλοντικά οφέλη θα συνεχίσουν να λαμβάνονται από την προηγμένη έρευνα και ανάπτυξη της τεχνολογίας [3].

2.2 Νανοτεχνολογία: Ιστορία

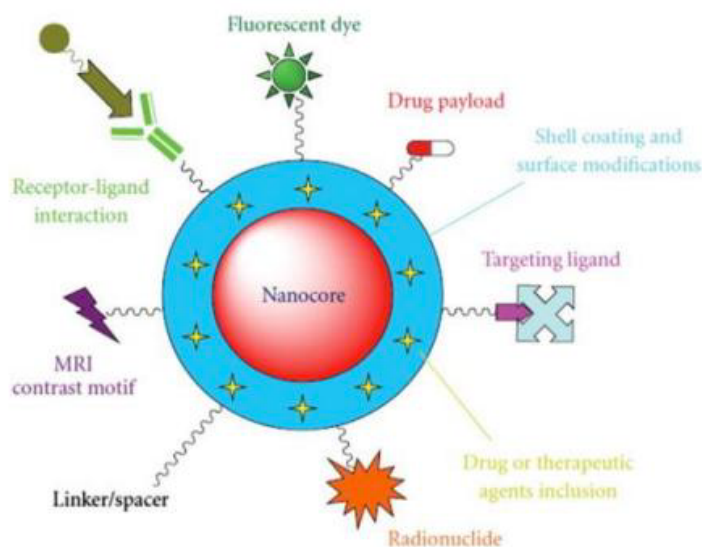
Η μελέτη των νανοσωματιδίων δεν είναι νέα. Συγκεκριμένα, η έννοια του «νανόμετρου» προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Richard Zsigmondy, τον βραβευμένο με Νόμπελ Χημείας το 1925. Επινόησε τον όρο νανόμετρο ρητά για τον χαρακτηρισμό του μεγέθους των σωματιδίων και ήταν ο πρώτος που μέτρησε το μέγεθος σωματιδίων όπως τα κολλοειδή χρυσού χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο. Η αρχή της σύγχρονης νανοτεχνολογίας έγινε από τον Ρίτσαρντ Φάινμαν, τον βραβευμένο με Νόμπελ Φυσικής το 1965. Κατά τη διάρκεια της συνάντησης της Αμερικανικής Εταιρείας Φυσικής του 1959 στο Caltech, παρουσίασε μια διάλεξη με τίτλο, «Υπάρχει άφθονος χώρος στο κάτω μέρος», στην οποία εισήγαγε την έννοια του χειρισμού της ύλης σε ατομικό επίπεδο. Αυτή η νέα ιδέα έδειξε νέους τρόπους σκέψης και οι υποθέσεις του Feynman από τότε έχουν αποδειχθεί σωστές. Γι' αυτούς τους λόγους θεωρείται ο πατέρας της σύγχρονης νανοτεχνολογίας.

Σχεδόν 15 χρόνια μετά τη διάλεξη του Feynman, ένας Ιάπωνας επιστήμονας, ο Norio Taniguchi, ήταν ο πρώτος που χρησιμοποίησε τη «νανοτεχνολογία» για να περιγράψει διεργασίες ημιαγωγών που συνέβησαν της τάξης ενός νανομέτρου. Υποστήριξε ότι η νανοτεχνολογία συνίσταται στην επεξεργασία, το διαχωρισμό, την ενοποίηση και την παραμόρφωση υλικών από ένα άτομο ή ένα μόριο. Η χρυσή εποχή της νανοτεχνολογίας ξεκίνησε τη δεκαετία του 1980 όταν οι Kroto, Smalley και Curl ανακάλυψαν τα φουλερένια και ο Eric Drexler του Ινστιτούτου Τεχνολογίας της Μασαχουσέτης (MIT) χρησιμοποίησε ιδέες από το έργο του Feynman «There is Plenty of Room at the Bottom» και τον όρο νανοτεχνολογία του Taniguchi στο 1986. βιβλίο με τίτλο «Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology». Ο Drexler πρότεινε την ιδέα ενός «συναρμολογητή» νανοκλίμακας που θα μπορούσε να δημιουργήσει ένα αντίγραφο του εαυτού του και άλλων αντικειμένων αυθαίρετης πολυπλοκότητας. Το όραμα του Drexler για τη νανοτεχνολογία ονομάζεται συχνά «μοριακή νανοτεχνολογία». Η επιστήμη της νανοτεχνολογίας προχώρησε περαιτέρω όταν ο Iijima, ένας άλλος Ιάπωνας επιστήμονας, ανέπτυξαν νανοσωλήνες άνθρακα [4].

2.3 Νανοσωματίδια

Αντικείμενο έρευνας της νανοτεχνολογίας αποτελούν τα νανοσωματίδια. Νανοσωματίδιο (NanoParticle – NP) ονομάζεται κάθε στερεό σωματίδιο με μέγεθος περίπου 100 nm, με μέγιστο όριο τα 500 nm. Τα νανοσωματίδια συντελούν στα νανοϋλικά και αποτελούν τη γέφυρα ανάμεσα στα συμπαγή υλικά (bulk materials) και στα μόρια και στις δομές σε ατομικό επίπεδο. Τα νανοϋλικά μπορεί να είναι είτε συμπαγή είτε σε μορφή νανοδιασποράς. Ο όρος συμπαγή αναφέρεται σε υλικά ισοτροπικά, ως προς τη σύσταση τους, ενώ οι νανοδιασπορές περιλαμβάνουν ένα ομογενές μέσο διασποράς, στο οποίο διασπείρονται οι νανοδομές και απομονώνονται μεταξύ τους.

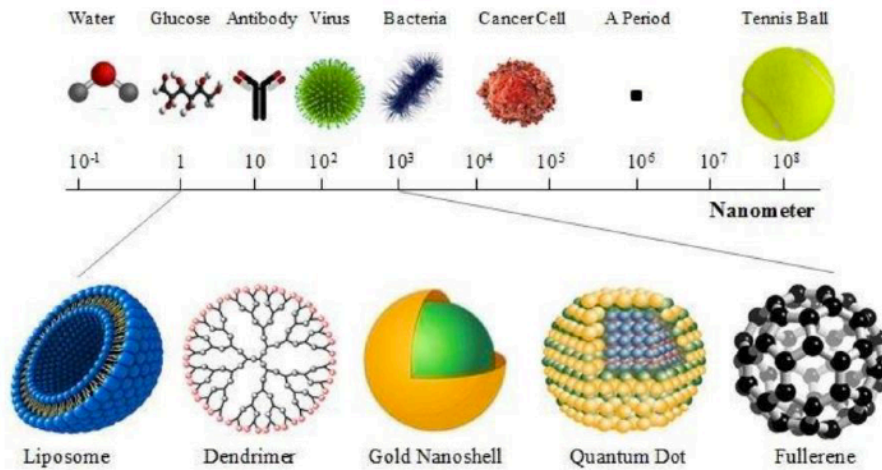
Τα νανοσωματίδια αποτελούνται από τρία στρώματα: i) το επιφανειακό στρώμα, που αλληλεπιδρά με διάφορα μόρια, μεταλλικά ιόντα, επιφανειοδραστικά και πολυμερή, ii) το κέλυφος, το οποίο διαφέρει χημικά ως υλικό από τον πυρήνα, και iii) τον πυρήνα, ο οποίος αποτελεί ουσιαστικά το κέντρο του νανοσωματιδίου και συνήθως αναφέρεται στο ίδιο το νανοσωματίδιο, όπως φαίνεται στην εικόνα.



Εικόνα 1.3.1: Στρώματα Νανοσωματιδίων

2.4 ΝΑΝΟΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

Τα νανοϋλικά έχουν, εξ ορισμού, μία ή περισσότερες διαστάσεις στην κλίμακα των νανομέτρων (100 nm), όπου παρουσιάζουν νέες ιδιότητες από τα υλικά της αρχικής δομής τους. Η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και οι εφαρμογές των νανοσωματιδίων είναι από τα πιο σημαντικά τμήματα του ευρέος φάσματος της νανοτεχνολογίας. Τα τελευταία χρόνια, τα νανοσωματίδια βρίσκονται στο επίκεντρο της προσοχής των ερευνητών, καθώς η μετάβαση από τα μικροσωματίδια στα νανοσωματίδια φάνηκε να οδηγεί σε τεράστιες αλλαγές στις φυσικές και χημικές ιδιότητες ενός υλικού. Τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά, μεταξύ πολλών άλλων, σε νανοκλίμακα είναι τα εξής: Πρώτον, το μικρό μέγεθος των σωματιδίων, που οδηγεί σε αυξημένη αναλογία επιφάνειας προς όγκο και ως εκ τούτου εισέρχεται στο πεδίο όπου κυριαρχούν τα κβαντικά φαινόμενα. Δεύτερον, η αυξανόμενη αναλογία επιφάνειας προς όγκο οδηγεί σε αύξηση της κυριαρχίας των επιφανειακών ατόμων του νανοσωματιδίου έναντι αυτών στο εσωτερικό του. Η σύνθεση νανοσωματιδίων είναι μια πολύπλοκη διαδικασία και ως εκ τούτου υπάρχει ένα ευρύ φάσμα τεχνικών που διατίθενται για την παραγωγή διαφορετικών ειδών νανοσωματιδίων. Τα τελευταία χρόνια, η σύνθεση νανοϋλικών έχει προχωρήσει για τη παραγωγή δυαδικών, τριμερών και πολλαπλών συστατικών υβριδικών νανοσωματιδίων (NPs) με ανάμειξη δύο ή περισσότερων διαφορετικών υλικών. Έτσι, διαφορετικές λειτουργίες μπορούν να συνδυαστούν σε ένα μόνο νανοσωματίδιο ή και να προκύψουν βελτιωμένες ιδιότητες λόγω της σύζευξης μεταξύ των διαφορετικών συστατικών. Ωστόσο, για τον έλεγχο του μεγέθους και του σχήματος των υβριδικών νανοσωματιδίων, η εφαρμογή διαφόρων πολύπλοκων σταδίων, όπως η ανάπτυξη και ο σχηματισμός πυρήνων δεύτερης, μερικές φορές, τρίτης φάσης σε ένα νανοσωματίδιο ενός συστατικού καθίσταται υποχρεωτική. Η πυριτία, η τιτανία και άλλα κελύφη οξειδίων που προέρχονται από αντιδραστήρια αλκοξειδίου είναι τα πιο κοινά υλικά και οι αντίστοιχες κοινές διεργασίες οι sol-gel. Οι νανοδομές πυρήνα-κελύφους είναι το απλούστερο σύστημα δύο συστατικών που αποτελείται από ένα εσωτερικό στρώμα (πυρήνα) το οποίο, περικλείει ένα φιλοξενούμενο κέλυφος νανοσωματιδίων διαφορετικού υλικού.



Εικόνα 2.4.1: Νανοκλίμακα και Νανοδομές

Οι **κατηγορίες νανοϋλικών** μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής : quantum dots (κβαντικές νησίδες) - nanodots (νανονησίδες), nanorods (νανοράβδοι), nanowires (νανοσύρματα), thin films (λεπτά φιλμ/υμένιο), bulk υλικά (ογκώδη υλικά) φτιαγμένα από δομικές μονάδες νανοδιαστάσεων.

Οι **τεχνολογίες παρασκευής** χωρίζονται ως εξής:

i) ως προς το υλικό ανάπτυξης σε:

- Vapor phase growth ή ανάπτυξη σε φάση ατμού, π.χ. ALD (atomic layer deposition)
- Liquid phase growth ή ανάπτυξη σε υγρή φάση, π.χ. κολλοειδής διασπορά
- Solid phase formation ή σχηματισμός σε στερεά φάση, π.χ. διαχωρισμός φάσης για την ενσωμάτωση μεταλλικών σωματιδίων σε μήτρα γυαλιού.
- Hybrid growth ή υβριδική ανάπτυξη, π.χ. VLS (Vapor-Liquid-Solid) ανάπτυξη νανοσυρμάτων

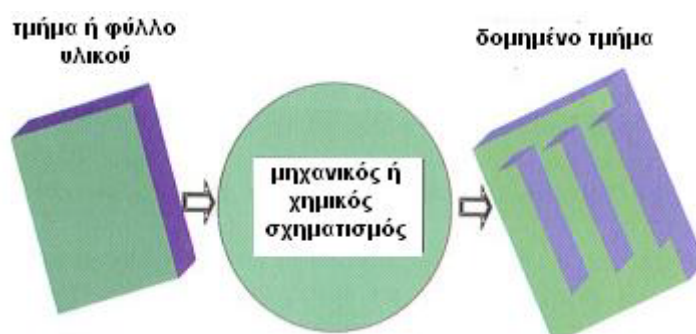
ii) ως προς τα προϊόντα που παρασκευάζονται, σε τεχνολογίες παρασκευής:

- νανοσωματιδίων (nanoparticles)
- νανοράβδων/νανοσυρμάτων (nanorods/nanowires)
- λεπτών φιλμ/υμενίων (thin films)
- νανοδομημένων ογκωδών υλικών (nanostructured bulk materials)

Υπάρχουν πολλοί τρόποι για την κατηγοριοποίηση των τεχνικών και διαδικασιών κατασκευής, όπως οι ‘top-down’ , ‘bottom up’ προσεγγίσεις ή οι αυθόρμητες και εξαναγκασμένες διαδικασίες. Η ‘top-down’ είναι γενικά μια προέκταση της λιθογραφίας, ενώ ούτε η λογική και η εκτέλεση μιας ‘bottom-up’ προσέγγισης στην επιστήμη των υλικών και τη χημεία, δεν είναι καινούρια. Συναντάται και στη σύνθεση μεγαλομορίων πολυμερών από μεμονωμένες δομικές μονάδες (μονομερή), αλλά και στην κρυσταλλική ανάπτυξη, όπου ο κρύσταλλος οργανώνεται από δομικές μονάδες ατόμων ή ιόντων ή μορίων.

‘Top down και Bottom up’ τεχνικές

Η μέθοδος ‘top down’ υποδηλώνει την παραγωγή της επιθυμητής δομής με μηχανικές και χημικές μεθόδους ξεκινώντας από μεγάλα κομμάτια υλικού. Αυτή η κατάσταση φαίνεται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα.

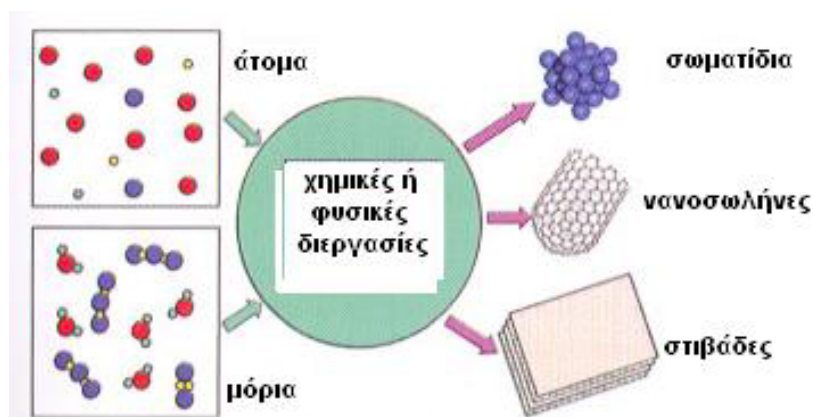


Εικόνα 2.4.2: Με τις ‘top down’ τεχνικές παράγονται συμβατικά προϊόντα, ξεκινώντας από ογκώδη υλικά (πρώτη ύλη). Το σχεδιασμένο προϊόν λαμβάνεται με την εφαρμογή μηχανικών ή/και χημικών διεργασιών

Η μέθοδος χρησιμοποιεί την τριβή και την άλεση για να παρασκευάσει νανοσωματίδια. Αντίθετα, η κολλοειδής διασπορά είναι μέθοδος ‘bottom up’ για τη σύνθεση νανοσωματιδίων. Η λιθογραφία είναι υβριδική προσέγγιση, αφού η επίστρωση της λεπτής στιβάδας και η διαβρωτική χάραξη επιφάνειας είναι ‘top down’. Το μειονέκτημα της ‘top down’ προσέγγισης είναι οι ατέλειες στη δομή της επιφάνειας. Για παράδειγμα, νανოსύρματα που φτιάχνονται με λιθογραφία δεν είναι λεία και μπορεί να περιέχουν πολλές ακαθαρσίες και ατέλειες στην επιφάνεια. Οι ατέλειες αυτές

επηρεάζουν αρνητικά τις φυσικές ιδιότητες, μια και η επιφάνεια στις νανοδομές είναι σημαντική και μπορεί να έχουν σαν αποτέλεσμα μειωμένη αγωγιμότητα εξαιτίας της ανελαστικής επιφανειακής σκέδασης, η οποία με τη σειρά της οδηγεί στη γέννηση θερμότητας προκαλώντας προβλήματα και δυσκολίες στο σχεδιασμό και την κατασκευή της συσκευής.

Η 'bottom up' προσέγγιση συνδέεται με τη χρήση ατόμων ή μορίων σαν δομικές μονάδες που παράγουν τις επιθυμητές δομές (νανονησίδες, νανοσωλήνες, νανοράβδοι, λεπτές μεμβράνες ή πολυστρωματικές δομές).



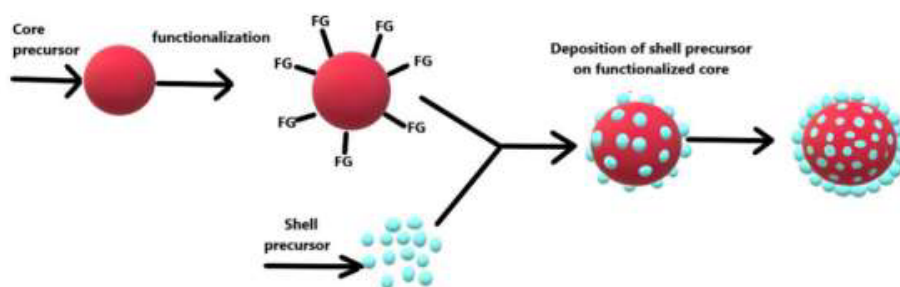
Εικόνα 2.4.3: Οι νανοτεχνολογίες συχνά συνδέονται με 'bottom up' τεχνικές, και χαρακτηρίζονται από τη χρήση ατόμων ή μορίων ως δομικές μονάδες. Οι 'bottom up' τεχνικές έχουν ως αποτέλεσμα σωματίδια, νανοσωλήνες, νανοράβδους, λεπτά φιλμ, ή πολυστρωματικές δομές

Η μέθοδος 'bottom up' δεν είναι καινούρια. Για παράδειγμα, σε αυτήν υπάγεται η σύνθεση κάθε οργανικού μορίου. Παρόλα αυτά, αυτή η προσέγγιση υπόσχεται την παρασκευή νανοδομών με λιγότερες ατέλειες, περισσότερη ομοιογένεια στη χημική σύσταση και καλύτερη μικρού και μεγαλύτερου εύρους τάξη οργάνωσης. Αυτό συμβαίνει γιατί η 'bottom up' προσέγγιση οδηγείται κυρίως από τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και οι νανοδομές και τα νανοϋλικά που παράγονται με αυτό τον τρόπο είναι πιο κοντά στη θερμοδυναμική ισορροπία. Αντίθετα, 'top down' προσέγγιση αυξάνει τις εσωτερικές τάσεις του υλικού, πέρα από τις ατέλειες και τις ακαθαρσίες της επιφάνειας [5].

2.5 Νανοσωματίδια Πυρήνα-Κελύφους (Core-Shell / CSNp)

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

Τα σύνθετα νανοϋλικά που αποτελούνται από έναν πυρήνα και ένα κέλυφος συνήθως αναφέρονται ως CSNs ή CSNp (Core-shell nanomaterials-nanoparticles/νανοϋλικά - νανοσωματίδια πυρήνα – κελύφους). Παρόλο που, ιστορικά ο όρος αυτός επινοήθηκε για ομόκεντρα πολυστρωματικά νανοσωματίδια ημιαγωγών, με την πρόοδο στον τομέα των CSNs, ο ορισμός αυτός μπορεί να επεκταθεί σε μία κατηγορία νανοϋλικών που έχουν διακριτό όριο ανάμεσα στα δύο υλικά, της επικάλυψης (ολικής ή μερικής) και του εσωτερικού υλικού, εφόσον αυτά μπορούν να ταυτοποιηθούν ξεχωριστά. Σε ορισμένες περιπτώσεις αναπτύσσουν ακόμη και κάποιες νέες ιδιότητες. Πιο πρόσφατα, στις αρχές της δεκαετίας του 1990, οι ερευνητές συνέθεσαν ομόκεντρα πολυστρωματικά νανοσωματίδια ημιαγωγών με σκοπό τη βελτίωση της ιδιότητας τέτοιων ημιαγωγικών υλικών. Ως εκ τούτου, στη συνέχεια υιοθετήθηκε η ορολογία «πυρήνας/κέλυφος». Επιπλέον, υπήρξε σταδιακή αύξηση της ερευνητικής δραστηριότητας λόγω της τεράστιας ζήτησης για όλο και πιο προηγμένα υλικά που τροφοδοτούνται από τις απαιτήσεις της σύγχρονης τεχνολογίας. Ταυτόχρονα, η πρόοδος των τεχνικών χαρακτηρισμού έχει επίσης βοηθήσει πολύ στη δημιουργία των δομών αυτών, των διαφορετικών νανοδομών πυρήνα/κελύφους.



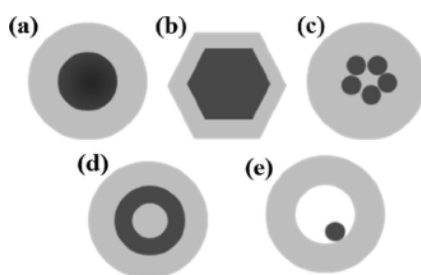
Εικόνα 2.5.1: Αναπαράσταση σχηματισμού και λειτουργίας των νανοσωματιδίων πυρήνα - κελύφους

Τα νανοσωματίδια πυρήνα/κελύφους προσελκύουν σταδιακά όλο και περισσότερη προσοχή, καθώς αυτά τα νανοσωματίδια έχουν εμφανιστεί στο σύνορο μεταξύ της χημείας των υλικών και πολλών άλλων τομέων, όπως η ηλεκτρονική, η βιοϊατρική, η φαρμακευτική, η οπτική και η κατάλυση. Τα νανοσωματίδια πυρήνα/κελύφους είναι υλικά υψηλής λειτουργικότητας με τροποποιημένες ιδιότητες. Μερικές φορές οι ιδιότητες που προκύπτουν από υλικά πυρήνα ή κελύφους μπορεί να είναι αρκετά διαφορετικές. Οι ιδιότητες μπορούν να τροποποιηθούν αλλάζοντας είτε τα υλικά που αποτελούν είτε την αναλογία πυρήνα προς κέλυφος. Λόγω της επικάλυψης υλικού του κελύφους, οι ιδιότητες του σωματιδίου του πυρήνα, όπως η μείωση της αντιδραστικότητας ή η θερμική σταθερότητα μπορούν να τροποποιηθούν, έτσι ώστε η συνολική σταθερότητα σωματιδίων και η διασπορά του σωματιδίου του πυρήνα να αυξάνεται. Τελικά, τα σωματίδια εμφανίζουν διακριτές ιδιότητες των διαφορετικών υλικών που χρησιμοποιούνται μαζί. Αυτό, ισχύει ιδιαίτερα για την εγγενή ικανότητα χειρισμού των λειτουργιών της επιφάνειας για την κάλυψη των διαφορετικών απαιτήσεων εφαρμογής, και δυνατότητα διασποράς, ελεγχόμενη απελευθέρωση του πυρήνα, μείωση της κατανάλωσης πολύτιμων υλικών κ.λ.π. Οι μεμονωμένες αναφορές από διαφορετικούς ερευνητές καταδεικνύουν επίσης το γεγονός ότι τα νανοσωματίδια πυρήνα/κελύφους χρησιμοποιούνται ευρέως σε διαφορετικές εφαρμογές, όπως βιοϊατρικές και φαρμακευτικές εφαρμογές, κατάλυση, ηλεκτρονικά, ενίσχυση της φωταύγειας, δημιουργία φωτονικών κρυστάλλων κ.λ.π. Ειδικότερα στο βιοϊατρικό πεδίο, η πλειονότητα αυτών των σωματιδίων χρησιμοποιούνται για βιοαπεικόνιση, ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκου, στοχευμένη παροχή φαρμάκου, επισήμανση κυττάρων, και εφαρμογές μηχανικής ιστών. Εκτός από τις βελτιωμένες ιδιότητες υλικού, τα υλικά πυρήνα/κελύφους είναι επίσης σημαντικά από οικονομική άποψη. Ένα πολύτιμο υλικό μπορεί να επικαλυφθεί πάνω από ένα φθινό υλικό για να μειωθεί η κατανάλωση του πολύτιμου υλικού σε σύγκριση με την κατασκευή καθαρού υλικού ίδιου μεγέθους. Τα νανοσωματίδια πυρήνα/κελύφους χρησιμοποιούνται επίσης ως πρότυπο για την παρασκευή κοίλων σωματιδίων μετά την αφαίρεση του πυρήνα είτε με διάλυση είτε με φρύξη. Τα κοίλα σωματίδια νάνο και μικρού μεγέθους χρησιμοποιούνται για διαφορετικούς σκοπούς, όπως μικροαγγεία, καταλυτικά στηρίγματα, προσροφητικά, ελαφριά δομικά υλικά, και θερμικοί και ηλεκτρικοί μονωτές.

2.5.1 Ταξινόμηση Νανοσωματιδίων Πυρήνα/Κελύφους

Καθώς το ενδιαφέρον για τα νανοϋλικά με πολυλειτουργικές ικανότητες και/ή βελτιωμένες ιδιότητες, ολοένα και αυξάνεται, οι νανοδομές πυρήνα - κελύφους προσελκύουν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον, λόγω των ευνοϊκών και ευέλικτων συνθέσεων και δομών τους που εξυπηρετούν τους σκοπούς αυτούς. Επιπλέον, τα CSNs μπορεί να έχουν ιδιότητες που να είναι συνεργιστικές μεταξύ αυτών του πυρήνα και του κελύφους και να προσφέρουν τελείως διαφορετικές ιδιότητες, εξαρτώμενες από τις αλληλεπιδράσεις των δύο συστατικών.

Υπάρχουν μεγάλες ποικιλίες νανοσωματιδίων πυρήνα/κελύφους διαθέσιμες μέχρι στιγμής με ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Ως αποτέλεσμα, η ταξινόμηση όλων των διαθέσιμων νανοσωματιδίων πυρήνα/κελύφους, η οποία εξαρτάται από τις βιομηχανικές εφαρμογές τους ή βασίζεται σε κάποια άλλη ιδιότητα, είναι μια πρόκληση. Σε αυτήν την ανασκόπηση, επιχειρούμε να ταξινομήσουμε τα νανοσωματίδια πυρήνα/κελύφους ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού τους. Με μια ευρεία έννοια, σαφώς τα υλικά πυρήνα ή κελύφους σε ένα σωματίδιο πυρήνα/κέλυφος είναι είτε κατασκευασμένα από ανόργανα είτε από οργανικά υλικά. Ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού τους, τα νανοσωματίδια πυρήνα/κελύφους μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κύριες διαφορετικές ομάδες: (i) ανόργανα/ανόργανα. (ii) ανόργανο/οργανικό. (iii) οργανικό/ανόργανο, (iv) οργανικά/οργανικά, (v) σωματίδια πυρήνα/πολλαπλών κελυφών και (vi) σωματίδια κινούμενου πυρήνα/κοίλου κελύφους [6].



Εικόνα 2.5.1.1: Σχηματική απεικόνιση της διαφορετικής μορφολογίας νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους: (a) σφαιρικού σχήματος, (b) εξαγωνικού σχήματος, (c) πολλαπλών μικρών πυρήνων που καλύπτονται από ένα κέλυφος, (d) ομόκεντρα νανοκελύφη που φέρουν επικαλύψεις διαφορετικών υλικών εναλλάξ πάνω σε ένα διηλεκτρικό πυρήνα, (e) κινούμενου πυρήνα μέσα σε ένα κοίλο κέλυφος

(i) Ανόργανα / Ανόργανα CSNs

Τα ανόργανα/ανόργανα νανοσωματίδια πυρήνα/κελύφους είναι η πιο σημαντική κατηγορία από όλους τους διαφορετικούς τύπους νανοσωματιδίων πυρήνα/κελύφους. Αυτοί οι τύποι σωματιδίων χρησιμοποιούνται ευρέως για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας των ημιαγωγών, την αποθήκευση πληροφοριών, την ηλεκτρονική, την κατάλυση, τις κβαντικές κουκκίδες, την οπτική βιοαπεικόνιση, τη βιολογική επισήμανση, κ.λ.π. Γενικά, τόσο οι πυρήνες όσο και τα κελύφη είναι κατασκευασμένα από μέταλλο, οξειδίο μετάλλου, άλλες ανόργανες ενώσεις ή πυρίτιο. Ανάλογα με τη φύση του υλικού του κελύφους, τα σωματίδια πυρήνα/κελύφους μπορούν να ταξινομηθούν ευρέως σε δύο κατηγορίες: είτε σε αυτά που περιέχουν πυρίτιο είτε σε αυτά που αποτελούνται από οποιοδήποτε άλλο ανόργανο υλικό.

(ii) Ανόργανα/Οργανικά Νανοσωματίδια CSNs

Τα ανόργανα/οργανικά νανοσωματίδια πυρήνα/κελύφους είναι κατασκευασμένα από μέταλλο, μια ένωση μετάλλου, όπως, οξειδίο μετάλλου, ή πυρήνα πυριτίου με πολυμερές κέλυφος ή κέλυφος από οποιοδήποτε άλλο οργανικό υλικό υψηλής πυκνότητας. Τα πλεονεκτήματα της οργανικής επίστρωσης στο ανόργανο υλικό είναι πολλαπλά. Ένα παράδειγμα είναι το γεγονός ότι η σταθερότητα στην οξείδωση του μεταλλικού πυρήνα αυξάνεται όταν διαφορετικά τα επιφανειακά άτομα του μεταλλικού πυρήνα μπορούν να οξειδωθούν προς το οξειδίο μετάλλου σε ένα κανονικό περιβάλλον. Επιπλέον, παρουσιάζουν ενισχυμένη βιοσυμβατότητα για βιοεφαρμογές. Τα επικαλυμμένα με πολυμερή ανόργανα υλικά έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, που κυμαίνονται από την κατάλυση έως τα πρόσθετα, τις χρωστικές, τα χρώματα, τα καλλυντικά και τα μελάνια. Σε πολλές εφαρμογές, τα σωματίδια επικαλύπτονται για να τα σταθεροποιήσουν στα μέσα εναιώρησης, αφού η σταθερότητα ενός τέτοιου κολλοειδούς εναιωρήματος εξαρτάται κυρίως από τις ελκτικές και απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων. Υπάρχουν τέσσερις διαφορετικοί τύποι δυνάμεων: (i) δυνάμεις van der Waals, (ii) επαγόμενες ιστροπικές έλξεις μικρής εμβέλειας, (iii) ηλεκτροστατική απόθεση και (iv) στερική απόθεση.

(iii) Οργανικά / Ανόργανα CSNs

Τα οργανικά/ανόργανα νανοσωματίδια πυρήνα/κελύφους είναι δομικά ακριβώς το αντίστροφο από τους προηγούμενους τύπους που περιγράφεται παραπάνω. Ο πυρήνας αυτής της συγκεκριμένης κατηγορίας νανοσωματιδίων πυρήνα/κελύφους αποτελείται από ένα πολυμερές, όπως

πολυστυρένιο, πολυ(αιθυλενοξειδίο), πολυουρεθάνη, πολυ(βινυλοβενζυλοχλωρίδιο), πολυ(βινυλοπυρρολιδόνη), δετρολιδόνη, και διαφορετικά συμπολυμερή, όπως το ακρυλονιτρίλιο βουταδιενικό στυρένιο, πολυ-(στυρενικό ακρυλικό οξύ), και μεθακρυλικό στυρενίου, μεταλλικά χαλκογονίδια, ή πυρίτιο. Αυτοί οι τύποι σωματιδίων, γενικά, έχουν τις διπλές ιδιότητες τόσο των ανόργανων όσο και των οργανικών υλικών, όπως αυξημένη αντοχή του συνολικού υλικού, αντίσταση στην οξείδωση, θερμική και κολλοειδή σταθερότητα και αντοχή στην τριβή. Τα πλακίδια παρουσιάζουν επίσης πολυμερικές ιδιότητες όπως εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες, ευκαμψία και σκληρότητα, και επιπλέον μπορούν να βελτιώσουν την ευθραυστότητα των ανόργανων σωματιδίων. Πρόσφατα, αυτός ο τύπος νανοσωματιδίων αποδείχθηκε μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος λόγω των εκτεταμένων εφαρμογών τους σε διαφορετικά πεδία της επιστήμης των υλικών, συμπεριλαμβανομένων των χρωμάτων, των μαγνητικών ρευστών, της κατάλυσης, της μικροηλεκτρονικής και της βιοτεχνολογίας. Τα ευγενή μέταλλα όπως ο χρυσός και ο άργυρος, που επικαλύπτονται σε πολυμερή υλικά αυξάνουν τα χαρακτηριστικά ακινητοποίησης της πρωτεΐνης. Ως αποτέλεσμα αυτά τα σωματίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διαφορετικούς τομείς της βιοτεχνολογίας, της ανοσοαισθητοποίησης και των βιοϊατρικών εφαρμογών. Τα οργανικά/ανόργανα νανοσωματίδια πυρήνα/κελύφους επικαλυμμένα με κέλυφος πυριτίου με φθορίζουσες ιδιότητες είναι πολύ σημαντικά στη νανοβιοτεχνολογία. Μια άλλη ενδιαφέρουσα εφαρμογή αυτών των τύπων σωματιδίων είναι για τη σύνθεση κοίλων ανόργανων σωματιδίων χρησιμοποιώντας ένα οργανικό υλικό ως θυσιαζόμενο πυρήνα.

(iv) Οργανικά / Οργανικά CSNs

Σε αυτή την κατηγορία, τόσο τα σωματίδια του πυρήνα όσο και του κελύφους είναι κατασκευασμένα από πολυμερές ή άλλο οργανικό υλικό. Αυτές οι κατηγορίες σωματιδίων είναι γνωστές ως «έξυπνα σωματίδια» και έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε διαφορετικούς τομείς, όπως η παροχή φαρμάκων, βιοαισθητήρες, χημικός διαχωρισμός, βιοϋλικά και κατάλυση. Τα πλεονεκτήματα της ύπαρξης επικάλυψης πολυμερούς σε άλλο φυσικό πολυμερές είναι η τροποποίηση των ιδιοτήτων του συνολικού υλικού, όπως η σκληρότητα ή η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως Tg. Για παράδειγμα, μια επίστρωση πολυμερούς σε ένα πολυμερές με διαφορετικό Tg χρησιμοποιείται για την τροποποίηση χρωμάτων με βάση το λάτεξ. Ένα υλικό πυρήνα υψηλής περιεκτικότητας σε Tg έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της μηχανικής σταθερότητας, ενώ ένα υλικό κελύφους χαμηλής Tg βελτιώνει την ικανότητα σχηματισμού φιλμ. Τα σωματίδια πυρήνα/κελύφους πολυμερούς/πολυμερούς χρησιμοποιούνται επίσης εκτενώς για εφαρμογές ελεγχόμενης

απελευθέρωσης φαρμάκου σε συστήματα *in vivo* λόγω της καλής βιοαποικοδομησιμότητάς τους και της ενθυλάκωσης φαρμάκων. Οι συγγραφείς μελέτησαν κυρίως τον παράγοντα σταθερότητας των σωματιδίων πυρήνα/κελύφους και την κινητική απελευθέρωσης φαρμάκου. Το έκαναν αυτό αλλάζοντας διάφορες παραμέτρους για το σύστημα *in vitro*. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους, με την αύξηση της αναλογίας ολικού λιπιδίου προς πολυμερές, ο ρυθμός απελευθέρωσης του φαρμάκου μειώθηκε σημαντικά αρχικά αλλά μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα, στη συνέχεια παρέμεινε σχεδόν ο ίδιος. Το πολυστυρένιο είναι το πολυμερές επιλογής ως υλικό πυρήνα για αυτούς τους τύπους πυρήνων και ένα δίκτυο πολυ(N-ισοπροπυλακρυλαμιδίου) που διασυνδέεται με κέλυφος N₂NO-μεθυλενοδισακρυλαμιδίου είναι πολύ υψηλότερο σε σύγκριση με το κανονικό μέταλλο Ag. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ορισμένα συμπολυμερή με λειτουργικές ομάδες υφίστανται μια αντίδραση διασύνδεσης είτε με πυρήνα είτε με κέλυφος για να σχηματίσουν σταθερά σφαιρικά οργανικά/οργανικά νανοσωματίδια πυρήνα/κέλυφος. Τα κύρια πλεονεκτήματα αυτών των σωματιδίων είναι ότι επειδή είναι νανοδομημένα, έχουν στιβαρό χαρακτήρα και η σταθερότητα της επιφάνειας αλλάζει επίσης ανάλογα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος. Το κέλυφος αυτών των υλικών λειτουργεί ως μια μεμβράνη που έχει μια διαπερατότητα που επιτρέπει στα ξένα υλικά να εισέρχονται ή να βγαίνουν από τον πυρήνα. Έτσι, αυτοί οι τύποι υλικών μπορούν να λειτουργήσουν ως υλικά φορείς και ακόμη και να μιμηθούν ορισμένα βιολογικά συστήματα και να μεταφέρουν το καθορισμένο υλικό μέσα στο κύτταρο.

(v) Σωματίδια πυρήνα/πολλαπλών κελυφών

Μεταξύ των σωματιδίων πυρήνα/πολλαπλών κελυφών τα πιο σημαντικά είναι τα διμεταλλικά.

(vi) Σωματίδια κινούμενου πυρήνα/κοίλου κελύφους

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

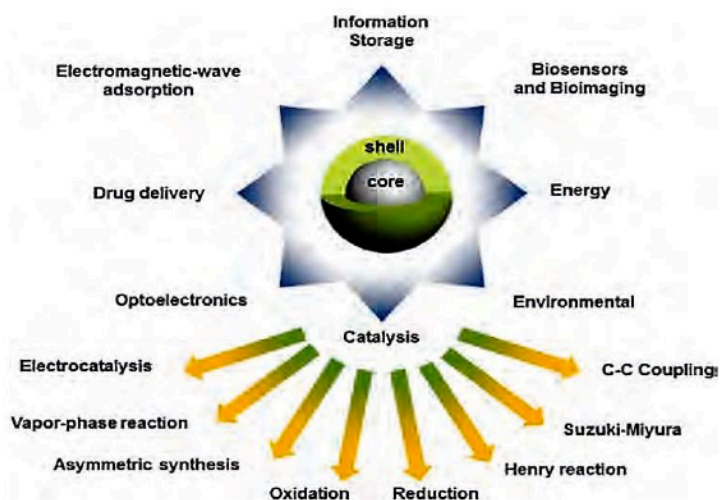
υλικών αφορούν σφαιρικά σωματίδια με λεπτό πάχος κελύφους. Παρόλα αυτά, έχουν γίνει και αναφορές για σωματίδια σε σχήμα έλλειψης με διπλή επικάλυψη.

2.5.2 Εφαρμογές

Σε σύγκριση με τα αμιγή υλικά, τα νανοϋλικά πυρήνα - κελύφους, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, έχουν πολλές πρακτικές εφαρμογές σε ένα ευρύ φάσμα πεδίων όπως στη βιοϊατρική, στη φαρμακευτική, στην κατάλυση, στην προσρόφιση, στην ηλεκτρονική, στην αύξηση της φωτοφωταύγειας, κ.ά.

Στον τομέα της βιοϊατρικής, τα νανοϋλικά αυτά δύνανται να χρησιμοποιηθούν κυρίως για ελεγχόμενη χορήγηση φαρμάκων, στη βιοαπεικόνιση, στη σήμανση-ταυτοποίηση κυττάρων, ως βιοαισθητήρες και στη μηχανική των ιστών. Σε βιολογικές εφαρμογές, τα νανοσωματίδια πυρήνα - κελύφους έχουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των απλών νανοσωματιδίων που οδηγούν στη βελτίωση των ιδιοτήτων τους όπως λιγότερη κυτταροτοξικότητα, αύξηση της διασποράς, βιοσυμβατότητα και κυτταροσυμβατότητα, καλύτερη σύζευξη με άλλα βιοδραστικά μόρια καθώς και αυξημένη θερμική και χημική σταθερότητα κ.ά.

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

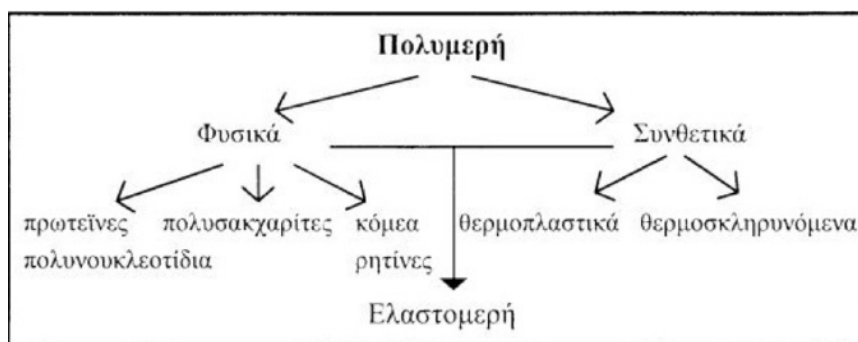


Εικόνα 2.5.2.1: Εφαρμογές των υλικών CSNp σε διάφορους τομείς της μοντέρνας τεχνολογίας και ειδικότερα στον τομέα της κατάλυσης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

3.1 Πολυμερή

Πολυμερές είναι μια ουσία που προκύπτει από επαναλαμβανόμενες μονάδες ατόμων ή ομάδων ατόμων, που ονομάζονται δομικές μονάδες, οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Πολυμερή με ίδιας σύστασης δομικές μονάδες ονομάζονται ομοπολυμερή, ενώ όταν αποτελούνται από περισσότερα είδη μονομερών μονάδων καλούνται συμπολυμερή. Γίνεται αντιληπτό ότι τα μακρομόρια αυτά αποτελούνται από ομάδες μονομερών, δηλαδή μικρότερες δομικές μονάδες, που επαναλαμβάνονται κατά μήκος της αλυσίδας, με αποτέλεσμα το μοριακό βάρος να είναι πολύ υψηλό. Οι αλυσίδες δεν είναι πάντα γραμμικές, αλλά συχνά μπορούν να διακλαδώνονται, να διασταυρώνονται ή να δικτυώνονται σχηματίζοντας τρισδιάστατες δομές. Αυτές οι διαμορφώσεις επιφέρουν αλλαγές στα φυσικά χαρακτηριστικά και τη συμπεριφορά του υλικού. Τα πολυμερή εμφανίζονται ως μείγματα ομόλογων μακρομορίων διαφορετικού μήκους, με αποτέλεσμα για τον προσδιορισμό των μοριακών χαρακτηριστικών τους να χρησιμοποιούνται τα μέσα μοριακά βάρη αλλά και η διασπορά τους ($I = M_w/M_n$) τα οποία, προσδιορίζονται μέσω διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού. Τα περισσότερα πολυμερή αποτελούν οργανικά υλικά δηλαδή τα άτομα στην κύρια αλυσίδα είναι κυρίως άνθρακες. Τα οργανικά πολυμερή/μονομερή τα λαμβάνουμε κυρίως από το πετρέλαιο αλλά και από φυτά, ζώα και μικροοργανισμούς και με βάση τις εφαρμογές στην σύγχρονη ζωή δύσκολα μπορούν να αντικατασταθούν. Το εύρος αυτών των εφαρμογών είναι τεράστιο, από ένα απλό ύφασμα ή χρώματα, καύσιμα και ελαστικά μέχρι αναδομημένα υλικά για τεχνολογικές εφαρμογές. Τα μοριακά χαρακτηριστικά σε συνδυασμό με τη χημική δομή ευθύνονται για την μορφολογία και τις ιδιότητες, άρα τη συνολική συμπεριφορά του πολυμερούς. Άλλα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τις ιδιότητες των πολυμερών είναι οι ενδομοριακές δυνάμεις μεταξύ των μακρομορίων λόγω των δραστικών ομάδων που εμφανίζονται σε κάθε δομική μονάδα.

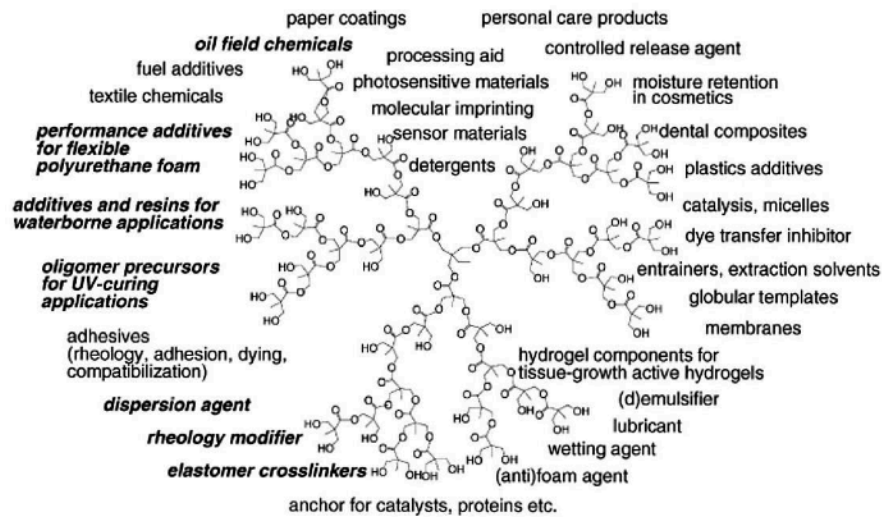


Εικόνα 3.1.1: Τρόπος κατάταξης των πολυμερών

3.1.1 Δενδριμερή και υπερδιακλαδισμένα πολυμερή

Τα δενδριτικά πολυμερή (δενδριμερή και υπερ-διακλαδισμένα πολυμερή) είναι μακρομόρια μεγέθους νανοδιαστάσεων και υψηλού βαθμού διακλαδώσεως. Τα δενδριμερή έχουν συγκεκριμένο μοριακό βάρος και απόλυτα συμμετρική αρχιτεκτονική ενώ τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή είναι παρόμοιας δομής αλλά είναι ασύμμετρα και εμφανίζουν πολυδιασπορά. Αμφότερα τα πολυμερή συνίστανται από τρία διακριτά τμήματα, δηλαδή από τον κεντρικό πυρήνα, τις επαναλαμβανόμενες μονάδες που συνιστούν τους κλάδους της δενδριτικής δομής και τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες. Ο πυρήνας μαζί με τις εσωτερικές μονάδες καθορίζουν το περιβάλλον του εσωτερικού του πολυμερούς και με τη σειρά τους τις ιδιότητες διαλυτοποίησης/αλληλεπίδρασης με μικρά μόρια, ενώ η φύση και ο αριθμός των εξωτερικών ομάδων χαρακτηρίζουν τη διαλυτότητά τους, τη χημική αλλά και τη βιολογική τους συμπεριφορά. Η αρχιτεκτονική αυτή δίνει τη δυνατότητα σχεδιασμού και ανάπτυξης δενδριτικών πολυμερικών συστημάτων ώστε να επιδεικνύουν συγκεκριμένη συμπεριφορά και λειτουργικότητα. Ωστόσο, η σύνθεση τέλεια διακλαδισμένων πολυμερών (δενδριμερή) βρίσκει μικρή εμπορική αξιοποίηση, κυρίως λόγω της απαιτητικής και πολλαπλών σταδίων μεθοδολογίας σύνθεσής τους που καθιστά το κόστος αυτών των υλικών απαγορευτικό για τις περισσότερες εφαρμογές. Απεναντίας, τα ονομαζόμενα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή έχουν ομοίως ένα μεγάλο αριθμό διακλαδώσεων αλλά παρουσιάζουν ατέλειες στη δομή τους, αφού οι διακλαδώσεις δεν αναπτύσσονται συμμετρικά όπως στα δενδριμερή. Σε αντίθεση, όμως, με τα δενδριμερή, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή μπορούν να παρασκευαστούν εύκολα με μια συνθετική πορεία ενός μόνο σταδίου. Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (HPEI) είναι ένα τέτοιο εμπορικά διαθέσιμο πολυμερές. Τα δενδριτικά πολυμερή λοιπόν παρουσιάζουν μοναδική φυσική και χημική συμπεριφορά ικανή να τα ξεχωρίσει από τα λοιπά είδη πολυμερών [7].

Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή αποτελούν μία κατηγορία σφαιρικών διακλαδισμένων μακρομορίων με μεγάλο αριθμό ενεργών ομάδων. Ωστόσο, αντίθετα με τα δενδριμερή, παρουσιάζουν πολυδιασπορά και δεν είναι τέλεια διακλαδιζόμενα. Υπό αυτήν την έννοια η δομή τους μπορεί να συγκριθεί με αυτή ενός δένδρου το οποίο περιέχει μεγάλα και μικρότερα κλαδιά. Σε αντίθεση με τα δενδριμερή, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή μπορούν να παρασκευαστούν εύκολα με μια πορεία ενός σταδίου. Οι περισσότερες εφαρμογές των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών βασίζονται στις κοιλότητες στο εσωτερικό τους, στο σφαιρικό σχήμα, στη φύση και στον μεγάλο αριθμό λειτουργικών ομάδων που έχει το κάθε μόριο στην περιφέρεια [8].

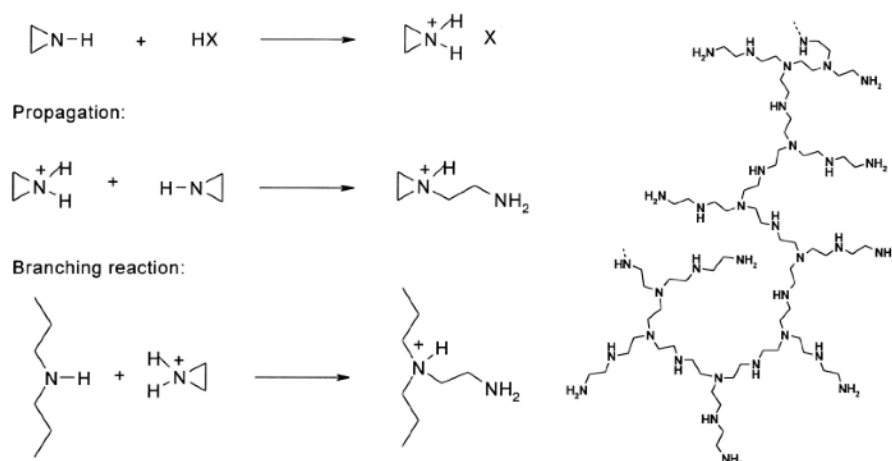


Εικόνα 3.1.1.1: Εφαρμογές των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Με έντονη γραμματοσειρά εμφανίζονται οι εμπορικές εφαρμογές

Χρησιμοποιούνται ως διασυνδετικά μόρια κατά τη διάρκεια της τεχνικής sol - gel με σκοπό να συνδεθούν με τα ολιγομερή σιλοξάνια (μορφής νανοσωματιδίων) που παράγονται. Αυτό έχει ως συνέπεια τη δημιουργία λεπτών και ταυτόχρονα πυκνών επικαλύψεων, με αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης της επικάλυψης προς την διάβρωση. Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, σε αντίθεση με τα δενδριμερή, παρουσιάζουν πολυδιασπορά και δεν είναι τέλεια διακλαδιζόμενα. Υπό αυτήν την έννοια η δομή τους μπορεί να συγκριθεί με αυτή ενός δένδρου το οποίο περιέχει μεγάλα και μικρότερα κλαδιά. Σε αντίθεση με τα δενδριμερή, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή μπορούν να παρασκευαστούν εύκολα με μια πορεία ενός σταδίου. Οι περισσότερες εφαρμογές των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών βασίζονται στις κοιλότητες στο εσωτερικό τους, στο σφαιρικό σχήμα, στηφύση και στον μεγάλο αριθμό λειτουργικών ομάδων που έχει το κάθε μόριο στην περιφέρεια. Η αρχιτεκτονική αυτή δίνει την δυνατότητα σχεδιασμού και ανάπτυξης δενδριτικών πολυμερικών συστημάτων ώστε να επιδεικνύουν συγκεκριμένη συμπεριφορά και λειτουργικότητα, ικανή να τα ξεχωρίσει από τα λοιπά είδη πολυμερών [7].

3.1.2 Πολυαιθυλενιμίνη (PEI)

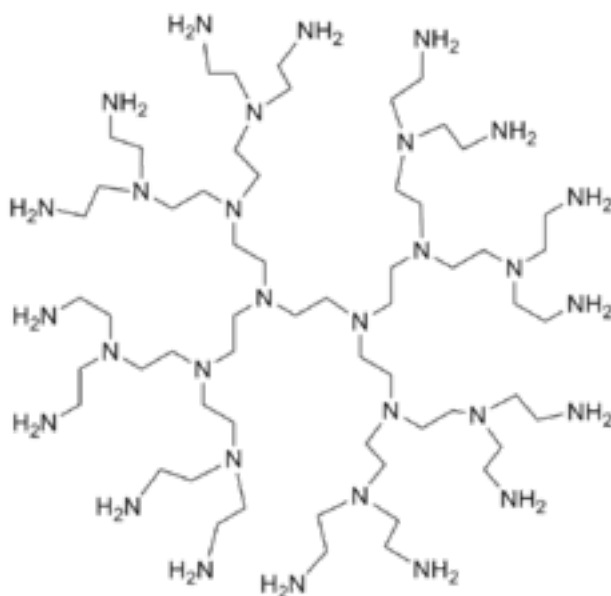
Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (HBPEI) αποτελεί ένα τυπικό παράδειγμα μιας γενικότερης κατηγορίας των δενδριτικών πολυμερών. Το συγκεκριμένο πολυμερές είναι μια αλειφατική πολυαμίνη με πολλές λειτουργικές ομάδες στην περιφέρεια μιας, κατά προσέγγιση, σφαιροειδούς δομής. Η πολυαιθυλενιμίνη (PEI) είναι ένα κατιονικό πολυμερές που παρουσιάζει τη μέγιστη πυκνότητα θετικού φορτίου όταν πρωτονιωθεί σε υδατικό διάλυμα. Παρουσιάζει βαθμό διακλαδώσεων μεταξύ 65-75% και μια σχετικώς στενή πολυδιασπορά (polydispersity) της τάξης του 1,3 για το PEI με MB=5.000 και του 2,5 για το PEI με MB=25.000. Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI) λαμβάνεται από τον κατιονικό πολυμερισμό της αζιριδίνης (C_2H_5N), είτε σε υδατικό ή αλκοολικό διάλυμα με θέρμανση, είτε απουσία διαλυτών σε χαμηλή θερμοκρασία, ακολουθώντας την πορεία αντιδράσεων έναρξης, προόδου και δημιουργίας διακλαδώσεων όπως απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 3.1.2.1: Πορεία αντιδράσεων για το σχηματισμό της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (HBPEI)

Η διακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη εξαιτίας των πρωτοταγών, δευτεροταγών και τριτοταγών αμινών της έχει καλύτερη ικανότητα συμπλοκοποίησης έναντι των γραμμικών πολυμερών, που έχουν μόνο πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες. Χάρη στον μεγάλο αριθμό δραστικών ομάδων στις άκρες του μορίου (end groups), ένα σε κάθε άκρη μιας διακλάδωσης, τα υλικά αυτά

παρουσιάζονται εξαιρετικά λειτουργικά. Τα υλικά αυτά είναι διαλυτά σε ένα μεγάλο αριθμό οργανικών διαλυτών. Ο υψηλός βαθμός διακλαδώσεων εμποδίζει την κρυστάλλωσή τους και επιπρόσθετα το μικρό μήκος των διακλαδώσεων καθιστά σχεδόν αδύνατη την σύμπλεξη των μακρομορίων μεταξύ τους με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανάπτυξης υλικών χαμηλού σημείου υαλώδους μετάπτωσης και αντίστοιχων διαλυμάτων χαμηλού ιξώδους. Είναι δυνατόν να εγκλεισθούν στο εσωτερικό τους ενώσεις συγκεκριμένης χημικής δομής, όπως μικρού μοριακού βάρους μόρια ή ιόντα με αποτέλεσμα να μπορούν να δράσουν ως φορείς ενώσεων, κυρίως μη υδατοδιαλυτών, κατ' αντιστοιχία με τις κυκλοδεξτρίνες. Επιπλέον, οι επιφανειακές ομάδες μπορεί να τροποποιηθούν κατάλληλα ώστε να αποτελέσουν τη μήτρα (template) για επιλεκτική αλληλεπίδραση με μόρια ή ιόντα του άμεσου περιβάλλοντός τους. Αυτές οι ιδιότητες είναι χρήσιμες σε μια σειρά βιομηχανικών εφαρμογών όπως επί παραδείγματι στη βιομηχανία χάρτου για την κροκίδωση αρνητικά φορτισμένων ινών ή ως προσθετικό στην παραγωγή χαρτιού εκτυπωτών. Οι χημικές της ιδιότητες την καθιστούν χρήσιμη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και την αφαίρεση μεταλλικών ιόντων από εκεί.



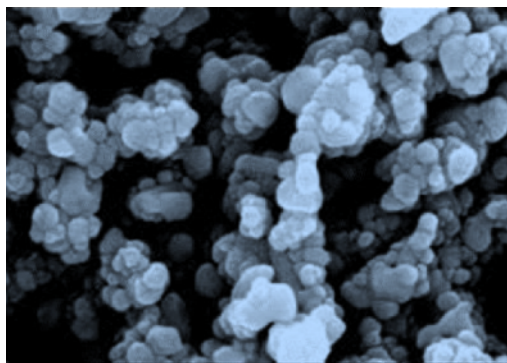
Εικόνα 3.1.2.2: Χημική δομή υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (HBPEI)

3.2 Άργυρος και Νανοσωματίδια Αργύρου (AgNPs)

Από αρχαιοτάτων χρόνων, ο άργυρος ήταν γνωστός για την αντιβακτηριακή δράση του και για αιώνες χρησιμοποιούνταν για την πρόληψη και τον έλεγχο ποικίλων λοιμώξεων. Ο άργυρος είναι ένα ευγενές μέταλλο της πρώτης δευτερεύουσας ομάδας (ομάδας χαλκού) του περιοδικού συστήματος. Ο αυτοφυής άργυρος κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και η κυψελίδα του σχηματίζει έναν ολοεδρικά κεντρωμένο κύβο. Είναι σπάνιο στοιχείο και συμμετέχει στο φλοιό της γης με 0,079 ppm, δηλαδή 20 φορές συχνότερα από το χρυσό. Πρόκειται για ένα μαλακό και ελατό μέταλλο με μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα και την τρίτη κατά σειρά (μετά το ήλιο και το διαμάντι) θερμική αγωγιμότητα. Η εμφάνιση ιδιόμορφων κρυστάλλων αργύρου είναι εξαιρετικά σπάνια.

Αντίθετα, ο αυτοφυής άργυρος εμφανίζεται κυρίως σε τριχοειδή, νηματοειδή, βρυόμορφα έως δενδρικά συσσωματώματα και σε μορφή ελασμάτων ή βόλων, ενώ πολύ γνωστές είναι και οι βοστρυχοειδείς αναπτύξεις αυτοφυούς αργύρου. Η σκληρότητά του κυμαίνεται μεταξύ 3 και 3.5 κατά Moh's και το ειδικό του βάρος μεταξύ 9.6 έως 12 g/cm³ (ανάλογα με την καθαρότητα του δείγματος). Ο άργυρος είναι ελατός και όλκιμος, έχει γραμμή κόνεως χρώματος ασημί με μεταλλική λάμψη, χρώμα ασημόλευκο που καλύπτεται σταδιακά με μαύρες επιφλοιώσεις, μεταλλική λάμψη, ανύπαρκτο σχισμό και ακιδωτό θραυσμό. Έχει χαμηλό σημείο τήξης (960°C) και διαλύεται σε νιτρικό οξύ (HNO₃). Μαζί με τον αυτοφυή άργυρο (σε παραγένεση) εμφανίζονται κατά κανόνα και θειούχα ορυκτά του, όπως ο αργεντίτης (Ag₂S). Οι μεγαλύτερες όμως ποσότητες αργύρου προέρχονται σήμερα ως παραπροϊόν από κοιτάσματα μολύβδου (γαληνίτη PbS) και χαλκού (χαλκοπυρίτη CuFeS₂). Σήμερα, οι σημαντικότεροι παραγωγοί αργύρου είναι το Περού, η Βολιβία, το Μεξικό, οι ΗΠΑ και ο Καναδάς. Επί του παρόντος όμως, η νανοτεχνολογία και δη τα νανοσωματίδια είναι διαδεδομένα τόσο σε διάφορες χρήσεις όσο και σε αντικείμενα της καθημερινότητάς μας. Μάλιστα, τα νανοσωματίδια αργύρου προσελκύουν ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον βάσει των δυνητικών αντιβακτηριακών τους δράσεων [9].

Εκτός από τα παραπάνω φυσικά χαρακτηριστικά, ο άργυρος έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών για τις πολύτιμες ιδιότητές του κυρίως στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Τα νανοσωματίδια αργύρου εν γένει, παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες βρίσκουν εφαρμογή και σε βιολογικά συστήματα σαν βιολογικοί αισθητήρες ανίχνευσης ουσιών, επίσης λόγω των αντιβακτηριδιακών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών όπως σε ρούχα, χρώματα. Συγκριτικά με άλλα νανοσωματίδια, π.χ. χρυσού, φαίνεται να είναι λιγότερο σταθερά [10].



Εικόνα 3.2.1: Νανοσωματίδια Αργύρου

3.3 Διοξείδιο του Πυριτίου (SiO₂)

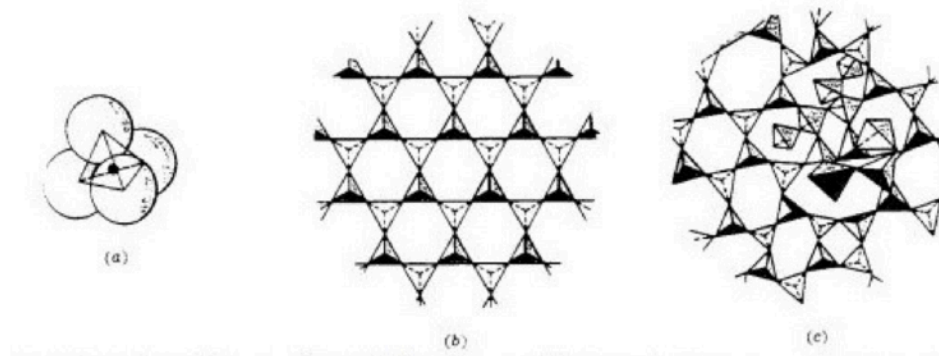
Η δυναμική ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας τα τελευταία χρόνια έχει προκαλέσει το έντονο ενδιαφέρον της πλειοψηφίας των ερευνητών. Εξαιρετικό παράδειγμα είναι τα διάφορα νανοσωματίδια, όπου η έρευνα εστιάζει στον σχεδιασμό τους, την παραγωγή τους, τον χαρακτηρισμό τους και τις εφαρμογές τους. Οι ιδιότητές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

Το διοξείδιο του πυριτίου ή πυριτία (silica), το πιο δημοφιλές υλικό των ημιαγωγών, είναι ένα από τα πιο άφθονα υλικά στο φλοιό της γης. Αποτελεί το πιο απλό πυριτικό κεραμικό. Πρόκειται για ένα κεραμικό με τρισδιάστατο πλέγμα στο οποίο τα τετράεδρα (SiO₄)⁴⁻ συνδέονται μεταξύ τους μέσω κοινών ατόμων οξυγόνου στις κορυφές των τετραέδρων (corner-sharing tetrahedral). Έτσι, τα άτομα του υλικού αποκτούν σταθερές ηλεκτρονικές δομές, γεγονός που συνεπάγεται και σταθερότητα της χωρικής δομής του κεραμικού [9].

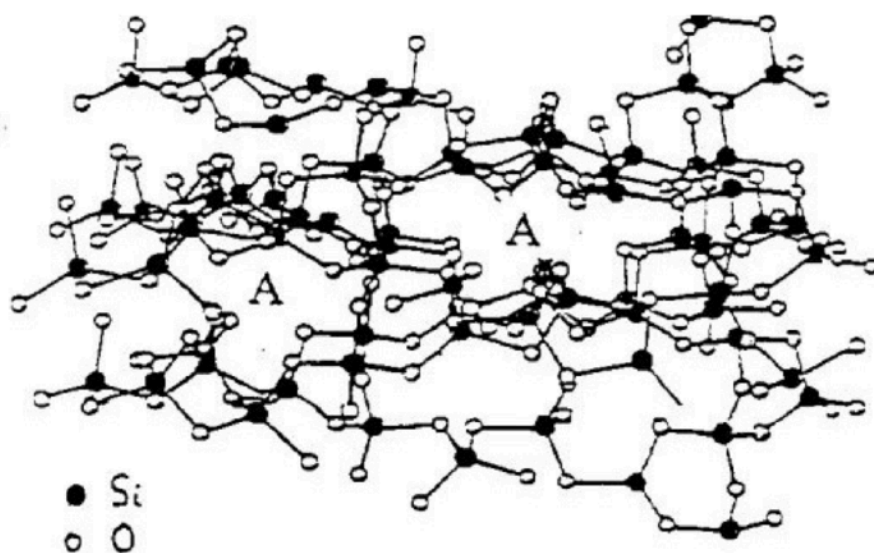
Η πυριτία είναι πολυμορφικό κεραμικό και εμφανίζεται σε διάφορες κρυσταλλικές δομές, όπως ο χαλαζίας, ο χριστοβαλλίτης και ο τριδυμίτης, άλλα και σε άμορφη (υαλώδη) φάση. Αποτελεί συστατικό πολλών ορυκτών και πολύτιμων και μη λίθων. Όπως στην 4 - κρυσταλλική πυριτία, έτσι και στην άμορφη, η δομική μονάδα είναι το τετράεδρο (SiO₄) . Η δομή της άμορφης πυριτίας είναι

τρισεδιάστατη με τα τετράεδρα να συνδέονται μέσω κοινών κορυφών. Η τρισεδιάστατη δομή της πυριτίας έχει μεγάλα διάκενα και κατιόντα άλλων μετάλλων μπορούν να καταλάβουν θέσεις σε αυτά τα διάκενα του υαλώδους πλέγματος. Με άλλα λόγια, η υαλώδης πυριτία είναι πορώδες υλικό. Αποτελεί το βασικό συστατικό για ένα ευρύ φάσμα γυαλιών καθώς και για την κατασκευή οπτικών ινών. Είναι σταθερή στο νερό και σε υψηλές θερμοκρασίες όπως επίσης και πολύ καλό μονωτικό υλικό. Η διαθεσιμότητα της πυριτίας, η χημική της αδράνεια και η αντοχή είναι τα χαρακτηριστικά εκείνα στα οποία οφείλεται η ευρεία της χρήση.

Ένα από τα πλεονεκτήματα του διοξειδίου του πυριτίου, ειδικά για οπτικές εφαρμογές, είναι η διαφάνειά του σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος από 300 έως 800 nm. Σε γενικές γραμμές είναι χημικά αδρανές και αντιδρά μόνο υπό βρασμό, με πυκνά υδατικά διαλύματα KOH και NaOH, τηγμένο Na_2CO_3 και K_2CO_3 και υδροφθόριο ή διαλύματα αυτού. Για παράδειγμα η αντίδραση με υδροφθορικό οξύ οδηγεί στην παραγωγή εξαφθοροπυριτικού οξέος. Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται στην βιομηχανία των ημιαγωγών για την απομάκρυνση ή τη χάραξη στρωμάτων διοξειδίου του πυριτίου καθώς επίσης και στην παραγωγή νανοδομών [8].



Εικόνα 3.3.1: α) Δομική μονάδα τετραέδρου (SiO_4), b) κρυσταλλική πυριτία όπου τα τετράεδρα έχουν τάξη μακράς εμβέλειας, c) άμορφη πυριτία στην οποία απουσιάζει η τάξη μακράς εμβέλειας

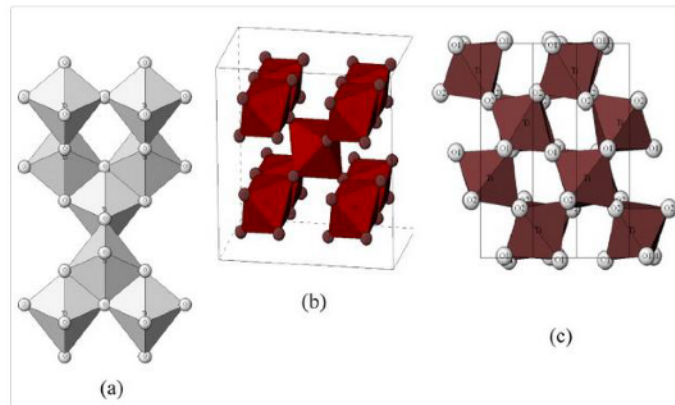


Εικόνα 3.3.2: Τρισδιάστατο υαλώδες πλέγμα πυριτίας

3.4 Διοξείδιο του Τιτανίου

3.4.1 Ιδιότητες

Το τιτάνιο είναι το τέταρτο κατά σειρά σε αφθονία μέταλλο στη γη (προηγούνται το αργίλιο, ο σίδηρος και το μαγνήσιο) και ανακαλύφθηκε το 1971 από τον William Gregor, ο οποίος αναγνώρισε την παρουσία ενός καινούργιου στοιχείου στο ορυκτό ιλμενίτη (iron titanium oxide, FeTiO_3). Το διοξείδιο του τιτανίου είναι το οξείδιο του τιτανίου που υπάρχει φυσικά και η πυκνότητα του ισούται με 4.23 g/cm^3 και η μοριακή του μάζα με 79.9378 g/mol . Το σημείο τήξης ανέρχεται στους 1843°C , ενώ το σημείο βρασμού στους 2972°C . Εμφανίζεται στη φύση σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλογραφικές φάσεις: τη φάση του ανατάση, του ρουτιλίου και του μπρουκίτη (anatase, rutile, brookite), με τη φάση του ρουτιλίου να είναι η πιο σταθερή μορφή θερμοδυναμικά. Και οι τρεις φάσεις μπορούν να συντεθούν στο εργαστήριο και θεωρητικά οι ασταθείς φάσεις του ανατάση και του μπρουκίτη να μετατραπούν στη θερμοδυναμικά σταθερή φάση ρουτιλίου με πύρωση σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 600°C . Και στις τρεις μορφές, τα άτομα του τιτανίου είναι συνδιατεταγμένα με 6 άτομα οξυγόνου, σχηματίζοντας οκτάεδρα TiO_6 .



Εικόνα 3.4.1.1: Οι 3 κρυσταλλογραφικές φάσεις του TiO₂

Το ρουτίλιο και ο μπρουκίτη χρησιμοποιούνται συνήθως ως φωτοκαταλύτες, αν και επίσης ένα μίγμα των δύο αυτών φάσεων επιδεικνύει βελτιωμένη φωτοκαταλυτική ικανότητα. Ο ανατάσης έχει κερδίσει σημαντική προσοχή λόγω της δράσης του ως φωτοκαταλύτης και για τις αντιμικροβιακές του ιδιότητες. Γενικά, τα προϊόντα που περιέχουν διοξείδιο του τιτανίου παράγονται με ένα μεγάλο εύρος μεγέθους σωματιδίων. Πολλές εφαρμογές του TiO₂ μπορούν να ωφεληθούν από ένα μικρότερο μέγεθος σωματιδίων, και προς απόδειξη αυτού, το ποσοστό του TiO₂ που παράγεται στη νανοκλίμακα ή κοντά σε αυτή αναμένεται να αυξηθεί ραγδαία. Ο πιο κοινός τρόπος για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων αυτών είναι η υδρόλυση αλάτων τιτανίου σε όξινο διάλυμα. Για τη σταθεροποίηση της δομής του μεγέθους και του σχήματός τους, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος sol-gel. Για την αύξηση της φωτοσταθερότητας και την πρόληψη μιας πιθανής συσσωμάτωσης, τα νανοσωματίδια καλύπτονται συνήθως με άργιλο, σιλικόνη ή πολυμερή [11].

Τα νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια και πολύ καλές ιδιότητες όπως ενδιαφέρουσα φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, καλή μαγνητική φύση, υδρόφιλες και αντιμικροβιακές ιδιότητες. Το TiO₂ είναι ένας εξαιρετικός καταλύτης στη φωτοαποδόμηση, γιατί εμφανίζει φωτοσταθερότητα και είναι ένας αποτελεσματικός, επαναχρησιμοποιήσιμος, φθηνός, μη τοξικός και εύκολα διαθέσιμος καταλύτης. Επίσης, έχει βρεθεί ότι με την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου σε οργανικά πολυμερή, επιτυγχάνεται ελάττωση του χρόνου αποδόμησης υπό ακτινοβολία UV. Αυτές οι ιδιότητες καθιστούν το TiO₂ ιδανικό υπονήφιο σε πολλές εφαρμογές όπου οι επιφάνειες είναι δυσπρόσιτες για παραδοσιακό καθάρισμα ή σε περιπτώσεις που πρέπει να κατασταλούν πιθανά παθογόνα βακτήρια όπως πχ για την απομάκρυνση

βακτηρίων και επιζήμιων οργανικών υλικών από το νερό και τον αέρα, καθώς επίσης και σε αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες σε ιατρικά κέντρα [12].

3.4.2 Εφαρμογές

Η φωτοκατάλυση, όπως θα αναλυθεί και στα επόμενα κεφάλαια, είναι η χημική αντίδραση που συμβαίνει όταν το φως προσκρούει πάνω σε μια χημική ζώνη που είναι φωτοευαίσθητη, όπως το διοξείδιο του τιτανίου. Η αντίδραση αυτή προκαλεί τη διάσπαση οργανικών τοξινών, οσμών και άλλων και έχει πολλά αξιολογικά αποτελέσματα. Ορισμένες σημαντικές εφαρμογές παρατίθενται παρακάτω:

1) Περιβαλλοντικές εφαρμογές: Το TiO_2 έχει την ικανότητα να απομακρύνει από την ατμόσφαιρα ενώσεις που προέρχονται από περιβαλλοντική μόλυνση όπως τα οξείδια του αζώτου και τα οξείδια του θείου που είναι επίσης επιζήμια.

2) Εφαρμογές απόσμησης: Το διοξείδιο του τιτανίου δεν καλύπτει τις οσμές όπως τα συνηθισμένα προϊόντα ανανέωσης αέρα, αλλά επιτίθεται στη ρίζα της μυρωδιάς, προκαλώντας τη διάσπαση της πηγής της οσμής (πχ αμμωνία, καπνός κ.ά.)

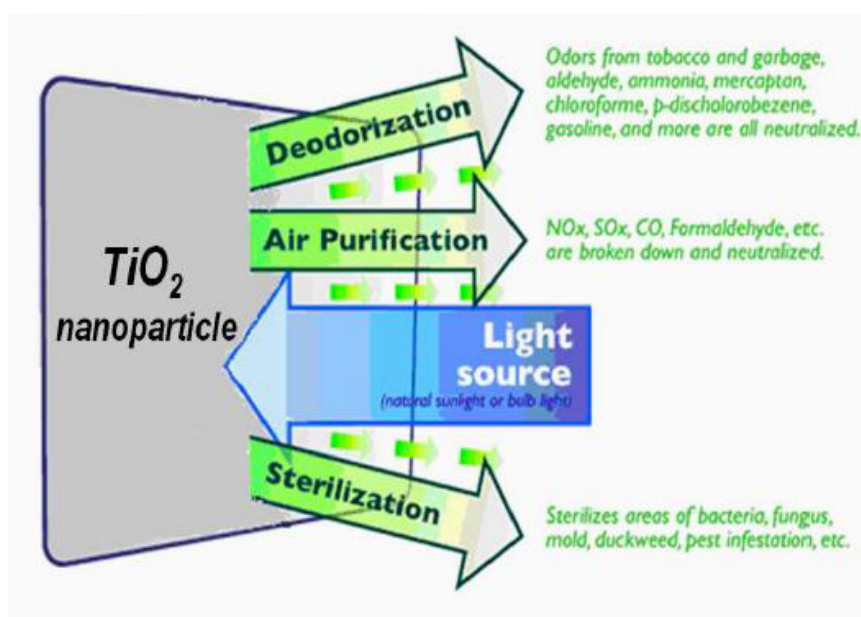
3) Εφαρμογές καθαρισμού νερού: Το TiO_2 επίσης προκαλεί την αποδόμηση επιζήμιας οργανικής ύλης, όπως οι ενώσεις οργανικού χλωρίου, το τετραχλωροαιθυλένιο και το τριχλωρομεθάνιο.

4) Φαρμακευτικές εφαρμογές: Αφορούν την αποστείρωση και τον περιορισμό ιών: Το διοξείδιο του τιτανίου ως φωτοκαταλύτης μπορεί να καταστρέψει τη μεμβράνη των κυττάρων και είναι αποτελεσματικό απέναντι στα βακτήρια *Escherichia coli*.

Επίσης, τα νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου, σε αντίθεση με τα σωματίδια σε διάσταση μικρο, δεν χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα σε τρόφιμα. Αντίθετα, έχουν ευρεία χρήση σε αντηλιακά υψηλής προστασίας, ίνες υφασμάτων και συντηρητικά ξύλου. Για πολύ καιρό, τα αντηλιακά παρασκευάζονταν με μικροσωματίδια TiO_2 , τα οποία έδιναν στα προϊόντα μια κολλώδη υφή, που άφηνε ένα ορατό φιλμ στο δέρμα, και έτσι η εφαρμογή δεν ήταν εύκολη ούτε ευχάριστη για το δέρμα. Τα αντηλιακά με νανοσωματίδια, μπορούν να εφαρμοστούν πολύ πιο εύκολα, και η προστατευτική τους επίδραση απέναντι στη UV ακτινοβολία είναι πολύ καλύτερη. Σήμερα, τα αντηλιακά με υψηλούς δείκτες προστασίας παράγονται με τη χρήση μόνο νανοσωματιδίων TiO_2 .

Τέλος, λόγω του υδρόφιλου χαρακτήρα του, το TiO_2 σχηματίζει ένα κλειστό φιλμ στην επιφάνειά του, μέσα στο οποίο, οι ρυπαντές και τα προϊόντα αποδόμησης μπορούν εύκολα να

απομακρυνθούν. Γι' αυτό μάλιστα, τα νανοσωματίδια αυτά που περιέχονται και σε βαφές για σπίτια, θεωρούνται αυτοκαθαριστικά. Ακόμα και οι επιστρώσεις που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση του θολώματος των τζαμιών (anti-fog coatings) επωφελούνται από αυτές τις υδρόφιλες ιδιότητες, καθώς το πολύ λεπτό στρώμα νερού πάνω σε μια επιφάνεια τζαμιού, επικαλυμμένη από ένα διάφανο στρώμα νανοσωματιδίων TiO_2 , παρεμποδίζει τη δημιουργία σταγονιδίων νερού και επίσης προλαμβάνει το θόλωμα.

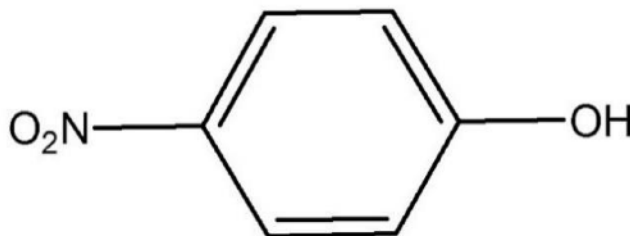


Εικόνα 3.4.2.1: Εφαρμογές των νανοσωματιδίων TiO_2

3.5 Φαινόλες: Η 4-νιτροφαινόλη και η αποδόμηση της μέσω κατάλυσης

Η αλόγιστη χρήση χημικών ως δραστικά μέσα στις περισσότερες βιομηχανίες έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Μεταξύ των διαφόρων χημικών ενώσεων, οι φαινόλες, που αποτελούν υδροξυπαράγωγα των αρωματικών υδρογονανθράκων, και τα παράγωγά τους, αποτελούν σημαντική κατηγορία υδατικών ρύπων κυρίως λόγω της σταθερότητάς τους και της διαλυτότητάς τους στο νερό. Η παραγωγή τους παγκοσμίως αγγίζει τους 6 εκ. τόνους το χρόνο και αυξάνεται συνεχώς. Χρησιμοποιούνται αρκετά στη βιομηχανία σαν πρώτη ύλη για την παρασκευή

πολυμερών υλικών, χρωμάτων, φαρμάκων, παρασιτοκτόνων (π.χ. χλωρο-φαινοξυ οξέα), εκρηκτικών, πρόσθετων βενζίνης κ.τ.λ. Οι νιτροφαινόλες, που αποτελούν παράγωγα των φαινολών, είναι ανθρωπογενείς, τοξικές, δύστηκτες οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία για την παραγωγή φυτοφαρμάκων, στη φαρμακευτική και στις βαφές. Η 4-νιτροφαινόλη (4NP) αποτελεί επίσης επικίνδυνη ένωση που χρησιμοποιείται στους προαναφερθέντες τομείς [13]. Πρόσφατα, η 4NP προστέθηκε στη λίστα των κατ' εξοχήν ρυπαντών του Οργανισμού Περιβαλλοντικής προστασίας, λόγω της υψηλής της τοξικότητας για το περιβάλλον και τον άνθρωπο, γι' αυτό το λόγο η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση είναι τα 20 ppb. Μπορεί εύκολα να εισχωρήσει στο ανθρώπινο σώμα μέσω του δέρματος, του αναπνευστικού και του πεπτικού συστήματος οδηγώντας σε δυσμενείς επιδράσεις στο αίμα, το συκώτι και το κεντρικό νευρικό σύστημα. Ειδικότερα, η 4-νιτροφαινόλη (4-NP), ως τυπική νιτροαρωματική ένωση, θεωρείται ως ένας από τους πιο κοινούς ρύπους στα περιβαλλοντικά ύδατα και στα βιομηχανικά λύματα. Μπορεί να προκαλέσει διαταραχές του αίματος και βλάβες στο νευρικό σύστημα και τα όργανα, συμπεριλαμβανομένης της βλάβης στο κεντρικό νευρικό σύστημα, τα νεφρά και το ήπαρ, μέσω βιολογικής συσσώρευσης, βλάπτοντας έτσι την ανθρώπινη υγεία και όντας εξαιρετικά τοξική και ανθεκτική στα οικοσυστήματα [8].

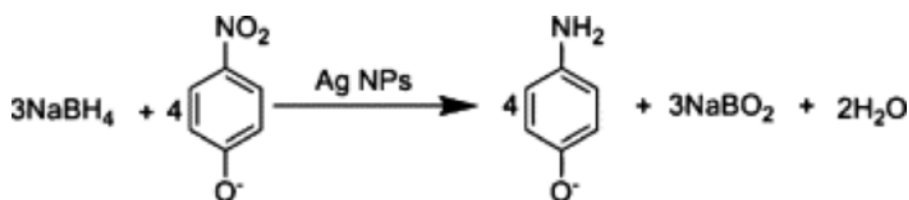


Εικόνα 3.5.1: 4-νιτροφαινόλη

Διάφοροι προσροφητές και τεχνικές, όπως η σονόλυση (sonolysis), η εκχύλιση, η προσρόφηση και άλλες, έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση της 4-νιτροφαινόλης και άλλων φαινολικών παραγώγων. Όλες αυτές οι μέθοδοι όμως έχουν σημαντικά μειονεκτήματα όπως, ατελή απομάκρυνση, απαιτήσεις υψηλής ενέργειας και παραγωγή τοξικών αποβλήτων ή άλλων προϊόντων που απαιτούν περαιτέρω διάθεση. Για παράδειγμα, ενώ ο ενεργός άνθρακας είναι ο πιο ευρέως γνωστός προσροφητής οργανικών ρυπαντών, λόγω της υψηλής προσροφητικής του ικανότητας, η

χρήση του είναι περιορισμένη λόγω του υψηλού κόστους. Πρόβλημα επίσης αποτελεί και ο διαχωρισμός του από την υδατική φάση.

Η αναγωγή της 4NP σε 4-αμινοφαινόλη (4AP) με ετερογενή κατάλυση έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών, καθώς θεωρείται μια πράσινη οδός για την παραγωγή της 4-αμινοφαινόλης, ένα ενδιάμεσο για λεπτές χημικές ουσίες. Επιπλέον, η αντίδραση καταλήγει σε ένα μόνο προϊόν. Κατά συνέπεια, είναι ένα μοντέλο αντίδρασης που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της συμπεριφοράς του καταλύτη και της σχετικής χημικής κινητικής. Λόγω ότι η 4-αμινοφαινόλη (4AP) έχει χαμηλή τοξικότητα και βιοαποδομησιμότητα, η μείωση της σε 4AP είναι μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική στη βιομηχανική επεξεργασία της ρύπανσης των υδάτων. Έτσι, η ανάπτυξη αποτελεσματικών μεθόδων έχει προσελκύσει όλο και περισσότερη έρευνα. Ωστόσο, αυτά τα μέσα επεξεργασίας έχουν συχνά τα προβλήματα του υψηλού κόστους, του μεγάλου χρόνου λειτουργίας και της χαμηλής απόδοσης μετατροπής. Πρόσφατα, βρέθηκε ότι η προηγμένη διαδικασία αναγωγής με χρήση καταλύτη παρουσία NaBH_4 είναι μια πιο αποτελεσματική μέθοδος για την επεξεργασία του 4NP, το οποίο έχει υψηλή μετατροπή και είναι λιγότερο χρονοβόρα. Ως εκ τούτου, είναι μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική η αντιμετώπιση του 4NP μέσω προηγμένων διαδικασιών αναγωγής [14].



Εικόνα 3.5.2: Αναγωγή της 4NP σε 4AP με την χρήση NaBH_4 παρουσία νανοσωματιδίων αργύρου ως καταλύτη

Οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης, δημιουργούν πολύ ισχυρούς και μη εκλεκτικούς οξειδωτικούς παράγοντες όπως οι υδροξυλικές ρίζες για τη διάσπαση των δύστηκτων και επικίνδυνων υδατικών ρυπαντών. Κοινές προηγμένες διεργασίες οξειδωσης είναι οι Fenton και φώτο-Fenton διεργασίες, η οζόνωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση, η φωτόλυση με H_2O_2 και O_3 , η υψηλής τάσης ηλεκτρική εκκένωση, η φωτοκατάλυση, η ραδιόλυση ή συνδυασμοί των μεθόδων

αυτών. Οι χημικές οξειδωτικές μέθοδοι είναι ακριβές και οδηγούν στη μόλυνση του νερού με άλλους τοξικούς ρύπους. Η μέθοδος της οζόνωσης απαιτεί υψηλή ενέργεια. Τα κοινά συστήματα Fenton είναι μια οικονομικά αποδοτική πηγή ριζών υδροξυλίου, αλλά έχει επίσης μερικά σημαντικά μειονεκτήματα που περιορίζουν τις βιομηχανικές εφαρμογές αυτής, όπως το μικρό εύρος pH στο οποίο μπορεί η αντίδραση να προχωρήσει, η απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω δημιουργίας συμπλόκων όπως τα φωσφορικά ανιόντα και η ανάγκη ανάκτησης του καταλύτη που έχει καταβυθιστεί μετά την επεξεργασία. Επιπλέον, η προκύπτουσα ιλύς μπορεί να περιέχει οργανικές ουσίες και βαρέα μέταλλα με αποτέλεσμα να απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία και άρα αύξηση του κόστους.

Ως εκ τούτου, ο πράσινος χημικός μετασχηματισμός, όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν πράσινοι διαλύτες, μη τοξικά χημικά και αντιδράσεις σε συνθήκες περιβάλλοντος, είναι αναγκαίος. Η φωτοκατάλυση με χρήση ακτινοβολίας UV, είναι μια ενδεικτική μεθοδολογία της πράσινης χημείας. Η αξιοποίηση όμως του ορατού φωτός στην επεξεργασία των λυμάτων αυξάνεται τα τελευταία χρόνια, δεδομένου ότι η ηλιακή ακτινοβολία είναι η μεγαλύτερη διαθέσιμη πηγή ενέργειας στη φύση. Μεταξύ των διαδικασιών που συμβάλλουν στην αποκατάσταση των υδατικών πόρων, η αναγωγή της νιτροομάδας στην αντίστοιχη αμινομάδα είναι η πιο χαρακτηριστική. Η ετερογενής καταλυτική αναγωγή έχει προσελκύσει πολύ το ενδιαφέρον των ερευνητών λόγω της δυνατότητάς της να καταλύει ένα ευρύ φάσμα οργανικών ρύπων σε συνθήκες περιβάλλοντος, χωρίς απαραίτητα την παραγωγή βλαβερών ουσιών. Επιπλέον, η πλειοψηφία των ημιαγωγών έχουν χαμηλό κόστος και δεν μεταβάλλονται κατά την όλη διαδικασία με αποτέλεσμα να μην απαιτούνται αναλώσιμες χημικές ουσίες. Τα πλεονεκτήματα αυτά καταλήγουν σε μεγάλη εξοικονόμηση κόστους και ενέργειας καθώς και στη χρήση απλού εξοπλισμού. Επιπροσθέτως, δεδομένου ότι ο ρύπος έλκεται ισχυρά από την επιφάνεια του καταλύτη, η όλη διαδικασία λειτουργεί και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις επιτρέποντας ακόμη και την απομάκρυνση μερικών ppb. Τα πλεονεκτήματα αυτά στο σύνολό τους δηλώνουν ότι τα αποτελέσματα της κατάλυσης οδηγούν σε σημαντική εξοικονόμηση κόστους και ενέργειας και στη διατήρηση ενός καθαρού περιβάλλοντος διαβίωσης [14].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: Μέθοδοι Παραγωγής και Επικάλυψης

4.1 Μέθοδος της Καταβύθισης: Περιγραφή

Η μέθοδος της καταβύθισης ανήκει στην κατηγορία των υγρών χημικών μεθόδων και θεωρείται ένας από τους συνηθέστερους τρόπους εργαστηριακής παρασκευής καταλυτών σε μορφή σκόνης. Η σύνθεση υλικών μέσω της μεθόδου αυτής περιλαμβάνει την διάλυση πρόδρομων οργανομεταλλικών αντιδραστηρίων σε οργανικούς διαλύτες (αλκοόλη) ή ανόργανων ενώσεων (συνήθως αλάτων) σε απιονισμένο νερό. Κατά την τεχνική αυτή, ένα ή περισσότερα υδατοδιαλυτά άλατα μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους προς σχηματισμό τουλάχιστον ενός υδατοδιαλυτού άλατος το οποίο και καταβυθίζεται. Το γινόμενο διαλυτότητας της καταβυθισμένης ένωσης είναι η πιο σημαντική παράμετρος για μια τέτοια αντίδραση καθίζησης. Σε αυτήν την τεχνική, πρώτο το προϊόν θα σχηματιστεί στην υγρή φάση αμέσως μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Όταν η συγκέντρωση του προϊόντος ξεπεράσει την τιμή του γινομένου διαλυτότητας αυτής της ένωσης στα μέσα αντίδρασης, θα ξεκινήσει ο σχηματισμός των σωματιδίων [16].

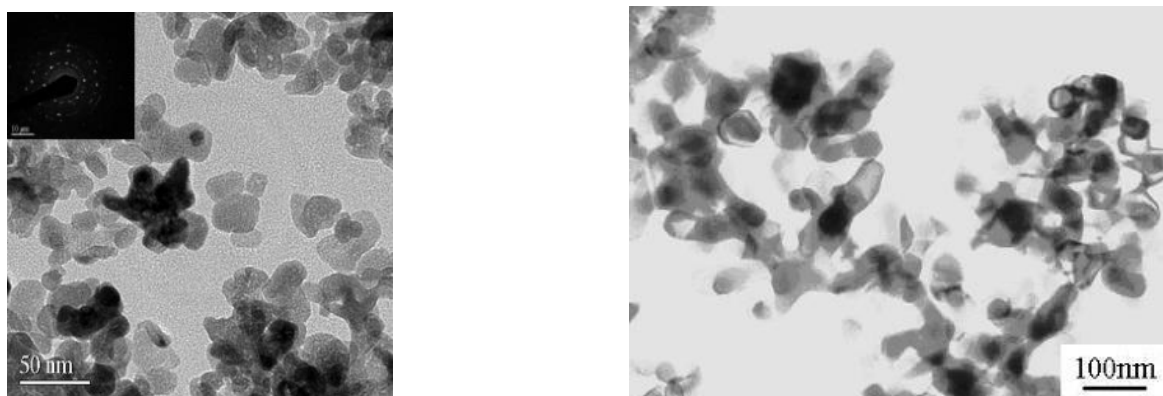
Ο μηχανισμός σχηματισμού νανοσωματιδίων μέσω καθίζησης είναι ένας συνδυασμός τριών ξεχωριστών σταδίων το ένα μετά το άλλο: (i) πυρήνωση (nucleation), (ii) ανάπτυξη (growth) και (iii) συσσωμάτωση (agglomeration). Ωστόσο, υπάρχουν διάφοροι τύποι αντιδράσεων, όπως οξέως-βάσης και οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Σε αυτή τη διαδικασία, η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση αλλά τα σωματίδια που σχηματίζονται βρίσκονται σε στερεή κατάσταση. Για το λόγο αυτό είναι γνωστή ως κρυστάλλωση και εξαρτάται επίσης από διάφορους όρους ενέργειας. Το πρώτο στάδιο, η αντίδραση στην υγρή φάση, σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Ο ρυθμός αντίδρασης είναι ταχύτερος με χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης από ότι για υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης [15].

Μετά την ολοκλήρωση αυτής της αντίδρασης σχηματίζονται «έμβρυα», αποτελούμενα από λίγα άτομα, στην υγρή φάση. Όταν το μέγεθος των εμβρύων ξεπεράσει μια κρίσιμη ακτίνα (του πυρήνα), τότε περνάμε στο σχηματισμό των στερεών σωματιδίων. Με τον σχηματισμό των σωματιδίων αυτών σχηματίζεται μία νέα διεπιφάνεια στερεού-υγρού με ενέργεια ειδικής επιφάνειας ανάλογη του τετραγώνου της ακτίνας τους.

Κανονικά η πυρήνωση είναι το ταχύτερο στάδιο, εάν το προϊόν διαλυτότητας του σωματιδιακού υλικού είναι πολύ χαμηλό. Σε αυτή την περίπτωση ο ρυθμός ανάπτυξης θα ελέγχεται από το συνολικό ρυθμό της αντίδρασης. Κατά το στάδιο της ανάπτυξης, τα έμβρυα σχηματίζονται αφού η

αντίδραση διαχέεται στην επιφάνεια των πυρήνων από τον κύριο όγκο. Τελικά, ο ρυθμός ανάπτυξης εξαρτάται είτε από τον ρυθμό αντίδρασης είτε από τη διάχυση των ατόμων από τον κύριο όγκο στην επιφάνεια των πυρήνων και συνήθως είναι αργός. Στο τελευταίο στάδιο, αυτό της συσσωμάτωσης, μικρού μεγέθους σωματίδια μετατρέπονται σε μεγαλύτερα ως αποτέλεσμα της ωρίμανσης του Oswald με μείωση της ειδικής επιφάνειας στερεού-υγρού προς μείωση της συνολικής ενέργειας του συστήματος.

Οι περισσότερες βιβλιογραφικές αναφορές για παραγωγή πυριτίας αναφέρουν ως τεχνική σύνθεσης αυτή της λύματος - πηκτής (sol-gel). Η τεχνική κolloειδούς γέλης (sol-gel) αποτελεί ένα χημικό τρόπο χαμηλής θερμοκρασιακής σύνθεσης κεραμικών και γυαλιών που περιέχουν ένα ή πολλά χημικά στοιχεία. Το ενδιαφέρον για τη μέθοδο αυτή ξεκίνησε στα μέσα του 1800, οπότε και πραγματοποιήθηκαν μελέτες πάνω στις ιδιότητες της γέλης πυριτίου. Παρατηρήθηκε η ανάπτυξη ενός τύπου γυαλιού μέσω της υδρόλυσης του TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) σε όξινο περιβάλλον. Το πρόβλημα της μεθόδου ήταν το μεγάλο χρονικό διάστημα (ένα έτος) για το στάδιο της ξήρανσης [17].



Εικόνα 4.1.1: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (TEM) α) νανοσωματιδίων In_2O_3 και β) σκόνης Al_2O_3 με μεγεθος σωματιδίων 30 nm (νανοσκόνη), που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο κolloειδούς γέλης

Ο λόγος επανεξέτασης της συγκεκριμένης τεχνικής, γύρω στη δεκαετία του 1950, ήταν οι χαμηλές θερμοκρασιακές συνθήκες παραγωγής και τα υψηλά επίπεδα καθαρότητας των προϊόντων, ο έλεγχος των προσμίξεων και η δυνατότητα παραγωγής πολυσύνθετων συνθέσεων σε διαφορετικές φόρμες. Επιπλέον, η τεχνική της κolloειδούς γέλης μπορεί να εξεταστεί και ως διαδικασία “γρήγορης στερεοποίησης”, επειδή το παραγόμενο οξείδιο είναι σε κατάσταση υψηλότερης ενέργειας. Τέλος, η τεχνική της κolloειδούς γέλης θεωρείται η καταλληλότερη τεχνική για την

κατασκευή υλικών στη νανοκλίμακα. Ο λόγος είναι ότι όχι μόνο ξεκινάει με πρώτες ύλες στη νανοκλίμακα, αλλά και οι αντιδράσεις είναι στην ίδια κλίμακα και καταλήγουν στην παρασκευή υλικών με χαρακτηριστικά της νανοκλίμακας.

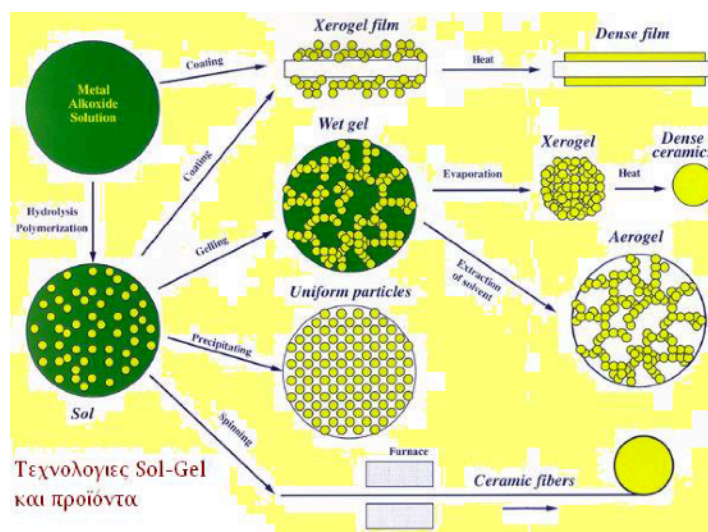
Υπάρχουν τρεις διαφοροποιήσεις της τεχνικής της κολλοειδούς γέλης, οι οποίες όμως όλες οδηγούν στην παραγωγή μονοκρυστάλλων. Η πρώτη είναι η γελοποίηση από διάλυμα κολλοειδών σκονών, η δεύτερη αφορά στην υδρόλυση και συμπύκνωση κατάλληλων αντιδρώντων ακολουθούμενες από ξήρανση ενώ η τελευταία είναι ίδια με τη δεύτερη μόνο που αντί της ξήρανσης πραγματοποιείται η διαδικασία της “γήρανσης” και ξήρανσης υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Ο όρος “κολλοειδής” (sol) αναφέρεται στη διασπορά κολλοειδών σωματιδίων (τα κολλοειδή σωματίδια είναι μεγέθους 10-3 ως 10-7 cm και στη θερμοκρασία δωματίου είναι διασκορπισμένα λόγω της κίνησης Brown μιας φάσης μέσα σε ένα μέσο, το οποίο μπορεί να είναι αέρας, οργανικό υγρό ή νερό με αποτέλεσμα να παράγονται αερολύματα, οργανικά λύματα και υδρολύματα αντίστοιχα). Στην κολλοειδή κατάσταση, η διεσπαρμένη ουσία μπορεί να είναι υγρή, αέρια ή στερεά και να είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη σε υγρό αέριο ή στερεό μέσο διασποράς. Χαρακτηριστικό ενός κολλοειδούς αιωρήματος είναι η θερμοδυναμική αστάθεια που το διαφοροποιεί από ένα πραγματικό διάλυμα ή αιώρημα.

Ως γέλη (gel) ορίζεται ένα τριών διαστάσεων δίκτυο στερεής φάσης στενά συνδεδεμένης με μία ακίνητη συνεχή υγρή φάση, η οποία είναι εγκλωβισμένη στη στερεά (διασπορά στερεάς ουσίας σε ρευστό μέσο). Περιέχει πόρους, οι οποίοι έχουν διαστάσεις κάτω του μm και πολυμερικές αλυσίδες μεγέθους της τάξης του μm. Χαρακτηριστικά παραδείγματα κολλοειδών είναι ο καπνός (διασπορά αιθάλης και τέφρας στον αέρα αερογέλη), ο αφρός (διασπορά φυσαλίδων αέρα σε υγρό), το γάλα (διασπορά λίπους σε υδατική φάση), το αίμα (διασπορά κυτταρικών σωματιδίων στον ορό αίματος) κ.λ.π.

Η υγρή φάση είναι δυνατόν να απομακρυνθεί από το δείγμα είτε ως αέριο, με αποτέλεσμα την παραγωγή ενός αερολύματος, είτε ως έχει με τις μεθόδους ξήρανσης, που αναφέρθηκαν προηγουμένως, οπότε παράγεται η ξηρογέλη. Μία τρίτη κατηγορία γέλης είναι η αλκογέλη η οποία παράγεται όταν στους πόρους υπάρχει κατά βάση αλκοόλη.

Τα βασικά στάδια της παραγωγής ενός γυαλιού ή κεραμικού με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι η ανάμειξη συστατικών, η γελοποίηση, η γήρανση, η ξήρανση και η σταθεροποίηση σε κάποιο όριο θερμοκρασιών. Τα χημικά αντιδρώντα που χρησιμοποιούνται μπορούν να είναι: στερεά κολλοειδή σωματίδια ή σκόνες και/ή διαλύματα οργανικών ή ανόργανων συστατικών μετάλλων για το σχηματισμό του sol, είτε κεραμικών σωματιδίων είτε, άλλων διαλυμένων σε αυτό συστατικών,

αλκοξείδια μετάλλων (M(OR))_n ή άλλα μεταλλοργανικά χημικά στοιχεία και/ή κολλοειδή οξείδια μετάλλων ή υδροξείδια. Τα αντιδρώντα των κολλοειδών σωματιδίων προτιμώνται όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές μεγαλύτερου όγκου και μάλιστα αφορούν στην πρώτη κατηγορία μεθόδου κολλοειδούς γέλης. Είναι χαρακτηριστικό πως η διαδικασία της παραγωγής του κολλοειδούς πρέπει να γίνει σε τέτοιο pH που να αποφευχθεί η καθίζηση. Αντιδρώντα όπως οι ακετυλοεστέρες και εστέρες έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί στην τεχνική κολλοειδούς γέλης. Τα νιτρίδια μετάλλων, αν και έχουν χρησιμοποιηθεί, δεν προτιμώνται λόγω της τάσης που παρουσιάζουν για κρυστάλλωση. Τα χλωρίδια των μετάλλων επίσης αποφεύγονται λόγω της “μόλυνσης” του κολλοειδούς που μπορούν να προκαλέσουν τα ανιόντα τους. Τα διαλύματα βασικών μετάλλων αποτελούνται από πολύπλοκα μίγματα μεταλλικών κατιόντων, ενώ τα διαλύματα βασικών μετάλλων έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την παρασκευή κεραμικών μεταλλικών ιών [17].



Εικόνα 4.1.2: Τεχνικές sol-gel και οι μορφές των υλικών που προκύπτουν

Τα αρχικά στάδια παρασκευής του sol αποτελούν τη βάση για το τι γέλη πρόκειται να σχηματιστεί. Η συμπύκνωση και η υδρόλυση αποτελούν δύο στάδια αναπόσπαστα μεταξύ τους που μάλιστα συμβαίνουν ταυτόχρονα, εφόσον η συμπύκνωση συνήθως ξεκινά πριν ολοκληρωθεί η υδρόλυση.

Τα κυριότερα στάδια της τεχνικής κολλοειδούς γέλης είναι:

1) **Μηχανική ανάδευση** των συστατικών σε νερό και αλκοόλη (προαιρετικά) σε τέτοιο pH, ώστε να εμποδίζεται η ανάπτυξη συσσωματωμάτων.

2) **Χύτευση:** Όταν ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις των συστατικών πραγματοποιείται μεταφορά του sol (που κύριο χαρακτηριστικό του είναι το χαμηλό ιξώδες του) σε συγκεκριμένα καλούπια.

3) **Γελοποίηση:** Το sol μέσα στο καλούπι και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αρχίζει και παρουσιάζει αύξηση του ιξώδους του και της πυκνότητάς του λαμβάνοντας το σχήμα του καλουπιού. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο δίκτυο.

4) **Γήρανση:** Αποτελεί το στάδιο, που μπορεί να κρατήσει από μερικές ώρες μέχρι μέρες. Πραγματοποιείται μείωση του πορώδους και περαιτέρω μείωση του ιξώδους σε χαμηλές θερμοκρασίες.

5) **Ξήρανση:** Είναι το στάδιο στο οποίο απομακρύνονται τα παραμένοντα υγρά από το δίκτυο και το πιο κρίσιμο στάδιο ανάλογα με το αν επιθυμείται να ληφθεί σκόνη ή συμπαγές υλικό. Χαρακτηριστικό του σταδίου είναι η ανάπτυξη τάσεων κατά τη διάρκειά του. Το στάδιο αυτό έχει αποτέλεσμα την παραγωγή ξηρής γέλης (xerogel). Η ξηρογέλη αποτελεί μια γέλη ξηραμένη σε χαμηλές θερμοκρασίες και ατμοσφαιρικές συνθήκες (σταθερό και πυκνό σύστημα). Χαρακτηριστικό μιας ξηρογέλης είναι πως έχει δομή παρεμφερή αυτής του γυαλιού, δηλαδή εμφανίζει μικρής κλίμακας τάξη ενώ παρουσιάζει αταξία σε κλίμακα μεγαλύτερη των 1-2 nm. Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός της ύπαρξης του πορώδους και το οποίο μπορεί να ξεκινά από λίγα Å διάμετρο (μικροπορώδη υλικά) μέχρι εκατοντάδες Å (μεσοπορώδη υλικά).

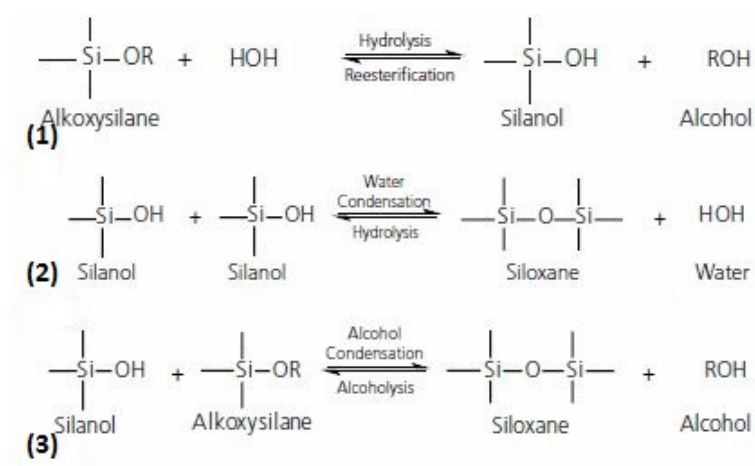
6) **Χημική σταθεροποίηση:** Πραγματοποιείται με τη θέρμανση του υλικού σε διάφορες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την απομάκρυνση των δεσμών Si-OH από την επιφάνεια του υλικού, ενώ οδηγεί σε ένα χημικά σταθερό υλικό.

7) **Αύξηση της πυκνότητας:** Αποτελεί ένα στάδιο προαιρετικό ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα. Η πραγματοποίησή του πάντως οδηγεί σε ένα υλικό τόσο πυκνό όσο ο τηγμένος χαλαζίας με απαλοιφή του πορώδους.

Το στάδιο της ξήρανσης θεωρείται απαραίτητο για την απομάκρυνση εναπομεινάντων υγρών και προηγείται του σταδίου χημικής σταθεροποίησης (stabilization). Κατά τη διάρκειά του, αν δε ληφθεί ιδιαίτερη προσοχή, μπορεί να οδηγήσει σε καταστροφή της γέλης.

Τα πρόδρομα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση του κολλοειδούς εναιωρήματος αποτελούνται από οργανομεταλλικά στοιχεία, περιβαλλόμενα από δραστικές λειτουργικές ομάδες. Ένας μεγάλος αριθμός ερευνών πάνω στη μέθοδο αυτή βασίζεται σε πυριτικά πρόδρομα λόγω της ισορροπίας τους, ως προς την δραστικότητα αλλά, και λόγω του εύκολου χειρισμού τους όπως και

της μεγάλης διαθεσιμότητας τους. Αλκοξειδία των μετάλλων, όπως αλκοξισιλάνες (TEOS ή TMOS) και τα αλκοξειδία αλουμινίου, τιτανίου, ζirkονίου, βορίου χρησιμοποιούνται περισσότερο στη διαδικασία sol-gel. Τα sol-gel μπορούν να έχουν την μορφή ταινιών, σωματιδίων, ινών, αερογελής και πυκνών υλικών σε μικρό και νάνο κλίμακα ακολουθώντας μια θερμική κατεργασία. Αρχικά, τα προϊόντα sol-gel είναι άμορφα, αλλά μέσω θερμικών κατεργασιών μπορούν να παρχθούν κρυσταλλικά προϊόντα. Η διεργασία του sol-gel βασίζεται στην εξέλιξη ενός κolloειδούς συστήματος μέσω του σχηματισμού ενός ανόργανου ή υβριδικού αιωρήματος, ακολουθημένο από την γελοποίηση του για τον σχηματισμό ενός συνεχούς πολυμερικού δικτύου (gel). Οι συνηθισμένες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της διεργασίας του sol-gel φαίνονται παρακάτω:



Εικόνα 4.1.3: Αντιδράσεις Sol - Gel

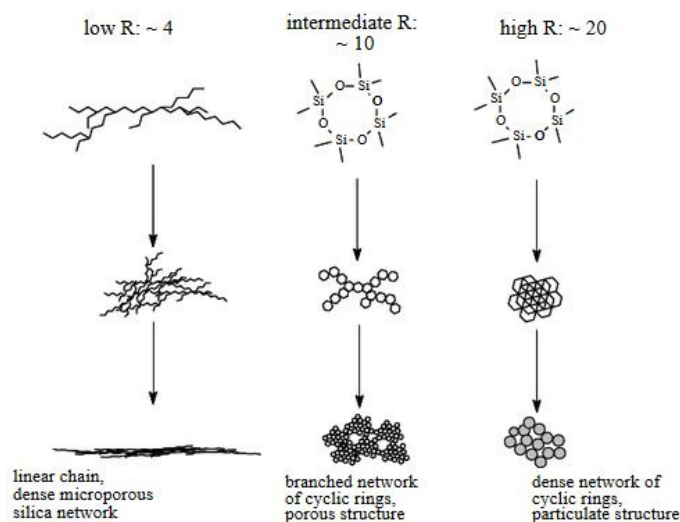
Chemical name	Abbreviation	Chemical Formula
Tetraethoxysilane	TEOS	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si
Tteramethylorthosilicate	TMOS	C ₄ H ₁₂ O ₄ Si
Methyltriethoxysilane	MTES	C ₇ H ₁₈ O ₃ Si
Methyltrimethoxysilane	MTMS	C ₄ H ₁₂ O ₃ Si
Vinyltrimethoxysilane	VTMS	C ₅ H ₁₂ O ₃ Si
Phenyltrimethoxysilane	PTMS	C ₉ H ₁₄ O ₃ Si

3-Aminopropyltrimethoxysilane	APTMS	C ₆ H ₁₇ NO ₃ Si
Aminopropyltriethoxysilane	APTES	C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si
N-(2-Aminoethyl) 3-aminopropyltrimethoxysilane	AEAPS	C ₈ H ₂₂ N ₂ O ₃ Si
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane	GPTMS	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si
3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane	MAPTS	C ₁₀ H ₂₂ O ₄ Si

Πίνακας 4.1.1: Συντομογραφία, χημική ονομασία και τύπος των δημοφιλέστερων αλκοξυσιλανίων που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ουσίες για τη σύνθεση των υβριδικών υλικών

Όταν οι αλκοξυσιλάνες διαλυθούν σε υδατικό διάλυμα, τότε αντικαθίστανται τα -OR από τις ομάδες υδροξυλίων (-OH) βάσει της αντίδρασης υδρόλυσης (1), λόγω της αντίδρασης των μορίων των αλκοξειδίων με το νερό, παράγοντας με αυτόν τον τρόπο αλκοόλη και σιλανόλες (SiOH). Το δεύτερο στάδιο της διεργασίας είναι η συμπύκνωση (2) μεταξύ δυο ομάδων υδροξυλίων (OH) ή μιας ομάδας υδροξυλίου και μιας ομάδας αλκοξειδίου (OR) αντίδραση, οι οποίες αντιδράσεις δημιουργούν δεσμούς M-O-M (όπου M το μέταλλο ή μεταλλοειδές, που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι το πυρίτιο και επομένως παράγονται Si-O-Si (σιλοξάνες) και παράγουν επίσης νερό ή αλκοόλη. Συνήθως, η αντίδραση συμπύκνωσης αρχίζει πριν τελειώσει το στάδιο της υδρόλυσης. Σε αυτήν την περίπτωση τα ολιγομερή ή πολυμερικά μόρια που σχηματίζονται εξαρτώνται από την τιμή των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης. Συνθήκες όπως το pH, η μοριακή αναλογία H₂O/Si και ο καταλύτης μπορεί να επιταχύνουν την ολοκλήρωση της υδρόλυσης προτού ξεκινήσει η συμπύκνωση. Οι αλκοξυσιλάνες δεν είναι πολύ δραστικές, για τον λόγο αυτό προστίθενται στο διάλυμα καταλύτες (οξέα ή βάσεις), με σκοπό να επιταχυνθούν οι αντιδράσεις. Οι βασικοί καταλύτες οδηγούν στον σχηματισμό συμπαγών υψηλής διακλάδωσης πυριτικών δικτύων σε σχέση με τις αντιδράσεις υδρόλυσης - συμπύκνωσης, παρουσία οξέων - καταλυτών, όπου παράγονται αρχικά γραμμικά ή τυχαία διακλαδισμένα πολυμερή. Καθώς, λοιπόν, ο αριθμός των δεσμών σιλοξανίων αυξάνεται, τα μεμονωμένα μόρια γεφυρώνονται, σχηματίζουν ένα κολλοειδές αιώρημα και διαμορφώνουν ένα πηκτωμα (gel).

Η αναλογία της περιεκτικότητας σε νερό ως προς την περιεκτικότητα σε υδατοδιαλυτές σιλάνες καθορίζει τη συμπίκνωση και το μηχανισμό ανάπτυξης του δικτύου sol-gel. Σε χαμηλής περιεκτικότητας σε νερό αιωρήματα, η συμπίκνωση γίνεται σε γραμμικές αλυσίδες και ο μηχανισμός ανάπτυξης σχηματίζει ένα πυκνό, μικροπορώδες δίκτυο πυριτίου, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα. Σε υψηλής περιεκτικότητας σε νερό αιωρήματα, η συμπίκνωση δημιουργεί έναν δακτυλιοειδή σχηματισμό και ο μηχανισμός ανάπτυξης παράγει σωματιδιακές δομές πυριτίας.



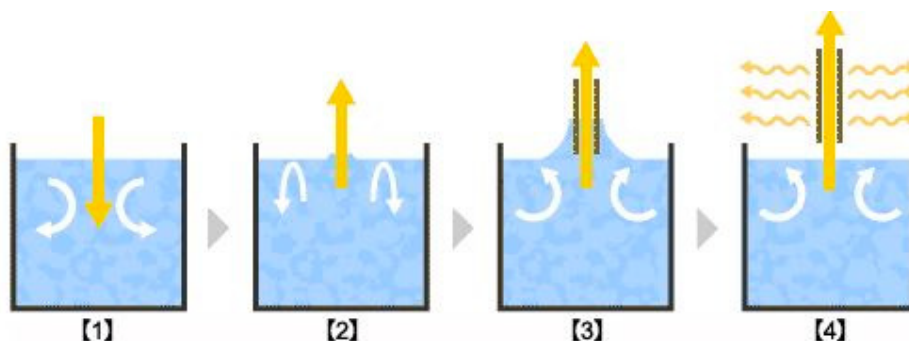
Εικόνα 4.1.4: Αντιδράσεις Sol - Gel

4.2 Μέθοδος Επικάλυσης μέσω Βύθισης - Dip Coating

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την κατακόρυφη συνήθως βύθιση υποστρωμάτων στο μέσο επικάλυψης και την απομάκρυνσή τους από αυτό με σταθερή ταχύτητα V_0 . Κατά την ανοδική κίνηση απομάκρυνσης του υποστρώματος, πραγματοποιείται ο σχηματισμός του υμενίου. Πιο συγκεκριμένα, η κίνηση απομάκρυνσης του υποστρώματος, συνοδεύεται από φαινόμενα βαρυτικής αποστράγγισης και εξάτμισης του διαλύτη του αιωρήματος, σε συνδυασμό με αντιδράσεις συμπίκνωσης, που έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό στερεάς επικάλυψης στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στη συνέχεια ακολουθεί το προαιρετικό στάδιο της θερμικής κατεργασίας.

4.2.1 Περιγραφή Μεθόδου – Στάδια

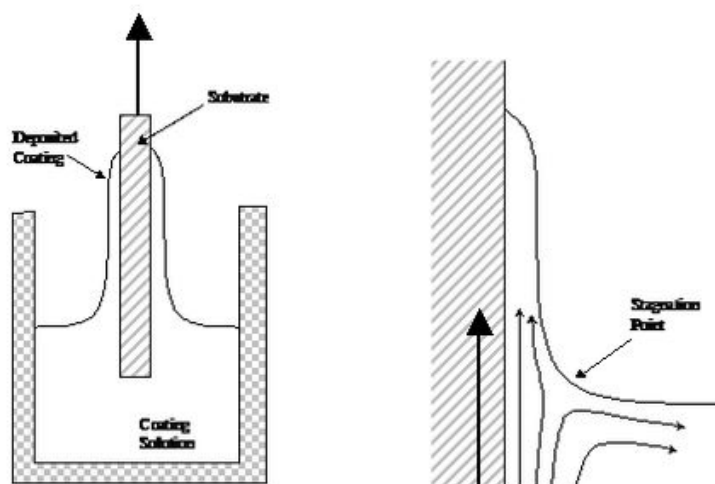
Η επικάλυψη μέσω βύθισης αποτελεί μία απλή, γρήγορη και σχετικά οικονομική τεχνική ως προς την εκτέλεση. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζονται σχηματικά τα στάδια της διεργασίας. Το πρώτο στάδιο είναι η εμβάπτιση (immersion) κατά την οποία το υπόστρωμα βυθίζεται έως ότου συναντήσει το μέσο επικάλυψης και καλυφθεί από αυτό. Στη συνέχεια παραμένει στη θέση αυτή για ορισμένο χρόνο (διάστημα διαβροχής) και ξεκινάει το δεύτερο στάδιο, αυτό της εκκίνησης (start-up), κατά το οποίο το υπόστρωμα ανασύρεται προς την αρχική του θέση από το μέσο με σταθερό ρυθμό. Κατά την κίνησή του, το υπόστρωμα συμπαρασύρει μέρος του διαλύματος/αιωρήματος. Το επόμενο στάδιο είναι αυτό της απόθεσης (deposition). Σε αυτό το στάδιο το υπόστρωμα απομακρύνεται από το διάλυμα/αιώρημα ενώ παραμένει μέρος του διαλύματος/αιωρήματος πάνω σε αυτό. Ταυτόχρονα συντελείται ελεύθερη στράγγιση ενώ το μέρος του διαλύματος επιστρέφει στο δοχείο που προϋπήρχε. Έπειτα η στράγγιση (drainage) συνεχίζεται έως ότου το υπόστρωμα έχει απομακρυνθεί εντελώς από το δοχείο. Τέλος, ακολουθεί το στάδιο της εξάτμισης (evaporation) όπου ο διαλύτης απομακρύνεται μέσω εξάτμισης [18].



Εικόνα 4.2.1.1: Διαδικασία μεθόδου dip coating

Το πάχος του υποστρώματος καθορίζεται από την ισορροπία των δυνάμεων στο σημείο στασιμότητας στην επιφάνεια του υγρού. Στο σημείο εκείνο υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ των δυνάμεων εκείνων που συγκρατούν το υγρό πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος και εκείνων που συγκρατούν το υγρό πάνω στην επιφάνεια του διαλύματος και εκείνων που οδηγούν την απομάκρυνση του ρευστού από το υπόστρωμα (ροή ρευστού προς το διάλυμα λόγω της επίδρασης της βαρύτητας). Συνεπώς, μια γρήγορη απόσυρση του υποστρώματος από το διάλυμα σημαίνει πως περισσότερο υγρό μένει στην επιφάνεια, χωρίς να προλάβει να πέσει ρευστό στο διάλυμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία παχύτερης επικάλυψης, η οποία όμως δεν είναι ομοιόμορφη

(ως προς το πάχος) σε όλη την επιφάνεια, με αποτέλεσμα να υπάρχει ανομοιογένεια των ιδιοτήτων της επικάλυψης. Γι' αυτό προτιμάται ένας αργός και σταθερός ρυθμός απόσυρσης από το διάλυμα ή αιώρημα, ώστε να προλαβαίνει να καθίσει το ρευστό στην επιφάνεια και να αποσυρθεί λόγω βαρύτητας το επιπλέον ρευστό, που υπάρχει στην επικάλυψη, άρα να επιτυγχάνεται μια λεπτή και ομοιόμορφη μεμβράνη.



Εικόνα 4.2.1.2: Επικάλυψη υποστρώματος και ροή ρευστού στο σημείο στασιμότητας στην επιφάνεια του υγρού κατά την άνοδο του υποστρώματος

Εκτός όμως, της επίδρασης της ταχύτητας απόσυρσης από το αιώρημα, σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του πάχους της επικάλυψης παίζουν τόσο ο χρόνος που το υπόστρωμα βρίσκεται μέσα στο αιώρημα, όσο και το ιξώδες του ρευστού αιώρηματος, καθώς επίσης η επιφανειακή τάση και η σύσταση του ρευστού. Ως προς το χρόνο παραμονής του υποστρώματος, όσο περισσότερο χρόνο παραμένει στο αιώρημα, τόσο παχύτερο στρώμα προκύπτει. Επίσης, όσο πιο μεγάλο ιξώδες έχει το ρευστό (πιο πυκνό αιώρημα), τόσο μειώνονται οι πιθανότητες να επιτευχθεί ομοιόμορφη κατανομή πάχους. Αντίθετα, όσο πιο αραιό είναι το αιώρημα, τόσο πιο λεπτό και ομοιόμορφο στρώμα επικάλυψης θα επιτευχθεί [18].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: Αντιδραστήρια και Όργανα

5.1 Αντιδραστήρια

- Δισόξινο φωσφορικό νάτριο (NaH_2PO_4 , sodium phosphate monobasic)
- Δισένυδρο όξινο φωσφορικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, sodium phosphate dibasic dihydrate)
- Υπερδιακλαδισμένη Πολυαιθυλενιμίνη ($\text{H}(\text{NHCH}_2)_n\text{NH}_2$, hyperbranched polyethylenimine or HBPEI)
- Υδροχλωρικό οξύ (HCl , hydrogen chloride)
- Τετρα – αιθυλο – πυριτικό ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, tetraethyl orthosilicate or TEOS)
- Ισοπροποξειδίο του τιτανίου ($\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$, titanium tetraisopropoxide or TTIP)
- Νιτρικός άργυρος (AgNO_3 , silver nitrate)
- Ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3 , sodium carbonate)
- Νιτρικό οξύ (HNO_3)
- Απιονισμένο νερό (H_2O)
- βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4 , Sodium borohydride)

5.2 Όργανα

- Ζυγός ακριβείας
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Πεχάμετρο
- Φυγοκεντρητής
- Λειοφυλιωτής (Freeze Dryer)
- Φασματοφωτομετρο Ορατού - Υπεριώδους (UV - VIS)
- Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

5.2.1 Υπεριώδης και Ορατή Φασματομετρία (Ultraviolet & Visible Spectrometry, UV – Vis)

Η φασματομετρία υπεριώδους – ορατού φωτός στηρίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (100 – 800 nm) από τα μόρια μιας διαλυμένης ουσίας, τα οποία και υφίστανται ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Ειδικότερα τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα μοριακά δεσμικά ή μη δεσμικά τροχιακά χαμηλής ενέργειας (σ , π και η τροχιακά, αντίστοιχα) μεταπηδούν στα αντιδεσμικά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας. Στην πράξη οι μετρήσεις περιορίζονται στην περιοχή 800 – 400 nm (ορατό) και 400 - 190 nm (εγγύς υπεριώδες), αφού στην περιοχή 190 - 100 nm (άπω υπεριώδες) απορροφάει τόσο ο αέρας όσο και το υλικό κατασκευής των κυψελίδων (χαλαζίας).

Σε ένα φασματοφωτόμετρο UV-VIS το μετρούμενο μέγεθος είναι η διαπερατότητα T (transmittance), η οποία ορίζεται από τη σχέση:

$$T = I / I_0 \quad (1)$$

όπου I_0 : η αρχική ένταση της ακτινοβολίας και I : η ένταση της ακτινοβολίας μετά τη μερική απορρόφηση της από το δείγμα.

Η συσχέτιση μεταξύ απορροφητικότητας A (absorbance) και διαπερατότητας δίνεται από τη σχέση:

$$A = -\log T = -\log (I / I_0) \quad (2)$$

Η συγκέντρωση ενός στοιχείου σε διάλυμά του μπορεί να προσδιορίσει με τη μέτρηση της απορροφητικότητάς του σε συγκεκριμένο μήκος κύματος και εφαρμογή του νόμου του Lambert – Beer.

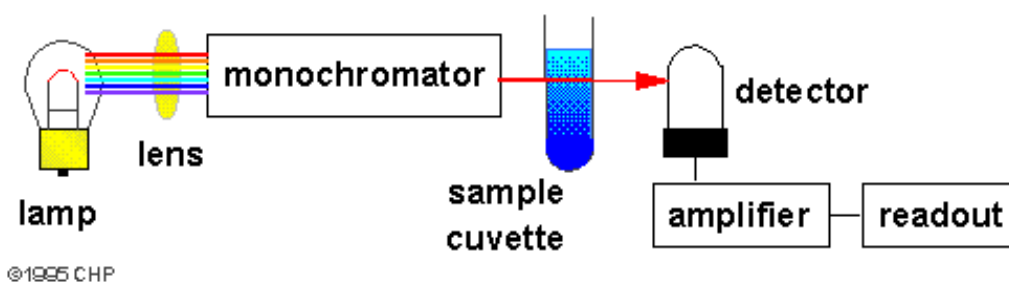
Στην εργαστηριακή πράξη μετράται η απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων και με μαθηματική επεξεργασία συσχετίζεται η συγκέντρωση με την απορρόφηση και τελικά σχεδιάζεται η καμπύλη αναφοράς (working curve). Έτσι με την μέτρηση της απορρόφησης του αγνώστου διαλύματος προκύπτει η αντίστοιχη συγκέντρωσή του από την καμπύλη αναφοράς. Τέλος, η φασματομετρία υπεριώδους – ορατού φωτός χρησιμοποιείται κυρίως για ποσοτικούς προσδιορισμούς, αφού τα αντίστοιχα φάσματα δίνουν πληροφορίες για ορισμένες μόνο ομάδες ατόμων μέσα στο μόριο και δεν χαρακτηρίζουν το μόριο ως σύνολο.

Όσον αφορά στην οργανολογία της συγκεκριμένης μεθόδου, η χρησιμοποιούμενη πηγή φωτός είναι συνήθως λυχνία υδρογόνου ή δευτερίου για μετρήσεις UV και λαμπτήρας βολφραμίου για μετρήσεις στην περιοχή του ορατού. Για την απομόνωση της ακτινοβολίας σε συγκεκριμένο μήκος

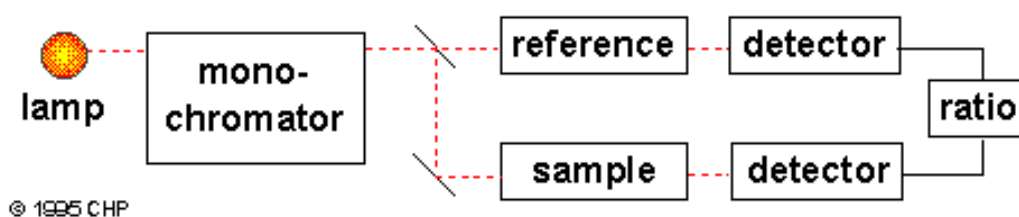
κύματος χρησιμοποιείται μονοχρωμάτορας. Τα φασματοόμετρα μπορεί να χωριστούν σε απλής (single beam uv-vis spectrometer) και διπλής δέσμης (dual beam uv-vis spectrometer).

Πιο συγκεκριμένα, με την αύξηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων αυξάνεται αναλογικά και το μήκος κύματος απορρόφησης. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας το μήκος κύματος αυξάνεται μέχρι ενός ορισμένου σημείου. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι η διεργασία έχει ολοκληρωθεί ποσοτικά σε αυτό το σημείο.

Η χρησιμοποιούμενη πηγή φωτός είναι συνήθως λυχνία υδρογόνου ή δευτερίου για μετρήσεις UV και λαμπτήρας βολφραμίου για μετρήσεις στην περιοχή του ορατού. Για την απομόνωση της ακτινοβολίας σε συγκεκριμένο μήκος κύματος χρησιμοποιείται μονοχρωμάτορας. Στις εικόνες 2 και 3 φαίνονται, τόσο το φασματοφωτόμετρο απλής (single beam uv-vis spectrophotometer), όσο και το φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης (dual beam uv-vis spectrophotometer) αντίστοιχα [19].



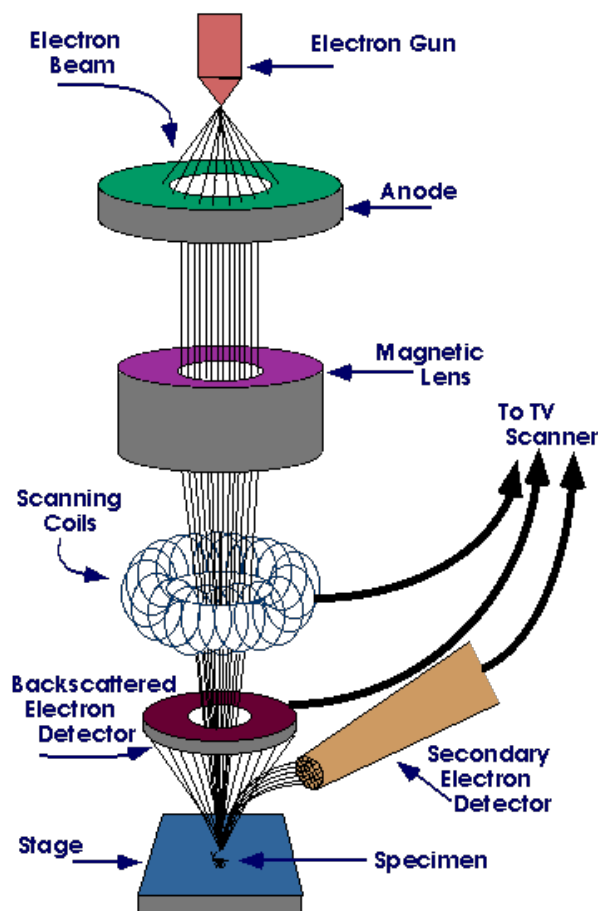
Εικόνα 5.2.1.1: UV-VIS φασματοφωτόμετρο απλής δέσμης



Εικόνα 5.2.1.2: UV-VIS φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης

5.2.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) χρησιμοποιείται για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης για την στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας. Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στην αλληλεπίδραση του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων σε αυτό. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται κυρίως από το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το θάλαμο που τοποθετείται το δείγμα, την αντλία κενού και το σύστημα ανιχνευτών και παρουσίασης.



Εικόνα 5.2.3.1: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης



Εικόνα 5.2.3.2: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα σύρμα βολφραμίου (κάθοδος) και επιταχύνονται προς την άνοδο, στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1- 30KV. Η άνοδος δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα να τα επιταχύνει και να τα κατευθύνει. Η παραγόμενη δέσμη ηλεκτρονίων έχει τυπικά ενέργεια από μερικές εκατοντάδες eV μέχρι περίπου 50KeV και εστιάζεται από ένα σύστημα φακών εστίασης, οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με κατάλληλα διαφράγματα. Αμέσως μετά, αυτή η εστιασμένη δέσμη περνά μέσα από ζεύγη πηνίων σάρωσης, τα οποία την εκτρέπουν οριζόντια και κάθετα έτσι ώστε να σαρώνουν μια τετραγωνική περιοχή της επιφάνειας του δείγματος. Τα πηνία αυτά είναι τοποθετημένα σε δύο ζεύγη γύρω από τη δέσμη, με το ένα ζεύγος να ελέγχει την κίνηση της δέσμης στην κατεύθυνση X και το άλλο την κίνησή της στην κατεύθυνση Y. Ένα χρονικά μεταβαλλόμενο ρεύμα καθορίζει το μαγνητικό πεδίο και άρα την εκτροπή της δέσμης ώστε αυτή να στέλνεται στο σωστό σημείο. Τα ίδια τα πηνία ελέγχονται με την γεννήτρια σάρωσης, η οποία με τη σειρά της συνδέεται με τον έλεγχο μεγέθυνσης και την οθόνη. Η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δείγμα και το είδος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από την επιφάνεια του δείγματος εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού, και μπορεί να είναι:

- 1) Δευτερογενή ηλεκτρόνια
- 2) Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια
- 3) Ηλεκτρόνια Auger
- 4) Ακτίνες X

Τα σήματα των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, κυρίως, ενισχύονται και δημιουργούν ένα οπτικό σήμα. Έτσι, είναι δυνατή η μεγενθυμένη απεικόνιση, σε μια οθόνη, της επιφάνειας του δείγματος, που σαρώνει η δέσμη των ηλεκτρονίων.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons, SE) παράγονται κυρίως από ελεύθερα ηλεκτρόνια ή και ηλεκτρόνια σθένους στο δείγμα. Αυτά παράγονται κατά μήκος της τροχιάς των πρωτεύοντων ηλεκτρονίων μέσα στο δείγμα σε βάθος 1-10 nm. Έχουν ενέργεια 50 eV και η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και τις ανωμαλίες της επιφάνειας. Οι πληροφορίες που συλλέγονται αφορούν την τοπογραφία της εξεταζόμενης επιφάνειας του δοκιμίου.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons, BE) είναι ένα μέρος των εγχυμένων πρωτογενών ηλεκτρονίων στο δείγμα από τον ανιχνευτή που αλλάζουν την κατεύθυνση τους με ελαστική ή ανελαστική σκέδαση και απελευθερώνονται από την επιφάνεια στο κενό. Η ενέργεια τους είναι ίση (ελαστική σκέδαση) σε ή λιγότερο (ανελαστική σκέδαση) από αυτή των πρωτεύοντων ηλεκτρονίων και κυμαίνεται από 5 έως 50KeV. Η ένταση του παραγόμενου σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων. Οι πληροφορίες που συλλέγονται μέσω των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων αφορούν τη χημική σύσταση, τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και την τοπογραφία της αναλυόμενης επιφάνειας. (οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε βαριά στοιχεία, ενώ οι πιο σκουρόχρωμες σε ελαφριά)

Τα ηλεκτρόνια Auger (Auger Electrons, AE) προέρχονται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των υποστοιβάδων των επιφανειακών ατόμων, σε βάθος έως και 1nm. Το φάσμα, που προκύπτει είναι κατάλληλο για στοιχειακές χημικές αναλύσεις της επιφάνειας του υλικού.

Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X (X-rays), παράγονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος. Όταν φεύγει ένα ηλεκτρόνιο από εσωτερική στοιβάδα, τότε ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα καλύπτει το κενό πέφτοντας στην χαμηλότερη στοιβάδα και εκπέμποντας την διαφορά ενεργείας σαν ακτίνες X. Η ενέργεια αυτών των ακτινών είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και κατά συνέπεια του ατόμου.

Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης υπάρχει και η δυνατότητα χημικής στοιχειακής ανάλυσης (EDS). Η ανάλυση EDS είναι η διαδικασία που πραγματοποιείται για να προσδιοριστεί η χημική σύνθεση μιας μεγάλης ή μιας μικρή περιοχής του δείγματος. Η αρχή λειτουργίας της

μεθόδου βασίζεται στο φαινόμενο εκπομπής ακτινοβολίας X από τις επιφανειακές στοιβάδες των ατόμων του υλικού κατά την αλληλεπίδραση αυτού με τη δέσμη ηλεκτρονίων. Οι εκπεμπόμενες ακτίνες X εισέρχονται σε φασματογράφο διασποράς ενέργειας και συλλέγονται από έναν ηλεκτρονικό ανιχνευτή, ο οποίος διεγείρεται ανάλογα με την ενέργεια της ακτινοβολίας, παράγοντας κάποιο χαρακτηριστικό ρεύμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1 Σύνθεση των Υλικών

6.1.1 Παρασκευή αιωρήματος πυριτίας - αργύρου (SiO₂@Ag)

1^η πειραματική διαδικασία

Αναμιγνύουμε απιονισμένου νερού με HBPEI και αναδεύονται για 30 min σε T=40°C. Έπειτα, προσθέτονται μερικά γραμμάρια AgNO₃ και ακολουθεί ανάδευση για 24h σε T=55°C. Στην συνέχεια, με την χρήση πιπέτας προστίθεται TEOS υπό ανάδευση για 1d. Το ποτήρι ζέσεως καλύπτεται με αλουμινόχαρτο δεδομένου ότι ο άργυρος είναι φωτοευαίσθητο υλικό.

Σε αυτή την πειραματική διαδικασία παρασκευάστηκαν τα νανοσωματίδια Ag (AgNPs) ως ένα ξεχωριστό στάδιο μέσω της καταβύθισης του νιτρικού αργύρου (AgNO₃) με χρήση διαλύματος HBPEI – H₂O, έπειτα ακολούθησε προσθήκη της ήδη παρασκευασμένης πυριτίας εντός του αιωρήματος του αργύρου προκειμένου να συντεθούν τα νανοσωματίδια πυρήνα – κελύφους SiO₂@Ag. Ακολουθεί η εμφάνιση τόσο των χαρτιών κυτταρίνης, όσο και των μεταλλικών δοκιμίων.

6.1.2 Παρασκευή σκόνης πυριτίας - αργύρου (SiO₂@Ag)

2^η πειραματική διαδικασία

Αρχικά, τοποθετούνται σ'ένα ποτήρι ζέσεως TEOS συγκέντρωσης 1M και HCl συγκέντρωσης 10mM. Σ'ένα άλλο ποτήρι ζέσεως προσθεσαμε 100 ml Buffer φωσφορικών με pH=7 και HBPEI. Προσθετούμε σταγδην το 1^ο διάλυμα στο 2^ο διάλυμα υπό συνεχή ανάδευση. Μόλις ολοκληρωθεί η προσθήκη αφήνεται υπό ανάδευση για επιπλέον 5min μέχρι να ομογενοποιηθεί το διάλυμα μας. Έπειτα, τοποθετείται στον φυγοκεντρητή για 15min στις 11.000 rpm. Τέλος, τοποθετείται στην ψύξη για 1d και ακολουθεί η λυοφιλίωση με Freeze Drying, ώστε τελικά να προκύψει η νανοσκόνη SiO₂.

- Το Buffer φωσφορικών αποτελείται από δισένυδρο όξινο φωσφορικό νάτριο (Na₂HPO₄ × 2H₂O), από δισόξινο φωσφορικό νάτριο NaH₂PO₄ και απιονισμένο νερό.

- Το διάλυμα HCl 10mM παρασκευάζεται αναμειγνύοντας 5ml HCl 0,1M με 45ml απιονισμένο νερό σε ογκομετρική φιάλη.

Έπειτα, αναμειγνύονται 50ml απιονισμένου νερού με μικρή ποσότητα σκόνης SiO₂ που παρασκευάστηκε προηγουμένως. Το διάλυμα τοποθετείται στο λουτρό υπερήχων για 10 min και στην συνέχεια, προσθίθεται AgNO₃, ακολουθούμενο από συνεχή ανάδευση για 1h σε σκοτεινό περιβάλλον.

Ζυγίζονται 0,21gr NaHCO₃ με περιεκτικότητα 0,84% w/v, όπου τοποθετούνται σ'ένα ποτήρι ζέσεως και προσθέτονται 25ml απιονισμένου νερού. Το συγκεκριμένο διάλυμα προσθίθεται στάγδην στο διάλυμα SiO₂@Ag για να επιτευχθεί καλύτερη σταθερότητα. Ακολουθεί ανάδευση δια 1h σε σκοτάδι, φυγοκέντρωση για 20 min στις 11.000 rpm και λυοφιλίωση. Τέλος, γίνεται διασπορά της σκόνης SiO₂@Ag σε απιονισμένου νερού, ακολουθούμενη από την εμβάπτιση τόσο των χαρτιών κυτταρίνης, όσο και των μεταλλικών αντικειμένων.

6.1.3 Παρασκευή τιτανίας - αργύρου (TiO₂@Ag)

3^η πειραματική διαδικασία

Αρχικά, σ' ένα ποτήρι ζέσεως τοποθετείται HBPEI και προσθίθενται 100ml H₂O υπό ανάδευση. Μόλις, η θερμοκρασία φτάσει στους T = 42°C, ρίχνεται και ο νιτρικός άργυρος (AgNO₃), με σκοπό την καταβύθισή του. Αφήνεται για 1d στους T = 52°C και προσθίθεται η πρόδρομη ένωση του τιτανίου το TTIP, όπου και αφήνεται για επιπλέον 1d, ελαττώνοντας την θερμοκρασία, στο σκοτάδι δεδομένου ότι ο άργυρος είναι φωτοευαίσθητο υλικό (το ποτήρι ζέσεως καλύπτεται με αλουμινόχαρτο). Τέλος, ακολουθεί η εμβάπτιση τόσο των χαρτιών κυτταρίνης, όσο και των μεταλλικών δοκιμίων.

6.1.4 Διαδικασία κατάλυσης οργανικού ρύπου 4NP

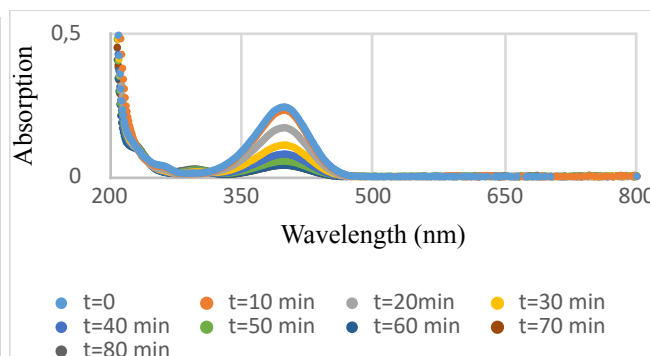
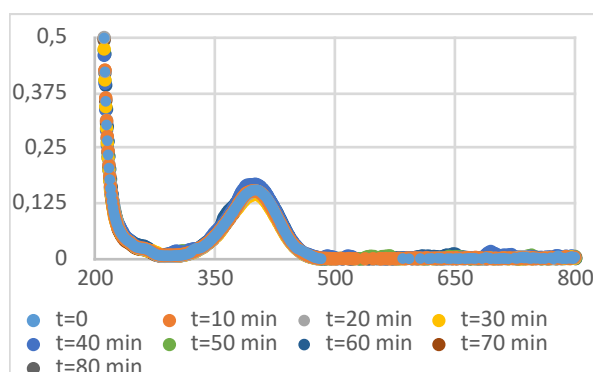
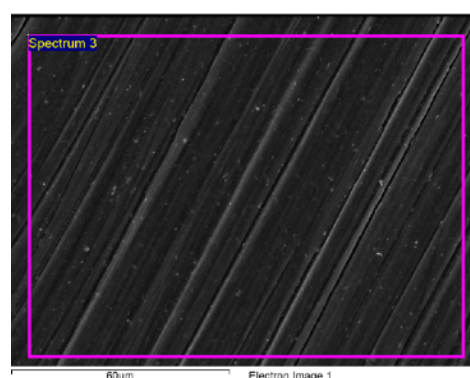
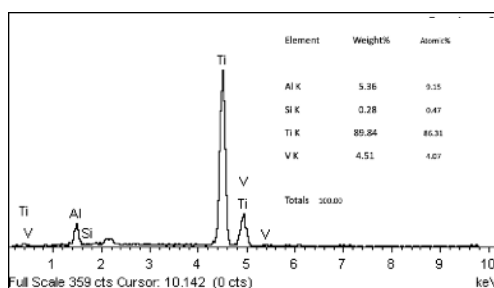
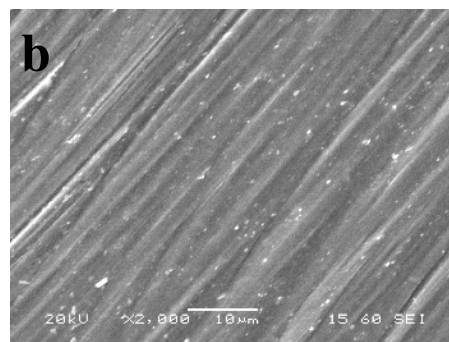
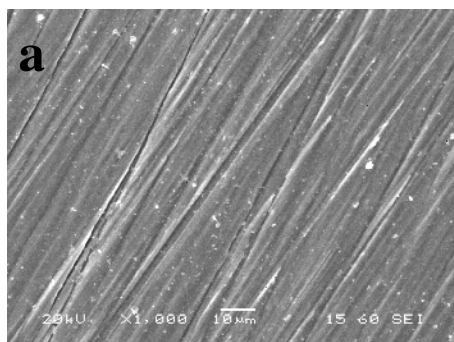
4^η πειραματική διαδικασία

Αρχικά, παρασκευάζονται 8ppm 4NP 400ml. Για να συμβεί αυτό, ζυγίζονται 3,2mg 4NP και προσθέτονται σε 400ml H₂O. Έπειτα, ζυγίζονται 0,08gr NaBH₄, και τοποθετούνται σε έναν

ογκομετρικό κύλινδρο προσθέτοντας 25ml 4NP συγκέντρωσης 8ppm και άλλα 25ml H₂O. Τέλος, τοποθετείται ο καταλύτης, που είναι: (i) το χαρτί κυτταρίνης και (ii) τα μεταλλάκια, στα οποία έχει γίνει η επικάλυψή τους. Στην περίπτωση που, η επικάλυψη του υποστρώματος είναι με TiO₂@Ag, το διαλυμά μας τοποθετείται σε σημείο που εκτίθεται στην ηλιακή ακτινοβολία, διότι η τιτανία είναι φωτοκαταλυτικό υλικό. Τέλος, παίρνεται δείγμα με τη χρήση πιπέτας ανά 10min για να μετρηθεί η κινητική της αντίδρασης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) μελετήθηκε η μορφολογία των επικαλύψεων. Οι εικόνες που παρουσιάζονται έχουν ληφθεί με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και με την βοθεια της στοιχειακής ανάλυσης (EDS) γίνεται κατανοητό για το πια χημικά στοιχεία υπάρχουν στην επικάλυψη και το κατά πόσο θεωρείται επιτυχημένη. Οι καταλυτικές ιδιότητες των υλικών αξιολογήθηκαν με βάση την πρότυπη διαδικασία αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης (4NP) σε 4-αμινοφαινόλη (4AP), εξετάζοντας τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis ξεχωριστά για κάθε μια επικάλυψη τόσο στα χαττα κυτταρίνης, όσο και στα μεταλλικά δοκίμια.

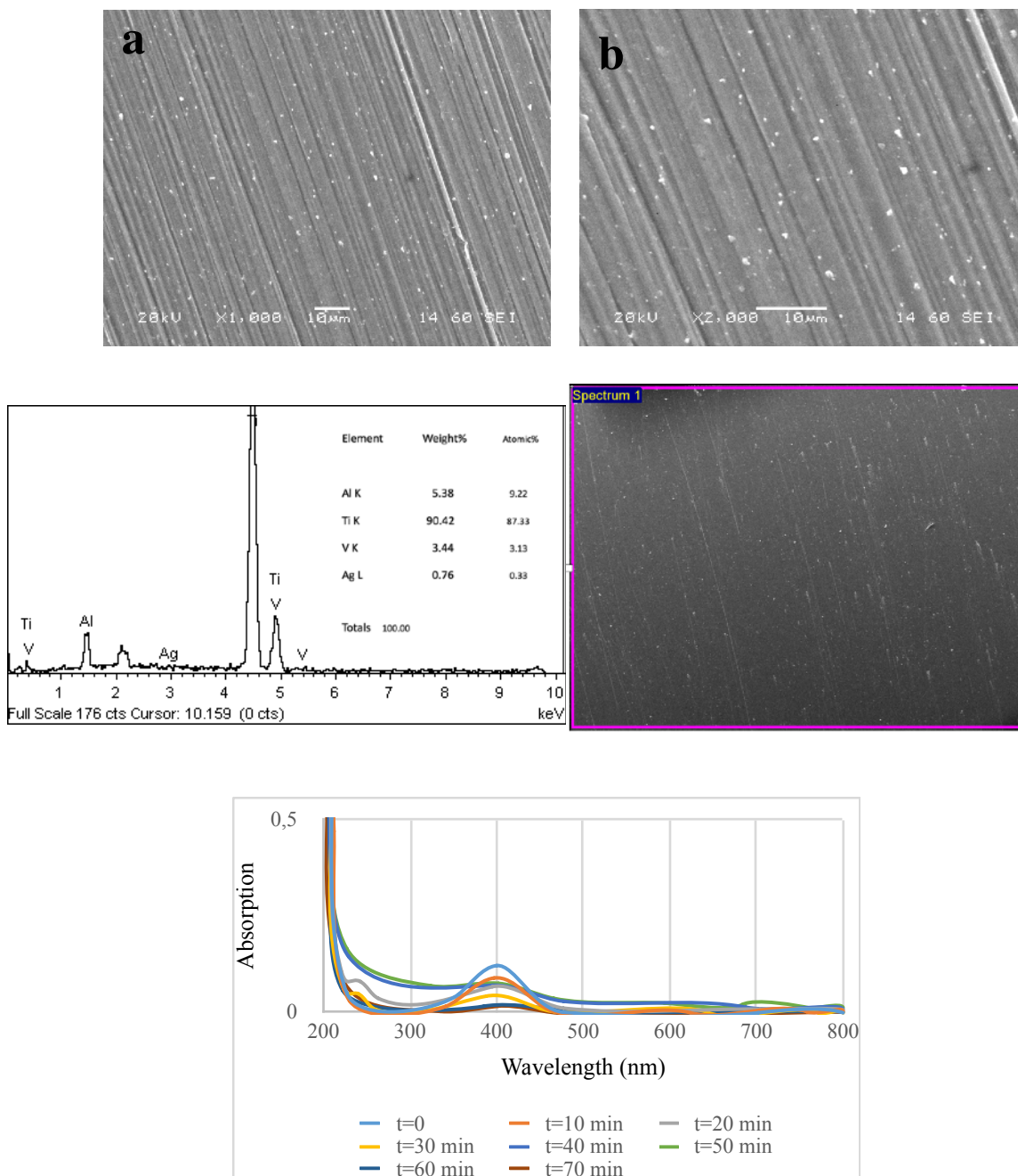


Εικόνα 7.1: SEM μετάλλου με επίστρωση της σύνθεσης $\text{SiO}_2@\text{Ag}$, της 1ης πειραματικής διαδικασίας (a) με μεγέθυνση x1000 και (b) με μεγέθυνση x2000. Σημειακή Ανάλυση EDS στο υπόστρωμα (μέταλλο) όπως φαίνεται στην εστιασμένη εικόνα. Φάσματα UV-Vis κινητικής αναγωγής 4NP σε 4AP παρουσία NaBH_4 με καταλύτη το μέταλλο όπου, στην αριστερό φάσμα το υποστρώμα είναι χημικά τροποποιημένο με οξύ και στο δεξί με βάση

Σε αυτή την περίπτωση φαίνονται κάποιες παράλληλες γραμμές που μοιάζουν με ρωγμές. Ίσως, να υπάρχουν λόγω του μη σωστού καθαρισμού του δοκιμίου ή λόγω της κοπής του δοκιμίου. Κατά τ' άλλα η ύπαρξη του αργύρου φαίνεται στις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, χωρίς να έχει κατανεμηθεί σε όλο το υλικό, αφού σε κάποια σημεία είναι πυκνότερος, ενώ σε άλλα σημεία δεν αποτυπώνεται.

Από τα φάσματα UV-Vis παρατηρούμε πως κατά την τροποποίηση του υποστρώματος με ισχυρό οξύ (HNO_3) δεν έχουμε πετύχει την αναγωγή του ρύπου σχεδόν καθόλου. Οπότε συμπεραίνουμε πως το οξύ έχει επηρεάσει την μέτρησή μας “ δηλητηριαζοντάς “ τον με αποτέλεσμα να μην ξεκινάει καθόλου η αντίδραση.

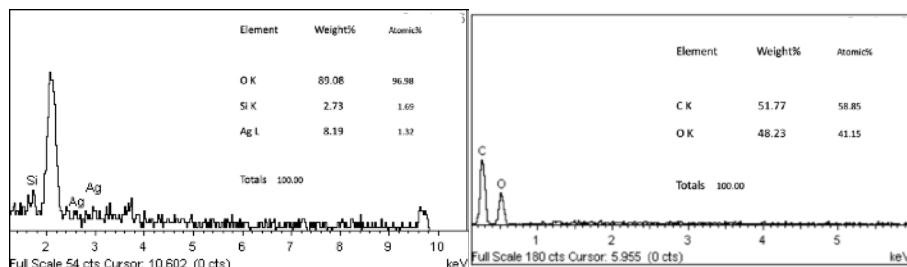
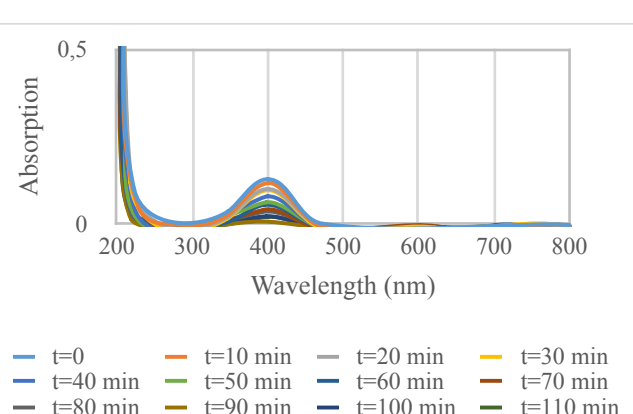
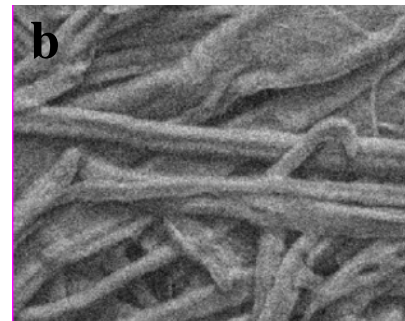
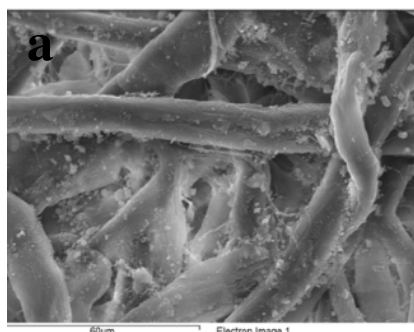
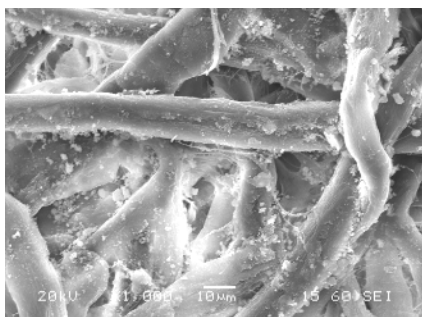
Όσον αφορά στην χημική τροποποίηση του υποστρώματος με βάση (NaOH) οι καταλυτικές ιδιότητες είναι εμφανώς βελτιωμένες, οπότε καταλαβαίνουμε πως η βάση δεν δρα ανασταλτικά όπως το οξύ. Ειδικότερα, για $t=80$ min η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί. Όσες δοκιμές και να γίνουν μετά από αυτόν τον χρόνο η κορυφή δεν πρόκειται να μετατοπισθεί πιο κάτω. Στις κινητικές παρατηρούμε πως, στα πρώτα 10min η αντίδραση αργεί να ξεκινήσει, στην συνέχεια παρατηρείται μια γρηγορότερη κινητική στην αναγωγή του ρύπου πιάνοντας μια μέγιστη τιμή και τέλος από $t=60$ min και μετά η ταχύτητα αρχίζει να ελαττώνεται μέχρι και την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Η διάσπαση του ρύπου επιτυγχάνεται σε ποσοστό της τάξης του 85%.



Εικόνα 7.2: SEM μετάλλου με επίστρωση της σύνθεσης $\text{TiO}_2@\text{Ag}$, (a) με μεγέθυνση x1000 και (b) με μεγέθυνση x2000. Σημειακή Ανάλυση EDS στο υπόστρωμα (μέταλλο) όπως φαίνεται στην εστιασμένη εικόνα. Φάσματα UV-Vis κινητικής αναγωγής 4NP σε 4AP παρουσία NaBH_4 με καταλύτη το μέταλλο

Από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, ως προς την ποιότητα της επικάλυψης, δεν παρατηρούνται σημαντικές ρωγμές στο δείγμα. Επιπλέον, φαίνεται ότι στην επικάλυψη υπάρχει μια ομοιομορφία, δηλαδή ο άργυρος βρίσκεται σε όλο το εύρος του υποστρώματος. Ειδικότερα, εμφανίζεται με τη μορφή πολύ μικρών σωματιδίων, τα οποία ανήκουν στα επιθυμητά όρια. Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό πως, τόσο η διαδικασία της αναγωγής των ιόντων αργύρου σε στοιχειακό άργυρο, όσο και η συγκράτηση στο επιθυμητό μέγεθος αυτών ή η μείωση της συσσωμάτωσης τους έχει επιτύχει. Σε αυτό το κομμάτι, μπορεί να έχει παίξει καθοριστικό ρόλο τόσο ο χρόνος παραμονής του δοκιμίου στο αιώρημα της επικάλυψης, αλλά και ότι ο άργυρος έχει εναποτεθεί σωστά στην τιτανία.

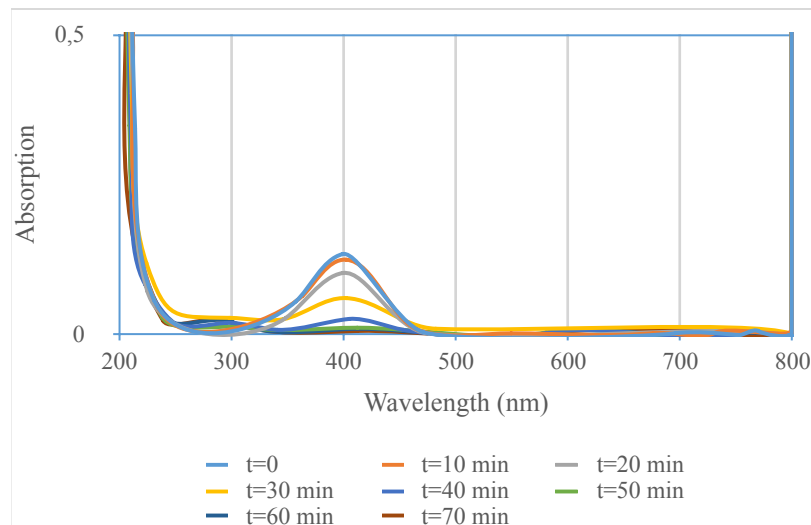
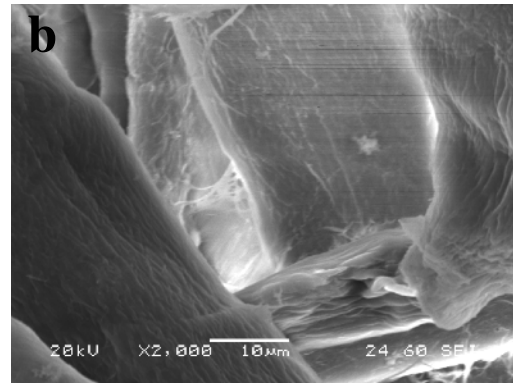
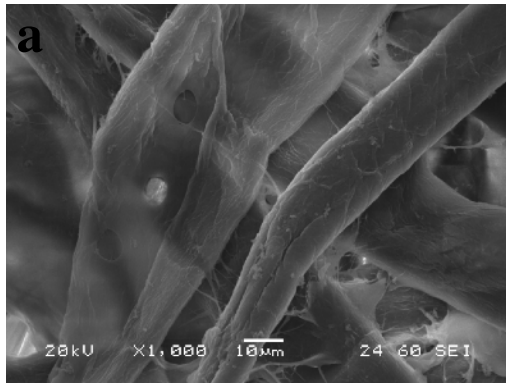
Από τα φάσματα UV-VIS παρατηρείται να μεν, μια πτώση στην κορυφή της 4NP, αλλά με όχι ταυτόχρονη αύξηση της κορυφής της 4AP στα 300nm, αλλά με αύξηση στην περιοχή των 250nm συμπεραίνοντας πως ίσως το pH της αντίδρασης να επαιξε κάποιο ρόλο λόγω του οξέος που μπορεί να έχει παραμείνει, είτε ο άργυρος με κάποιο τρόπο να αντιδρά δίνοντας κάποιο σύμπλοκο.



Εικόνα 7.3: SEM χαρτιού κυτταρίνης με επίστρωμα της σύνθεσης SiO₂@Ag της 1ης πειραματικής διαδικασίας, με μεγέθυνση x1000. Στοιχειακή Ανάλυση EDS στο υπόστρωμα (a) με επικάλυψη της σύνθεσης SiO₂@Ag και (b) χωρίς επικάλυψη. Φάσματα UV-Vis κινητικής αναγωγής 4NP σε 4AP παρουσία NaBH₄ με καταλύτη το χαρτί

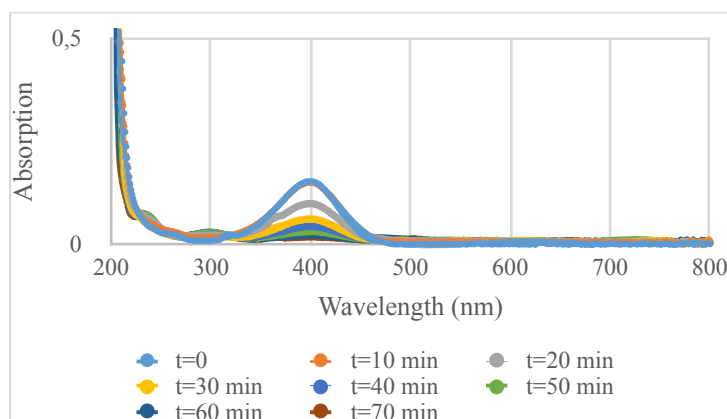
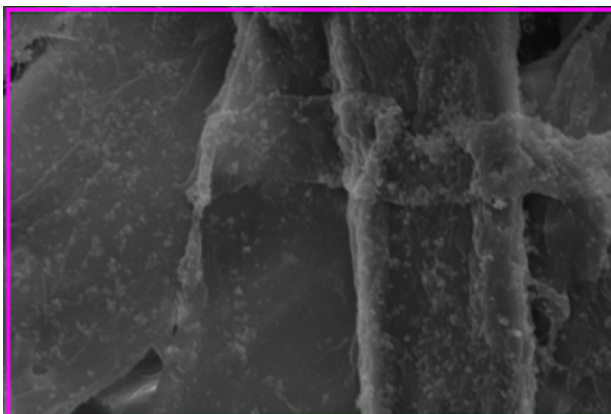
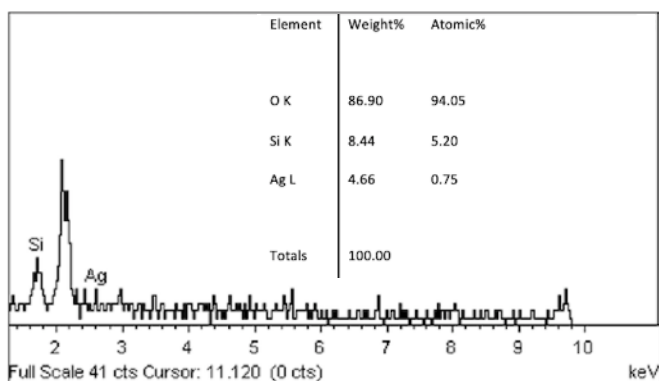
Συγκρίνοντας τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης πριν και μετά την επικάλυψη διακρίνεται η παρουσία αργύρου στο υπόστρωμα, η οποία μπορεί να χαρακτηριστεί από μία σχετική ομοιομορφία. Επίσης, από την στοιχειακή ανάλυση φαίνεται πως υπάρχει πυρίτιο, καθώς παρατηρείται αύξηση στην τιμή του οξυγόνου απ' ότι στο χωρίς επικάλυψη υπόστρωμα. Επιπλέον, το ίδιο ισχύει και για τον άργυρο, σε μικρότερη ποσότητα βέβαια, αφού η ποσότητα του στην επικάλυψη είναι σαφώς μικρότερη κατά την διεργασία παρασκευής του υλικού. Είναι σαφές πως, έχει γίνει μία καλή επικάλυψη.

Όσον αφορά, τα φάσματα UV-Vis φαίνεται ξεκάθαρα πως με την πάροδο του χρόνου η κορυφή της (4NP) αρχίζει να μειώνεται, όπου στην τελευταία μέτρηση πλησιάζει ασυπτωτικά τον άξονα x'x. Συγκεκριμένα, παρατηρείται πως, για χρόνο t=110 min ο ρύπος έχει σχεδόν αναχθεί περισσότερο από 90% και το πείραμά μας έχει σχεδόν ολοκληρωθεί. Ειδικότερα, από t=70 min και μετά η κινητική της αντίδρασης είναι πιο αργή πράγμα που περιμένουμε να συμβεί.



Εικόνα 7.4: SEM του επικαλυμμένου δοκιμίου με επίστρωμα της σύνθεσης $\text{TiO}_2@\text{Ag}$, (a) με μεγέθυνση x1000 και (b) με μεγέθυνση x2000. Σημειακή Ανάλυση EDS στο υπόστρωμα (χαρτί) όπως φαίνεται στην εστιασμένη εικόνα. Φάσματα UV-Vis κινητικής αναγωγής 4NP σε 4AP παρουσία NaBH_4 με καταλύτη το χαρτί

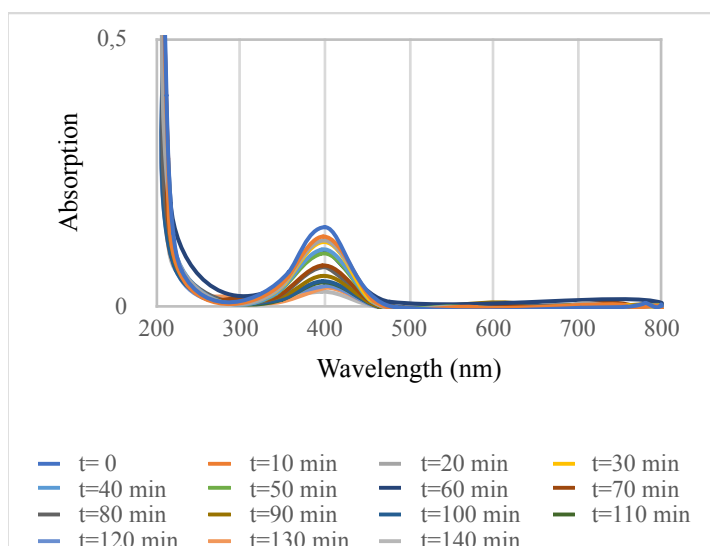
Δυστυχώς, από τις εικόνες του SEM δεν φαίνεται η παρουσία αργύρου. Από τα φάσματα UV-VIS όμως, παρατηρείται η αναγωγή της 4NP σε 4AP, αφού φαίνεται η μείωση της κορυφής της 4NP στα 400nm με ταυτόχρονη αύξηση της κορυφής της 4AP στα 300nm. Επομένως, προκύπτει το συμπέρασμα πως υπάρχει άργυρος, αλλά βρίσκεται σε πολύ μικρό μέγεθος που το συγκεκριμένο όργανο δεν μπορεί να μετρήσει. Ακόμα, η αναγωγή του ρύπου φτάνει σχεδόν στο απόλυτο για $t=70$ min, βλέποντας πως η κορυφή των 400nm έχει έρθει παράλληλα με τον $\chi\chi$ με ταυτόχρονη αύξηση της κορυφής της 4AP.



Εικόνα 7.5: SEM του επικαλυμμένου δοκιμίου με επίστρωση της σύνθεσης $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ της 2ης πειραματικής διαδικασίας. Σημειακή Ανάλυση EDS στο υπόστρωμα (χαρτί) όπως φαίνεται στην εστιασμένη εικόνα. Φάσματα UV-Vis κινητικής αναγωγής 4NP σε 4AP παρουσία NaBH_4 με καταλύτη το χαρτί

Από τις εικόνες του SEM φαίνεται να έχει δημιουργηθεί μία πολύ καλή επικάλυψη, καθώς ο άργυρος είναι διεσπαρμένος σε όλο το εύρος του υλικού μας και η στοιχειακή ανάλυση το επιβεβαιώνει. Αυτό συμβαίνει διότι, το χαρτί έχει μεγαλύτερη ιδική επιφάνεια όπως και πορώδες και επιτυγχάνεται μία σύνδεση στις χημικές και μηχανικές του ιδιότητες και δεν έχουν δημιουργηθεί συσσωματώματα.

Ομοίως και τα φάσματα ορατού - υπεριώδους είναι αρκετά καλά, όπου για $t=70$ min παρατηρείται η αναγωγή του ρύπου σε ένα ποσοστό της τάξης του 95%. Με την πάροδο του χρόνου συμβαίνει γρηγορότερα η αναγωγή.



Εικόνα 7.6: Φάσματα UV-Vis κινητικής αναγωγής 4NP σε 4AP παρουσία NaBH_4 με καταλύτη το μέταλλο επικαλυμμένο με $\text{SiO}_2@Ag$ της 2ης πειραματικής διαδικασίας

Στην συγκεκριμένη εικόνα παρατηρούμε πως για $t=140$ min η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί. Ο ρυθμός της κινητικής από την $t=100$ min και έπειτα είναι πολύ αργός ελαττώνεται μέχρι όπου αναχθεί ο ρύπος με βάση τις ποσότητες που έχουμε επιλέξει κατά την πειραματική διαδικασία. Ο ρύπος ανάγεται κατά 80%. Και σε αυτή την περίπτωση η χημική τροποποίηση με οξύ ίσως να επηρεάζει την αποτελεσματικότητα του υποστρώματος. Γενικά, έχουμε μία αργή κινητική αφού το 50% του ρύπου ανάγεται για $t=70$ min.

Κεφάλαιο 7: Ανακεφαλαίωση – Συμπεράσματα - Μελλοντική Έρευνα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε προσπάθεια για την ανάπτυξη μίας δομής νανοϋλικών πυρήνα – κελύφους, αποτελούμενων από πυριτία (SiO_2) και τιτανία (TiO_2) ως πυρήνα που προέκυψαν με βάση την τεχνική κατά την οποία, οργανοπυριτικά νανοσωματίδια με περιφερειακές εποξιομάδες δημιουργούνται με τη sol-gel μέθοδο μέσω της υδρόλυσης και συμπύκνωσης των κατάλληλων σιλανίων και άργυρο (Ag) ως κέλυφος, όπου με τη βοήθεια ενός υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς, της πολυαιθυλενιμίνης (HBPEI), επιτυγχάνεται τόσο η δημιουργία νανοσωματιδίων αργύρου, όσο και η αποφυγή συσσωματώματων. Η σύνθεση των νανοϋλικών αυτών πραγματοποιήθηκε εργαστηριακά με όσο το δυνατόν περιβαλλοντικά φιλικότερο και οικονομικότερο τρόπο, καθώς σχεδόν σε όλα τα πειράματα σύνθεσης των υλικών διατηρήθηκε η θερμοκρασία περιβάλλοντος, αποφεύχθηκε η χρήση τοξικών αντιδραστηρίων, καθώς επίσης ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το απιονισμένο νερό [18].

Αρχικά, έγινε η σύνθεση των νανοσωματιδίων $\text{SiO}_2@Ag$ με δύο διαφορετικές μεθόδους, όπου η 1^η είναι με την μορφή αιωρήματος και η 2^η με την μορφή σκόνης, με σκοπό τη σύγκριση των αποτελεσμάτων και την εύρεση της κατάλληλης μεθόδου και την βελτίωση των ιδιοτήτων. Έπειτα, ακολούθησε η σύνθεση των νανοσωματιδίων $\text{TiO}_2@Ag$ με την μορφή αιωρήματος και ακολούθησε η επικάλυψή τους σε μεταλλικά δοκίμια κράματος Ti6Al4V και σε χαρτί κυτταρίνης και ο χαρακτηρισμός των παραγόμενων νανοσωματιδίων ώστε να ελεγχθεί η επιτυχής ή μη σύνθεση των νανοϋλικών με τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά. Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκε η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) προκειμένου να εκτιμηθεί η επιτυχία της επικάλυψης και η ομοιογένεια των παραγόμενων νανοϋλικών και ακόμα να παρατηρηθεί η μορφολογία, η δομή, το σχήμα και το μέγεθός τους. Τέλος, επιλέχθηκε η φασματοσκοπία ορατού - υπεριώδους για να μελετηθεί η αναγωγή του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη. Σε κάποιες περιπτώσεις η αναγωγή του ρύπου γίνεται και σε γρηγορότερο χρόνο αλλά και σε μεγαλύτερο βαθμό, παρατηρώντας την μείωση της κορυφής της 4-νιτροφαινόλης στα 400nm με ταυτόχρονη αύξηση της κορυφής της 4-αμινοφαινόλης στα (300nm). Γενικά, από τα παραπάνω πειράματα εξάγεται το συμπέρασμα, πως η αναγωγή του ρύπου κρίνεται πιο επιτυχημένη στο χαρτί κυτταρίνης παρά στο μέταλλο όπως και οι επικαλύψεις.

Μελλοντική Έρευνα

- Εξέταση επιπλέον χρήσεων κι εφαρμογών των συγκεκριμένων νανοϋλικών SiO₂@Ag και TiO₂@Ag.
- Εφαρμογή κάποιου διαφορετικού πολυμερούς για την αναγωγή αλλά και για το μέγεθος του αργύρου.
- Βελτιστοποίηση των παραπάνω εφαρμοσμένων μεθόδων εργαστηριακής παρασκευής νανοϋλικών SiO₂@Ag και TiO₂@Ag: τροποποίηση ορισμένων παραμέτρων, όπως οι ποσότητες των αντιδραστηρίων και ο χρόνος ανάδευσης, αλλαγή και διερεύνηση νέων αντιδραστηρίων (π.χ. πρόδρομων υλικών, αναγωγικών μέσων για τον άργυρο κλπ).
- Εκτενής μελέτη/Βελτιστοποίηση της μεθόδου της εμφάνισης για την ανάπτυξη επικαλύψεων.
- Μελέτη της συμβατότητας του υλικού πυρήνα-κελύφους με διαφορετικά υλικά.
- Μελέτη τοξικότητας και αντιμικροβιακών ιδιοτήτων για τη διαβεβαίωση της ασφάλειας του τελικού προϊόντος.
- Διαφορετική χημική τροποποίηση στο υπόστρωμα του μετάλλου με σκοπό το μεγαλύτερο βαθμό και τον γρηγορότερο βαθμό αναγωγής του ρύπου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] L. Tzounis, R. Contreras-Caceres, Leonard Schellkopf, D. Jehnichen, D. Fischer, Chengzhi Cai, Petra Uhlmann, Manfred Stamm, Controlled growth of Ag nanoparticles decorated onto the surface of SiO₂ spheres: A nanohybrid system with combined SERS and catalytic properties.
- [2] Michael Arkas, Marilina Douloudi, Eleni Nikoli, Georgia Karountzou, Ioanna Kitsou, Eleni Kavetsou, Dimitrios Korres, Stamatina Vouyiouka, Athena Tsetsekou, Konstantinos Giannakopoulos, Michaela Papageorgiou. Additional data on the investigation of the reaction mechanisms for the production of silica hyperbranched polyethylene imine silver nanoparticle composites.
- [3] Muhammad Rafiquea, Muhammad Bilal Tahirb, Muhammad Shahid Rafiquec, and M. Hamza History and fundamentals of nanoscience and nanotechnology.
- [4] JE Hulla¹, SC Sahu and AW Hayes, Nanotechnology: History and future.
- [5] Ε. Α. ΠΑΥΛΑΤΟΥ, ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ & ΝΑΝΟ-ΥΛΙΚΩΝ: ΣΥΝΘΕΣΗ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ & ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
- [6] Rajib Ghosh Chaudhuri and Santanu Paria Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications
- [7] Ρούσση Ελένη, (2014). ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΓΙΑ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΕΛΑΦΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ (Διδακτορική Διατριβή), Μηχ. Μεταλλείων- Μεταλλουργών, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ.
- [8] Κίτσου Ιωάννα, (2018) ΥΨΗΛΗΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΝΑΝΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ (Διδακτορική Διατριβή), Μηχ. Μεταλλείων- Μεταλλουργών, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ.
- [9] Λύχνα Ελένη, (2020) ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΎΛΙΚΩΝ ΠΥΡΙΤΙΑΣ/ΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΔΟΜΗ ΠΥΡΗΝΑ/ΚΕΛΥΦΟΥΣ (Διπλωματική Εργασία), Μηχ. Μεταλλείων- Μεταλλουργών, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ.
- [10] Mahendra Rai, Alka Yadav, Aniket Gade. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials.
- [11] H. Zhang and J. F. Banfield, "Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO₂," Chemical Reviews, vol. 19, no. 114, pp. 9613-9644, 2014.

- [12] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid and F. Levy, "Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films," *Journal of Applied Physics*, no. 75, pp. 2042-2047, 1994.
- [13] Κουϊμτζής Θ., Φυτιανός Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., Χημεία Περιβάλλοντος, 1η έκδοση, Εκδόσεις Επιστημονικών Βιβλίων και Περιοδικών Θεσσαλονίκη, (1998), 223,306.
- [14] Zelekew A. O., Kuo D.-H., Facile synthesis of SiO₂@CuxO@TiO₂ heterostructures for catalytic reductions of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline organic pollutants, *Appl. Surf. Sci.*, 393, (2017), 110–118.
- [15] Rivas B.L., Pereira E., Moreno – Villoslada I., Water – soluble polymer – metal ion interaction, *Prog. Polym. Sci.*, 28, (2003), 173 – 208
- [16] LARRY L. HENCH and JON K. WEST *The Sol-Gel Process*
- [17] ΚΩΝ. Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ & ΝΑΝΟΥΛΙΚΑ Σύνθεση, Ιδιότητες & Εφαρμογές.
- [18] Οικονόμου Γεώργιος Ι. (2016). ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ-ΥΔΡΟΦΟΒΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΠΥΡΙΤΙΑΣ - ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ (Διπλωματική Εργασία), Μηχ. Μεταλλείων- Μεταλλουργών, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ.
- [19] Μαρία Όξενκιουν - Πετροπούλου, Α. Παππά. ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ - ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ. Αθήνα : ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΕΜΠ, 2009.
- [20] K. Nischala, Tata N. Rao, Neha Hebalkar Silica–silver core–shell particles for antibacterial textile application.
- [21] Henrika Granbohm , Juha Larismaa, Saima Ali , Leena-Sisko Johansson and Simo-Pekka Hannula Control of the Size of Silver Nanoparticles and Release of Silver in Heat Treated SiO₂-Ag Composite Powders.
- [22] Michael Arkas, Dimitris Tsiourvas Organic/inorganic hybrid nanospheres based on hyperbranched poly(ethylene imine) encapsulated into silica for the sorption of toxic metal ions and polycyclic aromatic hydrocarbons from water.
- [23] Mohammad Jamir Ahemad, Yeon-Tae Yu Investigating the mechanism of uniform Ag@SiO₂ core-shell nanostructures synthesis by a one-pot sol–gel method
- [24] Michael Arkas, G. Kithreoti, N. Boukos, I. Kitsou, F. Petrakli, K. Panagiotaki. Two completely different biomimetic reactions mediated by the same matrix producing inorganic/organic/inorganic hybrid nanoparticles.

- [25] I. Kitsou, P. Panagopoulos, Th. Maggos, M. Arkas, A. Tsetsekou. Development of SiO₂@TiO₂ core-shell nanospheres for catalytic applications
- [26] Tuba Yetim. Corrosion Behavior of Ag-doped TiO₂ Coatings on Commercially Pure Titanium in Simulated Body Fluid Solution.
- [27] Michaela Papageorgiou, Ioanna Kitsou, Paraskevi Gkomoza, Eleni Roussi, Eleni Lychna, Panagiota Angelopoulou, Vasiliki Papalouka, Athena Tsetsekou, Synthesis of a biomimetically formed core-shell SiO₂@Ag photocatalyst for the degradation of aqueous organic pollutants
- [28] Tsiourvas D., Tsetsekou A., Papavasiliou A., Arkas M., Boukos N., A novel hybrid sol-gel method for the synthesis of highly porous silica employing hyperbranched poly(ethyleneimine) as a reactive template, *Microporous Mesoporous Mater.* 175, (2013), 59–66
- [29] M. Arkas, M. Douloudi, E. Nikoli, G. Karountzou, I. Kitsou, E. Kavetsou, D. Korres, S. Vouyiouka, A. Tsetsekou, K. Giannakopoulos, M. Papageorgiou Investigation of two bioinspired reaction mechanisms for the optimization of nano catalysts generated from hyperbranched polymer matrices