

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ» ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ « ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ »

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Φωτοκαταλυτική Σύνθεση Νανοσωματιδίων Αργύρου

> ΛΑΜΠΡΟΣ ΤΖΙΑΝΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣ

> > ΑΘΗΝΑ

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2014

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Φωτοκαταλυτική Σύνθεση Νανοσωματιδίων Αργύρου

ΛΑΜΠΡΟΣ ΤΖΙΑΝΟΣ

A.M.: 91107

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Α. Βαλαβανίδης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Α. Βαλαβανίδης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Μ. Σκούλλος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Α. Χισκιά, Ερευνήτρια Α', ΕΚΕΦΕ Δημοκριτος

Ϋ ΠΕΡΙΛΗΨΗ Ϋ

 Σε αυτήν την ερευνητική εργασία μελετάται η παραγωγή νανοσωματιδίων αργύρου (ΝΣ-Ag) από νιτρικό άργυρο με χρήση φωτοκαταλυτικής μεθόδου. Ως φωτοκαταλύτης και ταυτόχρονα σταθεροποιητής επιλέχθηκαν οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις (ΠΟΜ), SiW12O40-4 και Η₂W₁₂O₄₀-6. Η μέθοδος χαρακτηρίζεται από την απλότητά της και την αποτελεσματικότητά της, καθώς και την φιλικότητά της προς το περιβάλλον (πράσινη χημεία). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η σύνθεση γίνεται εντός υδατικού διαλύματος, σε συνθήκες περιβάλλοντος (απαιτούνται όμως ανοξικές συνθήκες), με ελάχιστα παραπροϊόντα (οξείδωση οργανικού ρύπου), σε ήπιες και μη ενεργοβόρες συνθήκες. Η νανοτεχνολογία είναι ένα σύγχρονο επιστημονικό πεδίο που αναπτύσσεται ραγδαία, καθώς δημιουργούνται και μελετώνται νέα υλικά πρωτόγνωρων ιδιοτήτων. Τα νανοσωματίδια αργύρου είναι γνωστά εδώ και χρόνια, αλλά υπό την σκέπη της νανοτεχνολογίας αναζωπυρώθηκε το ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς οι νέες μεθοδολογικές προσεγγίσεις της νανοτεχνολογίας προσθέτουν ένα νέο πεδίο μελέτης σε κλίμακα νανομέτρων. Η αποτελεσματική σύνθεση ΝΣ-Αg με όρους "πράσινης χημείας" έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς οι προτεινόμενες χρήσεις ΝΣ-Αg πληθαίνουν μέρα με τη μέρα οδηγώντας έτσι σε παραγωγή κλίμακας ΝΣ-Αg, με τις επακόλουθες πιέσεις προς το περιβάλλον. Η παραγωγή ΝΣ-Αg με χρήση ΠΟΜ δίνει καλά ελεγχόμενα αποτελέσματα, ενώ ταυτόχρονα είναι φιλική προς το περιβάλλον και οικονομική. Οι ΠΟΜ είναι εξαιρετικοί φωτοκαταλύτες που προτείνονται για περιβαλλοντικές λύσεις, ως αντιρυπαντική τεχνολογία, καθώς είναι ικανοί να αποικοδομήσουνε πλήρως πλήθος οργανικών ρύπων και σύμφωνα με τελευταίες μελέτες, μπορούν ακόμα να χρησιμοποιηθούν στην ανάκτηση μετάλλων. Προέκταση αυτού είναι η μεθοδολογία παραγωγής ΝΣ-Αg. Επίσης βάση τελευταίων μελετών, μπορούν ταυτόχρονα να σταθεροποιούν τα ΝΣ-Αg, καθιστώντας έτσι μη αναγκαία την επιπρόσθετη χρήση σταθεροποιητικών ουσιών. Αυτή η πτυχή των ΠΟΜ καθιστά την μεθοδολογία παραγωγής ΝΣ-Αg ακόμα φιλικότερη προς το περιβάλλον μέσω της μειώσεις των απαραίτητων αντιδραστηρίων. Ένα ακόμα προτέρημα είναι πως η μελετώμενη μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί για την σύνθεση και άλλων νανοδομών, για παράδειγμα τη σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού και άλλων μετάλλων, είτε και αμετάλλων όπως το σελήνιο. Από την μελέτη της εργασίας επιβεβαιώθηκε η σταθεροποιητική ιδιότητα των ΠΟΜ για τα ΝΣ-Αα, καθώς μελετήθηκε η σταθερότητα των παραγόμενων ΝΣ-Αg (κεφάλαιο 9). Επίσης βρέθηκε και ένας νέος αποτελεσματικός τρόπος ελέγχου των μεγεθών των παραγόμενων ΝΣ-Αg (κεφάλαιο 8) με την χρήση ενός ή δύο σταδίων σύνθεσης των ΝΣ-Αg, φωτοκαταλυτικά υπό υπεριώδη-ορατή ακτινοβολία, με ΠΟΜ H2W12O40-6, πετυχαίνοντας σημαντικές διαφορές στο μέσο μέγεθος με ταυτόχρονα μικρό εύρος διακύμανσης μεγεθών. Ο χαρακτηρισμός των ΝΣ-Αα έγινε με χρήση φασματοφωτ-όμετρου, ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM), και φασματοσκοπίας Raman (κεφάλαιο 10). Επίσης μελετήθηκε και η φωτοκαταλυτική συμπεριφορά της ΠΟΜ παρουσία των παραγόμενων ΝΣ-Αg (κεφάλαιο 11). Η παρούσα ερευνητική εργασία έγινε στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, με χρήση των υποδομών του κέντρου.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ : "Πράσινη" σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ : πολυοξομεταλλική ένωση, ΠΟΜ, νανοσωματίδια αργύρου, κολλοειδή ,νανοτεχνολογία, φωτοκατάλυση, πλασμονική, φωτονική, πράσινη χημεία

i ABSTRACT i

● In this thesis, the production of Silver nanoparticles (Ag-NPs) by silvernitrate, using photocatalytic method, is studied. The polyoxometalates (POMs) $SiW_{12}O_{40}^{-4}$ and $H_2W_{12}O_{40}$ ⁻⁶ were used, as photocatalysts and stabilizers at the same time. The method is characterised by its simplicity and its efficiency, as well as its friendliness to the environment (green chemistry). This is due to the fact that synthesis takes place in aqueous solution, in ambient conditions (though anoxic conditions are demanded), with minimal byproducts (oxidation of organic pollutant), in mild and non energy intensive conditions. Nanotechnology is a modern scientific field that develops rapidly, as new materials of unprecented properties are created and studied. Silver nanoparticles are known for years, but scientific interest has been stimulated again in the framework of nanotechnology, as the new methological approaches of nanotechnology add a new field of study at nanometer scale. The proposed uses of Ag-NPs multiply day by day, leading to a production scale of Ag-NPs, with the consequent pressures to the environment. So, the efficient synthesis of Ag-NPs in terms of green chemistry, is of particular interest. The production of Ag-NPs using POMs gives well controlled results, while, at the same time, it is environmentally friendly and economical. POMs are excellent photocatalysts, proposed, as anticontaminant technology, for environmental solutions, since they are capable of complete mineralization of numerous organic pollutants. According to latest studies, they can be used in metal recovery too. An extension of the latest, is the production methodology of Ag-NPs. Moreover, based on latest studies, they can also stabilise the Ag-NPs, making thus unnecessary the additional use of stabilising agents. This aspect of POMs makes the production methodology of Ag-NPs even more environmental friendly, through the reduction of the necessary reagents. A further advantage is, that the studied methodology can be applied for the synthesis of other nanostructures as well, for example, the synthesis of gold nanoparticles and other metals or non-metals, like Selenium. This thesis confirmed the stabilizing property of POMs for the Ag-NPs, through the study of the stabilization of Ag-NPs by POMs (chapter 9). A new efficient method for size control of the produced Ag-NPs was also found (chapter 10), with the use of one or two steps synthesis of Ag-NPs, photocatalytically, under UV-Vis radiation, using the POM $H_2W_{12}O_{40}$ ⁻⁶, achieving significant differences in size to simultaneously narrow range of standard deviation of sizes. The Ag-NPs characterisation was done using spectrophotometry, electronic microscopy (TEM) and Raman spectroscopy (chapter 11). The photocatalytic behavior of POM was also studied under the presence of the produced Ag-NPs (chapter 12). The present research study was done at NCSR Demokritos, using the infrastructure of the center

SUBJECT AREA: "green" synthesis of silver nanoparticles

KEYWORDS: polyoxometalates, POM, silver nanoparticles, Colloid, nanotechnology, photocatalysis, plasmonics, photonics, green chemistry

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης «Χημεία, Τεχνολογία και Διαχείριση Περιβάλλοντος» του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Το σύνολο των πειραμάτων της εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο «Καταλυτικών - Φωτοκαταλυτικών Διεργασιών (Ηλιακή Ενέργεια, Περιβάλλον)» του Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασίων Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος".

Ευχαριστώ ιδιαίτερα την Δρ. Αναστασία Χισκιά, ερευνήτρια Α του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, υπό την επίβλεψη και καθοδήγηση της οποίας πραγματοποιήθηκαν όλα τα πειράματα. Θα ήθελα να αποδώσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους καθηγητές μου, του μεταπτυχιακού προγράμματος "Χημεία, Τεχνολογία και Διαχείριση Περιβάλλοντος". Ευχαριστώ τον κ. Σκούλο Μ., Καθηγητή του Πανεπιστημίου Αθηνών και υπεύθυνου του μεταπτυχιακού προγράμματος, για τις υπέροχες ιστορίες που μας αφηγήθηκε. Ευχαριστώ τον κ. Δασενάκη Ε., Καθηγητή του Πανεπιστημίου Αθηνών, για την κατανόηση και τη βοήθειά του προς όλους τους φοιτητές του μεταπτυχιακού. Ευχαριστώ τον κ. Βαλαβανίδη Α., Καθηγητή του Πανεπιστημίου Αθηνών, για την οικολογική συνείδηση που μας εμφύσησε. Ευχαριστώ τον $\Delta \rho$. Μπούκο Μ., ερευνητή Β του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, για τις υπέροχες εικόνες. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Ηλία Παπακωνσταντίνου, για τις συμβουλές του σε επιστημονικά θέματα, όπως και όλα τα μέλη του εργαστηρίου για τις πάσης φύσεως συμβουλές τους, αλλά και για τη στήριξη που μου προσέφεραν.

> Λάμπρος Τzιάνος Βύρωνας, Δεκέμβριος, 2014



Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών



«Δημόκριτος» Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών "το πραγματικά αντίθετο του φασισμού είναι η μόρφωση και η εκπαίδευση"

ПЕРІЛНҰН І			
I	ABSTRA	CT	vi
į (ϿΕΩΡΗΤ	ΊΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1	ΠΟΛ	ΥΟΞΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	1
	1.1.	Γενικά	1
	1.2.	Ονοματολογία	2
	1.3.	Δομή	3
	1.4.	Φασματοσκοπικές ιδιότητες	5
	1.5.	Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες	6
	1.6	Φωτοχρωμικές ιδιότητες ΠΟΜ	7
	1./.	Ψωτοκαταλυτικές ιοιοτητές	11
	1.7.1	Φωτοκαταλύση με πολυοζομεταλλικές ενωσείς	12
	1./.4	Για του ποι της φωτοκαταλύσης με πολυσζομεταλλικές	14
	1.8.1	Εφαρμογές των ποινί Εφαρμονές της φωτοκατάλυσης με ΠΟΜ	18
	1.0.1		10
2	NAN	ΌΣΩΜΑΤΙΔΙΑ - ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	22
	2.1	Γενικά	22
	2.2	Κολλοειδή συστήματα	23
	2.2.1	Γενικές μέθοδοι παρασκευής κολλοειδών συστημάτων	24
	2.2.2	Ιδιότητες των κολλοειδών συστημάτων	25
	2.2.3	Σταθεροποίηση Κολλοειδών	27
	2.3	Μεταλλικά Νανοσωματίδια	29
	2.3.1	Γενικές ιδιότητες νανοσωματιδίων	29
	2.3.2	Σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων	32
	2.3.3	"Πράσινη" Σύνθεση νανοσωματιδίων	34
	2.3.4	Παράγοντες που επηρεάζουν το σχήμα και το μέγεθος νανοσωματιδίων	35
3	ПЛА	ΣΜΟΝΙΑ	37
	3.1.	Μεταλλική απόκριση στο φως	37
	3.2.	Εντοπισμένα επιφανειακά πλασμόνια (LSPR)	39
	3.3.	Κυματοδηγοί μεταλλικών νανοσωματιδίων	41
4	NAN	ΌΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΡΓΥΡΟΥ	44
	4.1	Γενικά	44
	4.2	Ιδιότητες	46
	4.2.1	Η Θεωρία του Mie-Η εξήγηση της απορρόφησης	
		μεταλλικών σωματιδίων	49
	4.3	"Πράσινη" σύνθεση	51
	4.4	Εφαρμογές	59

ĪП	ΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	61
5	ΣΥΣΚΕΥΕΣ - ΟΡΓΑΝΑ	61
5	5.1 Συσκευές φωτόλυσης	61
5	5.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM)	64
5	5.3 Φασματοφωτόμετρο ορατού – υπεριώδους (Uv-vis)	66
5	5.4 Φασματοφωτόμετρο Raman	67
5	5.5 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)	68
6	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	69
7	ΠΑΡΑΣΚΕΥΕΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ	69
Į Al	ποτελεσματα	72
8	ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΕ ΕΝΑ ΣΤΑΔΙΟ	72
8	3.1 Σύνθεση με διαφορετικές συγκεντρώσεις AgNO3 σε pH 2	73
8	3.2 Σύνθεση με διαφορετικές συγκεντρώσεις AgNO3 σε pH 5	76
8	3.3 Σύνθεση με διαφορετική ένταση ακτινοβολίας	79
9	ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΕ ΔΥΟ ΣΤΑΔΙΑ	80
9	9.1 Σύνθεση με διαφορετικές ΠΟΜ	81
9	9.2 Σύνθεση με διαφορετικέ συγκεντρώσεις Ag+	82
9	9.3 Σταθερότητα κολλοειδούς Αργύρου	84
10	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥ	98
11	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΠΟΜ/ Αg ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	114
]	12.1 Οξειδωτική φωτοκατάλυση ρύπου	115
1	12.2 Αναγωγική Φωτοκατάλυση ρύπου	119
157	νγυτυρύ αποτεάερματον συμπεράρματα Ι	126
	IZHTHZH AHOTEAEZMATMIN - ZTMITEPAZMATA	120
12	ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	126
]	13.1 Παράγοντες που επηρεάζουν το μέγεθος	127
]	13.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθεροποίηση	130
13	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	139
•	·	

🛪 Κατάλογος Σχημάτων 🞘

Κεφάλαιο 1
Σχήμα 1.1. (A) Δομή Keggin XM ₁₂ O ₄₀ ⁿ⁻ , (B) Δομή Wells-Dawson X ₂ M ₁₈ O ₆₂ ⁿ⁻
Σχήμα 1.2. Συντακτικός τύπος του ΠΟΜ $PW_{12}O_{40}^{4-}$
Σχήμα 1.3. Διάγραμμα μοριακών τροχιακών του $[VO(H_2O)_{5^{2+}}]$.
Σχήμα 1.4. (A) Υπεριώδες φάσμα $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (1.5x10 ⁻⁵ M) σε υδατικό διάλυμα, H_2SO_4 1M. (B) Φάσματα ορατού και εγγύς υπεριώδους των ανηγμένων κατά ένα και δύο ηλεκτρόνια μορφών του $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (1x10 ⁻⁴ M) σε υδατικό διάλυμα, H_2SO_4 1M
Σχήμα 1.5. Απλό μοντέλο το οποίο δείχνει τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις των πολυοξομεταλλικών ενώσεων (ΠΟΜ), οι οποίες περιέχουν δότες και δέκτες ηλεκτρονίων.
Σχήμα 1.6. Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχρωμισμού αλκυλοαμμωνιακών αλάτων πολυοξομολυβδαινικών ενώσεων.
Σχήμα 1.7 Δυναμικά οξειδοαναγωγής των ΠΟΜ και των ιόντων Αργύρου
Σχήμα 1.8. Φωτοκαταλυτικός οξειδοαναγωγικός κύκλος παρουσία ΠΟΜ ως φωτοκαταλύτη.
Σχήμα 1.9. Μηχανισμός οξείδωσης οργανικών υποστρωμάτων από διηγερμένη ΠΟΜ ένωση μέσω απόσπασης ατόμου υδρογόνου ή απόσπασης ηλεκτρονίου.
Σχήμα 1.10 . Χαρακτηριστική δομή αζωχρωμάτων.
Κεφάλαιο 2
Σχήμα 2.1 α) στερεοχημική σταθεροποίηση και β) ηλεκτροστατική σταθεροποίηση κολλοειδών μονάδων.
Σχήμα 2.2 . Ενεργειακά διαγράμματα μετάλλου και ημιαγωγού εκτεταμένων και νανομετρικών διαστάσεων.
Κεφάλαιο 3
Σχήμα 3.1. Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού δημιουργίας ταλαντώσεων πλάσματος.
Σχήμα 3.2 . Το ηλεκτρικό πεδίο εισερχόμενου φωτός επάγει ομοιόμορφη πόλωση σε ένα μεταλλικό νανοσωματίδιο. Η συνθήκη για να ισχύει αυτό είναι το νανοσωματίδιο να είναι κατά πολύ μικρότερο του μήκους κύματος.
Σχήμα 3.3. Διάγραμμα του μήκους κύματος εμφάνισης του πλασμονίου συναρτήσει του μεγέθους για σωματίδια Ag σχήματος σφαίρας, πενταγώνου και τριγώνου. Αντιπροσωπευτικές εικόνες ΤΕΜ παρουσιάζονται στο πάνω μέρος της εικόνας από όπου και προσδιορίστηκαν τα μεγέθη των σωματιδίων. Οι μετρήσεις αφορούν μεμονωμένα σωματίδια.
Synta 2 4 Mayoguido Ding Desonator a) Európia TEM a) évil para ana Sourás h) Tarawarané
2χημα 3.4. ννανεguide King Resonator. α) Είκονα Τείνι ολοκληρης της σομης, σ) Ιοπογραφική εικόνα καταγεγραμμένης με SNOM, b-i) Οπτικές εικόνες εγγύς πεδίου της διεγερμένης δομής με μήκη κύματος από 1530 nm ως 1590 nm σε βήματα των 10 nm των οποίων η κλίμακα φαίνεται στο b, j) Η μέση ένταση του φωτός ως προς την έξοδο του g και i.
$\Sigma_{n} = 25 \Pi_{n} = 25 \Pi_{$
2χημα 5.5. Πειραματική οιαταςή για την επαληθευσή της διαδοσής κυματών διαμέσου αλυσίδων μεταλλικών νανοσωματιδίων, με τον μηχανισμό των πλασμονίων επιφανείας
Κεφάλαιο 4
Σχήμα 4.1. Οπτικές ιδιότητες ΝΣ-Ag. a) συνολικό φάσμα (μαύρο), φάσμα απορρόφησης (κόκκινο), φάσμα σκέδασης (μπλε) σφαιρικού ΝΣ-Ag 40nm. b) συνολικό φάσμα (μαύρο),

φάσμα απορρόφησης (κόκκινο), φάσμα σκέδασης (πράσινο) σφαιρικού NΣ-Ag 60nm.

xi

45

🕂 Κατάλογος Σχημάτων 🎘

Κεφάλαιο 5	61
Σχήμα 5.1. Στο σχήμα παρουσιάζεται η συσκευή φωτόλυσης 1000W Arc Lamp (1000W Oriel). Διακρίνονται: α. Τροφοδοτικό, β. Εκκινητής, γ. Λάμπα ξένου, δ. Σωλήνας εξαερισμού, ε.Συγκεντρωτικός φακός, ζ. Φίλτρο νερού, η. Cut off φίλτρο, θ. Μαγνητικός αναδευτήρας, ι.Υποδοχέας κυψελίδας, κ.Κυψελίδα, λ. Θερμοστάτης	• • 62
Σχήμα 5.2. Σχηματική αναπαράσταση λειτουργικής δομής φασματοφωτόμετρου	66
Σχήμα 5.3. Φασματοφωτόμετρο Raman. α) σχηματική παρουσίαση των δομών του φασματοφωτόμετρου Raman, β) εικόνα του του φασματόμετρου Renishaw inVia Reflex με το μικροσκόπιο αριστερά και την CCD κάμερα δεξιά του.	• • 67
Σχήμα 5.4. Σχηματική παρουσίαση της λειτουργικής δομής της HPLC	68
Κεφάλαιο 10	98
Σχήμα 10.1.Φάσματα σφαιρικών νανοσωματιδίων αργύρου διαφορετικών μεγεθών	98
Σχήμα 10.2. Θεωρητικά υπολογισμένα φάσματα απορρόφησης, από πλασμόνια επιφανείας, σφαιρικών νανοσωματιδίων αργύρου με διαφορετικό μέγεθος σε νερό. Μέγεθος ΝΣ-Ag (a),2-20nm, (b)24-60nm, (c)60-90nm, (d)100-160nm	• • 99
Σχήμα 10.3 . Φάσμα Raman της ΠΟΜ [Na ₆ H ₂ W ₁₂] ⁻⁶	111
Κεφάλαιο 11	114
Σχήμα 11.1 . Φωτοκαταλυτικός οξειδοαναγωγικός κύκλος ΠΟΜ	114

Σχήμα 11.2. Συντακτικός τύπος της 2,4-διχλωροφαινόλης	115
Σχήμα 11.3 . Συντακτικός τύπος της ένωσης Naphthol blue black	119

Κεφάλαιο 2	22
Εικόνα 2.1. α) γάλα, β) καπνός. Το γάλα και ο καπνός είναι γνωστά παραδείγματα κολλοειδών συστημάτων.	• 23
Κεφάλαιο 4	44
Εικόνα 4.1. Το κύπελλο του Λυκούργου. Αριστερά το φως ανακλάται στην επιφάνεια του κύπελλου, Δεξιά το φως διαπερνά το κύπελλο.	• 45
Εικόνα 4.2. Εικόνες ΤΕΜ νανοσωματιδίων αργύρου: (a) κύβοι, (b) τρίγωνα, (c) καλώδια., (d) μία ευθυγράμμιση των καλωδίων.	• 54
Εικόνα 4.3. (α) φάσματα νανοσωματιδίων Αργύρου που προέρχονται από διαφορετικές μοριακές αναλογίες, (β) μία αντιπροσωπευτική εικόνα ΤΕΜ των ΝΣ-Ag που λαμβάνονται από το μίγμα, (γ) ιστόγραμμα μεγέθους των ΝΣ-Ag από περίπου 200 ΝΣ από την εικόνα ΤΕΜ που δείχνει την κατανομή των ΝΣ-Ag και (δ) να μεγεθυμένο νανοσωματίδιο Ag	• • 58
Κεφάλαιο 5	61
Εικόνα 5.1. Φωτογραφία της διάταξης φωτόλυσης 1000W Arc Lamp (1000W Oriel)	61
Εικόνα 5.2. Κυψελίδα χαλαζία 4ml	62
Εικόνα 5.3. Συσκευή φωτόλυσης Black Box	63
Εικόνα 5.4. Γυάλινη κυψελίδα 15ml	63
Εικόνα 5.5. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (ΤΕΜ). α) φωτογραφία του οργάνου, β) επεξήγηση τμημάτων του οργάνου	• 64
Εικόνα 5.6. Φωτογραφία από το φασματοφωτόμετρο Lambda 19 της Perkin-Elmer	66
Κεφάλαιο 10	98
Εικόνα 10.1 . Εικόνες ΤΕΜ για το δείγμα 1. Η κλίμακα είναι α)0,5μm, β)100nm, γ)50nm, δ)20nm, ε)20nm, στ)20nm. Στην εικόνα φαίνονται νανοσωματίδια αργύρου	• 100
Εικόνα 10.2 . Εικόνες ΤΕΜ για το δείγμα 2. Η κλίμακα είναι α)0,2μm, β)100nm, γ)50nm, δ)20nm, ε)20nm, στ)20nm. Στην εικόνα φαίνονται νανοσωματίδια αργύρου	• 101
Εικόνα 10.3. Εικόνες ΤΕΜ για το δείγμα 3. Η κλίμακα είναι α)0,5μm, β)0,2μm, γ)100nm, δ)100nm, ε)50nm, στ)20nm. Στην εικόνα φαίνονται νανοσωματίδια αργύρου	• 102
Εικόνα 10.4. Εικόνες ΤΕΜ για το δείγμα 4. Η κλίμακα είναι α)0,2μm, β)100nm, γ)100nm, δ)50nm, ε)20nm, στ)20nm. Στην εικόνα φαίνονται νανοσωματίδια αργύρου	• 103
Κεφάλαιο 12	126
Εικόνα 12.1. Εικόνα ΤΕΜ ΝΣ-Αg. Συσσωμάτωση ΝΣ-Αg σε διαφορετικές φάσεις	131
Εικόνα 12.2 . Μεγεθύνσεις της εικόνας 13.1. α) Δύο ΝΣ-Αg που συγχωνεύονται σε ένα. β) Δύο ΝΣ-Αg που βρίσκονται σε επαφή. γ) ΝΣ-Αg αποτέλεσμα συγχώνευσης δύο ΝΣ-Ag. δ) ΝΣ-Ag που πιθανών προέρχεται από συγχώνευση.	• • 132
Εικόνα 12.3. Εικόνα ΤΕΜ ΝΣ-Ag. α) περίπτωση συσσώρευση (agglomeration) και β) περίπτωση συσσωμάτωση (aggregation)	• 134

Κεφάλαιο 8

Γράφημα 8.1. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο ενός • σταδίου. α) - ε) επαναλήψεις με τις ίδιες συνθήκες. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10⁻³M, • ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ 1x10⁻⁴M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M. 73

Γράφημα 8.2. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο ενός • σταδίου. α) - δ) επαναλήψεις με τις ίδιες συνθήκες. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10⁻³M, • ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ $2x10^{-4}$ M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M. 74

Γράφημα 8.3. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο ενός ٠ σταδίου. α) - δ) επαναλήψεις με τις ίδιες συνθήκες. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10⁻³M, • ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M. 75

Γράφημα 8.4. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο ενός • σταδίου. α) - ε) επαναλήψεις με τις ίδιες συνθήκες. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10⁻³M, ٠ ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ 1x10⁻⁴M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση. 76

Γράφημα 8.5. Φάσματα απορρόφησης ΝΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο ενός • σταδίου. α) - ε) επαναλήψεις με τις ίδιες συνθήκες. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10⁻³M, ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ $2x10^{-4}$ M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση. 77

Γράφημα 8.6. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο ενός σταδίου. α) - στ) επαναλήψεις με τις ίδιες συνθήκες. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10⁻³M, • ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση. 78

Γράφημα 8.7. Φάσμα απορρόφησης ΝΣ-Ag, το οποίο έχει συντεθεί με τη μέθοδο ενός σταδίου. Συνθήκες: [H₂W₁₂O₄₀]⁻⁶ 1x10⁻³M, ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M, σε pH 2 ρυθμισμένο με $HClO_4$ 0,01 M, συσκευή φωτόλυσης Black Box.

Γράφημα 8.8. Φάσμα απορρόφησης ΝΣ-Ag, το οποίο έχει συντεθεί με τη μέθοδο ενός σταδίου. Συνθήκες: [H₂W₁₂O₄₀]⁻⁶ 1x10⁻³M, ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M, συσκευή φωτόλυσης Oriel 1000W.

Κεφάλαιο 9

xiv

Γράφημα 9.1. Φάσματα απορρόφησης ΝΣ-Αg, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο • σταδίων. Με πράσινο από $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$, με πορτοκαλί από $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$. Συνθήκες: ΠΟΜ • 1x10⁻³M, ΠΟΜ⁻ 7x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M. 81

Γράφημα 9.2. Φάσματα απορρόφησης ΝΣ-Αg, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο • σταδίων. Συγκέντρωση AgNO₃ : α) $1x10^{-4}M$, β) $2x10^{-4}M$, γ) $5,7x10^{-4}M$. Υπόλοιπες συνθήκες: [SiW₁₂O₄₀]⁻⁴ 1x10⁻³M, [SiW₁₂O₄₀]⁻⁵ 7x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M. 82

Γράφημα 9.3. Φάσματα απορρόφησης ΝΣ-Αg, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο • σταδίων. Συγκέντρωση AgNO₃ : α) $2x10^{-4}$ M, β) 5,7 $x10^{-4}$ M. Υπόλοιπες συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ • 1x10⁻³M, H₂W₁₂O₄₀]⁻⁷ 7x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M.

83 Γράφημα 9.4. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: [H2W12O40]-6 1x10-3M, [H2W12O40]-7 7x10-4M, AgNO3 5,7x10-4M, • ισοπροπανόλη 1M, σε pH 2 ρυθμισμένο με $HClO_4$ 0,01 M. •

84 Γράφημα 9.5. Φάσματα απορρόφησης ΝΣ-Αg, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: [H2W12O40]-6 1x10-3M, [H2W12O40]-7 7x10-4M, AgNO3 5,7x10-4M, • ισοπροπανόλη 1M, σε pH 2 ρυθμισμένο με $HClO_4 0,01$ M.

84 Γράφημα 9.6. Φάσματα απορρόφησης ΝΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10-3M, $[H_2W_{12}O_{40}]^{-7}$ 7x10-4M, AgNO₃ 5,7x10-4M, • ισοπροπανόλη 1M, σε pH 2 ρυθμισμένο με $HClO_4 0,01$ M.

72

٠

79

٠

٠

٠

79 80

🛪 Κατάλογος Γραφημάτων 🞘

Γράφημα 9.7. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10 ⁻³ M, $[H_2W_{12}O_{40}]^{-7}$ 7x10 ⁻⁴ M, AgNO ₃ 5,7x10 ⁻⁴ M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO ₄ 0,01 M.	• • 85		
Γράφημα 9.8. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο	•		
Γράφημα 9.9. Μεταβολή της απορρόφησης των ΝΣ-Ag ως προς τον χρόνο, για μήκος κύματος 417 nm, για τα πειράματα 1 έως 4.	• 86		
Γράφημα 9.10. Μεταβολή της απορρόφησης στα 417 nm ανηγμένης ως προς την αρχική απορρόφηση, ως προς τον χρόνο, για τα πειράματα 1 έως 4	• 86		
Γράφημα 9.11. Μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Ag ως προς τον χρόνο, για τα πειράματα 1 έως 4.	• 87		
Γράφημα 9.12. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10 ⁻³ M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10 ⁻⁴ M, AgNO ₃ 1x10 ⁻⁴ M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.	• • 88		
Γράφημα 9.13. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10 ⁻³ M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10 ⁻⁴ M, AgNO ₃ 1x10 ⁻⁴ M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.	• • 88		
Γράφημα 9.14. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10 ⁻³ M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10 ⁻⁴ M, AgNO ₃ 1x10 ⁻⁴ M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.	• • 89		
Γράφημα 9.15. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10 ⁻³ M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10 ⁻⁴ M, AgNO ₃ 1x10 ⁻⁴ M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.	• • 89		
Γράφημα 9.16. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10 ⁻³ M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10 ⁻⁴ M, AgNO ₃ 1x10 ⁻⁴ M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.	• • 89		
Γράφημα 9.17. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10 ⁻³ M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10 ⁻⁴ M, AgNO ₃ 1x10 ⁻⁴ M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.	• • 90		
Γράφημα 9.18 . Μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής απορρόφησης των NΣ-Ag ως προς τον χρόνο, για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO ₃ $1x10^{-4}$ M.	• 90		
Γράφημα 9.19 . Μεταβολή της κορυφής απορρόφησης των NΣ-Ag ως προς τον χρόνο, για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO ₃ $1x10^{-4}$ M.	• 91		
Γράφημα 9.20 . Μεταβολή της κορυφής απορρόφησης των NΣ-Ag ανηγμένης ως προς την απορρόφηση την πρώτη μέρα μετά την σύνθεση, ως προς τον χρόνο, για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO ₃ 1x10-4M.	• • 91		
Γράφημα 9.21. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10 ⁻³ M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10 ⁻⁴ M, AgNO ₃ 2x10 ⁻⁴ M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.	• • 92		
Γράφημα 9.22. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10 ⁻³ M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10 ⁻⁴ M, AgNO ₃ 2x10 ⁻⁴ M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.	• • 92		
Γράφημα 9.23. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10 ⁻³ M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10 ⁻⁴ M, AgNO ₃ 2x10 ⁻⁴ M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.	• • 93		
Γράφημα 9.24. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10 ⁻³ M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10 ⁻⁴ M, AgNO ₃ 2x10 ⁻⁴ M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.	• • 93		

🔊 Κατάλογος Γραφημάτων 🞘

Γράφημα 9.25. Μεταβολή της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Ag ως προς τον χρόνο, για τα 94 πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 2x10⁻⁴M. Γράφημα 9.26. Μεταβολή της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Ag ανηγμένης ως προς την • απορρόφηση την πρώτη μέρα μετά την σύνθεση, ως προς τον χρόνο, για τα πειράματα • συγκεντρώσεως AgNO₃ $2x10^{-4}$ M. 94 Γράφημα 9.27. Μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Ag ως προς • τον χρόνο, για τα πειράματα συγκεντρώσεως $AgNO_3 2x10^{-4}M$. 94 Γράφημα 9.28. Μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Αg ως προς • απορρόφησή της, για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 2x10-4M. 95 Γράφημα 9.29. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο • σταδίων. Συνθήκες: [SiW12O40]-4 1x10-3M, [SiW12O40]-5 7x10-4M, AgNO3 5,7x10-4M, • 96 ισοπροπανόλη 1Μ, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση. Γράφημα 9.30. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο • σταδίων. Συνθήκες: [SiW12O40]-4 1x10-3M, [SiW12O40]-5 7x10-4M, AgNO3 5,7x10-4M, • ισοπροπανόλη 1Μ, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση. 96 Γράφημα 9.31. Μεταβολή της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Ag ως προς τον χρόνο (με • χρώμα) και επίσης μεταβολή της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Ag ανηγμένη ως προς την απορρόφηση την πρώτη μέρα μετά την σύνθεση, συναρτήσει του χρόνου (χωρίς χρώμα), για τα • πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M. 97 Γράφημα 9.32. Μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Ag ως προς ٠ τον χρόνο, για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M. 97 Κεφάλαιο 10 80 Γράφημα 10.1. Φάσματα νανοσωματιδίων αργύρου με την μέθοδο δύο σταδίων. α) Δείγμα 1 και β) Δείγμα 2. Συνθήκες α) και β) : ΠΟΜ $[Na_6H_2W_{12}]^{-6}$ 10⁻³M, AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01M. 105 Γράφημα 10.2. Φάσματα νανοσωματιδίων αργύρου με την μέθοδο ενός σταδίου. α)Δείγμα 3 και • β) Δείγμα 4. Συνθήκες α) και β) ΠΟΜ $[Na_6H_2W_{12}]^{-6}$ 10⁻³M, AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M. α) pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01M και β) pH 5 χωρίς ρύθμηση. 106 Γράφημα 10.3. Ιστόγραμμα κατανομής μεγέθους για τα ΝΣ-Αg του δείγματος 1. Πληθυσμός 176 σωματίδια, Μέσος όρος μεγέθους σωματιδίων 10.5 nm, Τυπική απόκληση ± 1.8 nm, Εκατοστιαία τυπική απόκληση 17.4 %. 107 Γράφημα 10.4. Ιστόγραμμα κατανομής μεγέθους για τα ΝΣ-Αg του δείγματος 3. Πληθυσμός 163 σωματίδια, Μέσος όρος μεγέθους σωματιδίων 79,4 nm, Τυπική απόκληση ± 10,1 nm, • Εκατοστιαία τυπική απόκληση 12,7 %. 107 Γράφημα 10.5. Ιστόγραμμα κατανομής μεγέθους για τα ΝΣ-Αg του δείγματος 4. Πληθυσμός 220 σωματίδια, Μέσος όρος μεγέθους σωματιδίων 21,2 nm, Τυπική απόκληση ± 3,6 nm, Εκατοστιαία τυπική απόκληση 16,6 %. 108 Γράφημα 10.6. Ιστόγραμμα κατανομής μεγέθους για τα ΝΣ-Αg των δειγμάτως 1,3 και 4. • Σύγκριση των γραφημάτων 11.3, 11.4 και 11.5. 109 **Γράφημα 10.7.** Φάσματα Raman της ΠΟΜ $[Na_6H_2W_{12}]^{-6}$ από διάλυμα $1x10^{-3}M$. Στα παραπάνω • φάσματα δεν φαίνεται καμία κορφή για το υγρό δείγμα, ενώ καθώς στεγνώνει αρχίζουν να εμφανίζονται κορυφές. Με κόκκινο υπερπυκνό διάλυμα και με πράσινο το φάσμα υποβάθρου • για το υλικό επικάλυψης. 110 **Γράφημα 10.8.** Φάσματα Raman της ΠΟΜ $[Na_6H_2W_{12}]^{-6}$. α) Με πράσινο από την εμπορικός διαθέσιμη συσκευασία και με μπλε από την ξήρανση διαλύματος 1x10-3M. β) το φάσμα για μεγαλύτερο εύρος μήκους κύματος, δεν παρατηρείται καμία απορρόφηση μετά τα 1100 cm⁻¹. 110 **Γράφημα 10.9.** Φάσματα Raman ΠΟΜ και ΠΟΜ παρουσία ΝΣ-Ag. 112 • Γράφημα 10.10. Φάσματα Raman ΠΟΜ και ΠΟΜ παρουσία ΝΣ-Ag. Με μπλε η ΠΟΜ 113 $[Na_6H_2W_{12}]^{-6}$ και με μαύρο παρουσία NΣ-Ag. Με μοβ επισημαίνεται η περιοχή ενδιαφέροντος.

Κεφάλαιο 1	1
Πίνακας 1.1. Χρωματισμός οξειδίων μετάλλων που περιέχουν προσμίξεις άλλων στοιχείων κατά την ακτινοβόληση τους με υπεριώδη ακτινοβολία.	• 9
Πίνακας 1.2. Φωτοευαίσθητα αλκυλαμμωνιακά άλατα πολυοξομολυβδαινικών ενώσεων σε στερεά μορφή.	• 10
Κεφάλαιο 2	22
Πίνακας 2.1. Είδη κολλοειδών συστημάτων.	23
Κεφάλαιο 11	114
Πίνακας 11.1. Κατασκευή πρότυπης καμπύλης για την 2,4 διχλωροφαινόλη	116

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΠΟΛΥΟΞΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

1.1. Γενικά

Με τον όρο πολυοξομεταλλικές ενώσεις (ΠΟΜ) ή πολυοξοανιόντα εννοούμε τα αρνητικά φορτισμένα ολιγομερή συσσωματώματα ιόντων οξυγόνου και μετάλλων (metal-oxygen clusters), όπου το μέταλλο βρίσκεται στη μεγαλύτερη οξειδωτική του κατάσταση με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση d⁰. Τα ιόντα του μετάλλου συνδέονται μεταξύ τους με γέφυρες οξυγόνου. Η πρώτη πολυοξομεταλλική ένωση, που είναι σήμερα γνωστή ως 12μολυβδαινοφωσφορικό αμμώνιο, (NH₄)₃PMo₁₂O₄₀, περιγράφηκε για πρώτη φορά το 1826 από τον Berzelius¹. Στη συνέχεια, το 1862, οι Miolati, Pizzighelli και Rosenheim² έκαναν την πρώτη συστηματική προσπάθεια να κατανοήσουν την φύση των πολυοξομεταλλικών ενώσεων. Έτσι αναπτύχθηκε η θεωρία κατά την οποία η δομή της πολυοξομεταλλικής ένωσης βασίζεται στο εξαεδρικής διάταξης κεντρικό άτομο, με υποκαταστάτες στις κορυφές του οκταέδρου ανιόντα MO_4^{-2} ή $M_2O_7^{-2}$. Η θεωρία αυτή απέτυχε να εξηγήσει τη σωστή βασικότητα και τη στερεοχημεία των ετεροπολυανιόντων και έτσι αμφισβητήθηκε κυρίως από τον Pauling το 19293. Ο Pauling υπέθεσε για τις 1:12 πολυοξομεταλλικές ενώσεις ότι ένα «κεντρικό» τετράεδρο ΧΟ₄, περιβάλλεται από 12 οκτάεδρα MoO6 ή WO6 τα οποία ενώνονται μεταξύ τους με κοινές γωνίες. Με βάσει τη δική του θεωρία, ο προβλεπόμενος τύπος για το $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ ήταν $H_4[SiO_4W_{12}O_{18}(OH)_{36}]$ και έδινε τη σωστή βασικότητα όχι όμως και την ακριβή δομή. Το 1933, ο Keggin⁴ προσδιόρισε τη δομή του $H_3PW_{12}O_4$ ·5 H_2O με τη βοήθεια των ακτίνων-Χ. Η ανακάλυψη αυτή αποτέλεσε τη βάση για τον προσδιορισμό των δομών πολλών ακόμα ΠΟΜ στα χρόνια που ακολούθησαν.

Τα πολυοξοανιόντα βρίσκονται υπό την μορφή οξέων ή αλάτων όπου το κατιόν μπορεί να είναι ανόργανο ή να περιέχει οργανική/υδρόφοβη ομάδα π.χ. N(C4H9)⁴⁺. Χαρακτηριστική ιδιότητα των πολυοξομεταλλικών αλάτων, αποτελεί η διακύμανση του υδρόφιλου ή υδρόφοβου χαρακτήρα τους με την εισαγωγή κατιόντων διαφορετικής υφής. Τα ΠΟΜ που περιέχουν μικρά κατιόντα είναι υδατοδιαλυτά, ενώ τα άλατα που περιέχουν ογκώδη κατιόντα (όπως για παράδειγμα Ba²⁺ και Pb²⁺) είναι συνήθως δυσδιάλυτα στο νερό. Επίσης, άλατα των ΠΟΜ με κατιόντα τα οποία είναι υδρόφοβα διαλύονται σε αρκετούς οργανικούς διαλύτες. Τέλος τα ΠΟΜ υπό τη μορφή οξέων, είναι

ευδιάλυτες ενώσεις τόσο στο νερό όσο και σε αρκετούς οργανικούς διαλύτες.

Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- a) τις ισοπολυενώσεις με γενικό τύπο [MmOy]^{z-},π.x. W₁₀O₄₀³⁻ και
- β) τις ετεροπολυενώσεις με γενικό τύπο [XxMmOy]^{η-} (x,m,y), π.x. PW₁₂O₄₀³⁻ και SiW₁₂O₄₀⁴⁻.

Το M είναι συνήθως μολυβδαίνιο ή βολφράμιο ή και σπανιότερα βανάδιο, νιόβιο ή ταντάλιο στην υψηλότερη οξειδωτική τους κατάσταση (d₀d₁). Το X που ονομάζεται ετεροάτομο ή κεντρικό άτομο μπορεί να είναι υδρογόνο ή ένα από τα στοιχεία των p ή d ομάδων του περιοδικού πίνακα (εκτός των ευγενών αερίων).

Οι ετεροπολυενώσεις ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες με βάση το λόγο του αριθμού των κεντρικών ατόμων Χως προς τον αριθμό των περιφερειακών ατόμων του μετάλλου Μ (x/m). Έτσι προκύπτουν τα ετεροπολυανιόντα με γενικούς τύπους: XM₆O₂₄ (x/m=1/6) (δομή Evans), XM₁₂O₄₀ (x/m=1/12) (δομή Keggin), X₂M₁₈O₆₂ (x/m=2/18) (δομή Dawson) κλπ. Στις πολυοξομεταλλικές ενώσεις μπορούμε να έχουμε ένα μίγμα των W, Mo, V, Nb ή Ta, οπότε προκύπτουν τα αντίστοιχα μεικτά ισοπολυανιόντα [MmM'm'Oy]^zκαι τα μεικτά ετεροπολυανιόντα [XxMmM'm'Oy]^α.

Οι ΠΟΜ αποτελούν ένα ευρύ φάσμα ενώσεων αν λάβουμε υπόψη όλους τους δυνατούς συνδυασμούς, με διαφορετικά άτομα Μ, διαφορετικά ετεροάτομα Χ (για τις ετεροπολυενώσεις), τους διαφορετικούς λόγους x/m, την ύπαρξη μεικτών πολυανιόντων και την σχετικά πρόσφατη παρασκευή και μελέτη ετεροπο-λυενώσεων που περιέχουν εν μέρει d_n (n≠0) στοιχεία μετάπτωσης όπως Mn⁺², Cu²⁺, Mn³⁺, Co³⁺, Ni²⁺ κλπ.⁵

1.2. Ονοματολογία πολυοξομεταλλικών ενώσεων

Τα τελευταία χρόνια, γίνεται προσπάθεια απάλειψης των όρων ισοπολυένωση και παράλληλα καθιέρωσης του γενικότερου όρου πολυοξοανιόν ή πολυοξομεταλλική ένωση. Πρόσφατα, οι Pope και Móller, ¹πρότειναν την καθιέρωση της γενικότερης ονομασίας «ομάδες μετάλλουοξυγόνου» (metal-oxygen clusters), η οποία δίνει έμφαση στην παρουσία των «μεταλλικών κέντρων». Η ονοματολογία των πολυοξομεταλλικών ενώσεων που χρησιμοποιείται ευρέως και είναι διεθνώς καθιερωμένη αρχίζει με έναν αραβικό αριθμό ο οποίος υποδηλώνει τον αριθμό των ατόμων του μετάλλου. Μ (της ΠΟΜ). Στη συνέχεια, μπαίνει το πρόθεμα που υποδηλώνει τον αριθμό των ατόμων του μετάλλου. Τέλος, ακολουθεί η ονομασία του απλού ανιόντος (ή του οξέος) που περιέχει το ετεροατόμου δηλώνεται (προαιρετικά) από ένα λατινικό αριθμό στο τέλος της ονομασίας.⁶ Παράδειγμα:

K₄[SiW₁₂O₄₀]: Τετρακάλιο 12-βολφραμοπυριτικό οξύ H₃[PW₁₂O₄₀]: 12-βολφραμοφωσφορικό οξύ (V)

Η πολυπλοκότητα της προτεινόμενης κατά IUPAC ονοματολογίας για τις ΠΟΜ, παρά το ότι δίνει αρκετές πληροφορίες για την πολυοξομεταλλική ένωση, την καθιστά πρακτικά ανεφάρμοστη. Για παράδειγμα το α-[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ αποδίδεται κατά IUPAC ως: 1.4, 1.9, 2.5, 2.6, 3.7, 3.8, 4.10, 5.10, 6.11, 7.11, 8.12, 9.12, -δώδεκα-μ-όξο-μ12-(τετραόξοπυρίτιο-O1.4.9,O2.5.6,O3.7.8,O10.11.12)-τετράκις[τρί-μ-όξο-τρί-(όξο-βολφράμιο)].

1.3. Δομή πολυοξομεταλλικών ενώσεων

Η μελέτη των πολυοξοβολφραμικών ενώσεων με ακτίνες Χ, έδειξε ότι οι δομές τους διέπονται από τις εξής γενικές αρχές: ^{1,7}

 Κάθε άτομο μετάλλου M(W), καταλαμβάνει ένα πολύεδρο MO_x (συνήθως ένα οκτάεδρο ή τετραγωνική πυραμίδα), τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινές κορυφές και ακμές.

2) Το μέταλλο Μ δε βρίσκεται στο κέντρο του πολυέδρου, αλλά παρουσιάζει μια μετατόπιση προς το εξωτερικό (επιφάνεια) της συνολικής δομής του πολυοξομεταλλικού ανιόντος.

Δεν έχουν παρατηρηθεί μέχρι σήμερα και δεχόμαστε ότι δεν υφίσταται δομές αποτελούμενες από οκτάεδρα MO₆, οι οποίες να περιέχουν τρεις ή περισσότερες ελεύθερες κορυφές (δηλαδή κορυφές που να καταλαμβάνονται από μη μοιρασμένα (εξωτερικά) άτομα οξυγόνου). Οι πιο κλασσικές δομές για τα ετεροπολυανιόντα είναι η δομή 1:12 (δομή Keggin) και 2:18 (δομή Dawson) (Σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1. (A) Δομή Keggin $XM_{12}O_{40}^{n-8}$, (B) Δομή Wells-Dawson $X_2M_{18}O_{62}^{n-9}$

Η δομή Keggin προσδιορίστηκε από τον Keggin το 1933 με χρήση ακτίνων X ως n δομή του $H_3[PW_{12}O_{40}]$ ·5 H_2O . Όπως ανακαλύφθηκε στην συνέχεια, n δομή αυτή ακολουθείται από όλες τις 1/12 ετεροπολυενώσεις με γενικό τύπο $(XM_{12}O_{40})^{(8-n)}$,όπου n, n οξειδωτική κατάσταση του κεντρικού

ατόμου Χ, ενώ χαρακτηριστικό της αποτελεί η συμμετρία Td που εμφανίζουν όλες οι πολυοξοβολφραμικές ενώσεις. Στα ετεροπολυανιόντα δομής Keggin, το ετεροάτομο Χ βρίσκεται στο κέντρο ενός τετραέδρου XO₄. Το τετράεδρο αυτό περιβάλλεται από 12MO₆ οκτάεδρα τα οποία σχηματίζουν τέσσερις ομάδες M_3O_{13} (όπου M=W). Τα οκτάεδρα που ανήκουν στην ίδια ομάδα M_3O_{13} ενώνονται μεταξύ τους μέσω κοινών ακμών, ενώ συνδέονται και με τα οκτάεδρα των άλλων ομάδων M_3O_{13} της ετεροπολυενώσης όσο και με το κεντρικό τετράεδρο XO₄, μέσω κοινών κορυφών. Στα οκτάεδρα MO_6 , το μέταλλο βρίσκεται ελαφρά μετατοπισμένο προς την περιφέρεια του πολυοξοανιόντος.^{10, 11} Για το $PW_{12}O_{40}^{4-}$ π.χ. η δομή του παρουσιάζεται στο σχήμα 1.2.¹⁰



Σχήμα 1.2. Συντακτικός τύπος του ΠΟΜ $PW_{12}O_{40}^{4-12}$.

Η δομή αποτελείται από ένα ετεροάτομο που περιβάλλεται από τέσσερα οξυγόνα για να σχηματίσει ένα τετράεδρο. Το ετεροάτομο βρίσκεται σε κεντρική τοποθεσία και εγκλωβισμένο από 12 οκταεδρικές MO₆-μονάδες που συνδέονται με ένα από τα γειτονικά άτομα οξυγόνου. Υπάρχουν συνολικά 24 άτομα-γεφύρες οξυγόνου που συνδέουν τα 12 άτομα μετάλλου. Στο κέντρο κάθε οκτάεδρου εδράζεται ένα άτομο μετάλλου. Τα 12 οκτάεδρα είναι τοποθετημένα σε μια σφαίρα σχεδόν σε ίση απόσταση μεταξύ τους, σε τέσσερις M₃O₁₃ μονάδες, δίνοντας στην πλήρη δομή μια συνολικά τετραεδρική συμμετρία. Το μήκος δεσμού μεταξύ των ατόμων ποικίλλει ανάλογα με το ετεροάτομο (X) και τα άτομα μετάλλου (M). Για το 12φωσφοβολφραμικό οξύ, Keggin, προσδιορίζεται το μήκος δεσμού μεταξύ του είναι στα 1.5 Å. Το μήκος δεσμού που σχηματίζουν το κεντρικό όξυγόνου με τα άτομα μετάλλων είναι 2.43 Å Το μήκος του δεσμού μεταξύ των ατόμων μετάλλου και της κάθε γέφυρας οξυγόνου είναι 1.9 Å. Τα υπόλοιπα 12 άτομα οξυγόνου που είναι το καθένα συνδεδεμένο με διπλό δεσμό με ένα άτομο μετάλλου έχουν ένα μήκος δεσμού 1,70 Å^{13, 14}. Αυτή η δομή επιτρέπει στο μόριο να ενυδατώνεται και αφυδατώνεται χωρίς σημαντικές δομικές αλλαγές με το μόριο να είναι θερμικά σταθερό, για χρήση σε αντιδράσεις φάσεως ατμού σε υψηλές θερμοκρασίες (400-500 ° C). ¹⁵

1.4. Φασματοσκοπικές ιδιότητες πολυοξομεταλλικών ενώσεων

Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις εμφανίζουν πολλές ταινίες απορρόφησης λόγω της ηλεκτρονιακής τους δομής. Για την κατανόηση της φωτοχημικής συμπεριφοράς των ΠΟΜ χρησιμοποιήθηκαν προσεγγιστικά τα διαγράμματα μοριακών τροχιακών των μονοπυρηνικών οξοσυμπλόκων ΜΧΟ₅, καθώς επίσης και το VO(H₂O)₅²⁺ (σχήμα 1.3.). Η δομή και τα φασματοσκοπικά δεδομένα των ενώσεων αυτών παρουσιάζουν αναλογία με αυτά των ΠΟΜ. Για την κατασκευή του διαγράμματος του σχήματος 1.3, χρησιμοποιείται ο π δεσμός, στο επίπεδο χν μεταξύ των τροχιακών του οξυγόνου και του μετάλλου, αλλά μόνο στον άξονα z.



Σχήμα 1.3. Διάγραμμα μοριακών τροχιακών του $[VO(H_2O)_5^{2+}]$. Τα ενεργειακά επίπεδα είναι σχεδιασμένα σε κλίμακα. ¹⁶

Όπως φαίνεται από αυτό το διάγραμμα το μέταλλο χρησιμοποιεί τα τροχιακά p_{x_0} pz, s, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} για την δημιουργία έξι σ δεσμών με τα υβριδικά τροχιακά κατάλληλης συμμετρίας των μορίων νερού και οξυγόνου. Σχηματίζεται επίσης π δεσμός με τη συμμετοχή των τροχιακών d_{xy} , d_{xz} του μετάλλου και του οξυγόνου, ενώ το d_{xy} είναι στην ουσία μη δεσμικό. Με βάσει το διάγραμμα του σχήματος 3 οι πολυοξοβολφραμικές ενώσεις στην οξειδωμένη τους μορφή (d_0) εμφανίζουν ταινίες απορρόφησης στην περιοχή 200-350 nm. Οι ταινίες αυτές αποδίδονται στις μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου από το οξυγόνο στο μέταλλο (Ο-Μ) με τη μεταφορά ηλεκτρονίου από το υψηλότερο, ενεργειακά, κατειλημμένο τροχιακό e_{π} (το οποίο ανήκει κυρίως στο οξυγόνο) στο τροχιακό b_2 (που ανήκει περι-σσότερο στο μέταλλο) ή και σε υψηλότερα ενεργειακά τροχιακά (e_{π}^* , b_1^*).

Στο σχήμα 1.4 παρουσιάζονται τα φάσματα της οξειδωμένης και ανοιγμένης μορφής (κατά 1 και 2 e⁻ αντίστοιχα) των δομών Keggin των ετεροπολυενώσεων του βολφραμίου, PW₁₂O₄₀³⁻ και SiW₁₂O₄₀¹⁷. Όπως βλέπουμε στα φάσματα των ανοιγμένων πολυοξοβολφραμικών ενώσεων μειώνεται η ένταση των ταινιών μεταφοράς φορτίου από το οξυγόνο στο μέταλλο, ενώ παρατηρείται εμφάνιση νέων ταινιών στην ορατή και στην εγγύς υπέρυθρη περιοχή ακτινοβολίας. Οι νέες αυτές ταινίες μπορούν να αποδοθούν στις d-d και M-M ηλεκτρονικές μεταπτώσεις.^{18, 19}



Σχήμα 1.4. (A) Υπεριώδες φάσμα $PW_{12}O_{40^{3-}}$ (1.5x10⁻⁵ M) σε υδατικό διάλυμα, H_2SO_4 1M. (B) Φάσματα ορατού και εγγύς υπεριώδους των ανηγμένων κατά ένα και δύο ηλεκτρόνια μορφών του $PW_{12}O_{40^{3-}}$ (1x10⁻⁴ M) σε υδατικό διάλυμα, H_2SO_4 1M.

1.5. Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των πολυοξομεταλλικών ενώσεων

Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις είναι ισχυρά οξειδωτικά αντιδραστήρια. Μπορούν δηλαδή να δέχονται και να ελευθερώνουν ηλεκτρόνια χωρίς ουσιαστική μεταβολή της δομής τους. Κατά την αναγωγή των ΠΟΜ εμφανίζεται ένα μπλε χρώμα, το οποίο οφείλεται στην χαρακτηριστική ισχυρή απορρόφηση τους στην περιοχή των 700nm. Οι ΠΟΜ μπορούν να αναχθούν κατά ένα, δύο ή και τρία ηλεκτρόνια. Η αναγωγή τους μπορεί να επιτευχθεί ηλεκτροχημικά, φωτοχημικά, με τη χρήση αναγωγικών αντιδραστηρίων ή με ραδιόλυση. Κατά την αναγωγή των ΠΟΜ συμβαίνει συχνά πρωτονίωση με αποτέλεσμα το δυναμικό αναγωγής να εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Σημαντικό ρόλο για το δυναμικό οξειδοαναγωγής παίζει επίσης το φορτίο της ένωσης. Όσο μεγαλύτερο το αρνητικό φορτίο της ΠΟΜ τόσο δυσκολότερα ανάγεται. Τα δυναμικά αναγωγής των ΠΟΜ εξαρτώνται από ποικίλους παράγοντες. Οι ενώσεις του μολυβδαινίου ανάγονται ευκολότερα από αυτές του βολφραμίου. Η πυκνότητα φορτίου του ανιόντος, αύξηση της οποίας επιφέρει, για την ίδια ομάδα πολυοξοανιόντων, μείωση του δυναμικού αναγωγής. Για παράδειγμα, το δυναμικό αναγωγής ενός ηλεκτρονίου για τις ετεροπολυενώσεις δομής Keggin PW12O403-SiW₁₂O₄₀⁴⁻, FeW₁₂O₄₀⁵⁻ кан H₂W₁₂O₄₀⁶⁻ είναι 0,221, 0,057, -0,105 кан -0,337 V αντίστοιχα (ως προς KHY). Επίσης η συσσώρευση ηλεκτρονίων προκαλεί μείωση του δυναμικού αναγωγής της ανάλογη του αριθμού των πλεκτρονίων που προστίθενται. Έτσι, για την $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ τα δυναμικά αναγωγής για την διαδοχική πρόσληψη 0, 1, 2 και 3 ηλεκτρονίων είναι αντίστοιχα 0,344, 0,144, -0,176 και -0,406 V.

Η διεγερμένη κατάσταση των πολυοξομεταλλικών ενώσεων, που προκύπτει κατά το φωτισμό τους με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος (200-400 nm), μπορεί να προσλάβει ηλεκτρόνια ευκολότερα από ότι οι ΠΟΜ στη θεμελιώδη κατάστασή τους. Τα ηλεκτρόνια αυτά η διεγερμένη ΠΟΜ μπορεί να τα προσλάβει από οργανική ένωση η οποία οξειδώνεται ενώ η ΠΟΜ ανάγεται²⁰⁻²³. Στη συνέχεια η ανηγμένη ΠΟΜ που σχηματίζεται μπορεί να επανοξειδωθεί θερμικά από διάφορα οξειδωτικά αντιδραστήρια όπως Ο₂, Η₂Ο₂, Η⁺, μεταλλικά ιόντα, κα.

Κατά την φωτοχημική αναγωγή των ΠΟΜ παρουσία οργανικού υποστρώματος ακολουθείται μια σειρά αντιδράσεων:

ПОМ ---> ПОМ*

$ΠOM^* \xrightarrow{hv} > ΠOM + θερμότητa$

Η φωτοχημική αναγωγή των ΠΟΜ οφείλεται στην φωτοευαισθησία των ενώσεων αυτών¹⁷.

1.6. Φωτοχρωμικές ιδιότητες ΠΟΜ (σε στερεά κατάσταση)

Φωτοχρωμικό θεωρείται ένα υλικό όταν οι ιδιότητες του, που σχετίζονται με την απορρόφηση ακτινοβολίας μεταβάλλονται κατά την οπτική του διέγερση. Ο επαγόμενος χρωματισμός του μπορεί να παραμένει και μετά την απομάκρυνση της πηγής διέγερσης. Σε αρκετές περιπτώσεις το φαινόμενο είναι αντιστρέψιμο, ανάλογα με τις συνθήκες, και το υλικό επανέρχεται στον αρχικό χρωματισμό του. Η φωτοχημική αναγωγή των ΠΟΜ προς σχηματισμό της ανηγμένης τους μορφής (χαρακτηριστικού μπλε χρώματος), σε διάλυμα, έχει μελετηθεί εκτενώς στο παρελθόν.²⁴ Αντίθετα η μελέτη των φωτοχρωμικών ιδιοτήτων των ΠΟΜ σε στερεά κατάσταση είναι περιορισμένη, ενώ τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον. Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενες ενότητες κατά την ακτινοβόληση των

ΠΟΜ με υπεριώδη ή εγγύς ορατή ακτινοβολία, ηλεκτρόνια μεταπίπτουν από ενεργειακές καταστάσεις χαμηλής ενέργειας που περιλαμβάνουν κυρίως τα 2p τροχιακά του οξυγόνου (η ζώνη σθένους σε ένα μοντέλο ζωνών) σε ηλεκτρονιακές καταστάσεις υψηλής ενέργειας που περιλαμβάνουν τα d τροχιακά του μετάλλου (ζώνη αγωγιμότητας σε ένα μοντέλο ζωνών). Στο σχήμα 1.5 απεικονίζονται οι πρωτογενείς φωτοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο μόριο μιας πολυοξομεταλλικής ένωσης.

Στις ΠΟΜ που περιέχουν στο μόριό τους ετεροάτομα και ειδικά μίγμα μετάλλων, οι φορείς φορτίου που δημιουργούνται από την απορρόφηση της ακτινοβολίας (ηλεκτρόνια και οπές) παγιδεύονται σε «παγίδες» ηλεκτρονίων και οπών αντίστοιχα. Οι παγίδες αυτές αντιστοιχούν σε ηλεκτρονικές καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας σε σχέση με την ενέργεια των ηλεκτρονιακών καταστάσεων υψηλής και χαμηλής ενέργειας, ενώ οφείλονται στην παρουσία των ετεροατόμων ή των αντισταθμιστικών ιόντων.



Σχήμα 1.5. Απλό μοντέλο το οποίο δείχνει τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις των πολυοξομεταλλικών ενώσεων (ΠΟΜ), οι οποίες περιέχουν δότες και δέκτες ηλεκτρονίων. (α) δημιουργία φορέων φορτίου, (b) δέσμευση ηλεκτρονίου και οπής (c) αποδέσμευση ηλεκτρονίου η οποία οφείλεται σε διέγερση (d) επανένωση μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής. Τα ηλεκτρόνια συμβολίζονται με ε και οι οπές με h⁺

Εάν η διαφορά ενέργειας, ΔΕ, (σχήμα 1.5) είναι αρκετά μεγάλη συγκρινόμενη με την ΚΤ, τότε η ενέργεια θερμικής αποδιέγερσης από την κατάσταση παγίδευσης είναι μηδαμινή με συνέπεια την σταθερότητα της δημιουργούμενης ηλεκτρονιακής κατάστασης. Οι παγιδευμένοι φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια και οπές) μπορούν να απελευθερωθούν με θερμική ή οπτική διέγερση. Στην πρώτη περίπτωση, η ακτινοβολημένη ΠΟΜ θερμαίνεται έως ότου υπερβεί το ενεργειακό όριο ΔΕ, ενώ στη δεύτερη περίπτωση αυτό προκαλείται από την ενέργεια ενός προσπίπτοντος φωτονίου. Έτσι το παγιδευμένο ηλεκτρόνιο (ή οπή) μπορεί να ξεφύγει από την «παγίδα» και να επανενωθεί με την οπή (ή το ηλεκτρόνιο). Εάν διάφορες ενεργειακές στάθμες του ετεροατόμου ή του αντισταθμιστικού ιόντος μπορούν να δράσουν ως δέκτες, εντός του ενεργειακού χάσματος του συμπλόκου Ο→Μ LMCT (Ligand-to-metal charge transfer, LMCT), τότε γίνεται μεταφορά ενέργειας από το Ο→Μ LMCT σε αυτές τις ενεργειακές στάθμες ακολουθούμενη από την αποδιέγερση του μορίου με εκπομπή ή όχι ακτινοβολίας. Επιπλέον, τα d¹ nλεκτρόνια στις ενεργειακές στάθμες του συμπλόκου Ο→Μ LMCT ευνοούν την απορρόφηση ορατού φωτός μέσω μεταφοράς φορτίου μεταξύ μεταλλικών κέντρων και d-d μεταπτώσεων. Το ίδιο είδος μεταπτώσεων είναι πιθανό να συμβεί και με d¹ ηλεκτρόνια τα οποία είναι δεσμευμένα σε παγίδες ηλεκτρονίων²⁵. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές αναφορές για τις φωτοχρωμικές ιδιότητες οξειδίων, του W, Mo και V καθώς και άλλων τέτοιων μετάλλων οι οποίες συνοψίζονται στο πίνακα 1.1.

	Ποόσιμξη	Χρωματισμός	Χρωματισμός
Οξείδιο μετάλλου	(Dopant)	μετά την ακτινοβόληση	πριν την ακτινοβόληση
Na ₆ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ ·2NaX (X=αλογόνο)	Χ⁻ (Χ=αλογόνο)	Ματζέντα	Άσπρο
LiNbO ₃	Fe, Mo	Καφέ	απαλό Κίτρινο
TiO ₂	Fe ₂ O ₃ ή FeSO ₄	Καφέ	Άσπρο
StTiO ₃ or TiO ₂	Fe, Mo	Καφέ	Άσπρο
WO ₃ , MoO ₃ , V ₂ O ₅	O_2	Μπλε	απαλό Κίτρινο
(AE) WO4 (AE=αλκαλική γαία)	Bi	Πορφυρό, Πράσινο, Ροζ	Άσπρο

Πίνακας 1.1. Χρωματισμός οξειδίων μετάλλων που περιέχουν προσμίξεις άλλων στοιχείων κατά την ακτινοβόληση τους με υπεριώδη ακτινοβολία.

Ειδικότερα υμένια WO₃, MoO₃ και V₂O₅ αποκτούν μπλε χρώμα μετά την ακτινοβόληση τους με υπεριώδες φως για αρκετές ώρες. Τα υμένια χάνουν το μπλε χρώμα τους με θέρμανση στους 300°C σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Μετά την οξείδωση τους τα υμένια δεν μπορούν να αποκτήσουν ξανά το μπλε χρώμα²⁶. Φωτοχρωμικές ιδιότητες παρουσιάζουν και τα αλκυλαμμωνιακά άλατα των πολυοξομολυβδενικών ενώσεων τόσο σε υγρή όσο και σε στερεή φάση. Όταν πρωτοταγή, δευτεροταγή ή τριτοταγή αμμωνιακά άλατα πολυοξομολυβδαινικών ενώσεων ακτινοβολούνται με UV φως και με μήκη κύματος που αντιστοιχούν στην μετάπτωση Ο→Mo (λ<400nm) οι λευκοί κρύσταλλοι αποκτούν κόκκινο-καφέ χρώμα, γεγονός που υποδηλώνει το σχηματισμό του Mo^vO₅(OH)²⁷⁻³⁰. Οι έγχρωμες πολυοξομολυβδαινικές ενώσεις αποκτούν ξανά το αρχικό λευκό χρώμα τους παρουσία οξυγόνου και απουσία φωτός. Αυτή η αλλαγή χρώματος μπορεί να επαναληφθεί για αρκετές φορές. Στον πίνακα 1.2 φαίνονται μερικές πολυοξομολυ-βδαινικές ενώσεις καθώς και τα μήκη κύματος μέγιστης απορρόφησης των ανηγμένων τους μορφών.

ΠΟΛΥΟΞΟΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΚΗ	λmax ΤΗΣ ΑΝΗΓΜΕΝΗΣ
ΕΝΩΣΗ	ΜΟΡΦΗΣ
$[NH_{3}Pr^{i}]_{6}[Mo_{7}O_{24}] \cdot 3H_{2}O^{31}$	510 nm
$[NH_{3}Pr]_{6}[Mo_{7}O_{24}] \cdot 3H_{2}O^{31}$	490 nm
[NH ₃ Pr ⁱ] ₆ {Mo ₈ O ₂₆ (OH) ₂]•2 H ₂ O ³²	480 nm
$[NH_{3}Me_{2}]4[Mo_{6}O_{20}]\bullet 2H_{2}O$ 33	480 nm
[NH ₂ Me ₂] [Me ₂] ₄ [Mo ₆ O ₂₀]•2H ₂ O ³⁴	470 nm

Πίνακας 1.2. Φωτοευαίσθη	ιτα αλκυλαμμωνιακά άλο	ιτα πολυοξομολυβδαινικών ενώσεων α	τε στερεά μορφή.
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

Για τον φωτοχρωμισμό των παραπάνω ενώσεων προτείνεται ο ακόλουθος μηχανισμός: Η φωτοδιέγερση της ΠΟΜ με απορρόφηση ακτινοβολίας, που αντιστοιχεί στην ταινία απορρόφησης Ο→Μ LMCT, προκαλεί τη μεταφορά ενός πρωτονίου από το άζωτο της αλκυλαμμωνιακής ομάδας σε ένα άτομο οξυγόνου που συνδέει δύο γειτονικά άτομα μετάλλου (M-O-M), ενώ ακολουθεί η αλληλεπίδραση του d¹ ηλεκτρονίου με το πρωτόνιο που έχει μεταφερθεί (σχήμα 1.6).³¹



Σχήμα 1.6. Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχρωμισμού αλκυλοαμμωνιακών αλάτων πολυοξομολυβδαινικών ενώσεων.

Παράλληλα, η οπή που δημιουργήθηκε στο άτομο οξυγόνου (M=O), ως αποτέλεσμα της μετάπτωσης O→Mo LMCT, αλληλεπιδρά με τα μη δεσμικά ηλεκτρόνια του αζώτου σχηματίζοντας το σύμπλοκο μεταφοράς φορτίου (ι). Το σύμπλοκο αυτό αντανακλά τον διαχωρισμό ηλεκτρονίων-οπών ο οποίος είναι υπεύθυνος για τη σταθερότητα του χρώματος αυτής της ηλεκτρονιακής κατάστασης. Ο αποχρωματισμός του συμπλόκου (ι), παρουσία οξυγόνου, προκαλείται από την αντίθετη αντίδραση η οποία ενεργοποιείται με την μεταφορά ηλεκτρονίου από το άτομο Mo^(V) στο άτομο του οξυγόνου.³¹

1.7. Φωτοκαταλυτικές ιδιότητες πολυοξομεταλλικών ενώσεων

Χάρις στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητές τους, τη διαλυτότητά τους στο νερό και σε διάφορους οργανικούς διαλύτες, την θερμική τους σταθερότητα σε στερεά κατάσταση, την ισχυρά όξινη -κατά Brönsted- συμπεριφορά τους, τη σχετικά χαμηλή τοξικότητά τους και το χαμηλό τους κόστος τους, οι ΠΟΜ δρουν ως καταλύτες με εφαρμογές τόσο στην θερμική, όσο και στην φωτοχημική κατάλυση. Κατά την φωτοκατάλυση, οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις διεγείρονται με το φωτισμό τους, με ακτινοβολία στην περιοχή του εγγύς ορατού και υπεριώδους. Η διέγερση των μορίων οφείλεται στην μετάπτωση ηλεκτρονίου από το μη δεσμικό μοριακό τροχιακό του ατόμου του οξυγόνου στο χαμηλότερο αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό του μεταλλικού ατόμου. Αποτέλεσμα της διέγερσης αυτής είναι η ελάττωση του δυναμικού ιονισμού και η αύξηση της ηλεκτρονικής συγγένειας των μορίων. Είναι γνωστό ότι η διεγερμένη κατάσταση ενός μορίου αποτελεί ισχυρότερο οξειδωτικό και αναγωγικό αντιδραστήριο από το ίδιο μόριο στην βασική του κατάσταση. Συνέπεια της ισχυροποίησης αυτής, είναι η αντίδραση της διεγερμένης ΠΟΜ με μεγάλο εύρος οργανικών υποστρωμάτων, τα οποία οξειδώνει ενώ η ίδια ανάγεται. 32, 33 Για να ολοκληρωθεί ο φωτοκαταλυτικός κύκλος πρέπει να επανοξειδωθεί η ανοιγμένη ΠΟΜ. Το ρόλο του οξειδωτικού αντιδραστηρίου παίζει συνήθως το οξυγόνο:

$\Pi OM_{av\eta\gamma\mu} + 1/2 O_2 + 2H^+ - - > \Pi OM + H_2O$

Ενώ απουσία οξυγόνου n ανοιγμένη ΠΟΜ μπορεί να οξειδωθεί είτε από κάποιο οξειδωτικό αντιδραστήριο είτε από τα πρωτόνια²⁸ ή ακόμα και από την

οξειδωμένη μορφή ανόργανου ρύπου π.χ. κάποιου μετάλλου, Μ^{m+}, σύμφωνα με τις αντιδράσεις

 $\Pi OM_{av\eta\gamma\mu.} + 2 H^{+} ---> \Pi OM + H_{2}$ $\Pi OM_{av\eta\gamma\mu.} + M^{m+} ---> \Pi OM + M$

1.7.1. Φωτοκατάλυση με πολυοξομεταλικές ενώσεις

Η φωτοκατάλυση παρουσία πολυοξομεταλλικών ανήκει στις Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (ΠΔΟ), όπως είναι η φωτοκατάλυση παρουσία TiO₂²¹, ή συμπλόκων Fe³⁺³⁴, η χρήση H₂O₂/UV³⁵, ή O₃/UV³⁵ και η πχόλυση υδατικών διαλυμάτων³⁶. Στις τεχνικές αυτές το κύριο οξειδωτικό αντιδραστήριο είναι οι ρίζες υδροξυλίου OH, οι οποίες αντιδρούν με οργανικούς ρύπους προκαλώντας την αποικοδόμησή τους^{37, 38}. Οι ΠΟΜ καλύπτουν μία ευρεία περιοχή δυναμικών αναγωγής. Στη θεμελιώδη κατάσταση, χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα αρνητικές τιμές δυναμικών αναγωγής (π.χ. –0,337V για H₂W₁₂O₄₀⁶⁻). Όταν απορροφήσουν ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας (200-400nm) διεγείρονται με αποτέλεσμα τη μεταφορά ηλεκτρονίου από το οξυγόνο στο μέταλλο αυξάνοντας έτσι την τάση πρόσληψης ηλεκτρονίου από την ΠΟΜ και καθιστώντας την ισχυρότερο οξειδωτικό αντιδραστήριο σε σχέση με τη θεμελιώδη κατάστασή τους¹⁹.



Σχήμα 1.7 Δυναμικά οξειδοαναγωγής των ΠΟΜ και των ιόντων Αργύρου.²¹

Η διεγερμένη ΠΟΜ με τη σειρά της αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό αντιδραστήριο. Με δυναμικό ~2,5 V θετικότερο από την θεμελιώδη

κατάσταση μπορεί να προσλάβει τα ηλεκτρόνια από πληθώρα οργανικών ενώσεων οι οποίες οξειδώνονται, ενώ η ΠΟΜ ανάγεται. Με ένα τέτοιο οξειδοαναγωγικό σύστημα μπορούν να οξειδωθούν ουσίες που δύσκολα οξειδώνονται ή να αναχθούν δύσκολα αναγόμενα μόρια. Το δυναμικό αναγωγής των ΠΟΜ εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως η φύση της ΠΟΜ και ο αριθμός των προστιθέμενων ηλεκτρονίων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι, οι ανηγμένες, κατά ένα ηλεκτρόνιο, ετεροπολυενώσεις δομής Keggin με γενικό τύπο XW12O40 " παρουσιάζουν μεταβολή του δυναμικού αναγωγής τους από 0,219 σε 0,055, -0,108, -0,340V ως προς κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (KHY) αλλάζοντας το ετεροάτομο X από P σε Si, Fe ή Η αντίστοιχα. Αντίστοιχα, η αναγωγή της $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ κατά 1, 2, 4 ή 6 ηλεκτρόνια έχει ως αποτέλεσμα μεταβολή του δυναμικού αναγωγής της από 0,344 σε 0,144, -0,176 και -0,406 V, αντίστοιχα. Χαρακτηριστικό των ΠΟΜ είναι ότι δρουν ως φωτοευαισθητοποιητές (απορροφούν εγγύς ορατόυπεριώδες φως), αποθηκεύουν ηλεκτρόνια τα οποία στη συνέχεια μεταφέρουν σε ενώσεις με θετικότερο δυναμικό αναγωγής, επιτυγχάνοντας την αναγωγή τους, ενώ οι ίδιες επανέρχονται στην αρχική-οξειδωμένη μορφή τους)^{21, 39, 40}.

Στη συνέχεια στο σχήμα 1.8 παρατίθεται σχηματική παράσταση του φωτοκαταλυτικού κύκλου.



Σχήμα 1.8. Φωτοκαταλυτικός οξειδοαναγωγικός κύκλος παρουσία ΠΟΜ ως φωτοκαταλύτη.

1.7.2. Μηχανισμοί της φωτοκατάλυσης με πολυοξομεταλλικές

Ακολούθως, περιγράφονται τα διάφορα στάδια που λαμβάνουν χώρα κατά την φωγοαναγωγή των ΠΟΜ παρουσία οργανικών υποστρωμάτων:

1) Προσύμπλεξη ΠΟΜ-Οργανικού Υποστρώματος

Κατά τη διάλυση ΠΟΜ και οργανικής ένωσης λαμβάνει χώρα ισορροπία σύμπλεξης της ΠΟΜ με το οργανικό υπόστρωμα:

$$\Pi OM + S \rightleftharpoons [\Pi OM - S]$$

Τα δεδομένα στα οποία στηρίζεται η πρόταση αυτή είναι: α) Ο προσδιορισμός της δομής συμπλόκων ΠΟΜ-οργανικού με κρυσταλλογραφικά δεδομένα⁴¹⁻⁴³, β) Δεδομένα NMR τα οποία προτείνουν αλληλεπίδραση ΠΟΜ τύπου Keggin με οργανικές ενώσεις⁴⁴⁻⁴⁶, γ) Η απόσβεση του φθορισμού της (nBu₄N)₃PW₁₂O₄₀ παρουσία αλκοόλης που βρέθηκε να είναι κατά δύο τάξεις μεγέθους ταχύτερη από τη διάχυση ⁴⁶, δ) Η εμφάνιση νέων κορυφών απορρόφησης της ΠΟΜ στην περιοχή του ορατού παρουσία ορισμένων οργανικών υποστρωμάτων ^{47, 48} ή διαλυτών^{49, 50} ε) Η κινητική προσρόφησης Langmuir που εμφανίζει το σύστημα λόγω κορεσμού του καταλύτη από το οργανικό υπόστρωμα^{20, 48, 51}. ζ) Τα δεδομένα που προέκυψαν κατά την ανάλυση με LC/MS που καταδεικνύουν την ύπαρξη προσύμπλοκου μεταξύ της διεγερμένης κατάστασης του W₁₀O₃₂⁴⁻ και του ακετονιτριλίου⁵².

2) Σχηματισμός και Αποδιέγερση Διεγερμένης ΠΟΜ

Η απορρόφηση φωτός της εγγύς ορατούς-υπεριώδους περιοχής από ΠΟΜ αντιστοιχεί σε μετάπτωση μεταφοράς φορτίου από τροχιακό που αντιστοιχεί περισσότερο σε άτομο οξυγόνου προς τροχιακό που αντιστοιχεί περισσότερο σε άτομο μετάλλου (Ligand to Metal Charge Transfer). Αποτέλεσμα αυτής της διέγερσης είναι να δημιουργείται έλλειμμα ηλεκτρονιακού φορτίου στο άτομο του οξυγόνου (οπή, h⁺) και πλεόνασμα ηλεκτρονιακού φορτίου στο άτομο του μετάλλου (ηλεκτρόνιο, e⁻), όπως παριστάνεται στη συνέχεια:

 $-\mathbf{W} = \ddot{\mathbf{O}} \stackrel{\text{hv}}{\longrightarrow} \mathbf{W} \stackrel{\delta}{-} \ddot{\mathbf{O}} \stackrel{\delta_{+}}{\cdot} \qquad \acute{\eta} \quad \mathbf{\Pi} OM \stackrel{\text{hv}}{\longrightarrow} \mathbf{\Pi} OM (h^{+} + e^{-})$

Το διεγερμένο αυτό μόριο της πολυοξομεταλλικής μπορεί να απενεργοποιηθεί με διάφορους τρόπους. α) Μέσω επανασύνδεσης «οπής» και «πλεκτρονίου» οπότε εκλύεται θερμότητα και το μόριο επανέρχεται στη θεμελιώδη κατάσταση. Η συγκεκριμένη αντίδραση καθορίζει την κβαντική απόδοση της αναγωγής των ΠΟΜ, καθώς απενεργοποιεί τη διεγερμένη ΠΟΜ. β) Μέσω εκπομπής φωτός στις ελάχιστες εξαιρέσεις όπου έχει παρατηρηθεί ασθενής ένταση φθορισμού από διεγερμένα πολυοξομεταλλικά ανιόντα^{46, 52, 53}. γ) Με μεταφορά ενέργειας σε κάποιο άλλο μόριο, όπως στην περίπτωση των στερεών Να₉[EuW₁₀O₃₆], Να₃Η₆[CrMo₆O₂₄] και Κ₆[MnMo₆O₂₄] όπου, η ενέργεια που εκλύεται κατά την αποδιέγερση της Υποκαταστάτη → Μέταλλο κατάστασης μεταφέρεται στα ιόντα Eu³⁺, Cr³⁺ ή Mn⁴⁺ κάνοντάς τα να εκπέμπουν φως³¹ δ) Μέσω χημικής αντίδρασης με υποστρώματα τα οποία οξειδώνονται. Η διηγερμένη κατάσταση είναι ένα ισχυρότατο οξειδωτικό αντιδραστήριο από θερμοδυναμική και κινητική άποψη, δεδομένου ότι στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις παρουσία ΠΟΜ έχουν παρατηρηθεί αρκετά υψηλές κβαντικές αποδόσεις. Οι μηχανισμοί αυτών των φωτοχημικών αντιδράσεων παρουσιάζονται αναλυτικά στη συνέχεια.

3) Οξείδωση Οργανικών Ενώσεων από διεγερμένες ΠΟΜ

Η αντίδραση της διεγερμένης ΠΟΜ με το οργανικό υπόστρωμα μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους (Σχήμα 1.9): a) Μέσω απόσπασης υδρογόνου από το οργανικό μόριο και σχηματισμού της αντίστοιχης ρίζας. Η ανηγμένη ΠΟΜ που σχηματίζεται με αυτόν τον τρόπο πρωτονιώνεται ή όχι ανάλογα με τις συνθήκες του διαλύματος, ή β) μέσω απόσπασης ηλεκτρονίου, που ακολουθείται από αποπρωτονίωση της κατιονικής ρίζας που παράγεται. Και στις δύο πρώτες περιπτώσεις τα τελικά προϊόντα είναι ίδια: η οργανική ρίζα, η ανηγμένη κατά ένα ηλεκτρόνιο πολυοξομεταλλική ένωση και το πρωτόνιο:



Σχήμα 1.9. Μηχανισμός οξείδωσης οργανικών υποστρωμάτων από διεγερμένη ΠΟΜ ένωση μέσω απόσπασης ατόμου υδρογόνου ή απόσπασης ηλεκτρονίου.

Ο μηχανισμός που ακολουθείται εξαρτάται από το υπόστρωμα που πρόκειται να οξειδωθεί. Έτσι, ενώσεις που περιέχουν εύκολα αποσπώμενα υδρογόνα, όπως αλκάνια, αλκένια με αλλυλικό υδρογόνο και αλκοόλες οξειδώνονται μέσω απόσπασης υδρογόνου^{39, 40, 54}. Αντίθετα, υποστρώματα όπως αρωματικές αμίνες έχει βρεθεί ότι ακολουθούν μηχανισμό απόσπασης ηλεκτρονίου⁵⁵.

γ) Στην περίπτωση φωτόλυσης υδατικών διαλυμάτων των ΠΟΜ ενώσεων, προκύπτουν ως ενδιάμεσα υδροξυλιωμένα παράγωγα της αρχικής οργανικής ένωσης. Δηλαδή το νερό, εκτός από διαλύτης, συμμετέχει στην αντίδραση και ως αντιδρόν, μέσω ενός μηχανισμού που περιλαμβάνει το σχηματισμό ριζών υδροξυλίου, οι οποίες στη συνέχεια οξειδώνουν το οργανικό υπόστρωμα^{54, 56}. Οι ρίζες •ΟΗ σχηματίζονται με οξείδωση των μορίων του H₂O από τη διεγερμένη ΠΟΜ:

$\Pi OM^* + H_2O --> \Pi OM(e_-) + OH + H_+$

n οποία είναι ένα ισχυρότατο οξειδωτικό αντιδραστήριο με δυναμικό αναγωγής (κατά ένα ηλεκτρόνιο) μεγαλύτερο από 2.8 V που είναι το κανονικό δυναμικό της ημιαντίδρασης:

$OH + H^+ + e^- - -> H_2O$

Αξίζει να σημειωθεί ότι ρίζες •ΟΗ μπορούν επίσης να σχηματισθούν μέσω αναγωγικής ενεργοποίησης Ο2 από την ανηγμένη ΠΟΜ, αρχικά προς H₂O₂ και στη συνέχεια προς •OH⁵⁷, καθώς έχουν ανιχνευθεί κατά την φωτόλυση οξυγονωμένου διαλύματος (nBu4N)4W10O32 / κυκλοεξανίου σε ακετονιτρίλιο⁵⁸. Μια ιστορική αναδρομή στην προσπάθεια κατανόησης αυτού του σταδίου της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας οδήγησε στα ακόλουθα συμπεράσματα: Κατά τη δεκαετία του 80, ο επικρατών μηχανισμός ήταν αυτός μέσω μεταφοράς H⁺. Οι ενδείξεις που στήριξαν ένα τέτοιο συλλογισμό ήταν a) η εμφάνιση ισοτοπικού φαινομένου k_H/k_D = 3.7 κατά τη μετατροπή της δευτεριωμένης αλκοόλης (CH₃)₂CDOH σε ακετόνη⁵⁹, β) το γεγονός ότι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκοόλες με εύκολα αποσπώμενο υδρογόνο είναι πολύ πιο δραστικές από τις τριτοταγείς, γ) το ότι η ακετόνη αντιδρά με ταχύτητα κατά δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από αυτήν της 2προπανόλης⁶⁰, όπως συμβαίνει και κατά τη ραδιόλυση με ακτίνες-γ. Με την πάροδο των ετών, νέα αποτελέσματα προέκυψαν αμφισβητώντας τη θεώρηση των 80. Η νέα θεώρηση υποστηρίζει την απευθείας αντίδραση των οργανικών ενώσεων με το διεγερμένο καταλύτη και/ή μέσω ριζών υδροξυλίου. Στην αντίδραση μέσω ριζών υδροξυλίου συμφωνούν στοιχεία όπως α) ο σχηματισμός πολυάριθμων υδροξυλιωμένων ενδιάμεσων, β) n avíxνευση ριζών •OH μέσω σύζευξής τους με το Ν-οξείδιο της 5,5-διμεθυλοπυρρολίνης ως δεσμευτή ριζών •OH (spin-trapping αντιδραστήριο) και ανίχνευση του υδροξυλιωμένου παραγώγου με ESR⁶¹ και γ) η μείωση της ταχύτητας αποικοδόμησης οργανικών ρύπων παρουσία δεσμευτών ριζών •ΟΗ, όπως είναι η 2προπανόλn^{54, 60, 62}.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη βιβλιογραφία υπάρχουν ενδείξεις που υποστηρίζουν διαφορετικό μηχανισμό από αυτόν μέσω ριζών υδροξυλίου. Τόσο n Texier^{63, 64}-που αναφέρει μείωση της σταθεράς ταχύτητας του διεγερμένου W₁₀O₃₂⁴⁻ από τις αλκοόλες στο νερό όσο και οι Ozer και Ferry⁶⁵υποστηρίζουν ότι ο μηχανισμός δράσης των ΠΟΜ προχωρά μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου.

Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει οξείδωση του οργανικού υποστρώματος από τη διεγερμένη ΠΟΜ μέσω απόσπασης ηλεκτρονίου και σχηματισμού κατιονικής ρίζας.

$\Pi OM^* + S \longrightarrow \Pi OM(e) + S^+$

Κατόπιν, το H₂O αντιδρά με το κατιόν και προκύπτει το υδροξυλιωμένο ενδιάμεσο προϊόν:

$S^+ + H_2O \longrightarrow S-OH + H^+$

Τελικά, ο επικρατών μηχανισμός που ακολουθείται κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών υποστρωμάτων (μεταφορά ηλεκτρονίου ή ρίζες υδροξυλίου) εξαρτάται από τη φύση του υποστρώματος και το είδος της εξέτασης του συστήματος.

1.8. Εφαρμογές των ΠΟΜ

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των ΠΟΜ που περιγράφηκαν λεπτομερώς στο προηγούμενο κεφάλαιο τις καθιστούν ιδιαίτερα χρήσιμες ενώσεις για μια πληθώρα εφαρμογών. Οι εφαρμογές τους είναι οι εξής:

1. Χρησιμοποιούνται ως ετερογενείς καταλύτες (ως άλατα Cs⁺ ή NH4⁺ ή ακινητοποιημένες) σε αντιδράσεις αιθεροποίησης ολεφινών, αφυδάτωσης αλκοολών και εστεροποιήσεις, αντικαθιστώντας τα συνήθη ισχυρά ανόργανα οξέα. Μερικά από τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν έναντι των κοινών ανόργανων οξέων είναι η μικρή συγκέντρωση καταλύτη και οι χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για την αντίδραση –δεδομένου ότι εμφανίζουν (10²-10⁵ φορές μεγαλύτερη καταλυτική δράση από αυτήν του H₂SO₄, HNO₃ και HClO₄ για την ίδια συγκέντρωση H₃O⁺). Επιπλέον, με τη χρήση των ΠΟΜ αποφεύγεται ο σχηματισμός παραπροϊόντων σουλφούρωσης ή χλωρίωσης⁶⁶. Ως ετερογενείς καταλύτες χρησιμοποιούνται επίσης, στην οξείδωση μεθακρολεΐνης σε μεθακρυλικό οξύ, CO σε CO₂, H₂ σε H₂O, κυκλοεξανίου σε βενζόλιο^{67, 68}, κ.λ.π.

2) Σε ομογενή διαλύματα, χρησιμοποιούνται για την οξείδωση αλκανίων στις αντίστοιχες αλκοόλες και καρβονυλικές ενώσεις και αλκενιών σε εποξείδια, όπου οι NalO₄, KHSO₄, PhIO, PhNO, ButOOH ή O₂ λειτουργούν ως δότες οξυγόνου⁶⁹. Η ομογενής οξειδωτική δράση των ΠΟΜ βρίσκει επίσης εφαρμογή στη λεύκανση του χαρτοπολτού⁷⁰. Η μέθοδος παρουσιάζει περιβαλλοντικό ενδιαφέρον καθώς αποφεύγει τη χρησιμοποίηση χλωρίου ως οξειδωτικού και λειτουργεί σε ουδέτερα διαλύματα. Άλλες εφαρμογές περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος είναι η σύνθεση αδιπικού οξέος από κυκλοεξένιο⁷¹ και η καταλυτική οξείδωση H₂S σε στοιχειακό θείο (S₈)⁷².

3) Οι ΠΟΜ χρησιμοποιούνται στην Αναλυτική Χημεία ως εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων, ως ανιχνευτές αερίων, ως ηλεκτροχρωμικές συσκευές στερεάς φάσης, καθώς και ως ηλεκτροχημικές κυψελίδες.

4) Εφαρμογές των ΠΟΜ βρίσκουμε επίσης στην Επιστήμη Υλικών. Αναφέρεται η σύνθεση ενώσεων κατιόντος-ΠΟΜ με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, ηλεκτρική αγωγιμότητα, ηλεκτροχρωμισμό κ.α., ενδεχομένως διαφορετικές από τις αντίστοιχες των επιμέρους μονάδων που τις αποτελούν³³.

5) Μια νέα εφαρμογή των ΠΟΜ συναντάται στην Ιατρική όπου χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση του καρκίνου, ιών μεταξύ των οποίων και ο ιός ΗΙV⁷³⁻⁷⁵.

6) Τέλος, πολλές εφαρμογές αφορούν τη δράση των ΠΟΜ ως αντιδιαβρωτικά υλικά (coatings), υλικά ιονανταλλαγής για τη δέσμευση ραδιενεργών αποβλήτων καισίου, χρωστικές, μελάνια, αντιδραστήρια καταβύθισης πρωτεϊνών κ.λ.π.¹⁸.

Ιδιαίτερη μνεία για τις φωτοκαταλυτικές εφαρμογές των ΠΟΜ γίνεται στην παράγραφο που ακολουθεί.

1.8.1. Εφαρμογές της Φωτοκατάλυσης με ΠΟΜ

Η φωτοκαταλυτική δράση των ΠΟΜ έχει βρει εφαρμογή σε πολλούς και διαφορετικούς τομείς όπως:

1) Στην αποικοδόμηση οργανικών ρύπων σε υδατικά διαλύματα

Οι ΠΟΜ έχουν χρησιμοποιηθεί για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση μονοχλωροφαινολών και κρεσολών^{51, 76-79}, χλωροαλειφατικών οξέων⁷⁷, πολυχλωριωμένων φαινολών^{60, 80-83}, πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs)⁸⁴, εξαχλωροβενζολίου⁸⁰, πτητικών χλωριωμένων υδρογονανθράκων (VOCs)⁸⁵, οργανοχλωριομένων εντομοκτόνων, όπως το α-εξαχλωροκυκλοεξάνιο (lindane)⁸¹⁻⁸⁶, όξινων φυτοφαρμάκων (bentazone, 2,4 D)^{87, 88}, οργανοφωσφωρικών εντομοκτόνων (fenitrithion)⁸⁹. Αποτέλεσμα της φωτοκατάλυσης όλων αυτών των ρύπων ήταν η πλήρης αποικοδόμησή τους προς CO₂ και ανόργανα ιόντα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αποικοδόμηση ζιζανιοκτόνων δομής τριαζίνης όπως η ατραζίνη^{36, 63, 89, 90} και n σιμαζίνη όπου η αποικοδόμησή δεν οδηγεί στο σχηματισμό CO2 και ανόργανων ιόντων ως τελικών προϊόντων, αλλά σταματά στο σχηματισμό του λιγότερο τοξικού κυανουρικού οξέος. Βιβλιογραφικά επίσης αναφέρεται η αποχλωρίωση οργανοχλωριωμένων ρύπων παρουσία W7O246-91 και n φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της Ν-μεθυλο-πυρρολιδινόνης⁹⁰. Τέλος, οι ΠΟΜ έχουν χρησιμοποιηθεί και ως ακινητοποιημένοι καταλύτες σε οξειδίου του πυριτίου για την αποικοδόμηση του εξαχλωροκυκλοεξανίου και του πενταχλωρονιτροβενζολίου⁹² ή σε διπλοστρωμένα υδροξείδια (layered double hydroxides) για την αποικοδόμηση εξαχλωροκυκλοεξανίου⁹³ ή σε συνδυασμό με ΤίΟ₂ για την αποικοδόμηση του 1,2 διχλωροβενζολίου³⁸.
2) Στην ελεγχόμενη οξείδωση οργανικών ουσιών

Οι ΠΟΜ μπορούν να οξειδώσουν φωτοκαταλυτικά αλκοόλες προς τις αντίστοιχες αλδεϋδες ή κετόνες. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την εκλεκτική οξείδωση αλκοολών προς τις αντίστοιχες αλδεϋδες ή κετόνες σε υδατικά διαλύματα^{39, 46} ή διαλύματα ακετονιτριλίου,⁹⁴ καθώς και για την εκλεκτική οξείδωση ακόρεστων αλκοολών προς τις αντίστοιχες αλδεύδες μέσω εκλεκτικής οξείδωσης της υδροξυλομάδας, αφήνοντας τον πολλαπλό δεσμό ανέπαφο⁸³. Επίσης, βιβλιογραφικά αναφέρεται η ενεργοποίηση του δεσμού C-H των αλκανίων με τη χρήση πολυοξομεταλλικών ενώσεων^{22, 95, 96}. Η εκλεκτικότητα της αντίδρασης φωτοοξείδωσης προς την αντίστοιχη καρβονυλική ένωση οφείλεται σε κινητικούς λόγους. Εκτεταμένη φωτόλυση υδατικού διαλύματος αλκοόλης/ΠΟΜ οδηγεί σε περαιτέρω οξείδωση της σχηματιζόμενης αλδεύδης ή κετόνης προς CO₂ ως τελικό προϊόν^{54, 60}.

3) Αναγωγή Οργανικών Ενώσεων

Άλλη μια διαφορετική εφαρμογή της μεθόδου αποτελεί η αναγωγή αλογονομένων αλκανίων από ανηγμένες ΠΟΜ^{97, 98}. Βιβλιογραφικά αναφέρεται και η αναγωγή CCl₄ παρουσία ΠΟΜ και 2-προπανόλης σε CH₃CN υπό αναερόβιες συνθήκες οδηγώντας στο σχηματισμό απαλογονομένων προϊόντων, αλκανίων και αλκενίων⁹⁹. Υπό αερόβιες συνθήκες, το σχηματιζόμενο O²⁻ δρα αναγωγικά στην αλογονούχο ένωση ενώ σχηματίζονται και οξυγονωμένα παράγωγα⁹⁸. Σε αντίστοιχες μελέτες φωτόλυσης υδατικών διαλυμάτων CCl₄ / TiO₂ βρέθηκε ότι τα ενδιάμεσα προϊόντα αναγωγής του τετραχλωράνθρακα (CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃Cl, CH₄) οξειδώνονται τελικά σε CO₂¹⁰⁰. Φωτοχημικά παραγόμενες ανηγμένες ΠΟΜ (PW₁₂O₄₀⁴⁻, SiW₁₂O₄₀⁵⁻ και H₂W₁₂O₄₀⁷⁻) μπορούν επίσης να επανοξειδωθούν θερμικά από νιτροαρωματικές ενώσεις, μετατρέποντας της στα αντίστοιχα αμινο-παράγωγα¹⁰¹.

Τα τελευταία χρόνια στο Εργαστήριο «Καταλτικών- Φωτοκαταλυτικών Διεργασιών (Ηλιακή Ενέργεια, Περιβάλλον)» του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος έχει ερευνηθεί η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση χρωστικών που ανήκουν στην κατηγορία των αζωχρωμάτων (azo dyes). Οι ενώσεις της οικογένειας αυτής έχουν την χαρακτηριστική ομάδα N=N, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.10.



Σχήμα 1.10. Χαρακτηριστική δομή αζωχρωμάτων

Η αποικοδόμηση των χρωστικών αυτών μέσω της αναγωγικής πορείας οδηγεί σε αρωματικά αμινοπαράγωγα¹⁰². Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές για τις χρωστικές Acid Orange 7 (AO)^{102, 103}, Naphthol Blue Black (NBB)^{102, 104} και Disperse Blue 79¹⁰².

4) Παραγωγή Υδρογόνου

Κατά τη φωτόλυση απαερωμένου διαλύματος που περιέχει ΠΟΜ και οργανική ουσία (συνήθως αλκοόλη) ως θυσιαζόμενο (sacrificial) αντιδραστήριο, πραγματοποιείται σταδιακή προσθήκη ηλεκτρονίων στην ανηγμένη ΠΟΜ, μετατοπίζοντας το δυναμικό αναγωγής της σε αρνητικότερες τιμές. Όταν το δυναμικό αναγωγής αποκτήσει ικανά αρνητική τιμή, παρουσία πρωτονίων, μπορεί να προκαλέσει την αναγωγή τους με ταυτόχρονη έκλυση Η₂ ενώ η ΠΟΜ επανοξειδώνεται κλείνοντας το φωτοκαταλυτικό κύκλο^{79, 105-110}. Η παραπάνω αντίδραση πραγματοποιείται παρουσία ή και απουσία Pt ως καταλύτη, αλλά γενικά οι κβαντικές αποδόσεις για την παραγωγή Η₂ είναι μικρές (~1%).

5) Παραγωγή Ρεύματος

Ενδιαφέρουσα εφαρμογή των ΠΟΜ αποτελεί και η χρησιμοποίησή τους για την παραγωγή ρεύματος. Η λειτουργία του συστήματος στηρίζεται στο σχεδιασμό ενός φωτογαλβανικού στοιχείου, όπου παρατηρείται ροή ηλεκτρονίων από το «φωτεινό» ημιστοιχείο (ανηγμένη ΠΟΜ) προς το «σκοτεινό» ημιστοιχείο (οξειδωμένη ΠΟΜ) λόγω της διαφοράς δυναμικού μεταξύ τους¹¹¹. Η παρουσία οξυγόνου επανοξειδώνει την ανηγμένη ΠΟΜ του «σκοτεινού» ημιστοιχείου, καθιστώντας την όλη πορεία καταλυτική.

6) Μεταλλικά Νανοσωματίδια και Ανάκτηση Μετάλλων

Πρόσφατα, μελετήθηκε η δυνατότητα διαφόρων φωτοχημικά παραγόμενων ανηγμένων ΠΟΜ ($PW_{12}O_{40}^{4-}$, $SiW_{12}O_{40}^{5-}$, $H_2W_{12}O_{40}^{7-}$ και $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$) να ανάγουν πολύτιμα μεταλλικά ιόντα (Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{4+} ,) προκαλώντας είτε καταβύθισή τους (με ταυτόχρονη ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων^{38, 112-115}) ή, με κατάλληλη ρύθμιση της ιοντικής ισχύς σε χαμηλές τιμές, σχηματισμό¹¹⁶ κολλοειδών διαλυμάτων μετάλλων (μεταλλικά νανοσωματίδια) ^{37, 38, 117}.

7) Φωτοκαταλυτική σύνθεση νανοσωματιδίων Αργύρου με πολυοξομεταλλικές ενώσεις.

Αναφορές για την σύνθεση των νανοσωματιδίων χρησιμοποιώντας τις ΠΟΜ, με την τεχνική της ανάκτησης μετάλλων που υπερτερεί σε σχέση με τις υπόλοιπες τεχνικές σύνθεσης για τις οποίες έχει ήδη γίνει αναφορά, αρχικά συνέλεξε ο Weinstock μελετώντας την ερευνητική δραστηριότητα, σχετικά με την οξειδωτική και αναγωγική δράση των ΠΟΜ σε πλήθως οργανικών και ανόργανων υποστρωμάτων⁹⁷. Σε αυτή του την προσπάθεια όμως δεν αναφέρεται καθόλου η δυνατότητα ανηγμένων ΠΟΜ να ανάγουν μεταλλικά ιόντα, καθώς τέτοιες εργασίες υπήρχαν ελάχιστες. Από τις πρώτες αναφορές είναι του Chalkey (1952), ο οποίος χρησιμοποίησε το φωτοχημικά παραγόμενο PW₁₂O₄₀⁴⁻ για να ανάγει ιόντα Ag⁺ σε μεταλλικό Ag^[0]. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση της ανηγμένης ΠΟΜ, καθώς η ποσότητα του καταβυθιζόμενου αργύρου αντιστοιχεί σε 1 ισοδύναμο ηλεκτρονίου της ΠΟΜ.

Πρόσφατα, μελετήθηκε η δυνατότητα διαφόρων φωτοχημικά παραγόμενων ανηγμένων ΠΟΜ ($PW_{12}O_{40}^{4-}$, $SiW_{12}O_{40}^{5-}$, $H_2W_{12}O_{40}^{7-}$ και $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$) να

ανάγουν πολύτιμα μεταλλικά ιόντα (Cu²⁺, Ag⁺, Au³⁺, Ni²⁺, Pd²⁺, Pt⁴⁺) προκαλώντας είτε καταβύθισή τους (με ταυτόχρονη ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων¹¹²⁻¹¹⁶) ή, με κατάλληλη ρύθμιση της ιοντικής ισχύος σε χαμηλές τιμές, το σχηματισμό κολλοειδών διαλυμάτων μετάλλων¹¹⁸⁻¹²⁰. Τα διαλύματα που προκύπτουν περιέχουν νανοσωματίδια αρκετά επαναλήψιμα. Η φωτοκαταλυτική σύνθεση νανοσωματιδίων Αργύρου με την χρήση πολυοξομεταλλικών ενώσεων αποτέλεσε και αποτελεί αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητικών ομάδων. Η ομάδα του εργαστηρίου στο οποίο συμμετείχα των Α.Hiskia et al (2013) έχει εργαστεί στην σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων με πολυοξομεταλλικές ενώσεις φωτοκαταλυτικά^{119, 121}. Η σύνθεση νανοσωματιδίων Αργύρου με φωτοκατάλυση είναι φιλική προς το περιβάλλον μειώνοντας τη χρήση οργανικών ενώσεων που αποτελούν ρύπο όπως n 2,4 διχλωροφαινόλη, καθώς μέλημα όλων είναι n προστασία του περιβάλλοντος.⁽²¹³⁾ . Η ομάδα Guangjin Zhang, Bineta Keita et al (2007) ασχολήθηκαν με τη φωτοκαταλυτική σύνθεση σε ένα στάδιο νανοσωματιδίων αργύρου χρησιμοποιώντας δύο πολυοξομεταλλικές ενώσεις του Μολυβδαινίου για σταθεροποιήτες¹²².

2. ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ - ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

2.1. Γενικά

Ο όρος κολλοειδές διάλυμα και ο όρος νανοσωματίδια είναι δύο παρεμφερείς όροι, με σημαντική χρονολογική διαφορά. Ο πρώτος μετρά περισσότερα από 150 χρόνια ύπαρξης στην επιστημονική βιβλιογραφία, ενώ ο δεύτερος περίπου 20. Παρακάτω εξηγούνται σύντομα οι όροι αυτοί.

Τα κολλοειδή συστήματα είναι γνωστά και μελετώνται από τις αρχές του 1860, δηλαδή για περισσότερο από 150 χρόνια. Ως Κολλοειδές χαρακτηρίζεται το ομογενές μίγμα που περιέχει μικροσκοπικά σωματίδια μιας χημικής ουσίας ομοιόμορφα διασκορπισμένα μέσα σε μια άλλη και που παραμένουν μη αναμίξιμα ¹²³. Τα υπό διασκόρπιση σωματίδια έχουν διάμετρο από 1 έως 1000 νανόμετρα ¹²⁴.

Από την άλλη τα νανοσωματίδια είναι ένας όρος που εισήχθηκε πολύ πρόσφατα και σχετίζεται με ένα νέο πεδίο της επιστήμης, την νανοτεχνολογία. Για τα νανοσωματίδια ο πιο επικρατής ορισμός είναι ο εξής. Τα νανοσωματίδια ορίζονται ως σωματίδια με μεγέθη μεταξύ περίπου 1 και 100 nm, τα οποία έχουν ιδιότητες που δεν συναντώνται στο ίδιο υλικό σε μακροκλίμακα¹²⁵.

Ο όρος νανοτεχνολογία (εξηγείται παρακάτω) πρωτοαναφέρθηκε το 1959 από τον φυσικό Richard Feynman ¹²⁶ αλλά έγινε ευρύτερα γνωστός από τη δεκαετία του 80 και μετά. Αντίστοιχα, ο όρος νανοσωματίδια πρωτοχρησιμοποιήθηκε το 1976 από τους Granqvist και Buhrman ¹²⁷ αλλά έγινε ευρύτερα γνωστός από τη δεκαετία του 1990 και μετά. Η εισαγωγή των δύο όρων, αλλά και των αντίστοιχων επιστημονικών πεδίων, σχετίζεται κυρίως με την εξέλιξη των οργάνων χαρακτηρισμού και ανάλυσης, όπως τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια, παρά με την θεωρητική εξέλιξη της επιστήμης. Οι νέες τεχνικές και όργανα έδωσαν την δυνατότητα στους επιστήμονες να μελετήσουν έναν κόσμο πολύ μικρότερης κλίμακας με έναν εντελώς νέο τρόπο.

Υπάρχουν διάφοροι ορισμοί για την νανοτεχνολογία ^{128, 129}, κάτι που είναι λογικό, λαμβάνοντας υπόψιν πως είναι ένα νέο επιστημονικό πεδίο. Ένας αποδεκτώς ορισμός, που εξυπηρετεί παράλληλα και τους σκοπούς της παρούσης εργασίας δίνεται από την Royal Society της Βρετανίας και σε αυτόν ορίζεται η νανο-επιστήμη και νανοτεχνολογία ¹³⁰.

Νανο-επιστήμη είναι η μελέτη των φαινομένων και η χειραγώγηση της ύλης σε ατομικό, μοριακό και μακρομοριακό επίπεδο, όπου οι ιδιότητες διαφέρουν σημαντικά από αυτές σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Νανοτεχνολογία είναι ο σχεδιασμός, χαρακτηρισμός, παραγωγή και οι εφαρμογές, δομών συσκευών και συστημάτων, που επιτυγχάνεται με έλεγχο του σχήματος και μεγέθους σε κλίμακα νανομέτρων.

Συμπερασματικά, το κολλοειδές διάλυμα είναι ένα σύστημα νανοσωματιδίων, διεσπαρμένων σε κάποιο μέσο. Οπότε οι μελέτες κολλοειδών διαλυμάτων είναι ταυτόχρονα και μελέτες νανοσωματιδίων, ακόμα και αν προηγούνται του όρου αρκετά χρόνια. Μάλιστα, οι δύο όροι πολλές φορές ταυτίζονται, για παράδειγμα κολλοειδές διάλυμα αργύρου και νανοσωματίδια αργύρου σε διάλυμα είναι ένα και το αυτό.

2.2. Κολλοειδή συστήματα

Για να δημιουργηθεί κολλοειδές σύστημα, πρέπει n ύλη κολλοειδών διαστάσεων να βρεθεί διασκορπισμένη σε μέσο διασποράς. Επειδή n ύλη αυτή μπορεί να βρίσκεται σε μία από τις τέσσερις φυσικές καταστάσεις και το μέσο διασποράς μπορεί επίσης να βρίσκεται σε μία από από τις τέσσερις φυσικές καταστάσεις, είναι δυνατή θεωρητικά n παρασκευή εννέα ειδών κολλοειδών συστημάτων. Αυτό είναι δυνατό και στην πραγματικότητα, εκτός από την περίπτωση αερίου σε αέριο ¹²⁴. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα 8 είδη κολλοειδών συστημάτων και στην εικόνα 2.1 δύο γνωστά παραδείγματα κολλοειδών συστημάτων.

-				
Φάση	Φάση υπό διασπορά			
TOU	Αέριο	Υγρό	Στερεό	
μέσου	-		-	
Αέριο				
•		Αερόλυμα ή Αιώρημα	Αερόλυμα ή Αιώρημα	
	Όχι κολλοειδές			
		Παραδείνματα: ομίχλη	Παραδείνματα: καπνός	
		σπρέι μαλλιών	σωματίδια του αέρα	
Υγρό	Αφρός	Γαλάκτωμα		
			Αιώρημα (Sol)	
	Παράδειγμα: κρέμα	Παραδείγματα: το γάλα ,		
	Γάλακτος, αφρός	μαγιονέζα , κρέμα	Παραδείγματα: έγχρωμο	
	ξυρίσματος	χεριών	μελάνι , αίμα, λάσπη	
Στερεό				
	Στερεός αφρός	Γέλη ή Πηκτή	Στερεό λύμα	
	Παραδείνματα:			
	αερόπηνμα, φελιζόλ.	Παραδείνματα: άναρ .	Παράδεινμα: κράματα	
	ελαφρόπετρα	ζελατίνη , ζελέ	μετάλλων, μαργαριτάρια	

Πίνακας	2.1. Είδη	ι κολλοειδών	συστημάτων.131
---------	------------------	--------------	----------------



Εικόνα 2.1. α) γάλα, β) καπνός. Το γάλα και ο καπνός είναι γνωστά παραδείγματα κολλοειδών συστημάτων.

2.2.1. Γενικές μέθοδοι παρασκευής κολλοειδών συστημάτων

Από το βιβλίο φυσικοχημεία του Σκουλικίδη ¹³¹ εξάγονται τα παρακάτω. Οι μέθοδοι παρασκευής κολλοειδών συστημάτων ανήκουν σε δύο κατηγορίες, μέθοδοι διασκόρπισης και μέθοδοι συσσωμάτωσης.

Κοινό χαρακτηριστικό των μεθόδων της πρώτης κατηγορίας είναι ότι αυτές ξεκινούν από αδρομερή ύλη (διαστάσεων πάνω από 500 nm) και των μεθόδων της δεύτερης κατηγορίας ότι ξεκινούν από ύλη διαστάσεων μικρότερων του 1 nm, δηλ. από διαλύματα. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιείται από τις μεθόδους συσσωμάτωσης, η αναγωγή. Πιο αναλυτικά οι μέθοδοι συσσωμάτωσης είναι οι εξής.

1) Διπλή αντικατάσταση: Πρόκειται για αντίδραση διπλής αντικατάστασής, που οδηγεί σε ίζημα κολλοειδών διαστάσεων, αν τηρηθούν ορισμένες αρχικές συνθήκες. Τα αρχικά διαλύματα, που αντιδρούν, πρέπει να είναι πολύ αραιά ή πολύ πυκνά. Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάζονται κολλοειδή συστήματα σχεδόν όλων των ιζημάτων, που μπορούν να δημιουργηθούν με διπλή αντικατάσταση.

2) Αναγωγή: Αν σε διάλυμα μεταλλικού άλατος επιδράσει αναγωγικό μέσο, το μέταλλο, που αποβάλλεται, είναι συνήθως κολλοειδών διαστάσεων, αν n αντίδραση είναι αρκετά γρήγορη, δηλ. το αναγωγικό μέσο αρκετά έντονο. Ως αναγωγικά μέσα χρησιμοποιούνται συνήθως υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, φώσφορος φορμαλδεΰδη, υδραζίνη, διχλωριούχος κασσίτερος κ.α. Σε αυτήν την εργασία κατιόντα αργύρου ανάγονται από πολυοξομεταλλικές ενώσεις προς κολλοειδή άργυρο.

3) Οξείδωση: Γρήγορες οξειδώσεις διαλυμάτων διαφόρων ουσιών οδηγούν και αυτές σε κολλοειδή συστήματα. Για παράδειγμα, διαλύματα H₂S, H₂Se, H₂Te με έντονη οξείδωση με, οξυγόνο, ή O₃, κ.τ.λ., σχηματίζουν κολλοειδή συστήματα θείου, σελήνιου και τελλούριου αντίστοιχα.

4) Υδρόλυση: Η υδρόλυση των ιόντων διαφόρων αλάτων, που προήλθαν από αλληλεπιδράσεις ισχυρού ή ασθενούς οξέος με ασθενή βάση ή ισχυρής βάσης με ασθενές οξύ οδηγεί σε κολλοειδές σύστημα. Η υδρόλυση ευνοείται με αραίωση και θέρμανση.

5) Αλλαγή διαλυτικού: Αν σε διάλυμα μιας ουσίας προστεθεί υγρό μέσο, στο οποίο είναι αδιάλυτη, δημιουργείται κολλοειδές σύστημα στο νέο μέσο διασποράς.

6) Ηλεκτρικό τόξο (Bredig-Svedberg): Αν σε νερό δημιουργηθεί τόξο (με τάση 110 - 120 V) με ηλεκτρόδια από το ίδιο μέταλλο, το μέταλλο με την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας, που δημιουργείται, λιώνει και εξατμίζεται (ή εξαχνώνεται). Οι ατμοί ψύχονται απότομα στο νερό και συμπυκνώνονται σε κολλοειδείς διαστάσεις, σχηματίζοντας κολλοειδές σύστημα σε νερό.

2.2.2. Ιδιότητες των κολλοειδών συστημάτων

Επίσης από το βιβλίο φυσικοχημείας του Σκουλικίδη ¹³¹ εξάγονται τα παρακάτω.

Η στοιχειώδης μονάδα των κολλοειδών αποκαλείται μυκήλιο ή κολλοειδής μονάδα. Αποτελείται από άτομα ενός ή περισσότερων στοιχείων και μπορεί να είναι οργανωμένη τόσο σε κρύσταλλους, όσο και σε μόρια. Για την περίπτωση των μορίων, υπάρχει περίπτωση, η κολλοειδής μονάδα να αποτελείται από ένα και μόνο μόριο, εφόσον αυτό είναι κολλοειδών διαστάσεων. Τέτοια παραδείγματα είναι βιολογικά μόρια όπως πρωτεΐνες.

Οι μοναδικές ιδιότητες, που αποκτά n ύλη σε κολλοειδείς διαστάσεις, είναι καταρχήν οι εξαιρετικά έντονες ροφητικές ικανότητές της. Όμως ύλη κολλοειδών διαστάσεων, αποκτά και νέες ιδιότητες, που οφείλεται κατά βάση στο μέγεθος, το φορτίο και την έμμεση θερμική κίνηση των μυκηλίων. Οι ιδιότητες αυτές είναι φυσικές, ομαδικές, οπτικές, και κινητικές.

1) Φυσικές ιδιότητες:

a) Λυόφιλα κολλοειδή: Τα λυόφιλα κολλοειδή αλλοιώνουν σημαντικά ορισμένες φυσικές ιδιότητες του μέσου διασποράς. Αυτό συμβαίνει γιατί τα λυόφιλα κολλοειδή αλληλεπιδρούν έντονα με τον διαλύτη. Τα μυκήλια των λυόφιλων κολλοειδών μεγεθύνονται καθώς προσροφούν μόρια του διαλύτη. Έτσι οι ιδιότητες των μορίων του διαλύτη, που αποτελούν δομικά στοιχεία του μυκηλίου, διαφέρουν σημαντικά, από εκείνες των ελεύθερων μορίων του, με αποτέλεσμα μεταβολή διαφόρων φυσικών ιδιοτήτων του διαλύτη. Συνήθως, λυόφιλο κολλοειδές σύστημα σε υγρό μέσο διασποράς έχει μεγαλύτερο ειδικό βάρος από το μέσο διασποράς, μερικές όμως φορές και μικρότερο. Η επιφανειακή τάση μικραίνει και το ιξώδες του μέσου διασποράς μεγαλώνει, μόλις δημιουργηθεί το λυόφιλο κολλοειδές σύστημα. Η εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία δίνεται από τον ίδιο τύπο, που δίνεται και η εξάρτηση του ιξώδους ενός καθαρού υγρού. Η τιμή του δείκτη διάθλασης των μυκηλίων αλλάζει σημαντικά, εξαιτίας της συγκράτησης από αυτά μορίων του μέσου διασποράς, και πλησιάζει προς την τιμή του δείκτη διάθλασης του μέσου διασποράς.

β) Λυόφοβα κολλοειδή: Επειδή σε αυτά δεν συγκρατούνται από τα μυκήλια μόρια του μέσου διασποράς, η παρουσία των μυκηλίων δεν αλλάζει τις φυσικές ιδιότητες του μέσου διασποράς.

2) Ομαδικές ιδιότητες

Πρόκειται για τις ιδιότητες, που εξαρτώνται από τον αριθμό των σωματιδίων σε διασπορά και όχι από τη φύση τους. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει διαφορά μεταξύ λυόφιλων και λυόφοβων κολλοειδών. Γενικά οι ομαδικές ιδιότητες του μέσου διασποράς πολύ λίγο επηρεάζονται από την παρουσία της ύλης σε διασπορά, εξαιτίας του μικρού αριθμού σωματιδίων. Έτσι η ταπείνωση της τάσης ατμών είναι ελάχιστη, όπως και η ανύψωση του σημείου βρασμού, καθώς και η ταπείνωση (ή ανύψωση) του σημείου πήξης. Η μοναδική μεταβολή ομαδικής ιδιότητας, που είναι μετρήσιμη εδώ, είναι η ωσμωτική πίεση. 3) Οπτικές ιδιότητες των κολλοειδών συστημάτων.

Εξαιτίας του γεγονότος ότι το μέγεθος των μυκηλίων (500-1 nm) είναι γειτονικό του μέσου μήκους κύματος του ορατού φωτός (600 nm) και ότι το μικρότερο μήκος κύματος του ορατού φωτός, το ιώδες (400 nm), είναι μέσα στην κολλοειδή περιοχή, αναμένεται το ορατό φως να περιθλάται από τα μυκήλια και κάθε μυκήλιο να γίνεται δευτερογενής πηγή φωτός. Για την περίθλαση αυτή ισχύει ο νόμος του Rayleigh:

$$I = \frac{I_0 K' N r^6 (n_1^2 - n_2^2)^2}{\lambda^4 (n_1^2 + 2n_2^2)^2} \cdot \eta \mu^2 \Theta$$

2.1

όπου Ι: ισχύς ακτινοβολίας, που έπαθε περίθλαση, Ι₀: ισχύς εισερχόμενης ακτινοβολίας, Ν: αριθμός μυκηλίων ανά ml, Κ΄: σταθερά, r: ακτίνα μυκηλίων, n₁: δείκτης διάθλασης ουσίας σε διασπορά, n₂: δείκτης διάθλασης μέσου διασποράς, λ: μήκος κύματος εισερχόμενης ακτινοβολίας, Θ: γωνία μεταξύ κατεύθυνσης πρόσπτωσης και κατεύθυνσης παρατήρησης. Το φαινόμενο της περίθλασης του φωτός σε λυόφοβα κολλοειδή συστήματα, αποκαλύφθηκε από τον Tyndall και γι' αυτό ονομάζεται «φαινόμενο Tyndall».

4) Κινητικές ιδιότητες.

Όπως τα μόρια και τα ιόντα σε διάλυση, έτσι και τα μυκήλια των κολλοειδών βρίσκονται σε συνεχή άτακτη κίνηση προς τις τρεις διευθύνσεις του χώρου και σε περιστροφή. Η κίνηση αυτή (έμμεση θερμική κίνηση) των μυκηλίων των κολλοειδών μπορεί να παρατηρηθεί στο μικροσκόπιο. Η έμμεση θερμική κίνηση των μυκηλίων ονομάστηκε: «κίνηση Brown». Στην κίνηση αυτή οφείλεται το γεγονός ότι τα μυκήλια διαχέονται προς αραιότερο κολλοειδές σύστημα ή προς καθαρό μέσο διασποράς και ισχύουν οι ίδιοι νόμοι διάχυσης.

2.2.3. Σταθεροποίηση κολλοειδών

Τα λυόφοβα κολλοειδή, δηλαδή αυτά που δεν αναπτύσσουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με το μέσο διασποράς, είναι θερμοδυναμικά ασταθή. Για τη διατήρηση του κολλοειδούς απαιτείται κάποιος σταθεροποιητικός παράγοντας. Υπάρχουν γενικά δύο μέθοδοι για τη σταθεροποίηση λυόφοβων κολλοειδών διαλυμάτων, η **ηλεκτροστατική** και η στερεοχημική σταθεροποίηση. Παράδειγμα λυόφοβου κολλοειδούς αποτελούν τα μεταλλικά νανοσωματίδια. Η σταθεροποίηση των κολλοειδών μεταλλικών σωματιδίων είναι επιβεβλημένη, καθώς η συσσωμάτωση προς μεγαλύτερα σωματίδια ευνοείται θερμοδυναμικά λόγω σχηματισμού του δεσμού Μ-Μ. Η σταθεροποίησή τους κατά συνέπεια είναι κινητικό φαινόμενο, καθώς η κίνηση των μεταλλικών σωματιδίων φέρνει σε επαφή το ένα με το άλλο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία δεσμού Μ-Μ μεταξύ των σωματιδίων και τελικά την επακόλουθη συσσωματοποίηση αυτών.



Σχήμα 2.1 α) στερεοχημική σταθεροποίηση και β) ηλεκτροστατική σταθεροποίηση κολλοειδών μονάδων¹³².

Στη περίπτωση της στερεοχημικής σταθεροποίησης χρησιμοποιούνται μακρομόρια, όπως αλκυλοθειόλες, NR4⁺ ή NHR3⁺ προκειμένου για οργανικά συστήματα (organosols) ή σουλφο- και αμμώνιο-παράγωγα βεταϊνών, πολυγλυκόλες, παράγωγα σακχάρων για τη σταθεροποίηση υδρόφιλων κολλοειδών (hydrosols) ¹³³, ενώ στην περίπτωση της ηλεκτροστατικής σταθεροποίησης γίνεται χρήση ιόντων Χ-, CH3COO-, κιτρικών κ.α.. Επίσης, στη βιβλιογραφία συναντώνται αναφορές όπου πολυοξομεταλλικές ενώσεις (ΠΟΜ) χρησιμοποιούνται ως σταθεροποιητές σε οργανικά διαλύματα ^{72,} ¹³³⁻¹³⁵. Εκτενείς μελέτες έχουν γίνει σχετικά και με τη χρήση δενδριτών πολυμερών ως σταθεροποιητών, οι οποίοι δημιουργούν διαμοριακά ή ενδομοριακά σύμπλοκα (εγκλεισμού) με τα μεταλλικά ιόντα ^{135, 136}, καθώς και με τη χρήση συμπολυμερών ¹³⁷ ή πρωτεϊνών ¹³⁸ στη σταθεροποίηση

Συνήθως κατά την αναγωγική σύνθεση νανοσωματιδίων το αρχικό διάλυμα του μεταλλικού ιόντος Mⁿ⁺ περιέχει, πλέον του αναγωγικού αντιδραστηρίου που απαιτείται για την αναγωγή του ιόντος Mn+ σε M0, σταθεροποιητή που περιορίζει τη συσσωμάτωση των σχηματιζόμενων ατόμων M⁰ προς μεγαλύτερα σωματίδια και τα σταθεροποιεί σε νανοδιαστάσεις και τέλος, κατάλληλο διαλύτη στον οποίο διαλύονται όλες οι παραπάνω ενώσεις. Πρόκειται δηλαδή για ένα σύστημα τεσσάρων συστατικών. Σε ορισμένες περιπτώσεις όμως, μερικές από τις παραπάνω λειτουργίες συγκεντρώνονται σε ένα μόριο. Για παράδειγμα, ενώσεις όπως το τετραϋδροφουράνιο ή το τετραϋδροθειοφαίνιο χρησιμοποιούνται ως διαλύτες και σταθεροποιητές συγχρόνως στη σύνθεση νανοσωματιδίων Τi, Zr, V, Nb ή Mn, Pd, Pt αντίστοιχα 133. Πρωτοταγείς αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη) λειτουργούν ταυτοχρόνως ως διαλύτες και αναγωγικά αντιδραστήρια κατά τη σύνθεση σωματιδίων Pd, Pt και Au, ενώ πολυόλες όπως η γλυκερίνη και η διαιθυλενογλυκόλη διαδραματίζουν τριπλό ρόλο (διαλύτη, σταθεροποιητή και αναγωγικού αντιδραστηρίου) κατά το σχηματισμό Cu και Ni 139. Επίσης, είναι γνωστή η διπλή δράση των κιτρικών ιόντων ή των αλάτων (NR₄)BEt₃H ¹⁴⁰. Τα τελευταία δε χρόνια, βιβλιογραφικές αναφορές παρουσιάζουν τη χρησιμοποίηση και των ΠΟΜ ως αναγωγικά και σταθεροποιητικά αντιδραστήρια 118, 139, 141, 142.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση, όπου ο σταθεροποιητής δρα ως υποκαταστάτης σχηματίζοντας ομοιοπολικό δεσμό με το μέταλλο, όπως έχει αναφερθεί από τον Schmidt για τα σωματίδια $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$ ¹⁴³. Το πλεονέκτημα της ισχυρής σύνδεσης με το μέταλλο παρέχει τη δυνατότητα απομόνωσης του μεταλλικού νανοσωματιδίου (με ξήρανση) και στη συνέχεια επαναδιάλυσής του, χωρίς να επέλθει συσσωμάτωση. Αντίστοιχα, παράδειγμα όπου είναι δυνατή η αποθήκευση και επαναχρησιμοποίηση κολλοειδών χωρίς αλλοίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων τους, αποτελεί και η περίπτωση μεταλλικών σωματιδίων που έχουν σταθεροποιηθεί με αλκυλοθειόλες 144 ή θειόλες συνδεδεμένες με πολυοξομεταλλικές ενώσεις 145. Εναλλακτικοί τρόποι σταθεροποίησης μεταλλικών νανοσωματιδίων σε διάλυμα βασίζονται στη σύνθεσή τους εντός κοιλοτήτων διαστάσεων μερικών νανομέτρων. Τέτοιο παράδειγμα αποτελεί ο σχηματισμός κολλοειδών μετάλλων σε μικρο-αιωρήματα νερού εντός υδρόφοβων μέσων (microemulsions). Έτσι μέσα στις σχηματιζόμενες σταγόνες νερού, διαστάσεων μερικών nm, επιτυγχάνεται παρουσία αναγωγικών μέσων, ο σχηματισμός ατόμων Μ⁰, ενώ η συσσωμάτωση περιορίζεται στα όρια της σταγόνας¹¹⁷.

2.3. Μεταλλικά Νανοσωματίδια

Μεταλλικά νανοσωματίδια, γνωστά ως κολλοειδή μέταλλα, είχαν χρησιμοποιηθεί ήδη από το μεσαίωνα για διακοσμήσεις ενώ περίπου το 1570 ο Παράκελσος περιέγραψε τη σύνθεση σωματιδίων χρυσού διεσπαρμένων σε υγρά, τα οποία αποκάλεσε «πόσιμο χρυσό». Στα μέσα του 17ου αιώνα ο Cassius ανακάλυψε το "Purple of Cassius", κολλοειδή χρυσό που χρησιμοποιήθηκε ως βαφή βερνικιών και στη συνεχεία στην κατασκευή κόκκινων υάλων καθεδρικών ναών. Η χημική αναγωγή μεταλλικών αλάτων παρουσία σταθεροποιητικών παραγόντων προς το σχηματισμό κολλοειδών μετάλλων σε υδατικά ή οργανικά διαλύματα δημοσιεύτηκε για πρώτη φορά από τον Faraday το 1857. Αυτή η προσέγγιση έγινε μια από τις πιο κοινές και ισχυρές συνθετικές μεθόδους στον τομέα¹⁴⁶. Το πρώτο πρωτόκολλο αναπαραγωγικών αποτελεσμάτων για την προετοιμασία μεταλλικών κολλοειδών (π.χ. κολλοειδών διαλυμάτων χρυσού μεγέθους 20 nm, με αναγωγή [AuCl4]- χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό αντιδραστήριο κιτρικό νάτριο) καθιερώθηκε από τον Turkevich 146, 147. Από τότε έως σήμερα, έχει πραγματοποιηθεί αλματώδης πρόοδος στον τομέα των κολλοειδών μεταλλικών σωματιδίων συντελώντας στην ανάπτυξη ενός νέου κλάδου επιστημών, της νανοτεχνολογίας.

Καθώς οι διαστάσεις των υλικών μειώνονται, μεταβαίνουμε από τα υλικά εκτεταμένων διαστάσεων, στα νανοσωματίδια, τα οποία έχουν διάμετρο από 1-100 nm και έπειτα στα μόρια και άτομα διαστάσεων < 1 nm. Τα νανοσωματίδια εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες καθώς το μέγεθος τους συχνά είναι μικρότερο από κρίσιμα μήκη που χαρακτηρίζουν φυσικές ιδιότητες. Στις ιδιότητες αυτές, όπως και σε πιθανές εφαρμογές των κολλοειδών νανοσωματιδίων, θα αναφερθούμε στη συνέχεια.

2.3.1. Γενικές ιδιότητες μεταλλικών νανοσωματιδίων

1) Ηλεκτρονική δομή

Όταν τα άτομα σχηματίζουν κρυσταλλικό πλέγμα οι διακριτές ενεργειακές στάθμες των ατόμων αλληλοεπικαλύπτονται σχηματίζοντας ενεργειακές ζώνες στον κρύσταλλο. Στην περίπτωση των μετάλλων η ανώτερη ενεργειακή ζώνη (ζώνη αγωγιμότητας) είναι μερικώς κατειλημμένη από ηλεκτρόνια, έτσι ώστε με την εφαρμογή τάσης τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν στον κρύσταλλο, με συνέπεια τη ροή ρεύματος. Αντίθετα στους ημιαγωγούς και τους μονωτές υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα να μην ευνοείται η κίνηση των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο. Καθώς το μέγεθος του κρυστάλλου μειώνεται φθάνοντας σε νανομετρικές διαστάσεις, τότε το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων σθένους είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος του νανοκρυσταλλίτη με αποτέλεσμα οι διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις των ηλεκτρονίων να γίνονται διακριτές λόγω κβαντικού εντοπισμού. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεων εξαρτάται από το μέγεθος του νανοκρυσταλλίτη. Η μέση ενεργειακή διαφορά μεταξύ των διαδοχικών ενεργειακών καταστάσεων ενός μεταλλικού νανοκρυσταλλίτη χαρακτηρίζεται ως χάσμα Kubo και ορίζεται ως¹⁴⁸:

$$\delta = 4E_F/3N$$

2.5

όπου E_F: n ενέργεια Fermi του μετάλλου και N: ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους του νανοκρυσταλλίτη που συνήθως συμπίπτει με τον αριθμό των ατόμων που τον απαρτίζουν. Συνεπώς, καθώς το μέγεθος του νανοκρυσταλλίτη μειώνεται, το χάσμα Kubo μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεων αυξάνεται, μεταβαίνοντας από μεταλλικούς σε μονωτικούς νανοκρυσταλλίτες, όταν το χάσμα Kubo είναι μεγαλύτερο από τη θερμική ενέργεια των ηλεκτρονίων. Για την περίπτωση του Au, η μετάβαση από τον μεταλλικό στον μονωτικό χαρακτήρα λαμβάνει χώρα σε νανοσωματίδιο ακτίνας 1.2 nm, το οποίο αποτελείται από 55 άτομα Au και σύμφωνα με υπολογισμούς έχει ενεργειακό χάσμα 0.3 eV ¹⁴⁹.

Οι ημιαγώγιμοι νανοκρυσταλλίτες εμφανίζουν επίσης διακριτές ηλεκτρονικές καταστάσεις λόγω κβαντικού εντοπισμού, ενώ ταυτόχρονα το ενεργειακό χάσμα (ενεργειακή διαφορά μεταξύ της υψηλότερης στάθμης σθένους και της χαμηλότερης στάθμης αγωγιμότητας) αυξάνεται καθώς οι διαστάσεις του κρυσταλλίτη μειώνονται ¹⁵⁰. Σχηματικά ενεργειακά διαγράμματα μετάλλου εκτεταμένων και νανομετρικών διαστάσεων, καθώς και ημιαγωγού εκτεταμένων και νανομετρικών διαστάσεων παρουσιάζονται στο σχήμα 2.2. Η εξάρτηση της ηλεκτρονικής δομής των μεταλλικών και ημιαγώγιμων νανοκρυσταλλιτών από το μέγεθός τους καθορίζει όλες τις φυσικές τους ιδιότητες, όπως οπτικές, ηλεκτρικές κ.α..



Σχήμα 2.2. Ενεργειακά διαγράμματα μετάλλου και ημιαγωγού εκτεταμένων και νανομετρικών διαστάσεων. Οι μπλε περιοχές αφορούν περιοχές κατειλημμένες από ηλεκτρόνια. Εμφανίζονται οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ διαδοχικών ενεργειακών καταστάσεων νανοκρυσταλλίτη, δ1, δ2 και δ3 ¹⁵¹.

2) Οπτικές ιδιότητες

Σε έναν ημιαγωγό εκτεταμένων διαστάσεων, η πρόσπτωση φωτός με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτήν του ενεργειακού χάσματος του υλικού προκαλεί την διέγερση ηλεκτρονίων από τη στάθμη σθένους στη στάθμη αγωγιμότητας με τη δημιουργία οπών στη ζώνη σθένους. Λόγω ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ των αρνητικών ηλεκτρονίων και των θετικών οπών σχηματίζονται ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών τα οποία ονομάζονται εξιτόνια και μετακινούνται στο πλέγμα του κρυστάλλου. Στο φάσμα απορρόφησης των ημιαγωγών κυριαρχούν κορυφές απορρόφησης οι οποίες συνδέονται με ακτινοβολούσες μεταπτώσεις μεταξύ εξιτονικών ενεργειακών σταθμών. Η μικρότερη ενεργειακά περιοχή απορρόφησης, ονομάζεται ακμή απορρόφησης και συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του υλικού. Το ενεργειακό χάσμα των ημιαγώγιμων νανοκρυσταλλιτών αυξάνει με την μείωση των διαστάσεών τους, με συνέπεια η ακμή απορρόφησης να μεταβαίνει σε υψηλότερες ενέργειες ¹⁵².

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια εμφανίζουν επίσης εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες. Όταν ορατή ακτινοβολία προσπίπτει σε ευγενή μέταλλα νανομετρικών διαστάσεων είναι δυνατό να προκαλέσει συντονισμένη διέγερση των ελεύθερων ηλεκτρονίων του νανοσωματιδίου και απορρόφηση συγκεκριμένων συχνοτήτων του ορατού φάσματος (Τοπικός επιφανειακός πλασμονικός συντονισμός, Localized surface plasmon resonance, LSPR). Αυτό συμβαίνει καθώς το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος των νανοσωματιδίων, σε αντίθεση με την περίπτωση των στερεών μετάλλων εκτεταμένων διαστάσεων. Τα λαμπρά χρώματα των μεταλλικών νανοσωματιδίων οφείλονται στο συνδυασμό πλασμονικής απορρόφησης και σκέδασης της ορατής ακτινοβολίας. Η ενέργεια Ε(λ) της συνδυασμένης απορρόφησης και σκέδασης της ακτινοβολίας από μεταλλικά σφαιρικά νανοσωματίδια διηλεκτρικής συνάρτησης ε_r(λ) + iε_i(λ), ακτίνας α και πυκνότητας Ν_A σε μέσο διηλεκτρικής σταθεράς ε_m περιγράφηκε για πρώτη φορά από τη θεωρία του Mie ¹⁵³:

$$E(\lambda) = \frac{24\pi N_A \alpha^3 \varepsilon_m^{\frac{3}{2}}}{\lambda \ln 10} \left[\frac{\varepsilon_i(\lambda)}{(\varepsilon_r(\lambda) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^2(\lambda)} \right]$$

Πέρα από την εξάρτηση από το υλικό και το διηλεκτρικό περιβάλλον του νανοσωματιδίου, οι οπτικές ιδιότητες του εξαρτώνται ισχυρά από το μέγεθος και το σχήμα του. Έτσι, υδατικά κολλοειδή διαλύματα σφαιρικών νανοσωματιδίων αργύρου με διάμετρο 10-40 nm έχουν διαυγές κίτρινο χρώμα, ενώ καθώς αυξάνεται το μέγεθός τους εμφανίζουν πράσινο χρώμα. Στην παρούσα ερευνητική εργασία συντέθηκαν υδατικά κολλοειδή διαλύματα νανοσωματιδίων αργύρου με απορρόφηση από 400 ως 700 nm αναλόγως του μεγέθους τους.

.6

3) Ηλεκτρικές ιδιότητες

Οι ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου σε συστήματα νανομετρικών διαστάσεων διαφέρουν κατά πολύ από αυτές συστημάτων μεγαλύτερου μεγέθους. Όταν ένα νανοσωματίδιο μικρών διαστάσεων ή μία διάταξη τέτοιων νανοσωματιδίων συνδεθούν με ηλεκτρόδια, με την εφαρμογή τάσης υπό κατάλληλες συνθήκες παρατηρείται κβάντωση του μεταφερόμενου ηλεκτρικού φορτίου από τα συνδεόμενα ηλεκτρόδια. Ηλεκτρόνια μεταφέρονται στα νανοσωματίδια μέσω φαινομένου σήραγγας και είναι παρατηρήσιμη η διακριτή ηλεκτρονική φόρτιση των νανοσωματιδίων. Το φαινόμενο ονομάζεται φαινόμενο σήραγγας ενός ηλεκτρονίου (single electron tunneling).

4) Δραστικότητα

Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των νανοσωματιδίων είναι η μεγάλη περιεκτικότητά τους σε άτομα επιφάνειας σε σχέση με άτομα όγκου, αποτέλεσμα αυτού είναι να ενισχύονται έντονα οι επιφανειακές αντιδράσεις σε αυτά. Έτσι καθίστανται μοναδικά για διέγερση και προώθηση χημικών αντιδράσεων. Ακόμη, μπορούν να καταλύσουν διάφορες, ήδη γνωστές, αντιδράσεις όπως υδρογονώσεις, υδροφορμυλιώσεις, συζεύξεις, κυκλοπροσθήκες οργανικών υποστρωμάτων, οξείδωση CO και CH₃OH ^{154,} ¹⁵⁵κ.λ.π.. Επιπλέον, επειδή η ηλεκτρονική δομή των νανοσωματιδίων εξαρτάται από το μέγεθός τους και η δραστικότητά τους επίσης εξαρτάται από το μέγεθός τους, έτσι πολύ μικρά νανοσωματίδια μπορεί να μην παρουσιάζουν καμία δραστικότητα ¹³¹.

2.3.2. Σύνθεση Κολλοειδών Διαλυμάτων Μετάλλων

Για τον σχηματισμό νανοσωματιδίων υπάρχουν δύο είδη μεθόδων. Οι «top-down» μεθόδων, όπως π.χ. μηχανικού «φρεζαρίσματος» μετάλλων, δηλαδή άλεση και φθορά του στερεού που χρειάζεται σταθεροποίηση των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων μετάλλου με προσθήκη σταθεροποιητών ^{156,} ¹⁵⁷, είτε μέσω «bottom-up» μεθόδων, χημικών διεργασιών αναγωγής του αντίστοιχου μεταλλικού ιόντος σε διάλυμα, παρουσία αναγωγικών αντιδραστηρίων και σταθεροποιητή ή με την ελεγχόμενη αποικοδόμηση μετασταθών οργανομεταλλικών ενώσεων. Οι «top-down» μέθοδοι έχουν σαφώς περισσότερα μειονεκτήματα λόγω των ασταθών νανοδομών που παράγουν. Εστιάζοντας στις «bottom-up» μεθόδων, μετάλλων είναι:

1) Αναγωγή του μεταλλικού ιόντος με βάση την αντίδραση :

 $M^+ + e^- --> M^0$

Όπου σχηματίζονται άτομα Μ⁰.

2) Συνένωση των ατόμων Μ⁰ προς ολιγοατομικά σωματίδια μετάλλων. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται πυρήνωση (nucleation)

$x M^0 \longrightarrow (M^0)_x$

Στη συνέχεια αυτοί οι πυρήνες αυτοκαταλύουν περαιτέρω την αναγωγή

των μεταλλικών ιόντων και δρουν ταυτόχρονα ως κέντρα πυρήνωσης πάνω στην επιφάνεια των οποίων επικάθονται τα νέα άτομα μετάλλου Μ° προκαλώντας έτσι την μεγέθυνση του πυρήνα (successive growth).

3) Τέλος, σταθεροποίηση των μεταλλικών σωματιδίων σε νανοδιαστάσεις, καθώς αυτά μεγεθύνονται προς μεγαλύτερα σωματίδια. Επίσης, ευνοείται θερμοδυναμικά και η συσσωμάτωση αυτών λόγω σχηματισμού του δεσμού M-M¹⁵⁸. Ακολουθούν διάφοροι τρόποι με τους οποίους μπορούν να αναχθούν τα ιόντα μετάλλων προς μεταλλικά νανοσωματίδια.

Αναγωγή Μεταλλικών Ιόντων

Η αναγωγή των μεταλλικών ιόντων για το σχηματισμό νανοσωματιδίων μετάλλων μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους:

1) Ηλεκτροχημικά, σε μια διεργασία όπου αρχικά το υλικό της ανόδου δρα ως θυσιαζόμενο αντιδραστήριο (οξείδωση Pd σε Pd²⁺ ή Ni σε Ni²⁺) και στη συνέχεια ανάγεται στην κάθοδο δίνοντας νανοσωματίδια Pd σταθεροποιημένα από τα αμμωνιακά ιόντα του ηλεκτρολύτη (NR4)X (διαλύτης CH₃CN / THF)¹⁵⁸. Προκειμένου να επιτευχθεί σύνθεση νανοσωματιδίων, των δυσκολότερα οξειδωμένων μετάλλων (Pt, Rh, Ru, Mo), χρησιμοποιούνται τα αντίστοιχα άλατά τους. Τα ιόντα των μετάλλων ανάγονται στην κάθοδο λευκόχρυσου, ενώ στην άνοδο λευκόχρυσου οξειδώνονται τα οξικά ιόντα του ηλεκτρολύτη. Αλλάζοντας το υλικό της ανόδου σε Sn, Cu ή Pd είναι δυνατόν να σχηματιστούν διμεταλλικά νανοσωματίδια ¹⁵⁹.

2) Ραδιολυτικά, με επίδραση ακτίνων-γ σε υδατικά διαλύματα προπαν-2όλης / M^{n+} / σταθεροποιητή ^{160, 161}. Αρχικά το νερό ραδιολύεται προς ρίζες ÖΗ και άτομα Η (ή εφυδατωμένα ηλεκτρόνια), τα οποία προκαλούν απόσπαση υδρογόνου από την προπανόλη-2 και σχηματισμό της ισχυρά αναγωγικής ρίζας (CH₃)₂ĊOH. Η ρίζα της ισοπροπανόλης που σχηματίζεται κατά τις αντιδράσεις και τα εφυδατωμένα ηλεκτρόνια προκαλούν στη συνέχεια αναγωγή των μεταλλοϊόντων. Με αυτόν τον τρόπο έχει παρατηρηθεί σύνθεση νανοσωματιδίων Au^{162, 163}, Ag¹⁶⁴⁻¹⁶⁶, Cu¹⁶⁷, Pt¹⁶⁸, αλλά και δύσκολα αναγόμενων μετάλλων, όπως Ni¹⁶⁹, Cd¹⁷⁰, Tl¹⁷¹ και Co¹⁷².

4) Θερμικά, χρησιμοποιώντας αντιδραστήρια όπως υδρίδια, υδρογόνο, πολυόλες, υδραζίνη, πυριδίνη, κιτρικό νάτριο κ.α. για την αναγωγή αλάτων μετάλλων σε υδατικά ή οργανικά συστήματα ¹⁷³.

3) Ηχολυτικά, καθώς διαβίβαση υπερήχων συχνότητας 20-1000 MHz σε απαερωμένα υδατικά διαλύματα προκαλεί, όπως και στη ραδιόλυση, σπάσιμο του μορίου του νερού σε ρίζες OH και άτομα H (ή εφυδατωμένα ηλεκτρόνια). Τα παραγόμενα άτομα H (ή εφυδατωμένα ηλεκτρόνια) αντιδρούν με τα μεταλλικά ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα είτε με άμεση αναγωγή είτε μετατρέποντας οργανικές ενώσεις (RH π.x. (CH₃)₂CHOH) στις αντίστοιχες ρίζες (R π.x. (CH₃)₂ĊOH) οι οποίες στη συνέχεια προκαλούν αναγωγή των μεταλλοϊόντων σε κολλοειδή M⁰, συνήθως παρουσία σταθεροποιητή. Πρώτος ο Henglein παρατήρησε το σχηματισμό κολλοειδούς αργύρου, χρυσού ή θαλλίου κατά την ηχόλυση απαερωμένων υδατικών διαλυμάτων των αντίστοι χων μεταλλοϊόντων παρουσία Ν-οξειδίου της 5,5διμεθυλοπυρρολίνης¹⁷⁴. Έκτοτε σημειώθηκαν πολυάριθμες μελέτες ηχολυτικής σύνθεσης κολλοειδών, όπως Ag¹⁷⁵, Au¹⁷⁶, Pd¹⁷⁷, Pt¹⁷⁸και Rh¹⁷⁹.

5) Βιολογικά, έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι για την αναγωγική σύνθεση κολλοειδών Ag και Au χρησιμοποιώντας βακτήρια ή μύκητες¹⁸⁰.

6) Φωτοχημικά, ακτινοβολώντας υδατικό διάλυμα Ag⁺, AuCl₄⁻ ń PtCl₄²⁻ με υπεριώδες φως 253,7 nm, οπότε λαμβάνει χώρα απευθείας φωτοαναγωγή του μεταλλικού ιόντος¹⁸¹. Εναλλακτικά, φωτίζοντας διάλυμα ακετοφαινόνης¹⁸² ń βενζοφαινόνης¹⁸³/Ag⁺/ σταθεροποιητή, n κετόνη δρα ως φωτοευαισθητοποιητής αξιοποιώντας φως μεγαλύτερων μηκών κύματος, λ>310 nm. Η διεγερμένη κετόνη αποσπά ένα άτομο υδρογόνου από το μόριο του σταθεροποιητή (RH) και προκύπτουν οι ρίζες R₁R₂ĊOH και R^{*}οι οποίες προκαλούν αναγωγή των μεταλλοϊόντων. Χρησιμοποιώντας ημιαγωγούς, κυρίως TiO₂, ως φωτοκαταλύτες επιτυγχάνεται απόθεση νανοσωματιδίων μετάλλων στην επιφάνεια του ημιαγωγού μέσω αντίδρασης των μεταλλοϊόντων με την φωτοανηγμένη μορφή του καταλύτη και μεταβολή της φωτοδραστικότητας του καταλύτη ^{140, 184}.

Τα τελευταία χρόνια, στο Εργαστήριο Καταλυτικών-Φωτοκαταλυτικών Διεργασιών (Ηλιακή Ενέργεια Περιβάλλον) του Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασίων Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος διερευνήθηκε η δυνατότητα σχηματισμού κολλοειδών διαλυμάτων κατά τη φωτόλυση υδατικών διαλυμάτων 2προπανόλης, παρουσία ΠΟΜ (H₂W₁₂O₄₀⁶⁻, PW₁₂O₄₀³⁻ και SiW₁₂O₄₀⁴⁻), και ο σχηματισμός μεταλλικών νανοσωματιδίων Ag, Pd, Au, Se και Pt με μικρή διασπορά μεγέθους (<25%) ^{118, 139, 185}.

2.3.3. "Πράσινη" Σύνθεση νανοσωματιδίων

Οι ενεργειακές απαιτήσεις του σύγχρονου τρόπου ζωής, σε συνδυασμό με την αύξηση του πληθυσμού, που έχει ως αποτέλεσμα την υπερκατανάλωση προϊόντων και υπηρεσιών, στρέφει το ενδιαφέρον των επιστημών στον τομέα της "πράσινης" χημείας και τεχνολογίας. Αυτές οι προσπάθειες στοχεύουν στην πλήρη εξάλειψη ή τουλάχιστον την μείωση των παραγόμενων αποβλήτων και την εφαρμογή βιώσιμων διαδικασιών μέσω της υιοθέτησης 12 θεμελιωδών αρχών ¹⁸⁶. Κάθε προσπάθεια για την επίτευξη αυτών των στόχων πρέπει περιεκτικά να εξετάσει αυτές τις αρχές στο σχέδιο μιας συνθετικής διαδρομής, μιας χημικής ανάλυσης, ή μιας χημικής διεργασίας. Η χρησιμοποίηση των μη τοξικών χημικών ουσιών, οι περιβαλλοντικά φιλικοί διαλύτες και τα ανανεώσιμα υλικά είναι μερικά από τα κεντρικά θέματα που αξίζουν τη σημαντική εκτίμηση σε μια πράσινη συνθετική στρατηγική.

Τα βασικά στάδια για την προετοιμασία των νανοσωματιδίων που πρέπει να αξιολογηθούν με βάση τις προοπτικές της πράσινης χημείας είναι η επιλογή του διαλυτικού μέσου που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση, η επιλογή ενός περιβαλλοντικά φιλικού αναγωγικού παράγοντα και n επιλογή ενός μη τοξικού υλικού για τη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων. Επίσης, n ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν είναι εξαιρετικά μικρές της τάξεως τον ml και των μl, για την ολοκλήρωση των πειραμάτων με όσο το δυνατόν λιγότερα χημικά απόβλητα που θα καταλήξουν στο περιβάλλον.

1) Διαλύτης. Οι περισσότερες από τις συνθετικές μεθόδους αναφερόμενες μέχρι σήμερα στηρίζονται σε μεγάλο ποσοστό στους οργανικούς διαλύτες. Αυτό οφείλεται κυρίως στην υδροφοβικότητα των καλυπτικών παραγόντων που χρησιμοποιούνται. Έχουν χρησιμοποιηθεί διαλύτες όπως το κυκλοεξάνιο, τετραϋδροφουράνιο (THF), N¹,N²-διφαινυλβενζαμιδίνη, (DPBA), ακετοφαινόνη, βενζοφαινόνη, μεθανόλη ¹⁸⁷, καθώς και πλήθος άλλων οργανικών διαλυτών. Είναι εύκολα αντιληπτό πως αυτοί οι διαλύτες απορριπτόμενοι, καταλήγουν, σε μεγάλες ποσότητες, στο φυσικό περιβάλλον προκαλώντας επιβάρυνση στα οικοσυστήματα. Αντιθέτως, στις φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους, το Η₂Ο είναι ο πιο συνήθης διαλύτης σε αυτές τις διεργασίες και είναι και ο διαλύτης που χρησιμοποιείται κατά κόρων για την πραγματοποίηση των πειραμάτων.

2) Αναγωγικός παράγοντας. Σε πολλές περιπτώσεις για την αναγωγή των μεταλλικών κατιόντων χρησιμοποιούνται αντιδραστήρια όπως η υδραζίνη¹⁸⁸, το DMF¹⁸⁹, το NaBH₄¹⁸⁸, η αιθυλενογλυκόλη¹⁹⁰, το CTAB (hexadecytri methylammonium bromide)¹⁹¹. Αυτά τα αντιδραστήρια είναι πολύ δραστικά και αποτελούν εν δυνάμει περιβαλλοντικούς κινδύνους. Αντίθετα, στις φιλικές προς το περιβάλλον συνθετικές πορείες χρησιμοποιούνται φυσικά προϊόντα όπως β-γλυκόζη¹⁹², ΠΟM¹²¹, κιτρικό νάτριο¹⁹³ και κιτρικό οξύ ¹⁹⁴, σε συνδυασμό με ήπια θέρμανση.

3) σταθεροποιπτής. Πολύ σημαντικό ρόλο παίζει και ο προστατευτικός παράγοντας. Μεγάλα, συνήθως υδρόφοβα μόρια όπως η πολυβινοπυρολιδόνη (PVP)¹⁸⁸, διάφορα γραμμικά πολυμερή¹⁹⁵ και δενδριμερή¹⁹⁶, η PVP/β-κυκλοδεξτρίνη¹⁹⁰ και το βρωμιούχο τετραδωδεκυλαμμώνιο¹⁹¹ επιλέγονται ως κλασική προστασία. Από την άλλη, φυσικά συστατικά όπως το άμυλο¹⁹², d-γλυκόζη¹⁹⁴, L-ασκορβικό οξύ¹⁹⁷ και η L-λυσίνη¹⁹⁸ είναι περιβαλλοντικά φιλικές εναλλακτικές και χρησιμοποιούνται με επιτυχία στις συνθετικές πορείες.

2.3.4. Παράγοντες που επηρεάζουν το σχήμα και το μέγεθος των νανοσωματιδίων

Πρώτος ο Turkevich^{146, 147}, έκανε εκτενή αναφορά γύρω από την σύνθεση κολλοειδών διαλυμάτων, με ελεγχόμενο μέγεθος, ρυθμίζοντας μια σειρά παραμέτρων από τους οποίους εξαρτάται όπως:

- то рН
- n ιοντική ισχύς του διαλύματος
- ο λόγος του μεταλλικού ιόντος προς τη συγκέντρωση του σταθεροποιητή, αλλά και του αναγωγικού ιόντος
- n ισχύς του σχηματιζόμενου δεσμού μετάλλου-μετάλλου
- ο χρόνος που απαιτείται για την πραγματοποίηση της αντίδρασης
- n θερμοκρασία
- n πίεση.

Η θεωρητική προσέγγιση για το μέγεθος των νανοσωματιδίων συσχετίζει την ταχύτητα πυρηνοποίησης με την ταχύτητα μεγέθυνσης των πυρήνων και άρα με τους παράγοντες που επηρεάζουν την κάθε ταχύτητα.

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν το μέγεθος των κολλοειδών είναι η ισχύς του αναγωγικού αντιδραστηρίου που χρησιμοποιείται και η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων^{120, 199}. Ένας εύκολος τρόπος να ελέγχει κανείς το μέγεθος των κολλοειδών διαλυμάτων, δίνεται με την ηλεκτροχημική μέθοδο ρυθμίζοντας την ένταση του ρεύματος. Έτσι ο Reetz κατάφερε να φτιάξει κολλοειδή Pd και Ni μεταξύ 1-6 nm^{200, 201}.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει n ικανότητα ρύθμισης όχι μόνο του μεγέθους, αλλά και του σχήματος του σωματιδίου που παράγεται ανάλογα με την χρησιμοποιούμενη ποσότητα σταθεροποιητών, όπως έχει αναφερθεί για την περίπτωση σωματιδίων Pt επιτυγχάνοντας τετραεδρική, κυβική, πρισματική, εικοσαεδρική ή κυβική-οκταεδρική διάταξη ανάλογα με το λόγο της συγκέντρωσης του πολυμερούς (σταθεροποιητή) προς αυτήν του μετάλλου ²⁰².

Επίσης, έχει μελετηθεί και η σύνθεση νανοσωματιδίων μετάλλων σε κοιλότητες ζεόλιθων²⁰³ ή ραβδόμορφων μεταλλικών σωματιδίων (nanorods) σε κοιλότητες μεσοπορώδους σίλικας²⁰⁴, αλούμινας ή πολυμερικών μεμβρανών²⁰⁵.

3. ΠΛΑΣΜΟΝΙΑ

3.1. Μεταλλική απόκριση στο φως

4πσ(ω) ε(ω) παρακάτω εξάγονται από το βιβλίο Φωτονικά υλικά του Λοιδωρίκη²⁰⁶. Τα μέταλλα έχουν μία ιδιαίτερη απόκριση στο φως, η οποία υπόσχεται αρκετές τεχνολογικές εφαρμογές. Είναι ηλεκτροδυναμική στη φύση της και βασίζεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας κάτω από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου του εισερχόμενου φωτός. Βασικό δημιούργημα αυτής της αλληλεπίδρασης είναι η δημιουργία μιας δέσμιας κατάστασης μεταξύ φωτονίου-ηλεκτρονίων (πλάσματος) το οποίο ονομάζεται πλασμόνιο.

Αρχικά εξετάζουμε της συμπέριφορά των μετάλλων ως προς την πλεκτρομαγνητική ακτίνοβολία καγαλήγοντας στην περίπτωση του πλασμόνιου. Τα ελευθέρα πλεκτρόνια του μετάλλου θα αλληλεπιδράσουν με το πλεκτρικό πεδίο της πλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Αυτό περιγράφει η μεταλλική διηλεκτρική συνάρταση κατά το μοντέλο Drude

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau} \qquad \textbf{3.1} \ \omega_p = \left(\frac{4\pi N e^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Η συνάρτηση Drude εξ. 3.1 συνδέει την ηλεκτρική αγωγιμότητα με την οπτική απόκβιση. Όπου το ω είναι η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, όπου ω_p με ω²_p= 4πne² /m_e η λεγόμενη συχνότητα πλάσματος (ο όρος 4πne² δίνει την πυκνότητα φορτίου), όπου το μέσος χρόνος μεταξύ δύο γεγονότων σκέδασης, που ονομάζεται μέσος ελεύθερος χρόνος.

Για ω < ω_p n διηλεκτρική σταθερά προκύπτει αρνητική, και n λύση είναι κύματα_ωπου_ωαποσβένουν εκθετικά στον χώρο. Για ένα εισερχόμενο κύμα σημαίνει μηδενική διάδοση και ισχυρή ανάκλαση, με ένα μικρό ποσοστό απορρόφησης: όσο μεγαλύτερος είναι ο μέσος ελεύθερος χρόνος τ (μέσος χρόνος μεταξύ δύο γεγονότων σκέδασης τις ατέλειες του πλέγματος του μετάλλου), τόσο μικρότερη n απορρόφηση. Στα περισσότερα μέταλλα, n ανάκλαση από επίπεδη μεταλλική επι<u>φά</u>χεια είναι μεταξύ 90 και 95%.

Γιά ω > ω_p n διηλεκτρική σταθερ^βά είναι θετική, και n λύση είναι διαδιδόμενα κύματα. Για αυτές τις συχνότητες το μέταλλο εμφανίζεται διαφανές. Πράγματι, τα αλκαλικά μέταλλα εμφανίζονται διαφανή στην υπεριώδη ακτινοβολία.

ΕΣπηλι Φραπτεφη περίπτωση που ω = ω_p αυτό που δημιουργείται, είναι μια αρμονική ταλάντωση της πυκνότητας των ελεύθερων ηλεκτρονίων, γνωστή ως ταλάντωση πλάσματος. Το κβάντο αυτής της ταλάντωσης είναι το πλασμόνιο με ενέργεια:

$$E_{\pi\lambda\alpha\sigma\mu} = \hbar\omega_p$$
 3.2

ω

37

κ με φορτίο -e

ρορτίο +eZ

νια με φορτίο -e

να της ταλάντωσης πλάσματος δίνεται ως εξής: υποθέτουμε τρόπο όλα τα ελεύθερα πλεκτρόνια μετατοπίζονται κατά σχέση με το ομοιόμορφο θετικό υπόστρωμα των ιόντων τε δημιουργείται περίσσια θετικών φορτίων από την μία και άλλη. Η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου είναι σ =±nex, η εωρία πυκνωτών επάγει πλεκτρικό πεδίο Ε = 4πσ = 4πnex. ιός τον ελεύθερων πλεκτρονίων.



Σχήμα 3.1. Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού δημιουργίας ταλαντώσεων πλάσματος.²⁰⁶

 $\sigma = \pm x$

Η δύναμη επαναφοράς για όλα τα NZ ηλεκτρόνια είναι ίση με το γινόμενο του συνολικού τους φορτίου επί το μέγεθος του ηλεκτρικού πεδίου που έχει δημιουργηθεί. Σε μορφή διαφορικής εξίσωσης έχουμε :

$$(NZm_e)\frac{d^2x}{dt^2} = -(NZe)4\pi nex \Rightarrow \ddot{x} + \frac{4\pi ne^2}{m_e}x = 0$$
 3.3

Η οποία είναι ακριβώς μια ταλάντωση με ιδιοσυχνότητα.

$$\omega_p = \sqrt{4\pi n e^2 / m_e} \qquad 3.4$$

Όταν ακτινοβολία προσπίπτει με την συχνότητα πλάσματος, επάγει ιδιοταλαντώσεις πλάσματος. Το κβάντο αυτής της ταλάντωσης είναι το πλασμόνιο με ενέργεια ħω_p. Πράγματι, σε πολλά πειράματα σκέδασης πλεκτρονίων από λεπτά μεταλλικά υμένια έχουν παρατηρηθεί απώλειες ενέργειας σε ακέραια πολλαπλάσια του ħω_p που συνεπάγει την δημιουργία πλασμονίων.

3.2. Εντοπισμένα επιφανειακά πλασμόνια (LSPR).

Πλασμόνια επιφανείας μπορούν να διεγερθούν και σε μεταλλικά νανοσωματίδια, όπου το πλεκτρικό πεδίο του εισερχόμενου φωτός διεγείρει ταλαντώσεις των πλεκτρονίων αγωγιμότητας. Στην πιο απλή περίπτωση έχουμε σφαιρικά σωματίδια. Αναλόγως με τη διάμετρο d μπορούμε να τα χωρίσουμε σε τρεις κατηγορίες:

(a) Πολύ μικρά νανοσωματίδια d < 2nm. Τα φαινόμενα κβαντικού περιορισμού υπερισχύουν όλων των άλλων. Όπως και στις ημιαγώγιμες κβαντικές τελείες έχουμε την δημιουργία υποστοιβάδων, των οποίων η απόσταση μεγαλώνει όσο μικραίνει το νανοσωματίδιο. Κάποια στιγμή γίνεται αρκετά μεγάλη ώστε δημιουργείται χάσμα πάνω από την τελευταία στάθμη ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα να χαθεί η μεταλλική ιδιότητα και το νανοσωματίδιο να γίνει μονωτής, η λεγόμενη μετάβαση αγωγού-μονωτή.

(β) Ενδιάμεσα μεγέθη 2< d <25 nm. Οι διαφοροποιήσεις λόγω κβαντικού περιορισμού είναι μικρές, και το νανοσωματίδιο ανταποκρίνεται στην ακτινοβολία με δημιουργία εντοπισμένων πλασμονίων επιφάνειας, κυρίως 18 ιπολίκης μοβορής λόγω του μικρού μεγέθους, ενώ τα δημιουργούμενα πεδία στο εσωτερικό είναι ομοιόμορφα.

(γ) Μεγάλα νανοσωματίδια με d > 25nm. Έδώ εμφανίζονται και διεγέρσεις μεγαλύτερης τάξης (τετραπολικές ροπές κτλ). Το πεδίο μέσα στο σωματίδιο δεν είχαι πλέογχρμοιογενές.



Σχήμα 3.2. Το ηλεκτρικό πεδίο εισερχόμενου φωτός επάγει ομοιόμορφη πόλωση σε ένα μεταλλικό νανοσωματίδιο. Η συνθήκη για να ισχύει αυτό είναι το νανοσωματίδιο να είναι κατά πολύ μικρότερο του μήκους κύματος.²⁰⁶

Η πιο ενδιαφέρουσα και περισσότερο μελετημένη είναι η δεύτερη κατηγορία. Στο Σχήμα 3.2 δείχνεται απλοποιημένα η ταλάντωση φορτίου λόγω του εξωτερικού πεδίου Ε. Στην περίπτωση που το νανοσωματίδιο βρίσκεται μέσα σε διηλεκτρικό υλικό ε_δ, το μέγεθος της επαγόμενης διπολικής ροπής είναι:

$$P = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{\varepsilon_{\mu} - \varepsilon_{\delta}}{\varepsilon_{\mu} + 2\varepsilon_{\delta}} \right) E$$
 3.5

Το εντοπισμένο πλασμόνιο επιφανείας εμφανίζεται όταν n διπολική ροπή μεγιστοποιείται, δηλαδή όταν μηδενίζεται ο παρονομαστής.

$$\varepsilon_{\mu}(\omega) = \mathcal{E}_{-2}\mathcal{E}_{\delta}^{\omega} = -\mathcal{E}$$
 3.6

Για την μεταλλική διηλεκτρική συνάρτηση της Εξ.3.5 βρίσκουμε:

$$\omega_{\pi\lambda-\varepsilon\pi} = \omega_p / \sqrt{1+2\varepsilon_\delta} \qquad 3.7$$

Η συνθήκη για την ύπαρξη εντοπισμένου πλασμονίου επιφανείας είναι ανεξάρτητη της διαμέτρου του νανοσωματιδίου. Αυτό είναι αποτέλεσμα της ομοιομορφίας του πεδίου μέσα στο σωματίδιο, και ισχύει μόνο για τα ενδιάμεσα μεγέθη, 2< d <25 nm, τα οποία είναι αρκετά μεγάλα για να εμφανίζεται κβαντικός περιορισμός, αλλά συγχρόνως πολύ μικρότερα του μήκους κύματος. Η μόνη αλλαγή που παρατηρείται λόγω μεγέθους είναι μια μικρή μεταβολή της μεταλλικής διηλεκτρικής συνάρτησης ε_μ λόγω σκέδασης στην οριακή επιφάνεια του νανοσωματιδίου. Όσο μικρότερο το σωματίδιο τόσο μεγαλώνει η πιθανότητα σκέδασης, και άρα τόσο μικρότερος ο μέσος ελεύθερος χρόνος, όπως αυτός εμφανίζεται στην Εξ. 3.1.

Επίπεδα κύματα μπορούν να επάγουν πλασμόνια επιφανείας σε μεταλλικά νανοσωματίδια καθώς εδώ δεν υπάρχει περιοδικότητα και άρα δεν ισχύει ο νόμος διατήρησης της ορμής όπως στην περίπτωση της επίπεδης επιφάνειας. Το αποτέλεσμα της διέγερσης πλασμονίων επιφανείας σε μεταλλικά νανοσωματίδια είναι μια ισχυρή απορρόφηση σε μια ζώνη συχνοτήτων γύρω από την ω_{πλ-επ}, n οποία ονομάζεται η ζώνη του πλασμονίου επιφανείας. όσο αναφορά την φυσιογνωμία τους, δεν έχουν μεγάλες διαφορές από τα αντίστοιχα στην επίπεδη επιφάνεια: ισχυρή ενίσχυση των πεδίων γύρω από το σωματίδιο και ευασθησία στο περιβάλλον, τα οποία τα κάνουν ιδιαίτερα ενδιαφέροντα σε τεχνολογικές εφαρμογές όπως αισθητήρες κτλ. Η ενίσχυση των πεδίων στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου οδηγεί επίσης σε υψηλό συντελεστή οπτικής εκπομπής από φθορίζοντα μόρια που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση, εάν η συχνότητα εκπομπής τους είναι κοντά στην συχνότητα του πλάσματος επιφανείας.

Μεγάλη ευαισθησία εμφανίζεται στο σχήμα που έχουν, καθότι όταν σπάζει η σφαιρική συμμετρία εμφανίζονται νέες πλασμονικές συχνότητές ανάλογα με την πόλωση του εισερχόμενου πεδίου. Σε μεταλλικές νανοράβδους, για παράδειγμα, το πλασμόνιο επιφανείας σπάει σε δύο κομμάτια, ένα που αντιστοιχεί στην εγκάρσια ταλάντωση πλάσματος, και είναι παρόμοιο σε μορφή και συχνότητα με αυτό ενός σφαιρικού νανοσωματιδίου της ίδιας διατομής, και ένα που εμφανίζεται σε μικρότερέ συχνότητες και αντιστοιχεί σε διαμήκη ταλάντωση και εξαρτάται ισχυρά από τον λόγο των διαστάσεων που είναι το μήκος διά το πλάτος της νανοράβδου.



Σχήμα 3.3. Διάγραμμα του μήκους κύματος εμφάνισης του πλασμονίου συναρτήσει του μεγέθους για σωματίδια Ag σχήματος σφαίρας, πενταγώνου και τριγώνου. Αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM παρουσιάζονται στο πάνω μέρος της εικόνας από όπου και προσδιορίστηκαν τα μεγέθη των σωματιδίων. Οι μετρήσεις αφορούν μεμονωμένα σωματίδια.²⁰⁷

3.3. Κυματοδηγοί μεταλλικών νανοσωματιδίων

Το επαγόμενο δίπολο στην κατάσταση συντονισμού σε ένα μεταλλικό νανοσωματίδιο μπορεί να επάγει ταλαντώσεις σε ένα γειτονικό νανοσωματίδιο, συντελώντας έτσι σε διάδοση ακτινοβολίας-κυματοδηγούς. Καθότι τα νανοσωματίδια είναι διαστάσεων πολύ μικρότερων του μήκους κύματος, οι κυματοδηγοί αυτοί θα έχουν την δυνατότητα να μεταφέρουν και να επεξεργάζονται φως σε διαστάσεις πολύ μικρότερέ από ότι μπορούν να προσφέρουν σήμερα συμβατοί κυματοδηγοί ή και κυματοδηγοί φωτονικών κρυστάλλων. Ως εκ τούτου είναι πολλά υποσχόμενοι για οπτική ολοκλήρωση πολύ υψηλής πυκνότητας. Το μόνο πρόβλημα προς την υλοποίηση αυτού είναι η υψηλή απορρόφηση που συνοδεύει την δημιουργία των πλασμονίων επιφανείας, με αποτέλεσμα η έρευνα να επικεντρώνεται στην ελαχιστοποίηση του μήκους των διατάξεων ώστε η ζητούμενη λειτουργία (π.χ. οπτικός διακόπτης, μνήμη, λογική πράξη) να γίνεται γρήγορα πριν απορροφηθεί πλήρως και χαθεί όλη η πληροφορία.

Παρουσιάζονται δύο ενδεικτικά παραδείγματα κατά τα οποία μεταλλικές νανοδομές οδηγούν το φως. Κατά την πρώτη (σχήμα 3.4) δομή ενός κυματοδηγού δακτυλίου-ευθείας (Waveguide Ring Resonator) απεικονίζεται η ικανότητά να μεταφέρει το φως κατά μήκος της δομής αναλόγως του μήκους κύματος του φωτός που προσπίπτει. Η δομή αυτή μπορεί να λειτουργήσει ως φωνικός διακόπτης.



Σχήμα 3.4. Waveguide Ring Resonator. a) Εικόνα ΤΕΜ ολόκληρης της δομής, b) Τοπογραφική εικόνα καταγεγραμμένης με SNOM, b-i) Οπτικές εικόνες εγγύς πεδίου της διεγερμένης δομής με μήκη κύματος από 1530 nm ως 1590 nm σε βήματα των 10 nm των οποίων η κλίμακα φαίνεται στο b, j) Η μέση ένταση του φωτός ως προς την έξοδο του g και i.²⁰⁸

Στο Σχήμα 3.5 είναι η απεικόνιση ενός πειράματος για την ανίχνευση και επιβεβαίωση της δυνατότητας χρήσης αλυσίδων μεταλλικών νανοσωματιδίων σαν κυματοδηγούς. Μια δέσμη φωτός από μια ακίδα (αριστερά) διεγείρει ένα πλασμόνιο επιφανείας στην πρώτη νανοσφαίρα χρυσού της αλυσίδας. Το πλασμόνιο διαδίδεται κατά μήκος της αλυσίδας, μέχρι το σημείο που συναντά ένα κατάλληλα τοποθετημένο φθορίζων μόριο, το οποίο διεγείρεται από το πλασμόνιο και στην συνέχεια επανεκπέμπει το φως, το οποίο ανιχνεύεται, επαληθεύοντας έτσι την πλασμονική διάδοση.



Σχήμα 3.5. Πειραματική διάταξη για την επαλήθευση της διάδοσης κυμάτων διαμέσου αλυσίδων μεταλλικών νανοσωματιδίων, με τον μηχανισμό των πλασμονίων επιφανείας ²⁰⁹

4. ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΡΓΥΡΟΥ

4.1. **Γενικά**

Άργυρος

Το χημικό στοιχείο **άργυρος** ή **ασήμι** (αγγλικά: silver) είναι βαρύ, σπάνιο, μαλακό μέταλλο με έντονη μεταλλική λάμψη. Ο ατομικός αριθμός του είναι 47 και η σχετική ατομική μάζα του 107,8682 ²¹⁰. Το χημικό του σύμβολο είναι **Ag** και ανήκει στην ομάδα 11 περιοδικού πίνακα, στη 2η κύρια σειρά των στοιχείων μετάπτωσης. Το ασήμι είναι ένα από τα πρώτα μέταλλα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος. Ήταν γνωστό ήδη από την προϊστορική εποχή στους λαούς που κατοικούσαν στη Μεσοποταμία, στον Ελλαδικό Χώρο, στη Μέση Ανατολή και στην Αίγυπτο. Το σημερινό όνομά του το πήρε από τη λατινική λέξη argentum ή και την ελληνική αργυρός και είναι το μόνο χημικό στοιχείο από το οποίο ονομάστηκε ένα κράτος, η Αργεντινή ²¹¹. Θεωρείται ευγενές μέταλλο μαζί με το ρουθήνιο, το ρόδιο, το ιρίδιο, το παλλάδιο, το όσμιο, το λευκόχρυσο και το χρυσό. Έχει θερμοκρασία τήξης 961,78°C και θερμική αγωγιμότητα καθώς και τη μεγαλύτερη ανακλαστικότητα στο ορατό τμήμα του φάσματος από όλα τα χημικά στοιχεία.

Νανοσωματίδια Αργύρου

Τα νανοσωματίδια (ΝΣ) αργύρου (Ag), με την μορφή κολλοειδούς αργύρου, χρησιμοποιούνται για περισσότερο από 150 χρόνια και έχουν καταχωρηθεί στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής ως Βιοκτόνο υλικό από το 1954 ²¹³. Υπάρχουν ενδείξεις για τη χρήση του στην αρχαία Αίγυπτο και τη Ρώμη. Ο Άργυρος μπορεί να σχηματίσει αρκετά ανόργανα και οργανικά σύμπλοκα, και οι πλέον σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις του είναι η ⁰ και ⁺¹, αν και η ⁺² και ⁺³ υπάρχουν επίσης. Ο Νιτρικός άργυρος χρησιμοποιείται συχνά ως πρόδρομη ένωση για σύνθεση των διαφορετικών μορφών νανοσωματιδίων αργύρου. Τα ΝΣ-Ag υπάρχουν σε μια τεράστια ποικιλία διαφορετικών μορφών. Τα ΝΣ-Ag μπορεί να έχουν διάφορα σχήματα (σφαίρες, ράβδοι, σύρματα, τρίγωνα, ...), να έχουν διάφορες ουσίες ως σταθεροποιητές (κιτρικό, πολυμερές, πεπτίδιο, σάκχαρα, ...), και να είναι διαφόρων μεγεθών (από λίγα ηπ έως 100 nm).²¹⁴

Τα νανοσωματίδια (ΝΣ) αργύρου (Ag), με την μορφή κολλοειδούς αργύρου, χρησιμοποιούνται για περισσότερο από 150 χρόνια και έχουν καταχωρηθεί στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής ως βιοκτόνο υλικό από το 1954 ²¹³. Ο λεγόμενος κολλοειδής άργυρος, ο οποίος περιέχει άργυρο διαφόρων συγκεντρώσεων και μεγέθους σωματιδίων, ιστορικά έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως για τη θεραπεία πληγών και μολύνσεων, αλλά με την εφεύρεση των σύγχρονων αντιβιοτικών στη δεκαετία του 1940 η χρήση του μειώθηκε σε μεγάλο βαθμό. Από τη δεκαετία του 1990 επανέρχεται στην αγορά, κυρίως ως εναλλακτική ιατρική θεραπεία. Ωστόσο, δεν υπάρχουν ενδείξεις για ευεργετικές επιδράσεις της θεραπείας κολλοειδούς αργύρου στην εναλλακτική ιατρική, και το Αμερικανικό Εθνικό Κέντρο Συμπληρωμάτων και Εναλλακτικής Ιατρικής αναφέρει ότι οι ισχυρ-ισμοί σχετικά -τον κολλοειδής άργυρο- είναι επιστημονικά αστήρικτη ^{215, 216}.

Οι εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων αργύρου χρησιμοποιήθηκαν, φυσικά εν αγνοία τους, από τους υαλουργούς ήδη από από την εποχή της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας. Τρανή απόδειξη αποτελεί το κύπελλο του Λυκούργου (4ου αι. μ.Χ), το οποίο εκτίθεται στο Βρετανικό Μουσείο. Μια λεπτομερής μελέτη της συνθέσεως του χρωματισμένου γυαλιού, που πραγματοποιήθηκε στα τέλη του 20ου αιώνα, αποκάλυψε την παρουσία νανοσωματιδίων μετάλλου (με μέση διάμετρο 40 nm) που αποτελείτο από κράμα αργύρου (70%) και χρυσού (30%)²¹⁷. Αυτό εξηγεί το αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό αυτού του κυπέλλου να αλλάξει χρώμα από κόκκινο όταν το φως το διαπερνά σε γκριζωπό-πράσινο όταν το φως αντανακλάται πάνω του. Τα νανοσωματίδια σχηματίστηκαν επί τόπου κατά την κατεργασία του γυαλιού. Ένα παρόμοιο παράδειγμα της χρήσης των ΝΣ-Ag είναι τα κίτρινα βιτρώ τους καθεδρικούς ναούς.



Εικόνα 4.1. Το κύπελλο του Λυκούργου. Αριστερά το φως ανακλάται στην επιφάνεια του κύπελλου, Δεξιά το φως διαπερνά το κύπελλο. <u>Βρετανικό Μουσείο</u>²¹⁸

Μέχρι το 1980, το επιστημονικό και πρακτικό ενδιαφέρον για τα ΝΣ-Ag προερχόταν αποκλειστικά από τη δυνατότητα της χρήσης τους ως εξαιρετικό υπόστρωμα για την ενίσχυση των σημάτων από οργανικά μόρια στη φασματομετρία Raman. ^{219, 220}. Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στη δεκαετία του 1980 και του 1990 έδειξαν ότι τα ΝΣ-Ag εμφανίζουν ένα σπάνιο συνδυασμό πολύτιμων ιδιοτήτων, δηλαδή, μοναδικές οπτικές ιδιότητες που συνδέονται με τον συντονισμό επιφανειακών πλασμονίων (SPR), καλά δομημένες επιφάνειες, καταλυτική δράση, υψηλή πλεκτρική χωρητικότητα διπλού στρώματος, κτλ.²²¹. Αυτός είναι ο λόγος που χρησιμοποιούνται ως υλικό για την ανάπτυξη της νέας γενιάς ηλεκτρονικών και οπτικών συσκευών

αλλά και αισθητήρων. Κατά τα τελευταία είκοσι χρόνια, η τάση για ελαχιστοποίηση των διαστάσεων και η αναγκαιότητα του εκσυγχρονισμού των τεχνολογικών διαδικασιών οδηγήσει σε σημαντική αύξηση του αριθμού των επιστημονικών δημοσιεύσεων για τη σύνθεση και τις ιδιότητες των ΝΣ-Ag. Επί του παρόντος, η σύνθεση τους είναι μία από τα πιο ενεργές τάσεις την ανάπτυξη της κολλοειδούς χημείας.

Παρά το γεγονός ότι, σε σύγκριση με σωματίδια χρυσού, τα ΝΣ-Ag έχουν εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες και εμφανίζουν μοναδική ικανότητα για την ενίσχυση σημάτων φθορισμού και Raman²²²⁻²²⁴, τα νανοσωματίδια χρυσού βρίσκουν ευρύτερη επιστημονική και πρακτική εφαρμογή λόγω της χημικής τους αδράνειας και της απλούστερης σύνθεσης²²⁵. Σε αντίθεση, τα ΝΣ-Ag εάν δεν σταθεροποιηθούν με κατάλληλο τρόπο υφίστανται γρήγορη οξείδωση στην ατμόσφαιρα, ενώ σε διαλύματα συσσωματώνονται εύκολα, γεγονός που περιπλέκει τη χρήση τους για την ανάπτυξη αισθητήρων και οπτικών οργάνων. Το ασήμι είναι περισσότερο δραστικό από το χρυσό, ως εκ τούτου πρώτα από όλα, καλύτεροι μέθοδοι τόσο για τη σύνθεση και την αποτελεσματική σταθεροποίηση, όσο και η σύνθεση με στενές κατανομές μεγέθους θα πρέπει να προταθούν.

Από εμπορικής απόψεως τα ΝΣ-Ag, όσον αφορά το πλήθος των προϊόντων, είναι ένα από τα νανοϋλικά με τον υψηλότερο βαθμό εμπορευματοποίησης, καθώς περίπου το 30% όλων των προϊόντων που έχουν εγγραφεί σε βάσεις νανο-προϊόντων ισχυρίζονται ότι περιέχουν νανοσωματίδια αργύρου. Ωστόσο, πρόσφατες εκτιμήσεις δείχνουν ότι η μάζα των ΝΣ-Ag που παράγονται είναι πολύ χαμηλότερη σε σύγκριση με άλλα νανοσωματίδια ²²⁶.

4.2. Ιδιότητες των νανοσωματιδίων αργύρου

Τα νανοσωματίδια αργύρου εξακολουθούν να έχουν τις ιδιότητες του μεταλλικού αργύρου, όπως την καταλυτική του δράση και την χημεία του αργύρου γενικότερα (δραστικότητα με τις ίδιες ουσίες που αντιδρά και ο άργυρος). Επίσης παραμένουν ηλεκτρικά και θερμικά αγώγιμα έχουν στοιβάδα αγωγιμότητας, ελεύθερα ηλεκτρόνια και διατηρούν όλες τις μεταλλικές ιδιότητες για μεγέθη σωματιδίων άνω των 2 nm. Για μικρότερα μεγέθη έχουν ιδιότητες ημιαγωγού. Επίσης, στην περίπτωση που τα ΝΣ-Ag βρίσκονται διεσπαρμένα σε υγρό μέσο, αποκτούν και τις ιδιότητες των κολλοειδών διαλυμάτων, όπως αλλαγή πυκνότητας, ιξώδους, ωσμωτικής πίεσης του μέσου διασποράς κ.τ.λ, που περιγράφονται στο κεφάλαιο 2. Τέλος αποκτούν και νέες μοναδικές και απρόσμενες ιδιότητες που σχετίζονται με το μέγεθος και το σχήμα των νανοσωματιδίων, αυτές είναι η βιοκτόνος δράση και η οπτική συμπεριφορά, οι οποίες περιγράφονται εκτενώς παρακάτω.

1) Βιοκτόνος δράση

Οι αντιβακτηριακές ιδιότητες του μεταλλικού αργύρου και των ενώσεών του είναι γνωστές από αρχαιοτάτων χρόνων. Σε μικρές συγκεντρώσεις, τα ΝΣ-Ας είναι ασφαλές για τα ανθρώπινα κύτταρα αλλά θανατηφόρα για την πλειονότητα των βακτηρίων και των ιών και ως εκ τούτου χρησιμοποιούνται ευρέως στην απολύμανση του νερού και των τροφίμων στην καθημερινή ζωή αλλά και στον έλεγχο των λοιμώξεων στην ιατρική 227. Μέχρι και σήμερα, οι μοναδικές αντιμικροβιακές και αντι-ιικές ιδιότητες ενώσεων αργύρου μελετώνται εξαντλητικά 228-234, Φαίνεται απίθανο ότι οι μικροοργανισμοί είναι σε θέση να αναπτύξουν αντοχή στον άργυρο από μεταλλάξεις, επειδή τα ιόντα αργύρου επιτίθενται σε έναν τεράστιο αριθμό διαφόρων πρωτεϊνών σε ένα κύτταρο. Αυτή η πολύτιμη ιδιότητα έγινε ιδιαίτερα σημαντική σήμερα, λόγω της αύξησης του αριθμού των ειδών παθογόνων βακτηρίων που είναι ανθεκτικά στα αντιβιοτικά στενού φάσματος και αποτελούν σοβαρό κίνδυνο για την ανθρώπινη ζωή και την υγεία 235. Οι Βακτηριοκτόνες ιδιότητες του μεταλλικού αργύρου συνδέονται με την αργή οξείδωσή του και την απελευθέρωση των ιόντων Αg⁺ στο περιβάλλον του. Ως εκ τούτου, φαίνεται πολλά υποσχόμενη η χρήση νανοσωματιδίων αργύρου ως φάρμακα, ειδικά για την κατηγορία των βιοκτόνων παραγόντων. Τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν υψηλή αντιβακτηριακή δράση, λόγω της ιδιαίτερα μεγάλης τους επιφάνειας, η οποία εξασφαλίζει τη μέγιστη επαφή του αργύρου με το περιβάλλον. Επιπλέον, είναι επαρκώς μικρά και ικανά να διεισδύουν δια μέσω των κυτταρικών μεμβρανών ώστε να επηρεάσουν ενδοκυτταρικές διεργασίες από το εσωτερικό των κυττάρων 225

Σε μελέτη του J. Morones και των συνεργατών του μελετήθηκε η επίδραση των ΝΣ-Αg για τις ζωτικές λειτουργίες των gram αρνητικών μικροοργανισμών E. coli, V. cholera, P. aeruginosa και S. typhi στη λογαριθμική φάση ανάπτυξης τους. Η μελέτη έγινε με σύγχρονες μεθόδους υψηλής ακρίβειας. Για το σκοπό αυτό, διαλύματα ΝΣ-Αg με ευρείες κατανομές μεγέθους (από 3 έως 25 nm) και διαφορετικές συγκεντρώσεις (0, 25, 50, 75, 100 μg m^{[-1}) χρησιμοποιήθηκαν. Διαπιστώθηκε ότι τα βακτήρια V. cholera και P. aeruginosa παρουσίασαν μεγαλύτερη σταθερότητα από ότι τα E. coli και S. typhi. Ωστόσο, για την περιεκτικότητα σε άργυρο 75 μg ml⁻¹, παρατηρήθηκε παύση της ανάπτυξης για όλους τους μικροοργανισμούς. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποκάλυψε ότι εκτός από την προσρόφηση στην κυτταρική μεμβράνη, τα ΝΣ-Αg είναι ικανά να διεισδύουν μέσα από αυτή και να διαχυθούν εντός του βακτηρίου. Οι υπολογισμοί των κατανομών μεγέθους των ΝΣ-Αg που βρίσκονται εντός βακτηρίου είτε εντός της μεμβράνης του, έχουν δείξει διαμέτρους 5 ± 2 nm. Αυτό καθιστά προφανές την παραδοχή ότι η βακτηριοκτόνος δράση των ΝΣ-Ας θα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθός τους, αύξηση του οποίου επιφέρει μείωση της δραστικότητας. Μόνο ΝΣ-Αg με διαμέτρους μικρότερες από 10 nm μπορούν να αλληλεπιδρούν άμεσα με ένα βακτήριο. Σύμφωνα με την υπόθεση ότι όλα τα σωματίδια είναι σφαιρικά, το κλάσμα των βιολογικώς δραστικών ομάδων στο δεδομένο δείγμα υπολογίστηκε σε 0,093% 236.

Ο μηχανισμός της διείσδυσης των νανοσωματιδίων σε ένα κύτταρο δεν είναι ακόμη απόλυτα σαφής. Εσωτερικά του βακτηρίου τα ΝΣ-Ag μπορούν να αλληλεπιδράσουν με σημαντική ποσότητα θείου και φωσφόρου που περιέχονται σε διάφορα πρωτεϊνικά μόρια, με τα τελευταία να χάνουν τη δραστικότητα τους. Επίσης τα ΝΣ-Ag μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το DNA με αποτέλεσμα το DNA να χάνει την ικανότητά αντιγραφής του, η οποία μπορεί να επιφέρει το θάνατο του κυττάρου. Προφανώς, τα ΝΣ-Ag δρουν ως ανεξάρτητος βιοκτόνος παράγοντας, ωστόσο, θα πρέπει να συνεκτιμηθεί και η συνεισφορά των ιόντων αργύρου στη δραστηριότητα των ΝΣ-Ag. Παρόλα αυτά, η καταστολή της βακτηριακής αναπτύξεως υπό τη δράση του νιτρικού αργύρου έδειξε διαφορετικούς μηχανισμούς δράσης των ιόντων αργύρου από αυτούς των ΝΣ-Ag ²³⁷.

Οι παραπάνω μελέτες καταδεικνύουν την βιοκτόνο δράση των ΝΣ-Ag ως χαρακτηριστικό όχι μόνο του μεταλλικού αργύρου, αλλά και της δομής του στην κλίμακα των νανομέτρων. Αυτό καθιστά τα ΝΣ-Ag ως υλικό με διαφορετικές ιδιότητες από μεταλλικό άργυρο μακρο-διαστάσεων όσο και από τα ιόντα αργύρου.

2) Οπτικές ιδιότητες

Οι οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων αργύρου εξαρτώνται έντονα από τα χαρακτηριστικά των μεμονωμένων σωματιδίων του, δηλαδή μέγεθος, σχήμα, σύνθεση (κρυσταλλική-άμορφη) και από την παρουσία επιφανειακών επιπέδων από υλικά όπως σταθεροποιητές ^{238, 239}, και από το περιβάλλον τους ^{238, 240}. Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα των φασμάτων απορρόφησης και σκέδασης των ΝΣ-Ag για μεγέθη άνω των 2 nm είναι n παρουσία μιας έντονης και ευρείας ζώνης στην ορατή περιοχή (Σχήμα 4.1) ή σε γειτονικές περιοχές εγγύς-υπέρυθρο ή εγγύς-υπεριώδες.



Σχήμα 4.2. Οπτικές ιδιότητες ΝΣ-Ag. a) συνολικό φάσμα (μαύρο), φάσμα απορρόφησης (κόκκινο), φάσμα σκέδασης (μπλε) σφαιρικού ΝΣ-Ag 40nm. b) συνολικό φάσμα (μαύρο), φάσμα απορρόφησης (κόκκινο), φάσμα σκέδασης (πράσινο) σφαιρικού ΝΣ-Ag 60nm.

Αυτή η μπάντα ονομάζεται συντονισμός επιφανειακών πλασμονίων (SPR) ή, συντονισμός Mie (από τον Gustav Mie που έκανε την πιο σημαντική συμβολή στη Θεωρητική ερμηνεία αυτού του φαινομένου). Από όλα τα μέταλλα, το ασήμι έχει τη μεγαλύτερη ένταση στη ζώνη συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων (SPR, ενώ για το χρυσό και το χαλκό, η ένταση είναι πολύ ασθενέστερη. Τα ΝΣ-Ag εμφανίζουν την υψηλότερη αναλογία απόσβεσης στη κορυφή της μπάντας SPR μεταξύ όχι μόνο των μετάλλων, αλλά επίσης και από όλα τα άλλα γνωστά νάνο-υλικά που απορροφούν στην ίδια φασματική περιοχή. Παρακάτω περιγράφεται η θεωρία του Mie ενώ στο κεφάλαιο 3 υπάρχει μια εκτενής περιγραφή του φαινομένου των πλασμονίων.

4.2.1. Η Θεωρία του Mie-Η εξήγηση της απορρόφησης μεταλλικών σωματιδίων.

Ο Mie το 1908 ^{241, 242} ήταν ο πρώτος που κατάφερε να μοντελοποιήσει θεωρητικά την απορρόφηση πλασμονίου (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) περίπου έναν αιώνα πριν εφαρμόζοντας τις εξισώσεις του Maxwell για να περιγράψει την αλληλεπίδραση μεταξύ ενός μεταλλικού νανοσωματιδίου με γνωστή διηλεκτρική συνάρτηση και ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Η θεωρία του Mie μπορεί να εξηγήσει την εξάρτηση του επιφανειακού πλασμονίου από το μέγεθος του νανοσωματιδίου για μεταλλικά νανοσωματίδια μεγαλύτερα από ~20nm. Για μικρότερα σωματίδια, ισχυρή σκέδαση ηλεκτρονίων-επιφάνειας ²⁴³ οδηγεί σε διαπλάτυνση της απορρόφησης πλασμονίου. Η ισχυρή επιφανειακή σκέδαση των ηλεκτρονίων οφείλεται στο γεγονός ότι η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων γίνεται μεγαλύτερη από τις διαστάσεις του σωματιδίου. Η εξασθένιση του πλασμονίου οφείλεται σε τάχιστη απώλεια της φάσης των σύμφωνων ταλαντώσεων των ηλεκτρονίων. Αυτό συμβαίνει σε χρόνος μικρότερους από ~10 fs ^{244, 245}.

Σύμφωνα με την θεωρία Mie θεωρούμε την απόκριση ενός μεταλλικού σωματιδίου σε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Τα θετικά φορτία θεωρούνται ακίνητα, ενώ τα αρνητικά φορτία κινούνται ελεύθερα υπό την επίδραση του πεδίου με αποτέλεσμα την πόλωση του σωματιδίου. Αν η διάμετρος του σωματιδίου είναι κατά πολύ μικρότερη από το μήκος κύματος του φωτός το ηλεκτρικό πεδίο σε κάθε χρονική στιγμή, είναι ομοιόμορφο κατά μήκος του σωματιδίου και η quasi-static προσέγγιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Η θεώρηση αυτή είναι κατάλληλη από τη στιγμή που η ενέργεια των προσηιπτόντων φωτονίων είναι μικρότερη από το κατώφλι ιονισμού. Θεωρούμε, επίσης, ότι το σωματίδιο είναι αρκετά μεγάλο ώστε οι μακροσκοπικές οπτικές ιδιότητες (θεωρία Mie) θα υπερισχύσουν έναντι των κβαντικών φαινομένων. Το ελάχιστο μέγεθος στο οποίο η θεωρία του Mie ισχύει έχει αποτελέσει αντικείμενο τεταμένων συζητήσεων.

Ο Mie έλυσε τις εξισώσεις Maxwell για ένα πλεκτρομαγνητικό κύμα που αλληλεπιδρά με μια μικρή σφαίρα, υποθέτοντας την ίδια μακροσκοπική, εξαρτώμενη από την συχνότητα, διηλεκτρική συνάρτηση του υλικού όπως για το ίδιο το bulk μέταλλο. Η λύση των εξισώσεων Maxwell για ένα σφαιρικό αντικείμενο με κατάλληλες συνοριακές συνθήκες οδηγεί σε μια σειρά πολύπολικών ταλαντώσεων για την ενεργό διατομή απόσβεσης (extinction cross section). Ο Mie κατέληξε στις ακόλουθες εκφράσεις για την ενεργό διατομή απόσβεσης (extinction) και σκέδασης (scattering cross sections, σ_{ext} και σ_{sca} αντίστοιχα) για ένα νανοσωματίδιο με ακτίνα r

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{n|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L\sigma_{dxt}] = \operatorname{Re}_{ext}^{2\pi} \left[\sigma_{L} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1) \operatorname{Re}_{ext}^{2\pi} \right] \right] \right]$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{n|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1) \operatorname{Re}_{ext}^{2\pi} \left[\sigma_{ext}^{2\pi} \left[\sigma_{ext}^{2\pi} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1) \left(|a_L|^2 + |b_L|^2 \right) \right] \right]$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{n|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1) \left[\sigma_{ext}^{2\pi} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1) \left(|a_L|^2 + |b_L|^2 \right) \right]$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1) \left[\sigma_{ext}^{2\pi} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1) \left(|a_L|^2 + |b_L|^2 \right) \right]$$

και όπου :

$$a_{L} = \frac{m\psi_{L}(mx)\psi_{L}'(x) - \psi_{L}'(mx)\psi_{L}'(nx)n_{L}'(x) - \psi_{L}'(mx)\psi_{L}'(x)}{m\psi_{L}(mx)n_{L}'(x)a_{L}\psi_{L}'(mx)\psi_{L}'(x) - m\psi_{L}'(mx)\psi_{L}'(x)} - m\psi_{L}'(mx)\psi_{L}'(x)} m\psi_{L}'(mx)n_{L}'(x) - m\psi_{L}'(mx)u_{L}'(x) - m\psi_{L}'(x) - m\psi_{L}'(x$$

n είναι ο μιγαδικός δείκτης μάθλασης του μετάλλικου δωματιδίου, η_m είναι ο πραγματικός δείκτης βιάθλασης του περιβάλλοντος μέσου μήτρα, m = n/n_m, k το κυματοδιάνυσμα, x = $|k|f_L$, (if_L και ματοδιάνυσμα, x = $|k|f_L$, (if_L και ματοδιάνυσμα, x = $|k|f_L$, (if_L και ματοδιάνωσμα, x = |k|r διπολική ταλάντωση, L=2 για τετραπολική ταλάντωση, κτλ), ο τόνος (') δηλών την x = |k|r διαρφόριση ως πράζι το δρισμα στην παρένθεση. Η ενεργός διατομή απορρόφησης υπολογίζεται ως: $σ_{abs} = σ_{ext} - σ_{sca}$

 $m\psi_{1}(mx)\psi_{1}'(x)-\psi_{1}'(mx)\psi_{2}(x)$

Για νανοσωματίδια μπου είναι κατά πολύ μικρότερα από το μήκος κύματος του φωτός (r<10nm) μόνο σ_{lbs} δ πρωλικές radavτώσεις = $[\sigma_{ext}]$ -συ sca ισφέρουν σημαντικά στην ενεργό διατομή απόσβεσης. Στη διπολική προσέγγιση αυτό το μέγεθος μπορεί να γραφεί ως: ²⁴²

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca}^{\Theta \epsilon \omega \rho i \alpha}$$
 Μεταλλοδιηλεκτρικ

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\left[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m\right]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}$$
 4.3

όπου V είναι ο όγκος του νανοσωματιδίου, ω είναι η γωνιακή συχνότητα, c η ταχύτητα του φωτός στο κενό, εm, n ανεξάρτητη από τη συχνότητα διηλεκτρική σταθερά του περιβάλλοντος μέσου και $ε(\omega)=ε_1(\omega)+iε_2(\omega)$ η μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση του μετάλλου ποι (εξαρτάταθ)αhέε₂(ω) συχνότητα. Αν το ε₂ είναι μικρό ή ασθενώς εξαρτώμενο από την συχνότητα, n συχνότητα συντονισμού του πλασμονίου προκύπτει από την συνθήκη $ε_1(\omega)=-2ε_m$ (συνθήκη Fröhlich).

$$\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$$

Η ισχύς της θεωρίας του Μίε οφείλεται στο γεγονός ότι απαιτεί μόνο την γνώση της μεταλλικής διηλεκτρικής συνάρτησης ώστε να υπολογίσει το φάσμα απορρόφησης του νανοσωματιδίου. Αυτό ισχύει για κάθε μέταλλο παρότι μια ισχυρή ζώνη απορρόφησης στο ορατό παρατηρείται μόνο για νανοσωματίδια των ευγενών μετάλλων (χαλκός, άργυρος, χρυσός) 243. Παρότι το εύρος κορυφής του πλασμονίου διευρύνεται για νανοσωματίδια >20nm, διευρύνεται επίσης και για μικρότερα νανοσωματίδια (στη κλίμακα μεγεθών για τα οποία η διπολική προσέγγιση ισχύει). όπως φαίνεται από την εξίσωση 4.3 ο συντελεστής εξασθένισης εντός της διπολικής προσέγγισης δεν εξαρτάται από τις διαστάσεις του νανοσωματιδίου που σημαίνει ότι η απορρόφηση επιφανειακού πλασμονίου είναι ανεξάρτητη του μεγέθους για σωματίδια μικρότερα από ~20nm. Ωστόσο αυτό το συμπέρασμα αντικρούει τις πειραματικές παρατηρήσεις. Φασματοσκοπικά δεδομένα δείχνουν ότι η ζώνη απορρόφησης του πλασμονίου εξασθενεί ισχυρά για σωματίδια <5nm σε διάμετρο και τελικώς εξαφανίζεται ολοκληρωτικά για μεγέθη <2nm²⁴⁶. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι το εύρος του πλασμονίου είναι αντιστρόφως ανάλογο του μεγέθους του σωματιδίου, για σωματίδια μικρότερα από ~20nm 242, 243. Υπάρχει, λοιπόν, αντίρρηση ότι για μικρά νανοσωματίδια n υπόθεση των ίδιων ηλεκτρονικών και οπτικών ιδιοτήτων όπως για το bulk υλικό δεν ισχύει πλέον.

Ειδικότερα, n χρήση της διηλεκτρικής συνάρτησης για bulk υλικά που υπεισέρχεται στις εξισώσεις του Mie σαν τη μόνη παράμετρο για το περιγραφόμενο σωματίδιο δεν είναι δικαιολογημένη από τη στιγμή που αφορά μικρά μεγέθη σωματιδίων. Επειδή, όμως, n θεωρία του Mie έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα επιτυχής στη περιγραφή φασμάτων οπτικής απορρόφησης μεταλλικών νανοσωματιδίων οι περισσότερες προσεγγίσεις στην περιγραφή απορρόφησης επιφανειακού πλασμονίου στην περιοχή των πολύ μικρών μεγεθών, επικεντρώνονται στην τροποποίησης της διηλεκτρικής συνάρτησης (ώστε να εισαχθεί εξάρτηση από το μέγεθος) παρά στο να αλλαχθεί το μοντέλο του Mie ^{242, 243}.

4.3. "Πράσινη" σύνθεση νανοσωματιδιων αργύρου

Η πράσινη σύνθεση των νανοσωματιδίων Αργύρου περιλαμβάνει 3 κύρια βήματα που πρέπει να αξιολογηθούν τα οποία βασίζονται στις προοπτικές της πράσινης χημείας και περιλαμβάνουν ²⁴⁷ επιλογή μέσου διάλυσης ²⁴⁸, επιλογή φιλικού προς το περιβάλλον αναγωγικού παράγοντα και ¹⁸⁶ επιλογή μη τοξικών ουσιών για τη σταθερότητα των ΝΣ-Ag ²⁴⁹. Βασισμένος σε αυτήν την προσέγγιση παρατίθενται διαδικασίες σύνθεσης ΝΣ-Ag που βασίζονται με τη σειρά τους στην πράσινη χημεία.

1) Μέθοδος πολυσακχαριτών

Σε αυτή τη μέθοδο τα ΝΣ-Αg προετοιμάζονται χρησιμοποιώντας νερό ως διαλύτη φιλικό προς το περιβάλλον και πολυσακχαρίτες ως σταθεροποιητικό παράγοντα ή σε κάποιες περιπτώσεις οι πολυσακχαρίτες χρησιμοποιούνται τόσο ως αναγωγικός, όσο και ως σταθεροποιητικός παράγοντας. Για παράδειγμα, η σύνθεση αμύλου-ΝΣ-Αg πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας άμυλο ως σταθεροποιητικό παράγοντα και β-D-γλυκόζη ως αναγωγικό παράγοντα σε ήπια θερμαινόμενο σύστημα ²⁴⁹. Το άμυλο στο διάλυμα αποφεύγει τη χρήση σχετικά τοξικών οργανικών διαλυτών ²⁵⁰. Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις σύνδεσης μεταξύ αμύλου και ΝΣ-Αg είναι ασθενείς και καθίστανται αντιστρεπτές σε υψηλότερες θερμοκρασίες, επιτρέποντας διαχωρισμό των συντεθιμένων σωματιδίων.

Σε άλλη περίπτωση, έγινε σύνθεση ΝΣ-Ag με αναγωγή του Ag⁺ μέσα σε νανοσκοπικά πλαίσια αμύλου. Το εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου στα πλαίσια προσφέρει παθητικοποίηση της επιφάνειας ή προστασία από την συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων ²⁴⁹. Ακόμη, συντέθηκαν ΝΣ-Ag, χρησιμοποιώντας αρνητικά φορτισμένη ηπαρίνη ως αναγωγικό/ σταθεροποιητικό παράγοντα θερμαίνοντας ένα διάλυμα AgNO₃ και ηπαρίνης στους 70 °C για περίπου 8 ώρες ²⁵¹. Εικόνες από ΤΕΜ αυτών των ΝΣ-Ag αποκάλυψαν αύξηση στο μέγεθος των σωματιδίων όταν υπάρχει αυξημένη συγκέντρωση τόσο σε AgNO₃, όσο και σε ηπαρίνη ²⁵¹. Επιπλέον, αλλαγές στη μορφολογία των ΝΣ-Ag , υποδεικνύοντας ότι η ηπαρίνη συμπεριφέρεται ως ρυθμιστής πυρηνοποίησης και σταθεροποιητής ²⁵¹. Τα ΝΣ-Ag ήταν πολύ σταθερά και δεν έδειξαν σημάδια συσσωμάτωσης ακόμα και δύο μήνες μετά ²⁵¹.

Σε άλλη μελέτη, συντέθηκαν σταθερά ΝΣ-Ag (10-34 nm) βάζοντας σε φούρνο διάλυμα AgNO₃, αμύλου (σταθεροποιητικός/αναγωγικός παράγοντας) σε 15 psi και στους 121 °C για 5 λεπτά ²⁵². Τα ΝΣ-Ag παρέμειναν σταθερά στο διάλυμα για 3 μήνες στους 25 °C. Μικρότερα ΝΣ-Ag (<=10nm) παράχθηκαν αναμειγνύοντας δύο διαλύματα AgNO₃ που περιείχαν άμυλο, σταθεροποιητικό παράγοντα και διαλύματα NaOH που περιείχαν γλυκόζη, αναγωγικό παράγοντα, σε αντιδραστήρα περιστρεφόμενου δίσκου για λιγότερο από 10 min ²⁵³. Πολύ σηματικό είναι ότι προστατευμένα από άμυλο νανοσωματίδια μπορούν εύκολα να εισαχθούν σε συστήματα για βιολογικές και φαρμακευτικές εφαρμογές.

2) Μέθοδος Tollens

Η μέθοδος συνθεσης Tollens, δίνει ΝΣ-Ag με ελεγχόμενο μέγεθος σε διαδικασία ενός βήματος ²⁵⁴⁻²⁵⁶ [61-64]. Η βασική αντίδραση Tollens περιλαμβάνει την αναγωγή του Ag(NH₃)⁺₂(aq), αντιδραστηρίου Tollens, από μία αλδεΰδη.

$Ag(NH_3)_{2^+(aq)} + RCHO_{(aq)} - > Ag_{(s)} + RCOOH_{(aq)}$ (4.4)

Στην τροποποιημένη διαδικασία Tollens, τα ιόντα Ag⁺ ανάγονται από σακχαρίδες παρουσία αμμωνίας, δίνοντας ταινίες ΝΣ-Ag με μεγέθη

σωματιδίων από 50-200 nm, κολλοειδή Ag με σωματίδια της τάξης των 20-50 nm και NΣ-Ag διαφορετικών σχημάτων ^{255, 256}. Το Ag(NH₃)⁺₂ είναι ένα σταθερό σύνθετο ιόν που προκύπτει από την ισχυρή έλξη της αμμωνίας για τον Ag⁺, ως εκ τούτου n συγκέντρωση της αμμωνίας και n φύση του αναγωγικού παίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο του μεγέθους των NΣ-Ag ²⁵⁶.

Για την καλύτερη κατανόηση της διαδικασίας της σύνθεσης ας θεωρήσουμε αυτό το παράδειγμα. Μία μελέτη για την αναγωγή των ιόντων Ag⁺ από σακχαρίδες μέσω της τροποποιημένης διαδικασίας Tollens αποκάλυψε ότι τα μικρότερα σωματίδια σχηματίζονταν στη χαμηλότερη συγκέντρωση αμμωνίας ²⁵⁶. Συγκεκριμένα, η γλυκόζη και η χαμηλότερη συγκέντρωση σε αμμωνία, 0,005 M, οδήγησε στο μικρότερο μέσο μέγεθος σωματιδίων, 57 nm, έχοντας μέγιστο στην επιφάνεια απορρόφησης του πλασμονίου τα 420 nm. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ταυτόχρονη αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων και της πολυδιασποράς καθώς αυξήθηκε η συγκέντρωση της αμμωνίας από 0,005 M σε 0,2 M ²⁵⁶.

Για την καλύτερη κατανόηση του αποτελέσματος της αμμωνίας, είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τη χημική ταυτότητα του Ag(I) στο υπό μελέτη σύστημα. Τόσο ο Ag(NH₃)⁺, όσο και ο Ag(NH₃)⁺₂ παράγονται στο διάλυμα όπως φαίνεται στις εξισώσεις (4.5) και (4.6), όπου οι σταθερές σχηματισμού είναι Log β_1 =3.367 και log β_2 =7.251 αντίστοιχα ²⁵⁷.

 $Ag^+ + NH_3 \cong Ag(NH_3)^+$ (4.5) $Ag^+ + 2NH_3 \cong Ag(NH_3)_2^+$ (4.6)

Μείωση του [Ag⁺] παρουσία της NH₃ έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του αναγωγικού ρυθμού σε Ag(s), εξίσωση (4.4) και αυτό φαίνεται στο μέγεθος των σωματιδίων. Αρχικά αυτό θα οδηγούσε σε μείωση στο σχηματισμό σταθερών πυρήνων Αργύρου. Σε μεταγενέστερο στάδιο αύξησης των σωματιδίων, η περιορισμένη παρουσία πυρήνων θα οδηγούσε σε μεγαλύτερα σωματίδια.

Παρόμοια, ΝΣ-Αg ελεγχόμενου μεγέθους συντέθηκαν με αναγωγή του Ag(NH₃)⁺2 από δύο μονοσακχαρίτες (γλυκόζη και γαλακτόζη) και δύο δισακχαρίτες (μαλτόζη και λακτόζη) ²⁵⁸. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αμμωνίας (0.005-0.20 M) και συνθήκες pH (11.5-13.0) με αποτέλεσμα την παραγωγή σωματιδίων με μέσο μέγεθος 25-450 nm. Όπως ήταν αναμενόμενο, το μέσο μέγεθος των σωματιδίων αυξανόταν με αύξηση της [NH₃]. Μέγιστο μέγεθος παραγόμενων σωματιδίων παρατηρήθηκε για συγκέντρωση 0.035 M για δισακχαρίτες και 0.20 M για μονοσακχαρίτες. Η διαφορά στη δομή των μονοσακχαρίτες και δισακχαριτών επηρεάζει το μέγεθος των σωματιδίων, με τους δισακχαρίτες να δίνουν κατά μέσο όρο μικρότερα σωματίδια από ότι οι μονοσακχαρίτες σε pH 11,5 . Επιπλέον, σωματίδια που παράχθηκαν σε pH 11.5 ήταν μικρότερα από αυτά που παράχθηκαν σε pH 12.5 Η πολυδιασπορά επίσης μειώθηκε και μείωση του pH. Η μαλτόζη έδωσε ΝΣ-Αg με το πιο στενό εύρος

μεγέθους και το μικρότερο μέσο μέγεθος, 25 nm. Για να διευρύνουν τη ζωή των NΣ-Ag, αυτά σταθεροποιήθηκαν με δύο επιφανειοδραστικά δωδεκυλθειικού νατρίου "SDS" και πολυοξυαιθυλενο σορβιτάνη "Tween 80" και ένα πολυμερές, πολυβινυλοπυρρολιδόνη "PVP 360" ^{259, 260}.

Μία τροποποιημένη αντίδραση Tollens με Άργυρο είναι ένα παράδειγμα σύνθεσης που οδηγεί στη δημιουργία ΝΣ-Ag διαφορετικών σχημάτων. ΝΣ-Ag, διαφορετικής μορφολογίας, με διαμέτρους <10 nm συντέθηκαν στο νερό προσαρμόζοντας τις συγκεντρώσεις του κ-εξαδεκυλτριμεθυλαμμωνίας Βρωμίδιο (HTAB) και του αντιδραστηρίου Tollens, Ag(NH₃)⁺₂, στους 120 °C ^{261, 262}. Εικόνες ΤΕΜ από ΝΣ-Ag που παρασκευάστηκαν με αυτόν τον τρόπο φαίνονται στην εικόνα 4.2.



Εικόνα 4.2. Εικόνες ΤΕΜ νανοσωματιδίων αργύρου: (a) κύβοι, (b) τρίγωνα, (c) καλώδια., (d) μία ευθυγράμμιση των καλωδίων. [70].

3) Μέθοδος ακτινοβόλησης

ΝΣ-Ag μπορούν να συντεθούν με επιτυχία χρησιμοποιώντας πληθώρα μεθόδων ακτινοβόλησης. Για παράδειγμα, η ακτινοβόληση με λέιζερ υδατικού διαλύματος άλας Αργύρου και επιφανειοδραστικού μπορεί να παρασκευάσει ΝΣ-Ag με καλώς ορισμένο σχήμα και κατανομή μεγέθους ²⁶³. Δεν απαιτείται αναγωγικός παράγοντας σε αυτήν τη μέθοδο. Ακόμη, χρησιμοποιήθηκε λέιζερ σε τεχνική φωτοευαισθητοποίησης για τη σύνθεση ΝΣ-Ag με τη βοήθεια βενζοφαινόνης ²⁶⁴. Εδώ, χαμηλής ισχύς λέιζερ για μικρούς χρόνους ακτινοβόλησης έδωσαν νανοσωματίδια Αργύρου των 20 nm περίπου, ενώ αυξημένη ισχύς ακτινοβόλησης έδωσε νανοσωματίδια περίπου 5 nm. Επιτεύχθηκε επίσης σχηματισμός ΝΣ-Ag μέσω μεθόδου φωτοευαισθητοποίωντας λάμπα Υδραργύρου ²⁶⁴. Σε μελέτες
ακτινοβόλησης ορατού φωτός, πραγματοποιήθηκαν αύξηση μέσω φωτοευαισθητοποίησης, ΝΣ-Αg χρησιμοποιώντας τριοφίνη ως βαφή ευαισθητοποίησης ²⁶⁵ και παραγωγή ΝΣ-Αg ρίχνοντας φως σε Ag(NH₃)⁺ σε αιθανόλη ²⁶⁶.

Έχουν ακόμη χρησιμοποιηθεί διαδικασίες σύνθεσης χρησιμοποιώντας ακτινοβολία μικροκυμάτων. Ακτινοβολία μικροκυμάτων σε carboxymethyl cellulose sodium και διαλύματος νιτρικών Αργύρου δημιούργησε ομοιογενή ΝΣ-Ag που ήταν σταθερά για δύο μήνες σε θερμοκρασία δωματίου ²⁶⁷. Η ακτινοβολία μικροκυμάτων διαλύματος AgNO₃-ethylene-glycol-H₂[PtCl₆]poly(vinylpyrrolidone) έδωσε ΝΣ-Ag διαφορετικών σχημάτων μέσα σε 3 min ²⁶⁸. Πρόσφατα, μελετήθηκε η χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων για τη σύνθεση σχεδόν μονο-διασκορπισμένων ΝΣ-Ag χρησιμοποιώντας βασικά αμινοξέα ως αναγωγικούς παράγοντες και διαλυτό άμυλο ως προστατευτικό παράγοντα ²⁶⁹.

Η ακτινοβολία ιοντισμού μπορεί να αναγωγήσει τα ιόντα Ag⁺ στη σύνθεση ΝΣ-Ag²⁷⁰⁻²⁷⁵. Σε μία μελέτη, παρήχθηκαν ΝΣ-Ag μεγαλύτερα από 10 nm σε υπερκριτική αιθάνη στους 80 °C και στα 80-120 bar με διαλύτη μεθανόλη ²⁷⁰. Τα ηλεκτρόνια στο διάλυμα έκαναν αναγωγή των ιόντων Ag⁺ και ανιχνεύτηκε χαρακτηριστική απορρόφηση πλασμονίου μέσα σε 1-10 s μετά τον παλμό ιονισμού.

Ακόμη, έχει εφαρμοστεί και η ραδιόλυση για την παραγωγή ΝΣ-Ag. Μελετήθηκε η ραδιόλυση ιόντων Ag⁺ σε αιθυλενογλυκόλη ²⁷⁴. Παρατηρήθηκε ο σχηματισμός του Ag⁰ στα 350 nm ($k(Ag^++e^-_{solv}) = 2.8 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$) και άρχισε να εμφανίζεται αργά στα 400 nm η επιφανειακή ζώνη πλασμονίου με $k = 2^{*10^6} M^{-1}s^{-1}$ ²⁷⁴. ΝΣ-Ag σε αερογέλη σιλικόνης έχουν επίσης συντεθεί χρησιμοποιώντας γάμμα ραδιόλυση ²⁷⁵. Τα σωματίδια Αργύρου ήταν σταθερά σε εύρος pH 2-9 και η συσσωμάτωση ξεκίνησε για pH>9 ²⁷⁵. Σε άλλη μελέτη χρησιμοποιήθηκε ολιγοχιτοσάνη ως σταθεροποιητική ουσία για την παρασκευή ΝΣ-Ag μέσω ακτινοβολίας γάμμα συνθέτοντας σταθερά ΝΣ-Ag 5-15 nm σε εύρος 1.8-9.0 pH ²⁷¹. Ακτινοβολία γάμμα σε διάλυμα οξικού νερού που περιείχε AgNO₃ και χιτοσάνη έδωσε σωματίδια μέσης διαμέτρου 4-5 nm ²⁷². Έχουν επίσης φτιαχτεί ΝΣ-Ag διαφορετικών μεγεθών (60-200 nm) ακτινοβολώντας διάλυμα AgNO₃ και πολυβυνιλαλκοόλης, με ηλεκτρόνια ό MeV ²⁷⁶. Η μεταβολή της ροής των ηλεκτρονίων από 2*10¹³ - 3*10¹⁵ e cm⁻² παρήγαγε ΝΣ-Ag στενής κατανομής μεγεθών (60-10 nm) ²⁷⁶.

Η τεχνική παλμών ραδιόλυσης έχει εφαρμοστεί στη μελέτη των αντιδράσεων ανόργανων και οργανικών ειδών στη σύνθεση ΝΣ-Ag ^{277, 278}. Αυτή η τεχνική εφαρμόστηκε με επιτυχία για να γίνουν κατανοητοί οι παράγοντες που ελέγχουν το σχήμα και το μέγεθος των νανοσωματιδίων που παράγονται από μία κοινή αναγωγική μέθοδο χρησιμοποιώντας ιόντα κιτρικού άλατος ²⁷⁹. Με ενδιαφέρον παρατηρήθηκε ότι τα ιόντα του κιτρικού άλατος λειτούργησαν ως αναγωγικό, ως συμπλοκοποιητές και ως σταθεροποιητές. Πρόσφατα, πραγματοποιήθηκε μία μελέτη ραδιόλυσης παλμών ώστε να φανεί ο ρόλος των παραγώγων της φαινόλης στο σχηματισμό ΝΣ-Ag από την αναγωγή ιόντων Ag⁺ μέσω του διυδρουβενζολίου ²⁸⁰. Σε μία μελέτη μορφολογίας, εναιωρήματα νανοσφαιρών Αργύρου μετατράπηκαν σε τριγωνικούς νανοκρυστάλλους Αργύρου, τα λεγόμενα νανοπρίσματα, σε υψηλό πεδίο χρησιμοποιώντας μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω φωτοεπαγωγής ²⁸¹. Αυτή η φωτοεπαγωγική μέθοδος διευρύνθηκε για να καταδείξει τη σύνθεση νανοπρισμάτων μονοδιασποράς με επιθυμητά μήκη ακρών 30-120 nm ²⁸². Χρησιμοποιώντας διπλή δέσμη φωτισμού, η διαδικασία αύξησης των νανοσωματιδίων μπορούσε να ελεγχθεί.

4) Βιολογική μέθοδος

Εκχυλίσματα βιοοργανισμών μπορούν να συμπεριφέρονται τόσο ως αναγωγικοί, όσο και ως σταθεροποιητικοί παράγοντες στη σύνθεση των ΝΣ-Ag. Η αναγωγή των ιόντων Ag⁺ από συνδυασμούς βιομορίων που βρίσκονται σε αυτά τα εκχυλίσματα, όπως ένζυμα/πρωτεΐνες, αμινοξέα, πολυσακχαρίτες και βιταμίνες ^{283, 284} είναι φιλική προς το περιβάλλον, όμως χημικά σύνθετη διαδικασία. Εκτεταμένος όγκος βιβλιογραφίας αναφέρει επιτυχημένη σύνθεση ΝΣ-Αg χρησιμοποιώντας βιοοργανικές χημικές ενώσεις.

Για παράδειγμα, το εκχύλισμα της μονοκυτταρικής άλγης *Chlorella vulgaris* έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση μονοκρυσταλλικών νανοπλακών Αργύρου σε θερμοκρασία δωματίου ²⁸⁵. Οι πρωτεΐνες στο εκχύλισμα παρέχουν διπλή λειτουργία στη σύνθεση του νανοαργύρου, ως αναγωγικά του Ag⁺ και ως ελεγκτές του σχήματος. Ως υπεύθυνα για την αναγωγή των ιόντων Ag⁺ προτάθηκαν οι ομάδες των καρβοξυλίων στα ασπαρτικά και/ή στα γλουταμινικά υπολείμματα και οι ομάδες των υδροξυλίων στα υπολείμματα τυροσίνης των πρωτεϊνών ²⁸⁵. Η ανάμειξη αυτών των υπολειμμάτων ταυτοποιήθηκε και με την πραγματοποίηση της αναγωγικής διαδικασίας με ένα απλό τριπεπτίδιο Asp-Asp-Tyr-OMe διπλής λειτουργίας. Αυτός ο τύπος σύνθεσης έδωσε μικρές νανοπλάκες με χαμηλή διασπορά σε καλή απόδοση (>55%) ²⁸⁵.

Εκχυλίσματα φυτών από ζωντανά αλφάλφα, οι χυμοί του λεμονόχορτου, τα φύλλα του γερανιού και άλλα έχουν χρησιμοποιηθεί ως πράσινα αντιδραστήρια στη σύνθεση ΝΣ-Ag ²⁸⁶⁻²⁸⁸. Η αντίδραση του υγρού AgNO₃ με ένα υδατικό εκχύλισμα του κοινού διακοσμητικού φυτού γερανιού, *Pelargonium graveolens*, έδωσε ΝΣ-Ag μετά από 24 h ²⁸⁷. Ο χρόνος της αντίδρασης μειώθηκε σε 2 h το διάλυμα της αντίδρασης λίγο πιο κάτω από το σημείο βρασμού ²⁸⁹. Εκκρινόμενες πρωτεΐνες σε αναλωμένο υπόστρωμα μανιταριών έκανε αναγωγή στον Ag⁺ για να δώσει ομοιογενώς κατανεμημένα ΝΣ-Agπρωτεΐνης με μέσο μέγεθος 30.5 nm ²⁹⁰. Ένα λαχανικό, το *Capsicum annuum L*., χρησιμοποιήθηκε επίσης για την σύνθεση ΝΣ-Ag ²⁹¹.

Η μελέτη της σύνθεσης ΝΣ-Ag με απομωνομένη/καθαpfilamentousή βιοοργανική μπορεί να δώσει μία καλύτερη αίσθηση του μηχανισμού του συστήματος. Η γλουταθειόνη (γ-Glu-Cys-Gly) ως αναγωγικός/ σταθεροποιητικός παράγοντας μπορεί να παράγει διαλυτά στο νερό και μεταβλητά στο μέγεθος ΝΣ-Ag που μπορούν εύκολα να προσδεθούν σε μοντέλο πρωτεΐνη (ορρός αλβουμίνης βοοειδών) - ελκυστικό για ιατρικές εφαρμογές ²⁹². Υπολείμματα τριπτοφάνης συνθετικών ολιγοπεπτιδίων στο Cterminus αναγνωρίστικαν ως αναγωγικοί παράγοντες που έδιναν ΝΣ-Ag ²⁹³. Ακόμη, ΝΣ-Ag συντέθηκαν με επιτυχία με βιταμίνη Ε στην τεχνική των Langmuir-Blodgett, μέσω βιοεπιφανειοδραστικών, όπως σοφορολιπίδια ^{294, 295} και μέσω βασισμένα σε L-Valine ολιγοπεπτίδια με χημικές δομές, Ζ-(L-Val)₃-OMe και Z-(L-Val)₂-LICys(S-BzI)-OMe ²⁹⁶. Η περιεκτικότητα σε Θείο του Ζ-(L-Val)₂-LICys(S-BzI)-OMe ελέγχει το σχήμα και το μέγεθος των ΝΣ-Ag, το οποίο συνεπάγεται αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων Αργύρου και της χαρακτηριστικής ομάδας θειοαιθέρα του πεπτιδίου ²⁹⁶. Το ελαϊκό οξύ έχει επίσης χρησιμοποιηθεί σε φιλική προς το περιβάλλον σύνθεση οργανικά διαλυτών ΝΣ-Ag ²⁹⁷.

Διάφοροι οργανισμοί έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη ΝΣ-Ag ενδοκυτταρικά ή εξωκυτταρικά ²⁹⁸⁻³⁰¹. Για παράδειγμα, Άργυρος που περιείχε νανοκρυστάλλους διαφορετικών τύπων συντέθηκε από το βακτήριο *Pseudomonas stutzeri* AG259 ²⁹⁸. Στο μύκητα *Fusarium oxysporum*, n αναγωγή των ιόντων Αργύρου αποδόθηκε σε μία ενζυμική διαδικασία που περιελάμβανε αναγωγάση NADH-εξαρτώμενη ³⁰⁰. Ο λευκός σαπισμένος μύκητας, *Phamerochaete chrysosporium*, επίσης έκανε αναγωγή στα ιόντα Αργύρου για να σχηματίσουν ΝΣ-Ag μια πρωτεΐνη είχε προταθεί ως αιτία της αναγωγής ³⁰¹. Πιθανή εμπλοκή πρωτεϊνών στη σύνθεση ΝΣ-Ag παρατηρήθηκε στο νημαατοειδές κυανοβακτήριο, *Plectonema boryanum* UTEX 485 ³⁰². Ακόμη, n αναγωγή Ag⁺ από υπερκείμενα καλλιέργειας *Klebsiella pneumonia, Escherichia coli* (Ε. coli) και *Enterobacter cloacae* (Enterobaceteriacae) παρήγαγε ταχείς σχηματισμούς ΝΣ-Ag ³⁰³.

5) Η μέθοδος των πολυοξομεταλλικών

Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις, ΠΟΜ, έχουν τη δυνατότητα να συνθέτουν νανοσωματίδια Αργύρου καθώς είναι διαλυτές στο νερό και έχουν την ικανότητα να υποβάλλονται σταδιακά σε πολυηλεκτρονιακές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις χωρίς να αλλάζει η δομή τους ^{73, 304, 305}. Για παράδειγμα, ΝΣ-Αg συντέθηκαν φωτίζοντας ένα απαερωμένο διάλυμα POM/ S/Ag⁺ (POM: [PW₁₂O₄₀]³⁻,[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻, S: προπαν-2-όλη ή 2,4διχλωροφαινόλη) ³⁰⁵. Σε αυτή τη μέθοδο τα ΠΟΜ λειτουργούν ως φωτοκαταλύτες, αναγωγικοί παράγοντες και ως σταθεροποιητές ³⁰⁵. Σε άλλη μελέτη παρουσιάστηκε η σύνθεση ενός βήματος και η σταθεροποίηση των νανοδομών Αργύρου με Μο^ν-Μο^{νι} μικτού σθένους ΠΟΜ σε νερό, σε θερμοκρασία δωματίου ³⁰⁶.

ΝΣ-Ag διαφορετικού σχήματος και μεγέθους μπορούν να δημιουργηθούν χρησιμοποιώντας διαφορετικά ΠΟΜ, τα οποία λειτουργούν ως αναγωγικοί και σταθεροποιητικοί παράγοντες. Για παράδειγμα, ένα άλας: Ag₂SO₄, και ΠΟΜ:

(NH4)10[MO^V)4(MO^{VI})2O14(O3PCH2PO3)2(HO3PCH2PO3)2]-15 H2O

και Η₇[β_P(Mo^{VI})₄(Mo^{VI})₈O₄₀], αντέδρασαν. Μετά από αρκετά λεπτά ανάμειξης, μια χαρακτηριστική ζώνη SPR στα 400 nm για ΝΣ-Ag εμφανίστηκε και η θέση της κορυφής ήταν ανεξάρτητη από την αρχική συγκέντρωση του Ag₂SO₄ (εικόνα 4.3a) ¹²². Τα ΝΣ-Ag που προέκυψαν ήταν σφαιρικά και σχεδόν μονοδιάσπαρτα με διάμετρο 38 nm (εικόνα 4.3b), ενώ η κατανομή του μεγέθους τους φαίνεται ποσοτικά στο διάγραμμα (εικόνα 4.3c). Το μοναδικό νανοσωματίδιο Αργύρου στην εικόνα 5d έχει δομή Ag-POM πυρήναςκέλυφος, με ένα στρώμα ΠΟΜ ~2 nm παχύ.



Εικόνα 4.3. (α) φάσματα νανοσωματιδίων Αργύρου που προέρχονται από διαφορετικές μοριακές αναλογίες, (β) μία αντιπροσωπευτική εικόνα TEM των ΝΣ-Ag που λαμβάνονται από το μίγμα, (γ) ιστόγραμμα μεγέθους των ΝΣ-Ag από περίπου 200 ΝΣ από την εικόνα TEM που δείχνει την κατανομή των ΝΣ-Ag και (δ) ένα μεγενθυμένο νανοσωματιδίο Ag ³⁰⁷.

4.4. Εφαρμογές νανοσωματιδίων αργύρου

Οι εφαρμογές των ΝΣ-Αg είναι κυρίως στον τομέα της κατάλυσης, ιατρικής, βιολογίας, νανοτεχνολογίας, πλασμονικής, οπτοπλεκτονικής.

Τα ΝΣ-Αg έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς ως αντιβακτηριακή παράγοντες στον τομέα της υγείας, την αποθήκευση τροφίμων, ως επιστρώσεις στην κλωστοϋφαντουργία και σε μια σειρά από περιβαλλοντικές εφαρμογές. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι, παρά τις δεκαετίες της χρήσης, η απόδειξη της τοξικότητας του αργύρου δεν είναι ακόμη σαφής. Προϊόντα που χρησιμοποιούν ΝΣ-Αg έχουν εγκριθεί από μια σειρά διαπιστευμένων οργανισμών, όπως το FDA των ΗΠΑ, ΕΡΑ των ΗΠΑ, SIAA της Ιαπωνίας, Ινστιτούτο Έρευνας και Δοκιμών της Χημικής Βιομηχανίας Κορέας και FITI Ινστιτούτου Έρευνας και Ελέγχων ³⁰⁸⁻³¹³.

Ως αντιβακτηριακή παράγοντες, τα ΝΣ-Αg εφαρμόστηκαν σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, από την απολύμανση ιατροτεχνολογικών προϊόντων ως τις οικιακές συσκευές επεξεργασίας νερού ³¹⁴⁻³¹⁸. Επιπλέον, αυτό ενθάρρυνε την κλωστοϋφαντουργία να χρησιμοποιήσει ΝΣ-Ag σε διάφορα υφάσματα. Σε αυτή την κατεύθυνση, νανοσύνθετες ίνες αργύρου παρασκευάστηκαν περιέχοντας νανοσωματίδια αργύρου που ενσωματώνονται στο εσωτερικό του υφάσματος ³¹⁹. Οι βαμβακερές ίνες που περιέχουν ΝΣ-Ag έδειξαν υψηλή αντιβακτηριακή δράση κατά των *Escherichia coli* ³¹⁹⁻³²¹.

Επιπλέον, οι πλεκτροχημικές ιδιότητες των ΝΣ-Ag τα ενέταξε σε νανοαισθητήρες που μπορούν να προσφέρουν ταχύτερους χρόνους απόκρισης και χαμηλότερα όρια ανίχνευσης. Για παράδειγμα, πλεκτροαποτεθεση ΝΣ-Ag σε πλάκες αλουμίνας με μικρο-διαμορφωμένο πλεκτρόδιο χρυσού, που έδειξε μεγάλη ευαισθησία στο υπεροξείδιο του υδρογόνου ³²².

Η καταλυτική δραστικότητα των νανοσωματιδίων μπορεί να διαφέρει από εκείνες των ενιαίων υλικών. Για παράδειγμα ο Köhler έδειξε ότι η λεύκανση των οργανικών βαφών με εφαρμογή υπεροξοδιθειικού καλίου σε υδατικό διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου ενισχύεται έντονα από την εφαρμογή νανοσωματιδίων που περιέχουν άργυρο ³²³. Επιπλέον, τα ΝΣ-Ag βρέθηκε να καταλύουν την χημική φωταύγεια από το σύστημα λουμινόλη-υπεροξειδίου του υδρογόνο με καταλυτική δραστικότητα μεγαλήτερη από τον κολλοειδή Au και Pt ³²⁴. Επιπλέον οι Liu και Zhao (2009)³²⁵ χρησιμοποίησαν ΝΣ-Ag επιστρωμένα σε νανοσωλήνες αλλοϋσίτη (Ag / HNTs), με περιεκτικότητα σε Ag του περίπου 11% για να καταλύουν την αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης με ΝαBH₄ σε αλκαλικά υδατικά διαλύματα.

Οι οπτικές ιδιότητες ενός μεταλλικού νανοσωματιδίων εξαρτάται κυρίως από συντονισμό του επιφανειακού πλασμονίου της, όπου τα πλασμόνια αναφέρονται στη συλλογική ταλάντωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων μέσα στο μεταλλικό νανοσωματίδιο. Είναι γνωστό ότι οι κορυφές συντονισμού πλασμονίων και τα πλάτη των κορυφών είναι ευαίσθητα στο μέγεθος και το σχήμα των νανοσωματιδίων, το είδος του μετάλλου και το περιβάλλον-μέσο. Για παράδειγμα, νανο-ομάδες που αποτελούνται από 2-8 άτομα αργύρου θα μπορούσαν να είναι η βάση για ένα νέο τύπο αποθήκευσης οπτικών δεδομένων. Επιπλέον, εκπομπές φθορισμού από νανο-ομάδες θα μπορούσαν ενδεχομένως να χρησιμοποιηθούν σε βιολογικά σήματα και σε οθόνες ηλεκτροφωταύγειας ^{281, 326-330}. Άλλη μια πρόσφατη εφαρμογή αποτελεί η εκτύπωση έγχρωμων εικόνων με ανάλυση 100.000 dpi, η οποία αποτελεί και το όριο διάθλασης. Ως μελάνη χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια αργύρου και χρυσού και η εικόνα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές ασφαλείας ή αποθήκευσης ³³¹.

Τα νανοσωματίδια αργύρου ως κολλοειδής άργυρος μπορεί να είναι γνωστά εδώ και δεκαετίες αλλά n έλευσn της νανοτεχνολογίας έχει ανανεώσει το ερευνητικό ενδιαφέρων, με αποτέλεσμα οι προτεινόμενες εφαρμογές των ΝΣ-Ag να αυξάνονται μέρα με την μέρα καθώς n νανοτεχνολογία ωριμάζει.

Πειραματικό Μέρος

5. Συσκευές - Όργανα

5.1. Συσκευές φωτόλυσης

1) Λάμπα Ξένου 1000 W

Για τα πειράματα ακτινοβόλησης των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε, η συσκευή φωτόλυσης 1000W Arc Lamp της Oriel. Η λάμπα συνδέεται με τροφοδοτικό Oriel 68820/Universal 400-1000W μέσω ενός εκκινητή (Arc Lamp Ignitor/ORIEL 68706) ο οποίος παρέχει την απαραίτητη υψηλή τάση για την έναρξη λειτουργίας της λάμπας ξένου. Η λάμπα ξένου βρίσκεται τοποθετημένη σε κλωβό, στον οποίο υπάρχει σωλήνας εξαερισμού. Μπροστά από τη λάμπα υπάρχει ένας συγκεντρωτικός φακός και ένα φίλτρο ανακύκλωσης ψυχρού ύδατος της ORIEL (model 6269) που απορροφά την υπέρυθρη ακτινοβολία που εκπέμπεται. Μετά το φίλτρο νερού στη φωτεινή δέσμη παρεμβάλλεται επιθυμητό κατάλληλο φίλτρο (όπως cut off filter), που επιτρέπει ελεγχόμενη τη διέλευση ακτινοβολίας τόσο ως προς το μήκος κύματος όσο και ως προς την ένταση. εικόνα 5.1 και σχήμα 5.1. Η συσκευή φωτόλυσης (Εικόνα 5.1) αποτελείται από:

a) μια λάμπα Ξένου (Xe) 1000 W της Oriel με τροφοδοτικό ισχύος 400-1000 W, μοντέλο της Universal, β) εκκινητή Arc Lamp Ignitor, μοντέλο 68706, γ) σωλήνα εξαερισμού για την απαγωγή του σχηματιζόμενου όζοντος, δ) ένα θερμοστάτη μοντέλο της Julabo F-20 που λειτουργεί ανακυκλώνοντας νερό το οποίο ψύχει τη λάμπα και ταυτόχρονα διατηρεί σταθερή τη θερμοκρασία στη θέση όπου τοποθετείται η κυψελίδα φωτόλυσης, ε) το σύστημα φωτόλυσης συμπληρώνεται με τη θέση φωτόλυσης η οποία θερμοστατείται και ταυτόχρονα μπορεί να αναδεύεται μέσω ενός μαγνητικού αναδευτήρα.



Εικόνα 5.1. Φωτογραφία της διάταξης φωτόλυσης 1000W Arc Lamp (1000W Oriel)



Σχήμα 5.1. Στο σχήμα παρουσιάζεται η συσκευή φωτόλυσης 1000W Arc Lamp (1000W Oriel). Διακρίνονται: α. Τροφοδοτικό, β. Εκκινητής, γ. Λάμπα ξένου, δ. Σωλήνας εξαερισμού, ε.Συγκεντρωτικός φακός, ζ. Φίλτρο νερού, η. Cut off φίλτρο, θ. Μαγνητικός αναδευτήρας, ι.Υποδοχέας κυψελίδας, κ.Κυψελίδα, λ. Θερμοστάτης.

Φίλτρα

Κατά τη λειτουργία της λάμπας, η ακτινοβολία διέρχεται μέσω ενός φίλτρου νερού, το οποίο απορροφά την υπέρυθρη ακτινοβολία. Στη συνέχεια η εκπεμπόμενη ακτινοβολία μπορεί να διέρχεται μέσω ενός φίλτρου, το οποίο επιτρέπει τον επακριβή έλεγχο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που στη συνέχεια θα προσβάλει το δείγμα. Είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν διάφορα φίλτρα αναλόγως με το επιθυμητό αποτέλεσμα, εδώ χρησιμοποιείται φίλτρο αποκοπής 320nm. Το φίλτρο αποκοπής των 320 nm, που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτής της μελέτης, επιτρέπει την δίοδο μόνο σε ακτινοβολία με μήκη κύματος μεγαλύτερα από 320 nm. Η χρήση φίλτρου αποκοπής προσβλέπει στην αποφυγή της φωτόλυσης των οργανικών υποστρωμάτων από την ισχυρή υπεριώδη ακτινοβολία.

Κυψελίδες

Στην λάμπα 1000W Arc Lamp (1000W της Oriel) χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες παραλληλεπίπεδες από χαλαζία, οπτικής διαδρομής 1cm και συνολικής χωρητικότητας 4ml εικόνα 5.2. Οι κυψελίδες αυτές είναι κατάλληλες για χρήση σε φασματοφωτόμετρο. Επιπλέων οι κυψελίδες φέρουν εσμύρισμα ώστε να κλείνουν αεροστεγώς είτε με γυάλινο, είτε με πλαστικό πώμα. Σε κάποια πειράματα μεγαλύτερου όγκου χρησιμοποιήθηκε γυάλινη κυψελίδα όπως αυτή του σχήματος 5.4 στην πάνω στην οποία προσαρμόζεται η κυψελίδα χαλαζία.



Εικόνα 5.2. Κυψελίδα χαλαζία 4ml.

2) Διάταξη φωτόλυσης με λάμπες Black light-Blue

Η συσκευή φωτόλυσης Black Box είναι μια διάταξη φωτόλυσης της Sylvania μοντέλο F15W/T8/BLB εικόνα 5.3. Η διάταξη αυτή περιλαμβάνει τέσσερις λάμπες υδραργύρου Black light-Blue 15 W οι οποίες ακτινοβολούν στην περιοχή Υπεριώδους – Ορατού φωτός με μέγιστο εκπομπής στα 365 nm. Οι λάμπες αυτές ομοιάζουν με τους κοινούς λαμπτήρες φθορισμού. Η συσκευή αυτή παρέχει τη δυνατότητα φωτισμού έξι κυψελίδων ταυτόχρονα, οι οποίες μπορούν αναδεύονται με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα έξι θέσεων. Οι κυψελίδες φωτόλυσης που χρησιμοποιούνται για τη συγκεκριμένη διάταξη είναι γυάλινες με συνολική χωρητικότητα 15 ml εικόνα 5.4. Πρόκειται για πεπλατυσμένες, κυλινδρικού σχήματος κυψελίδες που κλείνουν αεροστεγώς με βιδωτό πώμα από πλαστικό.



Εικόνα 5.3. Συσκευή φωτόλυσης Black Box.



Εικόνα 5.4. Γυάλινη κυψελίδα 15ml.

5.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (ΤΕΜ)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου Philips FEI CM 20 TEM (Transmission Electron Microscope) εικόνα 5.5. Η τάση επιτάχυνσης είναι στα 200kV. Αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό κανόνι για την παραγωγή των ηλεκτρονίων της δέσμης τα οποία επιταχύνονται με μία τάση 100-400kV. Κατόπιν η δέσμη εστιάζεται από δύο συμπυκνωτές φακούς σε μία συνήθως παράλληλη δέσμη η οποία διέρχεται μέσα από ένα λεπτό δείγμα πάχους 100nm. Τέλος το σχηματιζόμενο είδωλο εστιάζεται και μεγεθύνεται από ένα αντικειμενικό και δύο προβολικούς φακούς και προβάλλεται είτε σε μια φθορίζουσα οθόνη είτε σε ένα CCD. Θα πρέπει να τονιστεί ότι το δείγμα πρέπει να είναι πολύ λεπτό και σε στερεή κατάσταση έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να διέλθουν από μέσα του.



Εικόνα 5.5. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM). α) φωτογραφία του οργάνου, β) επεξήγηση τμημάτων του οργάνου.

Αρχές ηλεκρονικής μικροσκοποίας διέλευσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης αποτελείται (α) από την ηλεκτρονική οπτική κολόνα, μέσα στην οποία δημιουργείται ή ηλεκτρονική δέσμη και (β) από το θάλαμο δοκιμίων και ανιχνευτών. Η ηλεκτρονική οπτική κολόνα περιέχει το θάλαμο ηλεκτρονικού πιστολιού (electron gun) όπου γεννιέται η δέσμη ηλεκτρονίων και από την περιοχή ηλεκτρομαγνητικών φακών, οι οποίοι εστιάζουν τη δέσμη σε ένα πάρα πολύ μικρό σημείο (ή δέσμη) (beam-spot, probe) με όσο το δυνατό μεγάλη πυκνότητα ηλεκτρονίων. Η εστιασμένη ηλεκτρονική δέσμη (probe, καθετήρας) προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου που δημιουργεί εκπομπές ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού στο σημείο πρόσπτωσης. Επί πλέον, η δέσμη σαρώνεται στην επιφάνεια του δοκιμίου σε παράλληλες ευθείες γραμμές μέσα σε ένα πάρα πολύ μικρό τετράγωνο με τον ίδιο τρόπο που σαρώνεται η δέσμη ηλεκτρονίων μέσα στην οθόνη της αναλογικής τηλεόρασης. Η διαφορά είναι μόνο ποσοτική: Στην τηλεόραση η σάρωση καλύπτει μία μεγάλη επιφάνεια, ενώ στο ΤΕΜ καλύπτει το πολύ μέχρι λίγα χιλιοστά, ενώ τελικά φτάνει να καλύπτει μόνο ένα ελάχιστο ορθογώνιο με διαστάσεις

μικρού κλάσματος του χιλιοστού ανάλογα με την ικανότητα κάθε οργάνου. Έτσι, η βασική αρχή του TEM είναι πρώτα να συγχρονίζουμε τη σάρωση της δέσμης του με την σάρωση μιας εξωτερικής οθόνης (τηλεόρασης ή υπολογιστή), ενώ ταυτόχρονα να ανιχνεύουμε τις παραγόμενες εκπομπές από το δοκίμιο και να τις διοχετεύουμε στην οθόνη, όπου έτσι δημιουργείται ένα είδωλο ανάλογα με τις εκπομπές του δοκιμίου. Δηλαδή προβάλουμε μία πάρα πολύ μικρή επιφάνεια του εξεταζόμενου αντικειμένου στην μεγάλη οθόνη δημιουργώντας έτσι απλά μία τεράστια μεγέθυνση. Όσο μικρότερη επιφάνεια ένα ΤΕΜ μπορεί να σαρώσει, τόσο πιο μεγαλύτερη μεγέθυνση επιτυγχάνεται. Το μεγάλο κατόρθωμα της απλής αυτής αρχής έγκειται στη τεχνολογική παραγωγή μίας τόσο τεράστια μικρής δέσμης μέσα στο ΤΕΜ, αν φανταστούμε πως η δέσμη στη μεγάλη οθόνη είναι σχεδόν αόρατη από απόσταση στο γυμνό οφθαλμό, για να έχουμε μια καθαρή εικόνα.

Προπαρασκευή δοκιμίου

Υπάρχουν δύο βασικές συνθήκες κάτω από τις οποίες κάποιο αντικείμενο μπορεί να εξετασθεί μέσα στο ΤΕΜ: Πρώτα, πρέπει το υλικό του να είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Αυτός ο περιορισμός οφείλεται στο ότι το ηλεκτρικό ρεύμα της δέσμης πρέπει να κλείνει το κύκλωμα, αλλιώς θα συσσωρεύεται πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια, εάν το αντικείμενο δεν είναι γειωμένο ή είναι μονωτής ηλεκτρικού ρεύματος. Με την διαρκεί συσσώρευση φορτίου (charging) πολύ γρήγορα το αντικείμενο αποκτά αρνητικό δυναμικό που αντιτίθεται στην παραπέρα πρόσκρουση του αρνητικού φορτίου της δέσμης, την απωθεί και σταματάει η κανονική λειτουργία και ο σχηματισμός καθαρών εικόνων από το αντικείμενο. Το δεύτερο είναι ότι το αντικείμενο πρέπει να αντέχει στο κενό, δηλαδή την έλλειψη αερίου περιβάλλοντος. Ο περιορισμός αυτός οφείλεται στο ότι η ηλεκτρονική δέσμη μπορεί να παράγεται μόνο στο κενό και να προάγεται σε μεγάλη απόσταση επίσης στο κενό, αλλιώς θα σκεδαστεί και τελικά θα καταστραφεί από το αέριο. Επομένως, αντικείμενα που άγουν τον ηλεκτρισμό (π.χ. μέταλλα) και όσα δεν περιέχουν υγρά που εξατμίζονται στο κενό μπορούν να εξεταστούν άμεσα. Για όλα τα άλλα έχουν βρεθεί ειδικές τεχνικές προπαρασκευής τους μετά από μακρά έρευνα.

5.3 Φασματοφωτόμετρο ορατού - υπεριώδους (Uv-vis)

Στη παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης. Το μοντέλο του φασματοφωτομέτρου που χρησιμοποιήθηκε ήταν UV/ VIS/NIR Lambda 19 της Perkin-Elmer (εικόνα 5.6) το οποίο είναι συνδεδεμένο με υπολογιστή και πρόγραμμα επεξεργασίας δεδομένων UV Winlab της Perkin-Elmer. Στο σχήμα 5.2 δίνεται σχηματική αναπαράσταση των μερών, από τα οποία αποτελείται ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο Perkin-Elmer. Για τις μετρήσεις του πειράματος λαμβάνεται φάσμα από 200-900nm, με χρήση τυφλού (blank) πριν την μέτρηση του δείγματος. Το φασματοφωτόμετρο πέρασε πρόσφατα επιτυχώς διαδικασία διακρίβωσης.



Εικόνα 5.6. Φωτογραφία από το φασματοφωτόμετρο Lambda 19 της Perkin-Elmer



Σχήμα 5.2. Σχηματική αναπαράσταση λειτουργικής δομής φασματοφωτόμετρου.

5.4 Φασματοφωτόμετρο Raman

Για τη διέγερση των δειγμάτων μας χρησιμοποιήθηκαν, ένα laser ιόντων αργού (Ar+) το οποίο εκπέμπει στα 514.5 nm και ένα laser διόδου υψηλής ενέργειας το οποίο εκπέμπει στο κοντινό υπέρυθρο στα 785 nm. Oı μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman έγιναν με το φασματόμετρο διασποράς Renishaw Invia-Reflex (σχήμα 5.3) σε διάταξη οπισθοσκέδασης. Το φασματόμετρο είναι εξοπλισμένο με δυο φράγματα περίθλασης, το ένα με 1800 και το άλλο με 1200 χαραγές/mm, που χρησιμοποιούνται με την διέγερση στο ορατό και στο υπέρυθρο αντίστοιχα. Στη πρώτη περίπτωση, η αποκοπή της σκέδασης Rayleigh γίνεται με ένα ολογραφικό φίλτρο (notch) με όριο αποκοπής περίπου στα ±130 cm-1 ενώ για στη δεύτερη χρησιμοποιήθηκε ένα διηλεκτρικό φίλτρο αποκοπής στα +100 cm-1. Το σήμα Raman λαμβάνεται από έναν ανιχνευτή CCD, υψηλής ευαισθησίας και προβάλλεται σε οθόνη υπολογιστή. Η εστίαση του laser στην επιφάνεια του δείγματος έγινε χρησιμοποιώντας φακούς μικροσκοπίου x5, x20 και x50 της εταιρείας Leica DMLM. Οι μετρήσεις στα δείγματα έγιναν με φακό x50 (NA=0,55), μεγάλης εστιακής απόστασης (8 mm) που εστιάζει τη δέσμη του laser σε «σποτ» διαμέτρου 1μm. Σε κάθε περίπτωση έγιναν μετρήσεις μεταβάλλοντας την ένταση της ακτινοβολίας του laser στο δείγμα, ώστε να ελεγχθεί η επίδρασή της, στο φάσμα Raman της κυψελίδας. Η ρύθμιση της ισχύος του laser γίνεται αυτόματα. Τυπική τιμή για τις μετρήσεις σε κυψελίδες και λοιπά συστατικά είναι 0.1-0.8 mW (1-10% της ισχύος του laser στο δείγμα). Πέραν της κανονικής μεθόδου εκτελέστηκαν μετρήσεις ομοεστιακού RAMAN μεταβάλλοντας την σχισμή εισόδου του φασματογράφου και την περιοχή CCD, επιτυγχάνοντας καλύτερη ανάλυση. Μεγάλος αριθμός φασμάτων ελήφθη από διαφορετικά σημεία του εκάστοτε εξεταζόμενου δείγματος, ενώ n συχνότητα βαθμονομείτο από ένα εσωτερικό πρότυπο αναφοράς Si.



Σχήμα 5.3. Φασματοφωτόμετρο Raman. α) σχηματική παρουσίαση των δομών του φασματοφωτόμετρου Raman, β) εικόνα του του φασματόμετρου Renishaw inVia Reflex με το μικροσκόπιο αριστερά και την CCD κάμερα δεξιά του.

5.5 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

Η χρωματογραφία υψηλής πίεσης ανήκει στις χρωματογραφικές τεχνικές, άρα ο διαχωρισμός είναι αποτέλεσμα της συνδυαστικής δράσης μιας στατικής και μιας κινητής φάσης. Στην HPLC, το δείγμα εισάγεται στη κορυφή της στήλης και με τη βοήθεια της κινητής φάσης, τα συστατικά του μετακινούνται με τη μορφή ζωνών και τελικά εκλούονται το ένα μετά το άλλο. Οι αναλυόμενες ουσίες κατανέμονται μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης, με αποτέλεσμα να μετακινούνται με διαφορετικές ταχύτητες κατά μήκος της στήλης. Στην HPLC μπορούν να συμπεριληφθούν και να εφαρμοστούν όλα τα είδη που λαμβάνουν χώρα στους χρωματογρα-φικούς διαχωρισμούς, με την κατάλληλη χρήση υλικού πληρώσεως της στήλης και του διαλύτη έκλουσης. Στην χρωματογραφία προσρόφησης ο διαχωρισμός των διαφόρων ουσιών βασίζεται στο διαφορετικό βαθμό προσρόφησης στη στατική φάση. Οι κυριότερες αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι ηλεκτροστατικής φύσης. Η χρωματογραφία προσρόφησης βρίσκει εφαρμογή στο διαχωρισμό ουσιών με παρόμοια δομή, αλλά με διαφορετική πολικότητα. Ανάλογα με τη σχέση πολικότητας μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης διακρίνονται δύο είδη χρωματογραφίας προσρόφησης, την χρωματογραφία κανονικής φάσης και στην χρωματογραφία αντίστροφης φάσης. Στην χρωματογραφία κανονικής φάσης, η στατική φάση είναι πολικότερη από την κινητή, η οποία αποτελείται από μη πολικούς διαλύτες όπως εξάνιο, χλωροφόρμιο. Στην χρωματογραφία αντίστροφης φάσης η στατική φάση, η οποία είναι λιγότερο πολική της κινητής, αποτελείται από οξείδιο πυριτίου συζευγμένο με διάφορες ομάδες όπως αλκύλια (ακετύλιο, δεκαοκτύλιο), φαινύλιο, διόλες, αμινομάδες, κυανομάδες κ.ά., ενώ η κινητή φάση αποτελείται από μείγματα οργανικών διαλυτών (μεθανόλη ,ακετονιτρίλιο, κ.ά.) με υδατικά ρυθμιστικά διαλύματα και νερό. Ένα σύστημα HPLC περιλαμβάνει: φιάλες αποθήκευσης διαλυτών, αντλία (σταθερής ροής ,σταθερής πίεσης), μονάδα εισαγωγής δείγματος (βαλβίδα εισαγωγής δείγματος, αυτόματος δειγματολήπτης), χρωματογραφική στήλη, ανιχνευτή, καταγραφικό.



Σχήμα 5.4. Σχηματική παρουσίαση της λειτουργικής δομής της HPLC

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παρακολούθηση στης συγκεντρώσεως της 2,4 διχλωροφαινόλης περιλαμβάνει: αντλία και σύστημα

βαθμιδωτής έκλουσης Waters 600 E, ανιχνευτή υπεριώδους UV Waters 486, εγχυτή δείγματο με βρόχο 20 μl, για την απαέρωση των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε ήλιο καθαρότητας 99.9999%, τέλος χρησιμοποιήθηκε η στήλη κανονικής φάσης LiChrospher 100 250-4 RP-18 (10μm). Τα δεδομένα του συστήματος της HPLC αναλύονται σε υπολογιστή από το πρόγραμμα επεξεργασίας δεδομένων, Millenium Software της Waters.

6. Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν αναλυτικής ή υψηλότερης καθαρότητας. Τα αντιδραστήρια ήταν:

- Ακετόνη 99,5% Analytical Reagent της Panreac.
- Υπερκάθαρο νερό 18.2 ΜΩ με συσκευή της Temak μοντέλο TSDW10
- 12-βολφραμοπυριτικό οξύ, H₄O₄₀SiW₁₂xH₂O "Tangstosilic acid hydrate" της εταιρείας Sigma- Aldrich.
- 12-βολφραμικό οξύ, 3Na₂WO₄ ·9WO₃ ·xH₂O "Sodium metatungstate hydrate" της εταιρείας Sigma- Aldrich.
- Ακετονιτρίλιο HPLC της Lab Scan, gradient grade της Merck Darmstadt.
- 2-χλωροφαινόλη 99+% της εταιρίας Aldrich.
- Νιτρικός Αργυρός ,AgNO3, από την Panreac με μοριακό βάρος 169,87.
- Υπερχλωρικό νάτριο, ClNaO4xH2O από την Fluka με μοριακό βάρος 140,46.
- Naphthol blue black, C₂₂H₁₄N₆Na₂O₉S₂, της εταιρείας Sigma- Aldrich με μοριακό βάρος 616.49

7. Παρασκευες Διαλυματων

Παρασκευή διαλύματος ΠΟΜ SiW12O40⁴⁻

Παρασκευάζεται διάλυμα παρακαταθήκης (stock) συγκεντρώσεως 1x10⁻²M. Το διάλυμα xρησιμοποιείται για μικρό xρονικό διάστημα, ως δύο εβδομάδες, έπειτα δημιουργείται νέο. Η παρασκευή του διαλύματος γίνεται από ΠΟΜ σε στερεή κατάσταση και υπερκάθαρο νερό. Δεν ρυθμίζεται δηλαδή το pH για την ΠΟΜ SiW₁₂O₄₀⁴⁻. Η παρασκευή γίνεται ως εξής: Ζυγίζεται η απαιτούμενη ποσότητα από στερεό H₄O₄₀SiW₁₂xH₂O "Tangstosilic acid hydrate" της εταιρείας Sigma- Aldrich. Το μοριακό βάρος της ουσίας έχει υπολογιστεί στα 3017,48 στις 9/12/2011 από το προσωπικό του εργαστηρίου. Παραδείγματος χάριν για τελικό όγκο διαλύματος 10ml ζυγίζονται 0,30175 g. Προστίθεται υπερκάθαρο νερό σε ογκομετρική φιάλη ως τα 10ml. Το νερό που προστίθεται είναι από συσκευή του εργαστηρίου που παράγει υπερκάθαρο νερό.

Παρασκευή διαλύματος ΠΟΜ $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$

Παρασκευάζεται διάλυμα παρακαταθήκης (stock) συγκεντρώσεως 1x10⁻²M. Το διάλυμα χρησιμοποιείται για μικρό χρονικό διάστημα, ως δύο εβδομάδες, έπειτα δημιουργείται νέο. Η παρασκευή του διαλύματος γίνεται από ΠΟΜ σε στερεή κατάσταση και διάλυμα HClO₄ 0,1M. Η ΠΟΜ H₂W₁₂O₄₀⁶⁻ είναι ασταθείς σε pH μεγαλύτερα του 3 και για αυτό τον λόγο το pH ρυθμίζεται υπερχλωρικό οξύ. Η παρασκευή γίνεται ως εξής: Ζυγίζεται η απαιτούμενη ποσότητα από στερεό 3Na₂WO₄ ·9WO₃ ·xH₂O "Sodium metatungstate hydrate" της εταιρείας Sigma- Aldrich. Το μοριακό βάρος της ουσίας έχει υπολογιστεί στα 3479 στις 4/11/2011 από το προσωπικό του εργαστηρίου. Παραδείγματος χάριν για τελικό όγκο διαλύματος 10ml ζυγίζονται 0,3479 g. Προστίθεται διάλυμα HClO₄ 0,1M σε ογκομετρική φιάλη ως τα 10ml.

Παρασκευή διαλύματος νιτρικού αργύρου

Άλας νιτρικού αργύρου χρησιμοποιήθηκε ως πηγή κατιόντων αργύρου για την παραγωγή ΝΣ-Αg. Παρασκευάστηκε διάλυμα παρακαταθήκης 0,01Μ νιτρικού αργύρου από το άλας νιτρικού αργύρου και υπερκάθαρο νερό. Το διάλυμα φυλάσσεται σε θερμοκρασία δωματίου προστατευμένο από φως. Από αυτό το διάλυμα προστίθεται κάθε φορά κατάλληλη ποσότητα στα πειράματα. Στα πειράματα χρησιμοποιείται συγκέντρωση νιτρικού αργύρου 1 ως 5,7 x10⁻⁴M. Χρησιμοποιείται επίτηδες διάλυμα παρακαταθήκης 100 φορές πυκνότερο ώστε να απαιτείτε πολύ μικρός όγκος διαλύματος με αποτέλεσμα να μπορεί να μην επηρεάζει της συγκεντρώσεις στο διάλυμα αντίδρασης που προστίθεται. Για την μέτρηση του απαιτούμενου όγκου χρησιμοποιείται στην ΗΡLC.

Παρασκευή διαλύματος 2,4 διχλωροφαινόλης

Παρασκευάστηκε διάλυμα παρακαταθήκης από στερεή 2,4 δι χλωροφαινόλη 0,01M και υπερκάθαρο νερό. Η παρασκευή έγινε βάση του μοριακού βάρους της 616.49. Από αυτό το διάλυμα έγινε και η πρότυπη καμπύλη στην HPLC.

Παρασκευή διαλύματος Naphthol blue black

Παρασκευάστηκε διάλυμα παρακαταθήκης 0,01Μ. Επειδή η καθαρότητα του αντιδραστηρίου δεν αναγράφεται από την εταιρεία και είναι γνωστό πως δεν είναι κοντά στο 99% η συγκέντρωση της και η παρασκευή του διαλύματος παρακαταθήκης 0,01Μ έγινε βάση του γνωστού της μοριακού συντελεστή απορρόφησης ε = 23200 M⁻¹cm⁻¹στα 618nm.

Παρασκευή διαλύματος αντίδρασης

Παρασκευή διαλύματος ΠΟΜ 10⁻³ Μ/ ισοπροπανόλη 1 Μ. Η παρασκευή του διαλύματος αντίδρασης γίνεται επί τόπου εντός της κυψελίδας όπου θα λάβει χώρα και η αντίδραση. Χρησιμοποιείται το διάλυμα παρακαταθήκης για κάθε ΠΟΜ, έτσι για η ΠΟΜ Η₂ W₁₂O₄₀⁶⁻ βρίσκεται σε διάλυμα με υπερχλωρικό οξύ, το οποίο θα αραιωθεί αντίστοιχα 10 φορές φθάνοντας σε συγκέντρωση 0,01 Μ όπου θα δώσει τελικά pH 2. Ο τελικός όγκος διαλύματος επιλέγεται αναλόγως το πείραμα, πάντως αν δεν αναφέρεται διαφορετικά θα είναι 5ml. Στα 5ml τα 0,500ml είναι από το διάλυμα παρακαταθήκης ΠΟΜ 10-2M, τα 0,380ml είναι ισοπροπανόλη από εμπορικός διαθέσιμη χημικής καθαρότητας με 13,052M, ο υπόλοιπος όγκος συμπληρώνεται με υπερκάθαρο νερό. Όλα τα αντιδραστήρια βρίσκονται σε θερμοκρασία δωματίου. Για την περίπτωση της μεθόδου παραγωγής ΝΣ-Ag σε ένα στάδιο, ο νιτρικός άργυρος προστίθεται εξαρχής αλλά δεν λαμβάνεται υπόψιν ο όγκος του ώστε να είναι οι συνθήκες πανομοιότυπες με την μέθοδο δύο σταδίων όπου προστίθεται αργότερα. Σε κάθε περίπτωση ο όγκος αυτός είναι πολύ μικρός όπως περιγράφεται και παρακάτω. Το διάλυμα αντίδρασης που και για τις δύο μεθόδους στη συνέχεια αμπαρώνεται για 20 λεπτά υπό ήπιο ρεύμα αζώτου καθαρότητας 99,999%, σφραγίζεται αεροστεγώς με επιμέλεια και οδηγείται προς φωτόλυση.

Αποτελέσματα

Σύνθεση Νανοσωματιδίων Αργύρου με ΠΟΜ

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής αναγωγής μεταλλικών ιόντων αργύρου παρουσία πολυοξομεταλλικών ενώσεων. Χρησιμοποιούνται πολυοξομε-ταλλικές ενώσεις δομής Keggin ($XW_{12}O_{40}$)^[8-n]. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιοήθηκαν οι Na₆H₂W₁₂O₄₀ και H₄SiW₁₂O₄₀, οι οποίες σε υδατικό διάλυμα βρίσκονται με τη μορφή [H₂W₁₂O₄₀]⁶και [SiW₁₂O₄₀]⁴. Ο σχηματισμός νανοσωματιδίων αργύρου προχωρά βάση των αντιδράσεων:

 $\Pi OM + S --<u>hv</u>--> \Pi OM^{-} + S_{oξείδ} (8.1) S = oργaνική ovσίa$ ΠOM⁻ + Ag⁺ ---> ΠOM + Ag⁰ (8.2)

Η σύνθεση μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους: σύνθεση ΝΣ-Ag σε ένα στάδιο και σύνθεση ΝΣ-Ag σε δύο στάδια.

8. Σύνθεση σε ένα στάδιο

Στην κυψελίδα τοποθετούνται εξ αρχής όλα τα αντιδραστήρια. Η αρχική συγκέντρωση της [H₂W₁₂O₄₀]⁻⁶ είναι 1x10⁻³ M, της ισοπροπανόλης 1 M, ενώ του AgNO₃ αναλόγως του πειράματος είναι 1x10⁻⁴ M, 2x10⁻⁴M και 5,7x10⁻⁴M, με τελικό όγκο διαλύματος 10ml. Το pH του διαλύματος είναι ρυθμισμένο στο 2, με διάλυμα HClO₄ 0,01 M για την πρώτη σειρά πειραμάτων, ενώ στην δεύτερη το pH είναι 5 χωρίς ρύθμιση. Το διάλυμα απαερώνεται με αέριο άζωτο N₂ καθαρότητας (99,999%) για 20 λεπτά. Μετά το πέρας της απαέρωσης το διάλυμα ακτινοβολείται με την χρήση φίλτρου αποκοπής (cut off) 320 nm. Στη συνέχεια λαμβάνονται φάσματα UV/Vis των παραγόμενων ΝΣ-Ag. Ακολουθεί παρουσίαση των αποτελεσμάτων για διαφορετικές συγκεντρώσεις σε pH 2 και αμέσως μετά για διαφορετικές συγκεντρώσεις σε pH 5.

8.1 Σύνθεση με διαφορετικές συγκεντρώσεις AgNO3 σε pH2



Νιτρικός άργυρος 1 x 10-4Μ

Γράφημα 8.1. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο ενός σταδίου. α) - ε) επαναλήψεις με τις ίδιες συνθήκες. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10-3M, ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ 1x10-4M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M.

Στα φάσματα α) έως ε) του γραφήματος 8.1 παρατηρείται η απορρόφηση των ΝΣ-Ag, συναρτήσει του μήκους κύματος. Το μήκος κύματος της κορυφής απορρόφησης είναι από 410 έως 420 nm. Η απορρόφηση που παρουσιάζουν τα ΝΣ-Ag διαφέρει αρκετά από πείραμα σε πείραμα κυμαινόμενη από 0,23 έως 3,5 α.υ.. Επειδή υπάρχει απορρόφηση εντός της ορατής περιοχής, τα διαλύματα ΝΣ-Ag εμφανίζουν οπτικά κίτρινο χρώμα. Νιτρικός άργυρος 2 x 10-4Μ



Γράφημα 8.2. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο ενός σταδίου. α) - δ) επαναλήψεις με τις ίδιες συνθήκες. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10⁻³M, ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ 2x10⁻⁴M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M.

Στα φάσματα α) έως δ) του γραφήματος 8.2 παρατηρείται η απορρόφηση των ΝΣ-Ag συναρτήσει του μήκους κύματος. Το μήκος κύματος της κορυφής απορρόφησης είναι από 435 έως 445 nm. Η απορρόφηση που παρουσιάζουν τα ΝΣ-Ag από πείραμα σε πείραμα είναι κυμαινόμενη από 3.5 έως 4 α.υ.. Στο φάσμα δ) χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα διαδρομής 1mm αντί αυτής του 1cm που είχε χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή των υπολοίπων φασμάτων, υποπολλαπλασιάζοντας έτσι κατά 10 την απορρόφηση, στα 0,35 α.υ.. Επειδή υπάρχει απορρόφηση εντός της ορατής περιοχής, τα διαλύματα ΝΣ-Ag εμφανίζουν οπτικά πορτοκαλί-πράσινο χρώμα.

Νιτρικός άργυρος 5,7 x 10⁻⁴Μ



Γράφημα 8.3. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο ενός σταδίου. α) - δ) επαναλήψεις με τις ίδιες συνθήκες. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10-3M, ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ 5,7x10-4M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M.

Στα φάσματα α) έως δ) του γραφήματος 8.3 παρατηρείται η απορρόφηση των ΝΣ-Ag συναρτήσει του μήκους κύματος. Το μήκος κύματος της κορυφής απορρόφησης είναι από 460 έως 470 nm. Η απορρόφηση που παρουσιάζουν τα ΝΣ-Ag από πείραμα σε πείραμα κυμαίνεται από 1,5 έως 5 α.υ.. Στα φάσματα α) και γ) χρησιμοποιήθηκε η κυψελίδα διαδρομής 1mm αντί αυτής του 1cm, υποπολλαπλασιάζοντας έτσι κατά 10 την απορρόφηση, στα 0,5 και 0,45 α.υ. αντίστοιχα. Επειδή υπάρχει έντονη απορρόφηση εντός της ορατής περιοχής με ταυτόχρονη σκέδαση, τα διαλύματα ΝΣ-Ag εμφανίζουν οπτικά πράσινο, μη διαυγές, χρώμα. Εάν το φως διαπερνά το διάλυμα, τότε εμφανίζεται οπτικώς βαθύ πορτοκαλί χρώμα.

8.2 Σύνθεση με διαφορετικές συγκεντρώσεις AgNO3 σε pH 5



Νιτρικός άργυρος 1 x 10⁻⁴ Μ

Γράφημα 8.4. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο ενός σταδίου. α) - ε) επαναλήψεις με τις ίδιες συνθήκες. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10⁻³M, ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ 1x10⁻⁴M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.

Στα φάσματα α) έως ε) του γραφήματος 8.4 παρατηρείται η απορρόφηση των ΝΣ-Ag συναρτήσει του μήκους κύματος. Το μήκος κύματος της κορυφής απορρόφησης είναι από 410 έως 415 nm. Η απορρόφηση που παρουσιάζουν τα ΝΣ-Ag διαφέρει αρκετά από πείραμα σε πείραμα κυμαινόμενη από 0,35 έως 2,1 α.υ.. Επίσης παρατηρείται πως η κορυφή αποσβένει "αργά", φθάνοντας περίπου ως 650 nm, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρείται ένας "ώμος" μετά την κορυφή. Επειδή υπάρχει απορρόφηση εντός της ορατής περιοχής, τα διαλύματα ΝΣ-Ag εμφανίζουν οπτικά κίτρινο ή πορτοκαλί χρώμα.

Νιτρικός άργυρος 2 x 10⁻⁴ Μ



Γράφημα 8.5. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο ενός σταδίου. α) - ε) επαναλήψεις με τις ίδιες συνθήκες. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10-3M, ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ 2x10-4M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.

Στα φάσματα α) έως ε) του γραφήματος 8.5 παρατηρείται η απορρόφηση των ΝΣ-Ag συναρτήσει του μήκους κύματος. Το μήκος κύματος της κορυφής απορρόφησης είναι από 425 έως 435 nm. Η απορρόφηση που παρουσιάζουν τα ΝΣ-Ag διαφέρει αρκετά από πείραμα σε πείραμα κυμαινόμενη από 2,4 έως 3,5 α.υ.. Παρατηρείται ακόμα, πως η κορυφή αποσβένει "αργά", φθάνοντας περίπου ως τα 700 nm, ενώ επίσης παρατηρείται ένας "ώμος" μετά την κορυφή. Στις περιπτώσεις α) και β) παρατηρείται και δεύτερη ευρεία κορυφή απορρόφησης στα 630 και 670 nm αντίστοιχα. Επειδή υπάρχει απορρόφηση εντός της ορατής περιοχής, τα διαλύματα ΝΣ-Ag εμφανίζεται επιπλέον μια πράσινη χροιά ακολουθούμενη με ελαφριά μείωση της διαύγειας του διαλύματος.



Γράφημα 8.6. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο ενός σταδίου. α) - στ) επαναλήψεις με τις ίδιες συνθήκες. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10-3M, ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ 5,7x10-4M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.

Στα φάσματα α) έως στ) του γραφήματος 8.6 παρατηρείται η απορρόφηση των ΝΣ-Ag συναρτήσει του μήκους κύματος. Η κορυφής απορρόφησης είναι ευρεία, δίνοντας την εντύπωση σε πολλές περιπτώσεις διπλής κορυφής. Η πρώτη κορυφή φαίνεται σταθερή στα 415 nm, ενώ η δεύτερη ποικίλει από 435 έως 445 nm, χωρίς όμως ιδιαίτερη σαφήνεια. Η απορρόφηση που παρουσιάζουν τα ΝΣ-Ag διαφέρει αρκετά από πείραμα σε πείραμα κυμαινόμενη από 2 έως 5 α.υ.. Στα φάσματα α),β),δ),ε) και στ) χρησιμοποιήθηκε η κυψελίδα διαδρομής 1mm αντί αυτής του 1cm, υποπολλαπλασιάζοντας έτσι κατά 10 την απορρόφηση. Επίσης παρατηρείται πως η κορυφή αποσβένει "αργά", φθάνοντας περίπου ως τα 700 nm, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρείται ένας "ώμος" μετά την κορυφή. Επειδή υπάρχει απορρόφηση εντός της ορατής περιοχής, τα διαλύματα ΝΣ-Ag εμφανίζουν οπτικά έντονο κόκκινο χρώμα.

Τα επόμενα δύο πειράματα (γραφήματα 8.7 και 8.8) δείχνουν πως επηρεάζει τη σύνθεση ΝΣ-Αg διαφορετική ένταση ακτινοβολίας. Τα πειράματα αυτά έγιναν με [H₂W₁₂O₄₀]⁻⁶ σε συγκέντρωση 10⁻³M σε pH 2, ρυθμισμένο με HClO₄ 0.01M, ισοπροπανόλη 1M και με συγκέντρωση νιτρικού αργύρου 5,7x10⁻⁴M. Το διάλυμα είχε τελικό όγκο 50ml και χρησιμοποιήθηκε διαφορετική κυψελίδα από εκείνη για διαλύματα 10 ml. Το πρώτο πείραμα έγινε με την συσκευή φωτόλυσης Black Box, όπως δηλαδή τα προηγούμενα, ενώ το δεύτερο με την συσκευή Oriel 1000W, που είναι περίπου 3 φορές ισχυρότερη. Ο χρόνος που χρειάστηκε για να ολοκληρωθεί η αντίδραση, ενδεικτικός και της έντασης της ακτινοβολίας, ήταν για το πρώτο 24 ώρες ενώ για το δεύτερο μόλις 8 ώρες.



Γράφημα 8.7. Φάσμα απορρόφησης NΣ-Ag, το οποίο έχει συντεθεί με τη μέθοδο ενός σταδίου. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10-3M, ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ 5,7x10-4M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M, συσκευή φωτόλυσης Black Box.



Γράφημα 8.8. Φάσμα απορρόφησης NΣ-Ag, το οποίο έχει συντεθεί με τη μέθοδο ενός σταδίου. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10-3M, ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ 5,7x10-4M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M, συσκευή φωτόλυσης Oriel 1000W.

9. Σύνθεση σε δύο στάδια

Σε αυτήν την ενότητα θα εξεταστεί η σύνθεση σε 2 στάδια. Ο σχηματισμός νανοσωματιδίων αργύρου προχωρά βάσει των αντιδράσεων:

 $\Pi OM + S \quad -\underline{hv} \longrightarrow \Pi OM^{-} + S_{o\xi ε i \delta} \quad (9.1) \qquad S = o \rho \gamma a v ι κ \eta o v \sigma i a$ $\Pi OM^{-} + Ag^{+} \longrightarrow \Pi OM + Ag^{0} \qquad (9.2)$

Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η αντίδραση 9.1 και στο δεύτερο η αντίδραση 9.2.

Στάδιο 1: Στο πρώτο στάδιο παρασκευάζεται διάλυμα της ΠΟΜ και της οργανικής ουσίας. Ως ΠΟΜ χρησιμοποιείται η $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$, ή $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$, αναλόγως του πειράματος. Η αρχική συγκέντρωση της ΠΟΜ είναι 1x10-3 Μ και της ισοπροπανόλης 1 Μ. Το pH του διαλύματος είναι ρυθμισμένο στο 2, με διάλυμα HClO₄ 0,01 M. Στη συνέχεια το διάλυμα απαερώνεται με αέριο άζωτο Ν₂ καθαρότητας (99,999%) για 20 λεπτά. Μετά το πέρας της απαέρωσης το διάλυμα ακτινοβολείται με την χρήση φίλτρου αποκοπής (cut off) 320 nm. Λόγω απουσίας οξειδωτικών μέσων, n ανηγμένη μορφή της ΠΟΜ (ΠΟΜ⁻) συσσωρεύεται με την πάροδο του χρόνου, καθώς το διάλυμα ακτινοβολείται. Εδώ πραγματοποιείται η αντίδραση 9.1. Η ανηγμένη μορφή της ΠΟΜ εμφανίζει απορρόφηση στην ορατή περιοχή. Μετρώντας την απορρόφηση και γνωρίζοντας τον συντελεστή μοριακής απορρόφησης, μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση της ανηγμένης μορφής της ΠΟΜ στο διάλυμα. Για την ανηγμένη μορφή της ΠΟΜ $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ η κορυφή απορρόφησης είναι στα 690 nm, με μοριακό συντελεστή απορρόφησης σε αυτό το μήκος κύματος, ε = 2100 M^{-1} cm⁻¹, ενώ για την ανηγμένη μορφή της [SiW₁₂O₄₀]⁻⁴ n κορυφή είναι στα 730 nm με μοριακό συντελεστή απορρόφησης, ε = 2100 M^{-1} cm⁻¹. Η επιθυμητή συγκέντρωση της ΠΟΜ⁻ είναι 7x10-4M. Ενδεικτικά αναφέρεται πως σε αυτές τις συνθήκες, η συγκέντρωση αυτή επιτυγχάνεται στη συσκευή φωτόλυσης Black Box, για την [SiW12O40]-4 μετά από περίπου 1 ώρα, ενώ για την $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ μετά από περίπου 24 ώρες φωτισμού.

Στάδιο 2: Στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η αντίδραση 9.2, με προσθήκη Ag⁺ στο διάλυμα. Ως πηγή Ag⁺ χρησιμοποιείται νιτρικός άργυρος. Το διάλυμα του πρώτου σταδίου, με την ΠΟΜ⁻ (συγκεντρώσεως 7x10⁻⁴M) θερμοστατείται στους 25^oC για 20 λεπτά. Ταυτόχρονα απαερώνεται διάλυμα νιτρικού αργύρου 1x10⁻²M. Τελικά προστίθεται στάγδην κατάλληλη ποσότητα του απαερωμένου νιτρικού αργύρου στο διάλυμα με την ΠΟΜ⁻, ώστε η τελική συγκέντρωση νιτρικού αργύρου στο διάλυμα που προκύπτει να είναι 1x10⁻⁴M ή 2x10⁻⁴M ή 5,7x10⁻⁴M αντίστοιχα, αναλόγως του πειράματος. Η προσθήκη νιτρικού αργύρου γίνεται με ταυτόχρονη έντονη ανάδευση του διαλύματος ΠΟΜ⁻. Η αντίδραση 9.2 είναι ταχύτατη και έτσι αμέσως μετά την προσθήκη του νιτρικού αργύρου, το χαρακτηριστικό μπλε χρώμα του διαλύματος μετατρέπεται σε έντονο πράσινο χρώμα. Το πράσινο χρώμα οφείλεται στην περίσσια της ΠΟΜ⁻ και στην απορρόφηση των ΝΣ-Αg. Το διάλυμα αφήνεται εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα, το ατμοσφαιρικό οξυγόνο να επανοξειδώνει την περίσσια της ΠΟΜ⁻ προς ΠΟΜ. Το διάλυμα, μετά την επανοξείδωση της ΠΟΜ, από πράσινο μετατρέπεται σε κίτρινο. Το κίτρινο χρώμα οφείλεται στην απορρόφηση των ΝΣ-Ag. Τέλος, λαμβάνεται UV-Vis φάσμα του διαλύματος.

9.1 Σύνθεση με διαφορετικές ΠΟΜ

Εξετάστηκε η σύνθεση NΣ-Ag από τις $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ και $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο γράφημα 9.1.



Γράφημα 9.1. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Με πράσινο από $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$, με πορτοκαλί από $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$. Συνθήκες: ΠΟΜ 1x10-3M, ΠΟΜ- 7x10-4M, ισοπροπανόλη 1M, AgNO₃ 5,7x10-4M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M.

Στα φάσματα του γραφήματος 9.1 παρατηρείται η απορρόφηση των ΝΣ-Ag συναρτήσει του μήκους κύματος. Το μήκος κύματος της κορυφής απορρόφησης είναι 404 nm για την $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ και 419 nm για την $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$. Δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση στα αποτελέσματα σύνθεσης ΝΣ-Ag από τις $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ και $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$, με την μέθοδο δύο σταδίων. Επειδή υπάρχει απορρόφηση εντός της ορατής περιοχής, τα διαλύματα ΝΣ-Ag εμφανίζουν οπτικά κίτρινο χρώμα.

9.2 Σύνθεση με διαφορετικές συγκεντρώσεις Ag+

Εξετάστηκε η σύνθεση ΝΣ-Αg με διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρικού αργύρου. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα συγκεντρώσεων νιτρικού αργύρου 1x10⁻⁴M, 2x10⁻⁴M και 5,7x10⁻⁴M. Επίσης μελετήθηκε και η συγκέντρωση 10x10⁻⁴M, η οποία όμως δεν παράγει αποτελέσματα, καθώς ο μεταλλικός άργυρος καταβυθίζεται αμέσως μετά την σύνθεσή του.



• Σύνδεση με [SiW₁₂O₄₀]-4

Γράφημα 9.2. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συγκέντρωση AgNO₃ : α) $1x10^{-4}M$, β) $2x10^{-4}M$, γ) $5,7x10^{-4}M$. Υπόλοιπες συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ $1x10^{-3}M$, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ $7x10^{-4}M$, ισοπροπανόλη 1M, pH 5.

Στα φάσματα του γραφήματος 9.2 παρατηρείται η απορρόφηση των ΝΣ-Ag συναρτήσει του μήκους κύματος. Το μήκος κύματος των κορυφών απορρόφησης βρίσκεται εντός της περιοχής 401 nm με 417 nm. Δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση στα αποτελέσματα σύνθεσης ΝΣ-Ag, με την μέθοδο δύο σταδίων, από την αλλαγή συγκέντρωσης νιτρικού αργύρου. Επειδή υπάρχει απορρόφηση εντός της ορατής περιοχής, τα διαλύματα ΝΣ-Ag εμφανίζουν οπτικά κίτρινο χρώμα.

• Σύνδεση με [H₂W₁₂O₄₀]⁻⁶



Γράφημα 9.3. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συγκέντρωση AgNO₃ : α) $2x10^{-4}$ M, β) $5,7x10^{-4}$ M. Υπόλοιπες συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6} 1x10^{-3}$ M, $H_2W_{12}O_{40}]^{-7} 7x10^{-4}$ M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M.

Στα φάσματα του γραφήματος 9.3 παρατηρείται η απορρόφηση των ΝΣ-Ag συναρτήσει του μήκους κύματος. Το μήκος κύματος των κορυφών απορρόφησης για το a) είναι 405 nm, για το β) βρίσκεται εντός της περιοχής 414 nm με 420 nm. Παρατηρείται μικρή διαφοροποίηση στα αποτελέσματα σύνθεσης ΝΣ-Ag, με την μέθοδο δύο σταδίων, από την αλλαγή συγκέντρωσης νιτρικού αργύρου. Επειδή υπάρχει απορρόφηση εντός της ορατής περιοχής, τα διαλύματα ΝΣ-Ag εμφανίζουν οπτικά κίτρινο χρώμα.

9.3 Σταθερότητα κολλοειδούς Αργύρου

Ta NΣ-Ag παρέχονται με την μορφή κολλοειδούς διαλύματος. Όπως αναφέρεται και στο κεφάλαιο 2.2.3, τα νανοσωματίδια αργύρου χρειάζονται κάποιο μέσω σταθεροποίησης για την παραμονή τους σε κολλοειδή μορφή. Τον ρόλο αυτό παίζουν οι ΠΟΜ, μαζί με τον ρόλο της σύνθεσης των ΝΣ-Ag. Μελετήθηκε η συμπεριφορά του κολλοειδούς διαλύματος σε σχέση με τον χρόνο. Μετά την σύνθεσή τους, τα ΝΣ-Ag παρέμειναν σε συνθήκες δωματίου, ενώ η εξέλιξη του κολλοειδούς διαλύματος ως προς τον χρόνο, παρακολουθήθηκε φασματοφωτομετρικά. Πειράματα σταθερότητας κολλοειδούς αργύρου έγιναν με $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$, σε συγκέντρωση AgNO₃ 5,7x10⁻⁴ M και με $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ σε συγκεντρώσεις AgNO₃ 1x10⁻⁴M, 2x10⁻⁴M, 5,7x10⁻⁴M.





0.2

340 360

Γράφημα 9.4. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10⁻³M, $[H_2W_{12}O_{40}]^{-7}$ 7x10⁻⁴M, AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M.

420 440

460 480 500



Γράφημα 9.5. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10⁻³M, $[H_2W_{12}O_{40}]^{-7}$ 7x10⁻⁴M, AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M.

Νανοσωματίδια Αργύρου

1.0 0.9 0.8 0.7





Γράφημα 9.6. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10⁻³M, $[H_2W_{12}O_{40}]^{-7}$ 7x10⁻⁴M, AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M.



Γράφημα 9.7. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10⁻³M, $[H_2W_{12}O_{40}]^{-7}$ 7x10⁻⁴M, AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M.



Γράφημα 9.8. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$ 1x10⁻³M, $[H_2W_{12}O_{40}]^{-7}$ 7x10⁻⁴M, AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01 M.

Τα γραφήματα 9.4 έως 9.8 αποτελούν πειραματικές επαναλήψεις υπό τις ίδιες συνθήκες. Στα φάσματα αυτών των γραφημάτων παρατηρείται η απορρόφηση των ΝΣ-Αg, συναρτήσει του μήκους κύματος, για διαφορετικούς χρόνους μέτρησης. Η απορρόφηση των ΝΣ-Αg μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Στα διαλύματα των ΝΣ-Αg δεν παρατηρήθηκε δημιουργία ιζήματος. Επειδή υπάρχει απορρόφηση εντός της ορατής περιοχής, τα διαλύματα αυτά εμφανίζουν οπτικά κίτρινο χρώμα. Ο ρυθμός μείωσης της απορρόφησης των ΝΣ-Αg, για τα πειράματα 1 έως 4, με την πάροδο του χρόνου, όπως και η μεταβολή της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Αg ως προς τον χρόνο αποτυπώνεται στα γραφήματα 9.9 έως 9.11.



Γράφημα 9.9. Μεταβολή της απορρόφησης των ΝΣ-Ag ως προς τον χρόνο, για μήκος κύματος 417 nm, για τα πειράματα 1 έως 4.



Γράφημα 9.10. Μεταβολή της απορρόφησης στα 417 nm ανηγμένης ως προς την αρχική απορρόφηση, ως προς τον χρόνο, για τα πειράματα 1 έως 4





Γράφημα 9.11. Μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Ag ως προς τον χρόνο, για τα πειράματα 1 έως 4.

Στα γραφήματα 9.9 έως 9.11 συγκρίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα των πειραμάτων 1 έως 4.

Στο γράφημα 9.9 απεικονίζεται η απορρόφηση των ΝΣ-Ag, σε μήκος κύματος 417 nm, ως προς τον χρόνο. Παρατηρούνται επαναλήψιμα αποτελέσματα. Επίσης, παρατηρείται μείωση της απορρόφησης με την πάροδο του χρόνου.

Στο γράφημα 9.10 απεικονίζεται η απορρόφηση του κάθε πειράματος ως προς την αρχική του απορρόφηση, συναρτήσει του χρόνου, προκειμένου να καταστεί ευκολότερη η σύγκριση μεταξύ των πειραμάτων. Παρατηρείται απότομη πτώση της απορρόφησης, την πρώτη μέρα, στα πειράματα 2,3 και 4, ενώ υπάρχει τάση σταθεροποίησης της απορρόφησης στην τιμή 30 με 40 και για τα τέσσερα πειράματα.

Στο γράφημα 9.11 απεικονίζεται η μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Ag ως προς τον χρόνο. Αρχικά, παρατηρείται απότομη μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής προς μικρότερα μήκη κύματος, με τη μεταβολή να είναι περίπου 5 nm (κυανή μετατόπιση) και στη συνεχεία τάση σταθεροποίησης της τιμής του μήκους κύματος κάθε πειράματος, σε τιμές κοντά στα 414 nm.

• Σταθεροποίηση με [SiW₁₂O₄₀]-4

Στη συνέχεια παρατίθενται τα φάσματα από τα πειράματα σταθερότητας των ΝΣ-Ag παρουσία [SiW₁₂O₄₀]⁻⁴. Τα φάσματα είναι ομαδοποιημένα κατά σειρά συγκεντρώσεως του νιτρικού αργύρου.

➡ Συγκέντρωση AgNO₃ 1x10⁻⁴M



Γράφημα 9.12. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10⁻³M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10⁻⁴M, AgNO₃ 1x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.



Γράφημα 9.13. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10⁻³M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10⁻⁴M, AgNO₃ 1x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.





Γράφημα 9.14. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10-3M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10-4M, AgNO₃ 1x10-4M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.



Γράφημα 9.15. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10-3M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10-4M, AgNO₃ 1x10-4M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.



Γράφημα 9.16. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10-3M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10-4M, AgNO₃ 1x10-4M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.



Γράφημα 9.17. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10-3M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10-4M, AgNO₃ 1x10-4M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.

Τα γραφήματα 9.12 έως 9.17 αποτελούν πειραματικές επαναλήψεις υπό τις ίδιες συνθήκες. Στα φάσματα αυτών των γραφημάτων παρατηρείται η απορρόφηση των ΝΣ-Αg, συναρτήσει του μήκους κύματος, για διαφορετικούς χρόνους μέτρησης. Η απορρόφηση των ΝΣ-Αg μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Στα διαλύματα των ΝΣ-Αg δεν παρατηρήθηκε δημιουργία ιζήματος. Επειδή υπάρχει απορρόφηση εντός της ορατής περιοχής, τα διαλύματα αυτά εμφανίζουν οπτικά κίτρινο χρώμα. Ο ρυθμός μείωσης της απορρόφησης των ΝΣ-Αg, για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 1x10⁻⁴M, με την πάροδο του χρόνου, όπως και η μεταβολή της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Αg ως προς τον χρόνο αποτυπώνεται στα διαγράμματα 9.18 έως 9.20.



Γράφημα 9.18. Μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής απορρόφησης των NΣ-Ag ως προς τον χρόνο, για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 1x10⁻⁴M.


Γράφημα 9.19. Μεταβολή της κορυφής απορρόφησης των NΣ-Ag ως προς τον χρόνο, για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 1x10-4M.



Γράφημα 9.20. Μεταβολή της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Ag ανηγμένης ως προς την απορρόφηση την πρώτη μέρα μετά την σύνθεση, ως προς τον χρόνο, για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 1x10⁻⁴M.

Στα γραφήματα 9.18 έως 9.20 συγκρίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 1x10⁻⁴M (πειράματα 13,14,18, 19,20,21).

Στο γράφημα 9.18 απεικονίζεται η μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Αg ως προς τον χρόνο. Αρχικά, παρατηρείται απότομη μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής προς μικρότερα μήκη κύματος, με τη μεταβολή να είναι περίπου 4 nm (κυανή μετατόπιση) και στη συνεχεία τάση σταθεροποίησης της τιμής του μήκους κύματος κάθε πειράματος, σε κάποια νέα τιμή.

Στο γράφημα 9.19 απεικονίζεται η κορυφή απορρόφησης των ΝΣ-Ag ως προς τον χρόνο. Ο χρόνος (-1) συμβολίζει την στιγμή όπου δεν έχει ολοκληρωθεί ακόμα η επανοξείδωση της ΠΟΜ. Παρατηρείται μείωση της απορρόφησης για τις πρώτες μέρες και στη συνέχεια σταθεροποίηση της απορρόφησης ως προς τον χρόνο.

Στο γράφημα 9.20 απεικονίζεται η απορρόφηση του κάθε πειράματος ως προς την απορρόφηση της πρώτης μέρας μετά την σύνθεση του, συναρτήσει του χρόνου, προκειμένου να καταστεί ευκολότερη η σύγκριση μεταξύ των πειραμάτων. Παρατηρείται απότομη πτώση της απορρόφησης, την πρώτη μέρα μετά τη σύνθεση των ΝΣ-Αg. Στα πείραμα 14 και 21 δεν υπάρχουν δεδομένα για την πρώτη μέρα, παρόλα αυτά φαίνεται να ακολουθούν την προηγούμενη παρατήρηση. Μετά την απότομη πτώση της απορρόφησης, η απορρόφηση των ΝΣ-Αg σταθεροποιείται ως προς τον χρόνο.



➡ Συγκέντρωση AgNO₃ 2x10⁻⁴M

Γράφημα 9.21. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10-3M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10-4M, AgNO₃ 2x10-4M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.



Γράφημα 9.22. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10-3M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10-4M, AgNO₃ 2x10-4M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.



Γράφημα 9.23. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10⁻³M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10⁻⁴M, AgNO₃ 2x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.



Γράφημα 9.24. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10⁻³M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10⁻⁴M, AgNO₃ 2x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.

Τα γραφήματα 9.21 έως 9.24 αποτελούν πειραματικές επαναλήψεις υπό τις ίδιες συνθήκες. Στα φάσματα αυτών των γραφημάτων παρατηρείται η απορρόφηση των ΝΣ-Αg, συναρτήσει του μήκους κύματος, για διαφορετικούς χρόνους μέτρησης. Η απορρόφηση των ΝΣ-Αg μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Στα διαλύματα των ΝΣ-Αg δεν παρατηρήθηκε δημιουργία ιζήματος. Επειδή υπάρχει απορρόφηση εντός της ορατής περιοχής, τα διαλύματα αυτά εμφανίζουν οπτικά κίτρινο χρώμα. Ο ρυθμός μείωσης της απορρόφησης των ΝΣ-Αg, για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 2x10⁻⁴M, με την πάροδο του χρόνου, όπως και η μεταβολή της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Αg ως προς τον χρόνο αποτυπώνεται στα διαγράμματα 9.25 έως 9.28.



Γράφημα 9.25. Μεταβολή της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Ag ως προς τον χρόνο, για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 2x10-4M.



Γράφημα 9.26. Μεταβολή της κορυφής απορρόφησης των NΣ-Ag ανηγμένης ως προς την απορρόφηση την πρώτη μέρα μετά την σύνθεση, ως προς τον χρόνο, για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 2x10⁻⁴M.



Γράφημα 9.27. Μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής απορρόφησης των NΣ-Ag ως προς τον χρόνο, για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 2x10⁻⁴M.



Γράφημα 9.28. Μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Ag ως προς απορρόφησή της, για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 2x10⁻⁴M.

Στα γραφήματα 9.25 έως 9.28 συγκρίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 2x10⁻⁴M (πειράματα 10,11,12,17).

Στο γράφημα 9.25 απεικονίζεται η κορυφή απορρόφησης των ΝΣ-Ag ως προς τον χρόνο. Ο χρόνος (-1) συμβολίζει την στιγμή όπου δεν έχει ολοκληρωθεί ακόμα η επανοξείδωση της ΠΟΜ. Παρατηρείται μείωση της απορρόφησης για τις πρώτες μέρες και στη συνέχεια είτε σταθεροποίηση της απορρόφησης, είτε τάση σταθεροποίησης ως προς τον χρόνο.

Στο γράφημα 9.26 απεικονίζεται η απορρόφηση του κάθε πειράματος ως προς την απορρόφηση της πρώτης μέρας μετά την σύνθεση του, συναρτήσει του χρόνου, προκειμένου να καταστεί ευκολότερη η σύγκριση μεταξύ των πειραμάτων. Παρατηρείται απότομη πτώση της απορρόφησης, την πρώτη μέρα μετά τη σύνθεση των ΝΣ-Αg. Μετά την απότομη πτώση της απορρόφησης, η απορρόφηση των ΝΣ-Ag σταθεροποιείται ως προς τον χρόνο για τα πειράματα 11 και 12, ενώ για τα πειράματα 10 και 17 παρατηρείται τάση σταθεροποίησης ως προς τον χρόνο.

Στο γράφημα 9.27 απεικονίζεται η μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Ag ως προς τον χρόνο. Αρχικά, παρατηρείται απότομη μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής προς μικρότερα μήκη κύματος (κυανή μετατόπιση), στη συνεχεία μια αντίστροφη μεταβολή προς την αρχική τιμή της και τέλος τάση σταθεροποίησης της τιμής του μήκους κύματος κάθε πειράματος, σε κάποια τιμή.

Στο γράφημα 9.28 απεικονίζεται η μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Ag ως προς την απορρόφησή τους. Παρατηρείται πως, μεγάλες μετατοπίσεις στο μήκος κύματος, συνδέονται με μεγάλες μεταβολές της απορρόφησης. Παρατηρείται επίσης ότι, ακόμα και όταν η απορρόφηση δεν μεταβάλλεται, η τιμή του μήκους κύματος συνεχίζει να μετατοπίζεται, χωρίς όμως σταθερή κατεύθυνση.

➡ Συγκέντρωση AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M



Γράφημα 9.29. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10⁻³M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10⁻⁴M, AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.



Γράφημα 9.30. Φάσματα απορρόφησης NΣ-Ag, τα οποία έχουν συντεθεί με τη μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες: $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ 1x10⁻³M, $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$ 7x10⁻⁴M, AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, σε pH 5 χωρίς ρύθμιση.

Τα γραφήματα 9.29 και 9.30 αποτελούν πειραματικές επαναλήψεις υπό τις ίδιες συνθήκες. Στα φάσματα αυτών των γραφημάτων παρατηρείται η απορρόφηση των ΝΣ-Ag, συναρτήσει του μήκους κύματος, για διαφορετικούς χρόνους μέτρησης. Η απορρόφηση των ΝΣ-Ag μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Στα διαλύματα των ΝΣ-Ag δεν παρατηρήθηκε δημιουργία ιζήματος. Επειδή υπάρχει απορρόφηση εντός της ορατής περιοχής, τα διαλύματα αυτά εμφανίζουν οπτικά κίτρινο χρώμα. Ο ρυθμός μείωσης της απορρόφησης των ΝΣ-Ag, για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 2x10⁻⁴M, με την πάροδο του χρόνου, όπως και η μεταβολή της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Ag ως προς τον χρόνο αποτυπώνεται στα διαγράμματα 9.31 και 9.32. 0.95

0.90

0.85

0.80 -0.75

<u>ਵ</u> ਛ0.70 Q.65

₽_{0.60}

0.55 0.50

0.45 0.40



Γράφημα 9.31. Μεταβολή της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Αg ως προς τον χρόνο (με χρώμα) και επίσης μεταβολή της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Αg ανηγμένη ως προς την απορρόφηση την πρώτη μέρα μετά την σύνθεση, συναρτήσει του χρόνου (χωρίς χρώμα), για τα πειράματα συγκεντρώσεως $AgNO_3$ 5,7x10-4M.

12

Μέρες

14

16

18

20

22



Γράφημα 9.32. Μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Αg ως προς τον χρόνο, για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M.

Στα γραφήματα 9.31 και 9.32 συγκρίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα για τα πειράματα συγκεντρώσεως AgNO₃ 2x10⁻⁴M (πειράματα 15 και 16).

Στο γράφημα 9.31 απεικονίζεται α) με χρώμα: η κορυφή απορρόφησης των ΝΣ-Αg ως προς τον χρόνο, β) χωρίς χρώμα: απεικονίζεται η απορρόφηση του κάθε πειράματος ως προς την απορρόφηση της πρώτης μέρας μετά την σύνθεση του, συναρτήσει του χρόνου, προκειμένου να καταστεί ευκολότερη η σύγκριση μεταξύ των πειραμάτων. Παρατηρείται απότομη πτώση της απορρόφησης για τις πρώτες μέρες και στη συνέχεια τάση σταθεροποίησης ως προς τον χρόνο.

Στο γράφημα 9.32 απεικονίζεται η μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής απορρόφησης των ΝΣ-Αg ως προς τον χρόνο. Αρχικά, παρατηρείται απότομη μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής και στη συνέχεια τάση σταθεροποίησης της τιμής του μήκους κύματος στα 417 nm.

60

20

- 0

24

(%) 40

10. Χαρακτηρισμός Νανοσωματιδίων Αργύρου

Ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων αργύρου έγινε κυρίως με φασματοφωτομετρία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis). Οι απορροφήσεις ακτινοβολίας που παρουσιάζονται στα φάσματα συμβαίνουν λόγω των πλασμονίων επιφανείας των ΝΣ-Αg και αποτελούν την μέση απορρόφηση της συμβολής των επιμέρους πλασμονίων επιφανείας, του κάθε ενός νανοσωματιδίου αργύρου. Για αυτόν τον λόγο υπάρχει άμεση συσχέτιση ανάμεσα στον πληθυσμό και την απορρόφηση. Βέβαια, η φασματοφωτομετρία δεν αποτελεί απόλυτο τρόπο χαρακτηρισμού, καθώς ο χαρακτηρισμός είναι έμμεσος και όχι άμεσος. Επιπλέον προβλήματα είναι τα εξής: Παρότι υπάρχει μαθηματικός τύπος για την συχνότητα και για την απορρόφηση των πλασμονίων επιφανείας αυτός είναι πολύπλοκος και πολυπαραγοντικός, με συντελεστές που δεν μπορεί να είναι απολύτως γνωστοί. Έτσι, σημασία έχει εκτός από το μέγεθος και το σχήμα. Για παράδειγμα μπορεί να υπολογιστεί το πλασμόνιο επιφανείας μιας τέλειας σφαίρας συγκεκριμένου μεγέθους, αλλά τα νανοσωματίδια δεν είναι σε καμία περίπτωση τέλειες σφαίρες. Επίσης, μπορούν να συνυπάρχουν και άλλες δομές νανοσωματιδίων, πολυγωνικά, επίπεδα τριγωνικά ή εξαγωνικά, κυλινδρικά ή ακόμα πιο εξωτικά σχήματα. Άλλη παράμετρος είναι το μέγεθος, το οποίο δεν είναι ταυτόσημο για όλα τα νανοσωματίδια, αλλά υπάρχει ένα μέσο μέγεθος. Επίσης, η συχνότητα των πλασμονίων επιφανείας επηρεάζεται από τη διηλεκτρική σταθερά του μέσου με το οποίο έρχεται σε επαφή το ΝΣ-Αg και η προσρόφηση μορίων στην επιφάνειά του, όπως ΠΟΜ, επηρεάζει την διηλεκτρική σταθερά. Για τους παραπάνω λόγους τα φάσματα των πλασμονίων επιφανείας δεν μπορούν να αποτελούν απόλυτη μέθοδο χαρακτηρισμού, αλλά μπορούν να δώσουν μια καλή εκτίμηση του μέσου σχήματος και του μέσου μεγέθους των ΝΣ-Αg. Η αντιστοιχία κορυφής της απορρόφησης με το μέγεθος των νανοσωματιδίων έγινε με δύο τρόπους, βιβλιογραφικά και με σύγκριση του φάσματος ενός διαλύματος με εικόνες TEM.



Σχήμα 10.1. Φάσματα σφαιρικών νανοσωματιδίων αργύρου διαφορετικών μεγεθών. α) 332, β)333.



Σχήμα 10.2. Θεωρητικά υπολογισμένα φάσματα απορρόφησης, από πλασμόνια επιφανείας, σφαιρικών νανοσωματιδίων αργύρου με διαφορετικό μέγεθος, σε νερό. Μέγεθος ΝΣ-Ag (a),2-20nm, (b)24-60nm, (c)60-90nm, (d)100-160nm.¹³².

Στα σχήματα 10.1 και 10.2 παρουσιάζονται φάσματα σφαιρικών ΝΣ-Ag σε νερό, για διαφορετικά μεγέθη ΝΣ-Ag, από βιβλιογραφικές πηγές, προς σύγκριση με τα φάσματα από τα πειράματα, ώστε να γίνει πρόβλεψη του μεγέθους των παραγόμενων ΝΣ-Ag. Φάσματα πειραμάτων παρουσιάζονται στα κεφάλαια 8 και 9.

Ο χαρακτηρισμός των ΝΣ-Αg μπορεί να γίνει και με άμεσο - απόλυτο τρόπο από εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας ΤΕΜ ή SEM. Εδώ χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (ΤΕΜ), τόσο για τον χαρακτηρισμό, όσο και για την συσχέτιση των φασμάτων με το μέγεθος των ΝΣ-Αg. Η τεχνική ΤΕΜ παρέχει εικόνες των ΝΣ-Αg, από όπου φαίνεται τόσο το μέγεθος, όσο και το σχήμα, αλλά και η ομογένεια των ΝΣ-Αα, ενώ μπορεί να πιστοποιηθεί και το στοιχείο που αποτελεί τις νανοδομές, στην περίπτωση μας άργυρος. Το θετικό της τεχνικής αυτής είναι ότι αποτελεί απόλυτο τρόπο χαρακτηρισμού για τα NΣ-Ag. Τα αρνητικά από από την άλλη, της τεχνικής αυτής, είναι ότι είναι δυσπρόσιτη λόγω κόστους και διαθεσιμότητας, κάνοντας ανέφικτη την χρήση της για μεγάλο πλήθος δειγμάτων. Επίσης, λόγω του ότι η τεχνική εφαρμόζεται σε ειδικές πλάκες, απαιτεί το δείγμα να είναι σε στερεά κατάσταση. Για το λόγο αυτό το κολλοειδές διάλυμα αργύρου φέρεται στην πλάκα και αφήνεται να στεγνώσει. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την συσσωματοποίηση μέρους των ΝΣ-Αg, ενώ σε πιο ακραίες περιπτώσεις, την καταστροφή του. Έτσι, κάποιες φορές αποτυγχάνει μειώνοντας την αξιοπιστία της. Για τους παραπάνω λόγους δεν εφαρμόστηκε σε όλα τα δείγματα, αλλά σε αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις. Παρακάτω παρατίθενται οι εικόνες ΤΕΜ.

Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (ΤΕΜ)

Δείγμα 1. Νανοσωματίδια αργύρου με την μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες : ΠΟΜ [Να₆H₂W₁₂]⁻⁶ 1x10⁻³M, Νιτρικός Άργυρος 5,7x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01M



Εικόνα 10.1. Εικόνες ΤΕΜ για το δείγμα 1. Η κλίμακα είναι α)0,5μm, β)100nm, γ)50nm, δ)20nm, ε)20nm, στ)20nm. Στην εικόνα φαίνονται νανοσωματίδια αργύρου.

Δείγμα 2. Νανοσωματίδια αργύρου με την μέθοδο δύο σταδίων. Συνθήκες : ΠΟΜ [Na₆H₂W₁₂]⁻⁶ 1×10^{-3} M, Νιτρικός Άργυρος 5,7×10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01M. Αυτό το δείγμα είναι επανάληψη του πρώτου.



Εικόνα 10.2. Εικόνες ΤΕΜ για το δείγμα 2. Η κλίμακα είναι α)0,2μm, β)100nm, γ)50nm, δ)20nm, ε)20nm, στ)20nm. Στην εικόνα φαίνονται νανοσωματίδια αργύρου.

Δείγμα 3. Νανοσωματίδια αργύρου με την μέθοδο ενός σταδίου. Συνθήκες : ΠΟΜ [Na₆H₂W₁₂]⁻⁶ $1x10^{-3}M$, Νιτρικός Άργυρος 5,7 $x10^{-4}M$, ισοπροπανόλη 1M, pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01M.



Εικόνα 10.3. Εικόνες ΤΕΜ για το δείγμα 3. Η κλίμακα είναι α)0,5μm, β)0,2μm, γ)100nm, δ)100nm, ε)50nm, στ)20nm. Στην εικόνα φαίνονται νανοσωματίδια αργύρου.

Δείγμα 4. Νανοσωματίδια αργύρου με την μέθοδο ενός σταδίου. Συνθήκες : ΠΟΜ [Na₆H₂W₁₂]⁻⁶ 1x10⁻³M, Νιτρικός Άργυρος 5,7x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, pH 5 χωρίς ρύθμιση.



Εικόνα 10.4. Εικόνες ΤΕΜ για το δείγμα 4. Η κλίμακα είναι α)0,2μm, β)100nm, γ)100nm, δ)50nm, ε)20nm, στ)20nm. Στην εικόνα φαίνονται νανοσωματίδια αργύρου

Τα δείγματα 1 (εικόνα 10.1) και 2 (εικόνα 10.2) απεικονίζουν ΝΣ-Αg που έχουν παραχθεί με την μέθοδο δύο σταδίων. Οι πειραματικές συνθήκες και για τα δύο δείγματα είναι πανομοιότυπες, πρόκειται δηλαδή για επανάληψη του ίδιου πειράματος. Όπως προειπώθηκε στην αρχή του κεφαλαίου, κατά την ξήρανση του δείγματος που προηγείται της τεχνικής ΤΕΜ, συμβαίνει συσσωματοποίηση των νανοσωματιδίων. Ο βαθμός που συμβαίνει δεν είναι ο ίδιος για κάθε δείγμα. Για τα δείγματα με μικρότερα νανοσωματίδια και μεγαλύτερο πληθυσμό ανά μονάδα όγκου διαλύματος, όπως τα δείγματα 1 και 2, ο βαθμός συσσωματοποίησης είναι γενικά υψηλότερος. Έτσι, για αυτές τις συνθήκες χρειάστηκαν αρκετές επαναλήψεις, ενώ παρέχονται τα αποτελέσματα για την καλύτερη περίπτωση ελάχιστης συσσωματοποίησης κατά την ξήρανση, δείγμα 1 και για μια μέτρια περίπτωση, δείγμα 2, συσσωματοποίησης. Εδώ πρέπει να αναφερθεί πως συσσωματοποίηση των ΝΣ-Αg συμβαίνει επίσης και στο κολλοειδές διάλυμα αργύρου και αυτή μελετάται στο κεφάλαιο 9.3 "Σταθερότητα κολλοειδούς Αργύρου". Συμπεραίνεται πως η συσσωματοποίηση που εμφανίζεται στα δείγματα οφείλεται στην ξήρανση, για τρεις λόγους. Πρώτον, τα δείγματα είχαν σχεδόν πανομοιότυπο φάσμα, με κορυφή γύρω στα 415nm, που σύμφωνα με την βιβλιογραφία σημαίνει πως το μέσο μέγεθος των σωματιδίων θα είναι γύρω στα 10 με 20nm, αλλά από τις εικόνες σε δείγματα με ίδιο φάσμα, το μέγεθος και το σχήμα των νανοσωματιδίων, μπορεί να διαφέρει σημαντικά. Στη χειρότερη περίπτωση, παρατηρούνται ελάχιστα νανοσωματίδια του αναμενόμενου μεγέθους, ενώ το μεγαλύτερο μέρος, αποτελείται από συσσωματώματα μεγέθους μερικών μικρών και από σωματίδια 100 έως 200nm. Ο δεύτερος λόγος είναι πως σωματίδια μεγαλύτερα των 100 ή 200nm δε δίνουν κολλοειδή διαλύματα, αλλά καθιζάνουν στο διάλυμα δημιουργώντας ίζημα. Έτσι, όταν λόγω συσσωματοποίησης τα σωματίδια φθάσουν σε ένα κρίσιμο μέγεθος, αυτά αποβάλλονται από το διάλυμα και εμφανίζεται ίζημα στον πυθμένα του δοχείου. Θα ήταν λοιπόν απίθανο να εμφανίζονται σε τόσο υψηλή συχνότητα στο δείγμα κολλοειδούς αργύρου. Τρίτον, είναι γνωστό τόσο από τα πειράματα, όσο και από την βιβλιογραφία, πως αυξανόμενης της συγκέντρωσης, καθώς και της ιοντικής ισχύος του διαλύματος, το φαινόμενο της συσσωματοποίησης ενισχύεται, μέχρι το κρίσιμο σημείο όπου αρχίζει η καταβύθιση των συσσωματοποιημένων νανοσωματιδίων. Αυτό ακριβώς συμβαίνει και κατά την εξάτμιση του νερού στο στάδιο της ξήρανσης του δείγματος, όπου μειώνεται σταδιακά ο διαλύτης με ταυτόχρονη αύξηση της συγκεντρώσεως των μη πτητικών συστατικών, οδηγώντας έτσι σε εικόνες ΤΕΜ υψηλής συσσωματοποίησης.

Τα δείγματα 3 (εικόνα 10.3) και 4 (εικόνα 10.4) έχουν παραχθεί με την μέθοδο ενός σταδίου και παρουσιάζουν μεγαλύτερου μεγέθους ΝΣ-Αg, όπως αναμενόταν και από τα φάσματα αυτών. Η συγκέντρωση νιτρικού αργύρου που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα είναι η ίδια, 5,7x10⁻⁴M, ώστε να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα. Στο δείγμα 3 (εικόνα 10.3), παρουσιάζονται τα μεγαλύτερου μεγέθους ΝΣ-Ag, που παράγονται με την μέθοδο ενός σταδίου, σε pH ρυθμισμένο με HClO₄ στο 2. Υπενθυμίζεται πως η ΠΟM [Na₆H₂W₁₂]⁻⁶ είναι σταθερή σε όξινα pH, για αυτό και

ρυθμίζεται. Λόγω αυτού, χωρίς ρύθμιση pH, δεν κατέστη δυνατή η παραγωγή ΝΣ-Αg με την μέθοδο δύο σταδίων και γι' αυτό δεν υπάρχουν αποτελέσματα. Εν αντιθέσει, με την μέθοδο ενός σταδίου, χωρίς ρύθμιση pH, παρήχθηκαν ΝΣ-Ag, δείγμα 4 (εικόνα 10.4), δίνοντας ΝΣ-Ag μικρότερου μεγέθους σε σχέση με το δείγμα 3, με ρυθμισμένο pH 2, όπως αναμενόταν και από τα φάσματα των δειγμάτων. Η διαδικασία συσσωματοποίησης κατά την ξήρανση, που περιγράφτηκε στην προηγούμενη παράγραφο, φαίνεται να έχει πολύ μικρότερη επίπτωση σε δείγματα με ΝΣ-Ag μεγαλύτερου μεγέθους (40 με 80nm). Στα δείγματα 3 και 4, n διαδικασία συσσωματοποίησης κατά την ξήρανση φαίνεται να έχει αρκετά μικρότερη επίπτωση και δεν λαμβάνεται υπόψιν. Ο λόγος είναι ότι για την ίδια αρχική συγκέντρωση νιτρικού αργύρου, τα ΝΣ-Αg των 80nm θα έχουν 512 φορές μικρότερη συγκέντρωση από τα ΝΣ-Ag 10nm, ενω ταυτόχρονα έχουν και αρκετά μικρότερη κινητικότητα, μειώνοντας σημαντικά τις αποτελεσματικές συγκρούσεις μεταξύ τους, οι οποίες θα οδηγούσαν σε συσσωματώματα και μεγέθυνση των ΝΣ-Αg. Εν συνεχεία, παραβάλλονται τα φάσματα των δειγμάτων 1,2,3,4.



Γράφημα 10.1. Φάσματα νανοσωματιδίων αργύρου με την μέθοδο δύο σταδίων. α) Δείγμα 2. Συνθήκες α) και β) : ΠΟΜ $[Na_6H_2W_{12}]^{-6}$ 10⁻³M, AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M, pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01M.



Γράφημα 10.2. Φάσματα νανοσωματιδίων αργύρου με την μέθοδο ενός σταδίου. α) Δείγμα 4. Συνθήκες α) και β) ΠΟΜ $[Na_6H_2W_{12}]^{-6}$ 10⁻³M, AgNO₃ 5,7x10⁻⁴M, ισοπροπανόλη 1M. α) pH 2 ρυθμισμένο με HClO₄ 0,01M και β) pH 5 χωρίς ρύθμιση.

Για τα δείγματα 1, 3 και 4 κατασκευάστηκε ιστόγραμμα κατανομής μεγεθών των νανοσωματιδίων. Από τα ιστογράμματα αυτά φαίνεται το μέσο μέγεθος και το εύρος της κατανομής. Τα ιστογράμματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα φάσματα των δειγμάτων. Από την σύγκριση των ιστογραμμάτων είναι ξεκάθαρη η διαφορά στο μέγεθος των νανοσωματιδίων, μεταξύ των μεθόδων δύο και ενός σταδίου.

Για το πρώτο ιστόγραμμα, γράφημα 10.3, χρησιμοποιήθηκαν από την εικόνα 10.1, οι εικόνες ΤΕΜ γ και δ. Το ιστόγραμμα αποτελείται από πληθυσμό 176 νανοσωματιδίων αργύρου και μετρήθηκε η διάμετρος στο καθένα από αυτά. Στο ιστόγραμμα (γράφημα 10.3) απεικονίζεται η διάμετρος των νανοσωματιδίων ως προς των εκατοστιαίο πληθυσμό για κάθε εύρος διαμέτρου, (το εύρος είναι 3 nm) και η καμπύλη της κατανομής βάσει των δεδομένων.



Γράφημα 10.3. Ιστόγραμμα κατανομής μεγέθους για τα ΝΣ-Ag του δείγματος 1. Πληθυσμός 176 σωματίδια, μέσος όρος μεγέθους σωματιδίων 10.5 nm, τυπική απόκλιση ± 1.8 nm, εκατοστιαία τυπική απόκλιση 17.4 %.

Για το δεύτερο ιστόγραμμα, γράφημα 10.4, χρησιμοποιήθηκαν από την εικόνα 10.3, οι εικόνες ΤΕΜ γ και δ. Το ιστόγραμμα αποτελείται από πληθυσμό 163 νανοσωματιδίων αργύρου και μετρήθηκε η διάμετρος στο καθένα από αυτά. Στο ιστόγραμμα (γράφημα 10.4), απεικονίζεται η διάμετρος των νανοσωματιδίων ως προς των εκατοστιαίο πληθυσμό για κάθε εύρος διαμέτρου, (το εύρος είναι 10,5 nm) και η καμπύλη της κατανομής βάσει των δεδομένων.



Γράφημα 10.4. Ιστόγραμμα κατανομής μεγέθους για τα ΝΣ-Ag του δείγματος 3. Πληθυσμός 163 σωματίδια, μέσος όρος μεγέθους σωματιδίων 79,4 nm, τυπική απόκλιση ± 10,1 nm, εκατοστιαία τυπική απόκλιση 12,7 %.

Για το τρίτο ιστόγραμμα, γράφημα 10.5, χρησιμοποιήθηκε από την εικόνα 10.4, η εικόνα ΤΕΜ γ. Το ιστόγραμμα αποτελείται από πληθυσμό 220 νανοσωματιδίων αργύρου και μετρήθηκε η διάμετρος στο καθένα από αυτά. Στο ιστόγραμμα (γράφημα 10.4), απεικονίζεται η διάμετρος των νανοσωματιδίων ως προς των εκατοστιαίο πληθυσμό για κάθε εύρος διαμέτρου, (το εύρος είναι 4 nm) και η καμπύλη της κατανομής βάσει των δεδομένων.



Γράφημα 10.5. Ιστόγραμμα κατανομής μεγέθους για τα ΝΣ-Ag του δείγματος 4. Πληθυσμός 220 σωματίδια, μέσος όρος μεγέθους σωματιδίων 21,2 nm, τυπική απόκλιση ± 3,6 nm, εκατοστιαία τυπική απόκλιση 16,6 %.

Το τέταρτο ιστόγραμμα, γράφημα 10.6, παραθέτει τα προηγούμενα ιστογράμματα των δειγμάτων 1,3 και 4, σε ένα γράφημα, για καλύτερη σύγκριση αυτών. Παρατηρείται σημαντική διαφορά στο μέγεθος των ΝΣ-Ag για την μέθοδο δύο σταδίων (δείγμα 1) και την μέθοδο ενός σταδίου (δείγμα 3), με τις ίδιες κατά τα άλλα συνθήκες. Επίσης η μέθοδος ενός σταδίου δίνει και οριακά καλύτερη κατανομή μεγέθους ΝΣ-Ag. Στο δείγμα 4 παρασκευάστηκαν ΝΣ-Ag με την μέθοδο ενός σταδίου, χωρίς όμως την ρύθμιση του pH. Υπενθυμίζεται εδώ πως χωρίς ρύθμιση pH δεν είναι δυνατή η παρασκευή ΝΣ-Ag με την μέθοδο δυο σταδίων. Στο δείγμα 4, επίσης, παρουσιάζεται αρκούντως καλή κατανομή μεγέθους ΝΣ-Ag, λαμβάνοντας υπόψιν την μη ρύθμιση pH.



Γράφημα 10.6. Ιστόγραμμα κατανομής μεγέθους για τα ΝΣ-Ag των δειγμάτων 1,3 και 4. Σύγκριση των γραφημάτων 10.3, 10.4 και 10.5.

Raman φασματοσκοπία

Μια άλλη τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων αργύρου ήταν η Raman φασματοσκοπία. Ο άργυρος δεν δίνει καμία κορυφή απορρόφησης στην φασματοσκοπία Raman, όπως γενικότερα και οι δεσμοί μετάλλου-μετάλλου. Επίσης, οξείδια αργύρου, όπως το Αg2O, δίνουν μικρές απορροφήσεις και επιπλέον ο άργυρος δύσκολα οξειδώνεται. Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό πως με την φασματοσκοπία Raman δεν χαρακτηρίζονται τα νανοσωματίδια αργύρου και σίγουρα όχι το μέγεθος ή το σχήμα τους. Από την άλλη οι ΠΟΜ δίνουν χαρακτηριστικές και ισχυρές κορυφές στην φασματοσκοπία Raman. Ο χαρακτηρισμός του δείγματος με Raman φασματοσκοπία μπορεί να παρέχει πληροφορίες για την ύπαρξη ΠΟΜ στο δείγμα (που είναι δεδομένη), αλλά και για τις αλληλεπιδράσεις των ΠΟΜ με τα νανοσωματίδια αργύρου, που είναι και το ζητούμενο. Δηλαδή εξετάζεται το κατά πόσο τα ΝΣ-Αg αλληλεπιδρούν με τις ΠΟΜ. Η αλληλεπίδραση των ΠΟΜ με τα ΝΣ-Αg εξηγείται με την θεώρηση πως οι ΠΟΜ σταθεροποιούν τα ΝΣ-Αg, σχηματίζοντας μια στοιβάδα γύρω από την επιφάνεια των ΝΣ-Αg, εμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την συσσωματοποίηση των ΝΣ-Αg. Από τα πειράματα σταθερότητας που διεξήχθησαν και από την βιβλιογραφία, συμπεραίνεται πως όντως, οι ΠΟΜ σταθεροποιούν ικανοποιητικά τα ΝΣ-Ag και με την φασματοσκοπία Raman επαληθεύεται αυτή η παρατήρηση και εξετάζεται η αλληλεπίδραση που λαμβάνει χώρα μεταξύ της επιφάνειας των ΝΣ-Αg και των ΠΟΜ. Εξετάστηκε το φάσμα της ΠΟΜ [Να₆H₂W₁₂]⁻⁶ από στερεό δείγμα, κατευθείαν από την εμπορικώς διαθέσιμη συσκευασία, αλλά και από διάλυμα αυτής, 10-3 M και

επίσης από στερεό δείγμα που προήλθε από την ξήρανση του διαλύματος των 10⁻³ Μ. Αρχικά παρατίθεται το φάσμα (γράφημα 10.7) του υγρού δείγματος.



Γράφημα 10.7. Φάσματα Raman της ΠΟΜ $[Na_6H_2W_{12}]^{-6}$ από διάλυμα 1x10⁻³M. Στα παραπάνω φάσματα δεν φαίνεται καμία κορυφή για το υγρό δείγμα, ενώ καθώς στεγνώνει αρχίζουν να εμφανίζονται κορυφές. Με κόκκινο φαίνεται το υπερπυκνο διάλυμα και με πράσινο το φάσμα υποβάθρου για το υλικό επικάλυψης.

Όπως αναμενόταν, δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστεί η φασματοσκοπία Raman σε υγρό δείγμα.



Γράφημα 10.8. Φάσματα Raman της ΠΟΜ [Na₆H₂W₁₂]⁻⁶. α) Το φάσμα από την εμπορικώς διαθέσιμη συσκευασία, με πράσινο χρώμα και το φάσμα από την ξήρανση του διαλύματος των 1x10⁻³M, με μπλε χρώμα. β) το φάσμα από την ξήρανση του διαλύματος των 1x10⁻³M, για μεγαλύτερο εύρος μήκους κύματος, όπου δεν παρατηρείται καμία απορρόφηση μετά τα 1100 cm⁻¹.

Το γράφημα 10.8 δίνει το φάσμα της ΠΟΜ [Na₆H₂W₁₂]⁻⁶. Η διαφορά μεταξύ του στερεού από την συσκευασία και του στερεού από διάλυμα του πρώτου, έχει σχέση με τον βαθμό ενυδάτωσης της ΠΟΜ. Ως φάσμα αναφοράς θεωρείται το φάσμα που προέρχεται από την ξήρανση του διαλύματος, καθώς όλα τα υπόλοιπα δείγματα προέρχονται από διαλύματα ΠΟΜ και κολλοειδούς αργύρου. Η ξήρανση έγινε με ήπιες συνθήκες, δηλαδή με φυσική εξάτμιση του διαλύματος πάνω σε ύαλο χαλαζία, κατάλληλο για την φασματοσκοπία Raman, φάσμα του οποίου φαίνεται στο γράφημα 10.7 με πράσινο. Το γράφημα 10.8 έρχεται σε πολύ καλή συμφωνία με τα φάσματα για την ΠΟΜ [Να₆H₂W₁₂]⁻⁶ από την βιβλιογραφία. Εδώ επισημαίνεται πως ΠΟΜ της δομής Keggin έχουν παραπλήσια φάσματα. Παρατίθεται αντίστοιχο φάσμα από βιβλιογραφία, στο σχήμα 10.3. Επίσης, από την βιβλιογραφία, οι ισχυρές κορυφές από 950 ως 1000 cm⁻¹ οφείλονται στον διπλό δεσμό του τελικού οξυγόνου με το βολφράμιο (W=Od). Απορροφήσεις από τα 890 με 920 cm⁻¹ οφείλονται στον δεσμό γέφυρας βολφράμιο-οξυγόνο-βολφράμιο (W-Ob-W). Αυτές οι κορυφές, όπως θα παρουσιαστεί και παρακάτω, έχουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον.



Σχήμα 10.3. Φάσμα Raman της ΠΟΜ $[Na_{6}H_{2}W_{12}]^{-6}\!.^{334}$

Εν συνεχεία παρατίθενται φάσματα της ΠΟΜ $[Na_6H_2W_{12}]^{-6}$ παρουσία NΣ-Ag.



Γράφημα 10.9. Φάσματα Raman ΠΟΜ και ΠΟΜ παρουσία ΝΣ-Ag.

Στο γράφημα 10.9, φαίνεται η αλληλεπίδραση των ΝΣ-Αg με την ΠΟΜ [Na₆H₂W₁₂]⁻⁶. Δύο είναι τα κύρια χαρακτηριστικά που διαφοροποιούν τα δύο φάσματα, με και χωρίς ΝΣ-Αg. Πρώτον η εμφάνιση νέων κορυφών ή μετατόπιση κορυφών και δεύτερον η ευρύτητα των κορυφών. Οι νέες κορυφές, όσο και η μετατόπιση των υπαρκτών κορυφών συμβαίνει λόγω της αλληλεπίδρασης των ΝΣ-Αg με την ΠΟΜ. Θεωρείται δε πως τα νανοσωματίδια αργύρου αλληλεπιδρούν ασθενώς με τα οξυγόνα της πολυοξομεταλλικής ένωσης. Το οξυγόνο, που κυρίαρχα θα αλληλεπιδρά, είναι το τελικό οξυγόνο, το οποίο συνδέεται με διπλό δεσμό με το βολφράμιο (W=Od). Υπενθυμίζεται πως υπάρχουν 12 τέτοια οξυγόνα στο μόριο της ΠΟΜ δομής Keggin. Έτσι, τα οξυγόνα που βρίσκονται πλησίον της επιφανείας του αργύρου, αλληλεπιδρούν ασθενώς με αυτόν, με αποτέλεσμα να αλλάζει η ενέργεια του διπλού δεσμού του οξυγόνου με το βολφράμιο. Στα οξυγόνα που έχουν διπλό δεσμό με το βολφράμιο και δε βρίσκονται πλησίον της επιφανείας του αργύρου, η ενέργεια του διπλού δεσμού παραμένει αμετάβλητη. Με αυτόν τον τρόπο σπάει η ενεργειακή συμμετρία του διπλού δεσμού οξυγόνου-βολφραμίου δίνοντας τελικά περισσότερες από μία κορυφές. Το πόσες διαφορετικές κορυφές θα υπάρχουν εξαρτάται από τον γεωμετρικό τρόπο με τον οποίο θα διαταχθεί η ΠΟΜ σε σχέση με την επιφάνεια του αργύρου και τις συμμετρίες που προκύπτουν, αλλά αναμένονται σε κάθε περίπτωση δύο βασικές κορυφές. Στο γράφημα 10.9 παρουσιάζεται και μια δεύτερη κορυφή στα 938 cm⁻¹ που οφείλεται ακριβώς σε αυτό. Η δεύτερη διαφοροποίηση έχει να κάνει με την ευρύτητα των κορυφών. Η ευρύτητα των κορυφών σχετίζεται με την κρυστάλλωση του ΠΟΜ. Μεγάλοι κρύσταλλοι μεγέθους μικρών του μέτρου δίνουν πιο στενές κορυφές. Τα ΝΣ-Αg παρεμποδίζουν την ΠΟΜ να δημιουργήσει μεγάλους κρυστάλλους, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται ευρύτερες κορυφές. Βέβαια η κρυστάλλωση επηρεάζεται από τις μικροσυνθήκες που αναπτύσσονται κατά την εξάτμιση του διαλύτη, οπότε δεν είναι ακριβώς επαναλήψιμη. Το αποτέλεσμα όλων των παραπάνω είναι μια ποικιλία φασμάτων, τόσο ανάμεσα σε διαφορετικά δείγματα με τις ίδιες όμως συνθήκες, όσο και μια ποικιλία φασμάτων στο ίδιο δείγμα. Παρακάτω εμφανίζεται αυτή ακριβώς η ποικιλία.



Γράφημα 10.10. Φάσματα Raman ΠΟΜ και ΠΟΜ παρουσία NΣ-Ag. Με μπλε φαίνεται η ΠΟΜ $[Na_6H_2W_{12}]^{-6}$ και με μαύρο παρουσία NΣ-Ag. Η μωβ λωρίδα επισημαίνει την περιοχή ενδιαφέροντος.

11. Φωτοκαταλυτική συμπεριφορά ΠΟΜ/ Ag Νανοσωματίδια

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζεται η φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των πολυοξομεταλλικών ενώσεων, παρουσία νανοσωματιδίων αργύρου. Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, έχουν ισχυρή φωτοκαταλυτική δράση, δηλαδή καταλύουν αντιδράσεις φωτόλυσης, χωρίς αυτά να καταναλώνονται. Οι ΠΟΜ μπορούν να καταλύσουν τόσο οξειδωτικές, όσο και αναγωγικές αντιδράσεις. Μάλιστα, παρουσία ακτινοβολίας, οι ΠΟΜ μπορούν να αποικοδομήσουν πλήρως οργανικές ουσίες προς ανόργανα στοιχεία, όπως διοξείδιο του άνθρακα και ανόργανα άλατα. Οι ΠΟΜ απορροφούν ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας και διεγείρονται σχηματίζοντας ένα εξιτόνιο, δηλαδή μία οπή και ένα ηλεκτρόνιο, στο πρώτο διεγερμένο μοριακό τροχιακό της πολυοξομεταλλικής ένωσης. Το εξιτόνιο μπορεί είτε να επανενωθεί, είτε να αντιδράσει με παρακείμενα μόρια, αποσπώντας ένα ηλεκτρόνιο από αυτά. Με αυτόν τον τρόπο η διεγερμένη πολυοξομεταλλική ένωση μετατρέπεται στην ανηγμένη της μορφή. Η ανηγμένη της μορφή μπορεί να αντιδράσει με κάποιον οξειδωτικό παράγοντα, όπως οξυγόνο ή κάποιο κατιόν και να επανέλθει στην αρχική της κατάσταση, κλείνοντας με αυτόν τον τρόπο ένα κύκλο (φωτοκαταλυτικό κύκλο), όπως περιγράφεται και από το παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 11.1. Φωτοκαταλυτικός οξειδοαναγωγικός κύκλος ΠΟΜ .

Η διεγερμένη πολυοξομεταλλική ένωση μπορεί να αποσπάσει ένα ηλεκτρόνιο από μία οργανική ένωση ή το νερό. Η μεν πρώτη μετατρέπεται σε ασταθή ρίζα που στη συνέχεια οξειδώνεται, ενώ το νερό μετατρέπεται σε ρίζα υδροξυλίου η οποία στη συνέχεια μπορεί να αντιδράσει με την οργανική ουσία προς οξείδωση της δεύτερης. Από την άλλη, η ανηγμένη πολυοξομεταλλική ένωση μπορεί να αντιδράσει με το οξυγόνο, είτε με κάποιο κατιόν, όπως το κατιόν αργύρου, ανάγοντας το δεύτερο σε μεταλλικό άργυρο όπως περιγράφεται στην εργασία. Επίσης, μπορεί να ανάγει και οργανικές ουσίες ευαίσθητες στη αναγωγή, όπως αζωτοχρώματα. Απουσία οξειδωτικού παράγοντα, η πολυοξομεταλλική ένωση μπορεί να συσσωρεύσει έναν αριθμό ηλεκτρονίων, χωρίς ωστόσο να καταστρέφεται η δομή της.

Τα νανοσωματίδια αργύρου αλληλεπιδρούν με το φως μέσω συντονισμού των πλασμονίων επιφανείας. Επίσης διαθέτουν στοιβάδα αγωγιμότητας, n οποία μπορεί, τόσο να προσλάβει ηλεκτρόνια, όσο και να προσφέρει, χωρίς να αλλάζει n δομή του μετάλλου. Τέλος, τα ΝΣ-Ag προσροφούν στην επιφάνεια τους ΠΟΜ, οι οποίες και σταθεροποιούν τα ΝΣ-Ag. Για τους παραπάνω λόγους, έχει αξία να μελετηθεί εάν τα ΝΣ-Ag επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των ΠΟΜ, με τις οποίες συνυπάρχουν στο διάλυμα. Για τον σκοπό αυτό μελετάται n οξειδωτική πορεία του φωτοκαταλυτικού κύκλου της ΠΟΜ, με τον οργανικό ρύπο 2,4 διχλωροφαινόλη και n αναγωγική του πορεία με το διαζώχρωμα Naphthol blue black (NBB).

11.1. Οξειδωτική φωτοκατάλυση ρύπου

Σε αυτά τα πειράματα μελετάται n οξειδωτική αποικοδόμηση του ρύπου 2,4 διχλωροφαινόλη (2,4-DCP), φωτοκαταλυτικά, από ΠΟΜ, παρουσία ΝΣ-Ag.

Η 2,4-διχλωροφαινόλη χρησιμοποιείται ευρέως στα ζιζανιοκτόνα, παρασιτοκτόνα, στη συντήρηση ξυλείας και στη Βιομηχανία παραγωγής χάρτου. Συνεπώς, Βρίσκεται κατά κύριο λόγο σε Βιομηχανικά απόβλητα, καθώς και σε αστικά λύματα, από τα οποία ρυπαίνεται το πόσιμο νερό. Επιπλέον, η χλωρίωση του νερού που περιέχει φαινόλες, οδηγεί στο σχηματισμό χλωροφαινολών, οι οποίες είναι ιδιαίτερα δύσοσμες και με δυσάρεστη γεύση (Chlorophenols, Geneva Report, 1987). Όταν οι χλωροφαινόλες υπερβούν τα 0.1 μg·ml⁻¹ στο πόσιμο νερό, αναπτύσσουν καρκινογόνο δράση. Πιο συγκεκριμένα, η 2,4 διχλωροφαινόλη προκαλεί αναπνευστικά προβλήματα, ατροφία οστών, οδηγώντας τελικά στο θάνατο. Λόγω της υψηλής παραγωγής της και των βλαβερών επιδράσεών της στην υγειά και το περιβάλλον, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ κατατάσσει τη 2,4 διχλωροφαινόλη μεταξύ των 129 ρυπαντών υψίστης επικινδυνότητας. Στην Ελλάδα το ανώτατο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης φαινολών στο πόσιμο νερό είναι 1 μg·ml⁻¹.



Σχήμα 11.2. Συντακτικός τύπος της 2,4-διχλωροφαινόλης

Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις αποικοδομούν με επιτυχία την 2,4 διχλωροφαινόλη (2,4-DCP). Εδώ παρακολουθείται η αποικοδόμηση της 2,4-DCP με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC), συνδεδεμένη με φωτόμετρο. Η 2,4-DCP απορροφά στα 280nm και με μέθοδο στην οποία η κινητή φάση είναι 60/40 Ακετονιτρίλιο/νερό εμφανίζεται στα 5,1 λεπτά. Αρχικά κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη αναφοράς για την 2,4-DCP, βάσει της οποία αργότερα προσδιορίστηκε η συγκέντρωσή της.

Κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς 2,4DCP στην HPLC

Η 2,4 διχλωροφαινόλη παρασκευάστηκε από στερεό πρότυπο 2,4 διχλωροφαινόλης (2,4 DCP), με μοριακό βάρος (MB) 163 και καθαρότητα 98%. Κατόπιν υπολογισμών, ζυγίστηκαν 0,166g και διαλυτοποιήθηκαν σε ογκομετρική με 100ml υπερκάθαρου νερού, παράγοντας διάλυμα 100ml 10⁻²M 2,4DCP. Από αυτό παρασκευάστηκαν 10 πρότυπα διαλύματα. Η συγκεντρώσεις των διαλυμάτων φαίνονται στον πίνακα 11.1. Τα παραπάνω διαλύματα μετρήθηκαν στην HPLC, ώστε να αντιστοιχιστεί μία απορρόφηση σε κάθε συγκέντρωση και από τα δεδομένα αυτά να κατασκευαστεί η πρότυπη καμπύλη αναφοράς για την 2,4 διχλωροφαινόλη. Για να βελτιωθεί η ακρίβεια, κάθε δείγμα μετρήθηκε 3 φορές. Για την 2,4 DCP το φωτόμετρο ρυθμίστηκε στα 280 nm και χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη μεθοδολογία, κατά την οποία η κινητή φάση ήταν 60/40 Ακετονιτρίλιο / Νερό.

Πρότυπη Καμπύλη Αναφοράς για 2,4 DCP						
C σε Μ	Area1	Area2	Area3	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση	%RSD
1x10 ⁻³	2429992	2455582	2426438	2437337	12982,3	0,5
7x10 ⁻⁴	1708772	1728074	1678125	1704990	20566,2	1,2
5x10-4	1226680	1120577	1226641	1191299	50008,2	4,2
3x10 ⁻⁴	724675	724736	724879	724763	85,5	0,0
1x10 ⁻⁴	237952	240093	238205	238750	955,2	0,4
7x10 ⁻⁵	174724	173958	174156	174279	324,7	0,2
5x10 ⁻⁵	122477	123302	122524	122768	378,3	0,3
3x10 ⁻⁵	67724	69664	71940	69776	1723,0	2,5
1x10 ⁻⁵	13039	12452	12685	12725	241,3	1,9
5x10 ⁻⁶	11270	11330	10918	11173	181,7	1,6

Πίνακας 11.1. Κατασκευή πρότυπης καμπύλης για την 2,4 διχλωροφαινόλη.



Γράφημα 11.1. Πρότυπη καμπύλη αναφοράς για την 2,4 διχλωροφαινόλη.

Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν ΝΣ-Ag, με θυσιαζόμενη οργανική ουσία την 2,4 διχλωροφαινόλη αντί της ισοπροπανόλης. Η παρασκευή των ΝΣ-Ag με 2,4-DCP αποδείχθηκε σπουδαία πρόκληση, καθώς n 2,4-DCP αντιδρά πιο δύσκολα από την ισοπροπανόλη, αλλά κυρίως γιατί n 2,4-DCP θα πρέπει να είναι σε συγκέντρωση 10⁻² με 10⁻³M, αντί 1Μ ισοπροπανόλης, ώστε να είναι δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός της συγκεντρώσεως της 2,4-DCP κατά την αποικοδόμηση. Μετά από αρκετές προσπάθειες, οι καταλληλότερες συνθήκες αποδείχθηκαν οι εξής:

1x10⁻³Μ ΠΟΜ πυριτίου με 1x10⁻³Μ 2,4-DCP σε υπερκάθαρο νερό, παρασκευή ΝΣ-Αg με την μέθοδο δύο σταδίων με συγκέντρωση νιτρικού αργύρου 2x10⁻⁴Μ.

Η παρασκευή ΝΣ-Ag έγινε με την μέθοδο δύο σταδίων που περιγράφεται στο κεφάλαιο 9, με 5ml διαλύματος και ακτινοβόληση στην συσκευή Oriel 150W, με φίλτρο αποκοπής 320nm. Η αντίδραση του πρώτου σταδίου κράτησε περίπου 4 ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης προστέθηκε νιτρικός άργυρος, τελικής συγκεντρώσεως 2x10⁻³M, με αποτέλεσμα την παραγωγή ΝΣ-Ag. Εν συνεχεία, το διάλυμα ανοίχτηκε και αφέθηκε στο περιβάλλον, με ταυτόχρονη ανάδευση για μία ώρα, ώστε να οξυγονωθεί από την ατμόσφαιρα. Το διάλυμα επανατοποθετήθηκε στην συσκευή φωτόλυσης και παρακολουθήθηκε με δειγματοληψία, ανά τακτά χρονικά διαστήματα στην ΗPLC, για τον προσδιορισμό της 2,4 διχλωροφαινόλης.

Το πείραμα επαναλήφθηκε με πανομοιότυπο τρόπο, χωρίς την προσθήκη νιτρικού αργύρου, παρουσιάζοντας με αυτόν τον τρόπο την φωτοκαταλυτική δραστικότητα της ΠΟΜ πυριτίου χωρίς τα ΝΣ-Αg, ώστε να γίνει εν συνεχεία σύγκριση των αποτελεσμάτων. Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα.



Γράφημα 11.2. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της 2,4-DCP. Συγκέντρωση της 2,4-DCP ως προς τον χρόνο.



Γράφημα 11.3. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της 2,4-DCP. Συγκέντρωση προς αρχική συγκέντρωση ως προς τον χρόνο.

11.2. Αναγωγική Φωτοκατάλυση ρύπου

Σε αυτά τα πειράματα μελετάται n αναγωγική αποικοδόμηση του ρύπου Naphthol blue black (NBB), φωτοκαταλυτικά από ΠΟΜ.

Η χρωστική ουσία Naphthol blue black (NBB) ή "4-Αμινο-5-υδροξυ-3-[(4νιτροφαινυλο) αζω] -ό-(φαινυλαζω)-2,7-Ναφθαλίνιο δισουλφονικό οξύ" κατά IUPAC, ανήκει στην κατηγορία των αζωχρωμάτων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από το διπλό δεσμό N=N. Τα αζωχρώματα χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην βιομηχανία ως χρωστικές και λόγω της έκτασής τους καταλήγουν σε μεγάλες ποσότητες στο περιβάλλον, μαζί με τα βιομηχανικά απόβλητα. Επίσης, κάποιες ενώσεις από αυτήν την κατηγορία έχουν χαρακτηριστεί τοξικές και με σχετική ρύθμιση απαγορεύτηκε η χρήση τους στην Ευρώπη. Λόγω των παραπάνω, η ουσία NBB επιλέχθηκε ως ρύπος για την μελέτη της αναγωγικής αποικοδόμησης.

Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις αποικοδομούν με επιτυχία την Naphthol blue black (NBB). Εδώ παρακολουθείται η αποικοδόμηση της NBB με φασμαφωτόμετρο. Η NBB απορροφά ισχυρά στα 618nm με μοριακό συντελεστή απορρόφησης, ε = 23200 M⁻¹cm⁻¹. Παρακολουθώντας λοιπόν την απορρόφηση της NBB κατά την διάρκεια της αντίδρασης, μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωσή της για τους αυτούς χρόνους και με αυτό τον τρόπο να αποσαφηνιστεί εάν τα ΝΣ-Ag επηρεάζουν την αναγωγική δραστικότητα των ΠΟΜ.



Σχήμα 12.3. Συντακτικός τύπος της ένωσης Naphthol blue black.



Γράφημα 11.4. Φάσμα ορατού της NBB παρουσία ΠΟΜ

Το φάσμα απορρόφησης της ΝΒΒ παρουσία της ΠΟΜ πυριτίου (γράφημα 11.4), παρουσιάζει την απορρόφηση της NBB σε διάλυμα NBB 10-4M, ΠΟΜ πυριτίου 10⁻³ Μ και ισοπροπανόλης 1 Μ και την απορρόφηση στο ίδιο διάλυμα απουσία της NBB. Ουσιαστικά η μελέτη της αναγωγικής δραστικότητας της ΠΟΜ είναι η μελέτη του τρίτου κομματιού του φωτοκαταλυτικού κύκλου (σχήμα 11.1) της ΠΟΜ. Το σημείο δηλαδή όπου δημιουργείται η ανηγμένη μορφή της ΠΟΜ και επίσης το σημείο, όπως παρουσιάστηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή ΝΣ-Αg από νιτρικό άργυρο. Η πειραματική πορεία προσομοιάζει στην πειραματική πορεία σύνθεσης ΝΣ-Αg σε ένα στάδιο. Δηλαδή δημιουργείται διάλυμα που περιέχει όλα τα συστατικά (ΠΟΜ, οργανική ουσία και τον αναγωγικό ρύπο NBB) απαερώνεται, και ακτινοβολείται στην συσκευή Oriel 150W, όπου συμβαίνουν οι αντιδράσεις 12.1 και 12.2. Κατά την ακτινοβόληση, η συγκέντρωση της NBB παρακολουθείται φασματοφωτομετρικά, ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Επαναλαμβάνοντας το ίδιο, παρουσία ΝΣ-Ας, συγκρίνεται η αναγωγική δραστικότητα της ΠΟΜ. Παρουσιάζονται δύο σειρές πειραμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις ισοπροπανόλης σε κάθε πείραμα, 1Μ και 3Μ, με ΠΟΜ και ΝΣ-Αg/ΠΟΜ.

Κατά την ακτινοβόληση συμβαίνουν οι αντιδράσεις:

$$\Pi OM + S + hv \rightarrow \Pi OM_{av\eta\gamma} + S_{o\xi ει\delta.} \quad S : ισοπροπανόλη (12.1)$$
$$\Pi OM_{av\eta\gamma} + NBB \rightarrow \Pi OM + Προϊόντα αναγ. NBB (12.2)$$

Εν συνεχεία, παρουσιάζονται τα φάσματα της NBB κατά την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της από την ΠΟΜ πυριτίου με 1Μ ισοπροπανόλης.



Γράφημα 11.5. Φάσματα της αποικοδόμησης της NBB παρουσία ΠΟΜ

Εδώ παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης της NBB παρουσία NΣ-Ag($2x10^{-4}M$)/ΠΟΜ($1x10^{-3}M$) και τα φάσματα της NBB κατά την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της από την ΠΟΜ πυριτίου/ΝΣ-Ag, με 1Μ ισοπροπανόλης.



Γράφημα 11.6. Φάσμα ορατού της NBB παρουσία ΠΟΜ@NΣ-Ag



Γράφημα 11.7. Φάσματα της αποικοδόμησης της NBB παρουσία ΠΟΜ@NΣ-Ag

Για το δεύτερο πείραμα υπάρχουν δύο διαφορές: a) Τα ΝΣ-Ag παρότι αναφέρονται στην ίδια συγκέντρωση νιτρικού αργύρου 2x10⁻⁴ M, εδώ παράχθηκαν επί τόπου, για να αποφευχθούν διαφορές που μπορεί να οφείλονται στη γήρανση, και εν συνεχεία προστέθηκε n NBB. β) Η συγκέντρωση ισοπροπανόλης άλλαξε στα 3M και αυτό διότι από το γράφημα 11.7, που προέρχεται από δημοσίευση του Α.Τρουπή και άλλων ¹⁰⁴, φαίνεται πως για συγκεντρώσεις εως 3M n ισοπροπανόλη επηρεάζει ισχυρά την ταχύτητα της αντίδρασης 12.1, n οποία επηρεάζει την ταχύτητα αποικοδόμησης της NBB. Οπότε για καλύτερη σύγκριση των αποτελεσμάτων με και χωρίς ΝΣ-Ag, επιλέχθηκε n συγκέντρωση ισοπροπανόλης 3M.



Γράφημα 11.8. Η επίδραση της ισοπροπανόλης στην ταχύτητα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της NBB από ΠΟΜ¹⁰⁴.

Ακολουθούν τα φάσματα αποικοδόμησης της NBB, χωρίς και με ΝΣ-Ag. Η αντίδραση έγινε με τις συνθήκες που περιγράφονται πρωτύτερα στην συσκευή ακτινοβόλησης Oriel 150W, με φίλτρο αποκοπής 320nm. Εν συνεχεία, παρουσιάζονται και τα φάσματα σχηματισμού των ΝΣ-Ag που προηγήθηκαν, για το πείραμα αποικοδόμησης της NBB παρουσία ΝΣ-Ag.



Γράφημα 11.9. Φάσματα της αποικοδόμησης της NBB παρουσία ΠΟΜ.



Γράφημα 11.10. Φάσματα της αποικοδόμησης της NBB παρουσία ΠΟΜ@NΣ-Ag.



Γράφημα 11.11. Φάσματα παραγωγής NΣ-Ag με την μέθοδο ενός σταδίου. ΠΟΜ πυριτίου, $2x10^{-4}M$ AgNO₃, 3M ισοπροπανόλης.

Στη συνέχεια, καταστρώθηκαν διαγράμματα της συγκέντρωσης της NBB σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης. Τα αποτελέσματα δείχνουν την επίδραση των ΝΣ-Ag στην ταχύτητα της αντίδρασης.



Γράφημα 11.12. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της NBB από ΠΟΜ και ΠΟΜ@NΣ-Ag. Συγκέντρωση NBB ως προς τον χρόνο.



Γράφημα 11.13. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της NBB από ΠΟΜ και ΠΟΜ@NΣ-Ag. Συγκέντρωση NBB ως προς τον χρόνο.

Συζήτηση Αποτελεσμάτων Συμπεράσματα

12. Σύνθεση Νανοσωματιδίων

Γενικά

Η σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου με πολυοξομεταλλικές ενώσεις είναι μια εύκολη και επαναλήψιμη διαδικασία. Η διαδικασία χαρακτηρίζεται για την απλότητα της και τη φιλικότητα προς το περιβάλλον ("πράσινη σύνθεση"). Στην περίπτωση σύνθεσης ενός σταδίου, απαερωμένο υδατικό διάλυμα ΠΟΜ [H₂W₁₂O₄₀]⁶/AgNO₃/ισοπροπανόλης (με συγκεντρώσεις 1x10⁻³M/1x10⁻⁴M/ 1M), απλώς ακτινοβολείται με υπεριώδη-ορατή ακτινοβολία, ως ότου σταθεροποιηθεί η χροιά και ένταση του χρώματος. Η παραπάνω απλή διαδικασία παράγει νανοσωματίδια αργύρου. Τα αντιδραστήρια είναι φθηνά, με μικρή τοξικότητα και επικινδυνότητα. Δεν απαιτείται ειδικός-ακριβός εξοπλισμός, ενώ λόγω των ήπιων συνθηκών δεν καταναλώνεται μεγάλη ποσότητα ενέργειας. Για την ακρίβεια, ως πηγή ακτινοβολίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ο ήλιος, απαιτώντας έτσι μηδενική ενέργεια.

Όσον αφορά την ακρίβεια και την επαναληψιμότητα της σύνθεσης των ΝΣ-Αg, εφόσον η διαδικασία είναι με ακρίβεια επαναλήψιμη (ακριβείς συγκεντρώσεις, χρόνοι και ένταση ακτινοβολίας) και επιλεγούν συνθήκες εντός του δυνατού εύρους συνθηκών που οδηγούν σε παραγωγή ΝΣ-Αg, τότε, τόσο η ακρίβεια, όσο και η επαναληψιμότητα, είναι σε αρκετά καλά επίπεδα σε σύγκριση με άλλες μεθόδους παραγωγής ΝΣ-Ag. Μάλιστα είναι δυνατός και ο έλεγχος του μεγέθους των ΝΣ-Αg, αλλάζοντας διάφορες παραμέτρους. Εδώ πρέπει να αναφερθεί πως δεν είναι δυνατή η παραγωγή ΝΣ-Ας με απολύτως καθορισμένο σχήμα και μέγεθος, από καμία μέθοδο ή τεχνική, αλλά υπάρχει ένα μέσο μέγεθος και σχήμα, με κάποιο εύρος απόκλισης, διαφορετικό από τεχνική σε τεχνική. Ίσως στο μέλλον προχωρημένες και περίπλοκες μέθοδοι νανοτεχνολογίας, με χρήση νανομήτρας ή κάποιας άλλης τεχνικής, κάνουν δυνατή την παραγωγή ΝΣ-Αg με απόλυτα καθορισμένες διαστάσεις. Προς το παρόν υπάρχει μια πλειάδα μεθόδων, όπως περιγράφεται στην εισαγωγή, κεφάλαιο 4.3, που ανταγωνίζεται για την παραγωγή ΝΣ-Αg, με πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα για την κάθε μια από αυτές. Εδώ η προτεινόμενη μεθοδολογία παράγει σχεδόν αποκλειστικά ΝΣ-Αg σφαιρικής δομής και μεγέθους, από περίπου 10 ως περίπου 100 nm, αναλόγως των συνθηκών, εντός διαλύτη νερού.
12.1. Παράγοντες που επηρεάζουν το μέγεθος

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από τους παράγοντες που μελετήθηκαν, η μεγαλύτερη διαφοροποίηση στο μέγεθος των ΝΣ-Αg εμφανίζεται ανάμεσα στις μεθόδους ενός και δύο σταδίων. Διαφοροποίηση παρατηρείται και για διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρικού αργύρου. Και άλλοι παράγοντες μπορούν να επιφέρουν διαφορές στο μέγεθος των ΝΣ-Ag. Παρακάτω συζητούνται τα αποτελέσματα (κεφάλαιο 8 και 9) σε σχέση με τους παράγοντες που επιδρούν στο μέγεθος των ΝΣ-Ag.

Σύνθεση με διαφορετικές ΠΟΜ

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία ¹²¹, η σύνθεση ΝΣ-Αg από διαφορετικές ΠΟΜ, με την μέθοδο δύο σταδίων, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα διαφορετικού μεγέθους ΝΣ-Αg, με τις ίδιες κατά τα αλλά συνθήκες και μάλιστα, ΠΟΜ με μεγαλύτερο δυναμικό αναγωγής παράγουν μικρότερα ΝΣ-Ag. Ακόμα, σύμφωνα με όσα ειπώθηκαν στο κεφάλαιο 10, όσο μεγαλύτερο το μήκος κύματος της κορυφής των φασμάτων που παράγουν τα ΝΣ-Αg, τόσο μεγαλύτερο και το μέγεθος των ΝΣ-Αg. Σε αυτήν την εργασία, εξετάστηκαν οι ΠΟΜ H₂W₁₂O₄₀⁶⁻ και SiW₁₂O₄₀⁴⁻. Από αυτές, n ΠΟΜ H₂W₁₂O₄₀⁶⁻ έχει μεγαλύτερο δυναμικό αναγωγής, άρα αναμένεται να παράγει ΝΣ-Αg μικρότερου μεγέθους. Παρόλα αυτά, από το κεφάλαιο 9.1, στο συγκριτικό γράφημα 9.1, παρατηρείται μια αντίστροφη συμπεριφορά. Σύμφωνα με τα φάσματα, n ΠΟΜ, H₂W₁₂O₄₀⁶⁻, δίνει κορυφή απορρόφησης σε μεγαλύτερο μήκος κύματος, 419nm, σε σχέση με την ΠΟΜ, $SiW_{12}O_{40}^{4-}$, που δίνει κορυφή στα 404nm, άρα τα φάσματα παρουσιάζουν ανάστροφη συμπεριφορά από την αναμενόμενη. Πιστεύεται πως αυτό οφείλεται, όχι τη διαφορά του μεγέθους των ΝΣ-Αg, αλλά στη διαφορά του διηλεκτρικού. Υπενθυμίζεται πως n συχνότητα των πλασμονίων επιφανείας των ΝΣ-Ag, τα οποία ευθύνονται για την κορυφή απορρόφησης, εξαρτάται από το διηλεκτρικό, το είδος του μετάλλου, και το μέγεθος των ΝΣ-Αg, μόνο στην περίπτωση που αυτά ξεπερνάνε το μέγεθος των 20nm, ενώ για μεγέθη από 2 ως 20 nm, υπό ιδανικές συνθήκες, αυτή δεν εξαρτάται καθόλου από το μέγεθος. Οι διαφορετικές ΠΟΜ που αναφέρθηκαν παραπάνω, έχουν διαφορετικό φορτίο, κάτι που θα μπορούσε να επηρεάσει την τιμή του διηλεκτρικού και να εξηγήσει αυτή την ανάστροφη συμπεριφορά. Αυτό θα μπορούσε να διαπιστωθεί με υπολογισμό τις τιμής του διηλεκτρικού στην επιφάνεια των ΝΣ-Αg, για κάθε μια από τις ΠΟΜ. Επίσης, χαρακτηρισμός του μεγέθους με κάποια άλλη τεχνική, όπως ΤΕΜ, θα ήταν δυνατό να αποσαφηνίσει τις διαφορές στο μέγεθος των ΝΣ-Αg, ανά διαφορετική ΠΟΜ. Δυστυχώς, σε αυτή την μελέτη δεν υπάρχουν δεδομένα ΤΕΜ για τις δύο αυτές περιπτώσεις. Πάντως, δεν αναμένεται πολύ μεγάλη διαφορά στο μέγεθος των ΝΣ-Αg, για τις δύο περιπτώσεις, καθώς, αμφότερες αναμένεται να δίνουν ΝΣ-Αg με μέγεθος από 10 ως 20 nm.

Σύνθεση με διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρικού αργύρου

Στο κεφάλαιο 9.2 παρουσιάζονται αποτελέσματα για την σύνθεση NΣ-Ag με ΠΟΜ $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ και ΠΟΜ Si $W_{12}O_{40}^{4-}$, για διαφορετικές συγκεντρώσεις

νιτρικού αργύρου, με τη μέθοδο σύνθεσης δύο σταδίων. Επίσης, στο κεφάλαιο 8.1 παρουσιάζονται αποτελέσματα για την σύνθεση ΝΣ-Αg, με ΠΟΜ H₂W₁₂O₄₀⁶⁻, για διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρικού αργύρου σε pH2, με την μέθοδο ενός σταδίου. Για την μέθοδο δύο σταδίων, για την ΠΟΜ SiW₁₂O₄₀⁴⁻ (γράφημα 9.2), τα φάσματα υποδεικνύουν NΣ-Ag μεγέθους 2 με 20 nm, κάτι που σημαίνει πως η κορυφή απορρόφησης δεν αποδίδει το μέγεθος των ΝΣ-Ας, καθώς για αυτό το εύρος μεγέθους η συχνότητα των πλασμονίων επιφανείας των ΝΣ-Ας δεν εξαρτάται από το μέγεθος και άρα διαφοροποιήσεις στο μήκος κύματος που παρατηρούνται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρικού αργύρου έχουν άλλη αιτία. Ίσως να σχετίζονται με τον αριθμό των ΠΟΜ που επικάθονται στην επιφάνεια των ΝΣ-Αg ή με τη συσσωματοποίηση των ΝΣ-Αg που επίσης εξαρτάται από την συγκέντρωση νιτρικού αργύρου. Για την ΠΟΜ $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$, τα φάσματα για 2x10⁻⁴M και 5,7x10⁻⁴Μ συγκεντρώσεως νιτρικού αργύρου (γράφημα 9.3), δείχνουν κάποια διαφοροποίηση στο μέσο μήκος κύματος απορρόφησης, με την μικρή συγκέντρωση να αντιστοιχεί στα περίπου 405nm και την μεγαλύτερη στα 419nm. Η συγκέντρωση 5,7x10-4Μ νιτρικού αργύρου, με μέσο μήκος κύματος απορρόφησης στα 419nm, έχει χαρακτηριστεί με TEM στο κεφάλαιο 10 και έχει υπολογιστεί το μέσο μέγεθος των ΝΣ-Ag στα 10.5 nm διάμετρο (γράφημα 10.3). Θεωρείται πως η διαφοροποίηση των φασμάτων δεν σχετίζεται με το μέγεθος των ΝΣ-Αg, για εύρος μεγέθους 2 με 20 nm, υπό ιδανικές συνθήκες, αλλά αυτή η σαφής διαφορά στο μήκος κύματος, ίσως υποδεικνύει και διαφορά στο μέγεθος.

Για την μέθοδο ενός σταδίου, στο κεφάλαιο 8, οι διαφοροποιήσεις στο μήκος κύματος απορρόφησης, υποδεικνύουν άμεσα και διαφοροποιήσεις στο μέγεθος των ΝΣ-Αg, καθώς για ΝΣ-Αg μεγαλύτερα από 20 nm, το μέγεθος τους επηρεάζει την συχνότητα επιφανειακών πλασμονίων. Έτσι, από το γράφημα 8.3, για συγκέντρωση νιτρικού αργύρου 5,7x10-4M, το μήκος κύματος της κορυφής απορρόφησης εμφανίζεται στα 460 με 470 nm και αντιστοιχεί σύμφωνα με τον χαρακτηρισμό ΤΕΜ, στα 75 με 80 nm (79,4 nm για το φάσμα β) γράφημα 8.3 ή αλλιώς στο γράφημα 10.4). Για την συγκέντρωση 2x10-4M (γράφημα 8.2), το μήκος κύματος της κορυφής απορρόφησης είναι από 435 ως 445 nm και θα αντιστοιχεί, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, κεφάλαιο 10, σε ΝΣ-Αg μεγέθους 40 με 60 nm. Ενώ η συγκέντρωση 1x10-4M (γράφημα 8.1) φαίνεται πως οδηγεί σε σωματίδια μικρότερα από 20 nm, με το μήκος κύματος απορρόφησης της κορυφής να κυμαίνεται από 410 ως 420 nm.

Σύνθεση με διαφορετικό pH

Navoσωματίδια αργύρου με την ΠΟΜ $H_2W_{12}O_{40}^{6^-}$, με την μέθοδο ενός σταδίου, κατέστη δυνατόν να παραχθούν και χωρίς ρύθμιση του pH στο 2, αλλά με το φυσικό pH (pH 5) του διαλύματος, που οφείλεται στην όξινη φύση της $H_2W_{12}O_{40}^{6^-}$. Στο κεφάλαιο 8.2, φαίνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων για την σύνθεση ΝΣ-Ag, με την μέθοδο ενός σταδίου, με ΠΟΜ $H_2W_{12}O_{40}^{6^-}$, χωρίς ρύθμιση pH (pH 5), σε ποικιλία συγκεντρώσεων νιτρικού αργύρου (1, 2 και 5,7 x10-4M). Από τα αποτελέσματα αυτά, για την συγκέντρωση νιτρικού αργύρου 5,7x10-4M, παρουσιάζεται έντονη διαφοροποίηση μεταξύ διαλύματος με ρυθμισμένο pH (pH 2) και μη (pH 5). Τα ΝΣ-Αg φαίνεται να έχουν μικρότερο μέσο μέγεθος και μεγαλύτερο εύρος μεγεθών όταν το pH δε ρυθμίζεται. Για την συγκέντρωση αυτή πραγματοποιήθηκε και χαρακτηρισμός ΤΕΜ, φάσμα β) γράφημα 8.6, ενώ το μέσο μέγεθος υπολογίστηκε στα 21.2 nm (γράφημα 10.5) που είναι πολύ μικρότερο των 79.4nm, για τις ίδιες συνθήκες, αλλά με ρυθμισμένο pH. Το ίδιο και για μικρότερες συγκεντρώσεις, δηλαδή παρατηρείται μικρότερο μέγεθος με μεγαλύτερο εύρος μεγεθών, στην περίπτωση που δε ρυθμίζεται το pH. Μάλιστα, για τη συγκέντρωση νιτρικού αργύρου 2x10-4M, στα φάσματα α) και β) του γραφήματος 8.5 φαίνεται να συνυπάρχουν δύο διαφορετικά μεγέθη ΝΣ-Αg. Δυστυχώς, δεν υπάρχουν δεδομένα ΤΕΜ για αυτά τα πειράματα. Τέλος, για τη μικρότερη συγκέντρωση, 1x10-4M, από τα φάσματα του γραφήματος 8.4, φαίνεται το μέγεθος των νανοσωματιδίων να είναι μικρότερο από 20 nm, αλλά με μεγαλύτερο εύρος μεγεθών σε σχέση με τη μέθοδο δύο σταδίων. Αυτό φαίνεται από τον ώμο που συνοδεύει την κορυφή από την πλευρά μεγαλύτερων μηκών κύματος (προς υπέρυθρο) και φαίνεται να είναι αποτέλεσμα συμβολής επιφανειακών πλασμονίων, αρκετά διαφορετικών συχνοτήτων και εντάσεων. Παρόλα αυτά, η σύνθεση ΝΣ-Αg χωρίς ρύθμιση pH, με τη μέθοδο ενός σταδίου, δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα, με τα ΝΣ-Αg να είναι καλά μορφοποιημένα, έχοντας σχήματα σφαιρικών διαστάσεων, όπως φαίνεται από τον χαρακτηρισμό ΤΕΜ, εικόνα 10.4, σε αντιστοιχία με την μέθοδο δύο σταδίων, όπου δεν ήταν καν δυνατή η σύνθεση ΝΣ-Αg χωρίς την ρύθμιση pH.

Σύνθεση με διαφορετικές μεθόδους.

Όπως έχει γίνει φανερό και έχει αναφερθεί αρκετές φορές στην παρούσα εργασία, η σύνθεση ΝΣ-Αg με την μέθοδο δυο σταδίων και με την μέθοδο ενός σταδίου, οδηγεί στις μεγαλύτερες διαφορές που έχουν παρατηρηθεί όσον αφορά το μέγεθος των ΝΣ-Αg. Οι διαφορές εντοπίζονται μόνο (προς το παρόν) για την ΠΟΜ H₂W₁₂O₄₀⁶⁻ και ο λόγος για αυτό εξηγείται στο κεφάλαιο 10.1. Υπό τις ίδιες συνθήκες, δηλαδή για συγκέντρωση νιτρικού αργύρου $5,7 \times 10^{-4}$ M, ΠΟΜ $H_2 W_{12} O_{40}^{6-}$ 10^{-3} M, ισοπροπανόλη 1M, HClO₄ 0,01M (pH 2), η διαφορά στο μέγεθος των παραγόμενων ΝΣ-Αg είναι τεράστια, με το μέσο μέγεθος για την μέθοδο δύο σταδίων να είναι 10.5 nm (γράφημα 10.3), ενώ για την μέθοδο ενός σταδίου 79,4 nm (γράφημα 10.4), όπως εύκολα φαίνεται και από τις εικόνες 10.1 και 10.3. Η διαφορά στον όγκο μιας σφαίρας διαμέτρου 10 nm, με μια σφαίρα διαμέτρου 80 nm είναι πολύ μεγάλη. Η σφαίρα των 80 nm έχει 512 φορές μεγαλύτερο όγκο από την σφαίρα των 10 nm. Η επιλογή της μεθόδου παραγωγής ΝΣ-Αg, είναι ο παράγοντας που επηρεάζει αδιαμφισβήτητα περισσότερο από όλους το μέγεθος των ΝΣ-Αg.

Σύνθεση με διαφορετική ένταση ακτινοβολίας

Ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει το μέγεθος των παραγόμενων ΝΣ-Αg, μόνο στην περίπτωση της μεθόδου ενός σταδίου, είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, που εξετάζεται στο κεφάλαιο 8.3 Από τα αποτελέσματα αυτού του κεφαλαίου φαίνεται πως η ένταση της ακτινοβολίας επηρεάζει το μέγεθος των ΝΣ-Αg και είναι και ο λόγος που θεωρείται πως διαφοροποιεί τα αποτελέσματα της μεθόδου ενός και δύο σταδίων. Δηλαδή πως, όπως περιγράφεται στην εισαγωγή του κεφαλαίου 10, οι εξισώσεις του φωτοκαταλυτικού κύκλου 10.1 και 10.2 συνδέονται, με αποτέλεσμα να ενοποιούνται στην 10.3, εισάγοντας με αυτόν τον τρόπο την ένταση της ακτινοβολίας στην εξίσωση ταχύτητας παραγωγής ΝΣ-Αg, η οποία και θεωρείται πως παίζει καθοδηγητικό ρόλο στο μέγεθος των ΝΣ-Ag. Τα αποτελέσματα του κεφαλαίου 8.3 είναι ενδεικτικά και συμπληρωματικά των αποτελεσμάτων του κεφαλαίου 8.1. Παρότι τα πειράματα δείχνουν διαφοροποίηση των παραγόμενων ΝΣ-Αg σε σχέση με το μέγεθος, όπου μεγαλύτερη ένταση οδηγεί σε μικρότερο μέγεθος, θα πρέπει να μελετηθεί λεπτομερώς και σε βάθος η σχέση αυτή, με πολύ ακριβή και λεπτομερή πειράματα, ακολουθούμενα από δεδομένα ΤΕΜ για κάθε πείραμα, καθώς καμία μελέτη πάνω σε αυτό το φαινόμενο που παρατηρήθηκε πρώτη φορά εδώ δεν έχει γίνει, ώστε να είναι δυνατή η οποιαδήποτε σύγκριση των αποτελεσμάτων και διασταύρωση της θεωρητικής εξήγησης που προτείνεται.

12.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθεροποίηση

Τα νανοσωματίδια αργύρου αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να αλλάζει η δομή τους, το μέγεθος και το σχήμα τους. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα όταν οι συνθήκες επιτρέπουν την κίνηση και την αλληλεπίδραση των ΝΣ-Αg. Έτσι, όταν το μέσο διασποράς είναι αέριο ή υγρό, το φαινόμενο είναι έντονο. Στην αέρια φάση, τα ΝΣ-Αg μπορούν να παραμείνουν για λίγο, καθώς λόγω του ειδικού τους βάρους, αυτά θα κατακρημνιστούν από το αερόλυμα. Παρόλα αυτά, εάν η μέθοδος παραγωγής ΝΣ-Ας λαμβάνει χώρα στην διεπαφή στερεού αερίου, όπως μέθοδοι που χρησιμοποιούν πλάσμα ή λέιζερ, τότε ο έστω και μικρός χρόνος παραμονής των ΝΣ-Αg στην αέρια κατάσταση, είναι ικανός για να αναπτυχθούν οι αλληλεπιδράσεις που αναφέρθηκαν. Εν αντιθέσει, σε υγρό μέσο διασποράς, τα ΝΣ-Αg μπορούν να παραμείνουν επ' άπειρο, δημιουργώντας σταθερά κολλοειδή διαλύματα. Στα υγρά μέσα διασποράς, τα ΝΣ-Αg αλληλεπιδρούν, με αποτέλεσμα, αλλαγές στην δομή τους. Στα κολλοειδή διαλύματα ΝΣ-Αg συμβαίνουν δύο φαινόμενα, η συσσωματοποίηση και η μεγέθυνση. Η συσσωματοποίηση, στην διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται με δύο όρους, aggregation και agglomeration. Ο πρώτος όρος, agaregation, avaφέρεται στην συσσωματοποίηση ολιγομελών σωματιδίων, τελικής διαμέτρου συσσωματώματος περίπου ως 1μm. Στα συσσωματώματα αυτά, τα περισσότερα σωματίδια είναι διακριτά και βρίσκονται το ένα δίπλα στο άλλο, με κάποιο μικρό κενό ή με απλή επαφή. Ο όρος agglomeration αναφέρεται σε προχωρημένη συσσωματοποίηση, η οποία πολλές φορές προκύπτει από την συγχώνευση συσσωματωμένων μονάδων (aggregates) με συσσωμα-τώματα τελικής διαμέτρου ως 100μm. Εδώ τα περισσότερα σωματίδια έχουν συγχωνευτεί, δημιουργώντας νέα μεγαλύτερα σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά λόγω κίνησης μεμονωμένων ατόμων στην

επιφάνειά τους, καταλήγουν σε νέες δομές που δεν αποτελούν πλέον μια απλή σύνθεση μικρότερων σωματιδίων. Για παράδειγμα, μπορεί από δύο η περισσότερα σφαιρικά σωματίδια να προκύψει ένα νέο ενιαίο σφαιρικό σωματίδιο.

Όσον αφορά το φαινόμενο της μεγέθυνσης ή ανάπτυξης, αυτό συμβαίνει κατά κόρων στη φάση δημιουργίας των ΝΣ-Αg. Η δημιουργία ΝΣ-Αg συμβαίνει κατά το δίπτυχο πυρηνοποίηση, ανάπτυξη. Ο μηχανισμός αυτός απαιτεί έναν πυρήνα (μεταλλικού αργύρου), πάνω στον οποίο προστίθεται νέο υλικό (μεταλλικός άργυρος). Έτσι, κάποια ποσότητα υλικού (κατιόν αργύρου), καταναλώνεται στην πυρηνοποίηση, ενώ η υπόλοιπη στην ανάπτυξη (αλλιώς μεγέθυνση) του πυρήνα. Η ταχύτητα κατά την οποία προστίθεται νέο υλικό στον πυρήνα, με αποτέλεσμα τη μεγεθύνση του σωματιδίου, είναι πολύ μεγαλύτερη από την ταχύτητα δημιουργίας νέων πυρήνων, ενώ, ο λόγος των δύο ταχυτήτων είναι αυτός που καθορίζει τη συγκέντρωση (πληθυσμό) και το μέγεθος των ΝΣ-Αg. Πάντως, ανάπτυξη των σωματιδίων μπορεί να συμβαίνει ακόμα και μετά το πέρας της αντίδρασης, λόγω της δυναμικής ισορροπίας ανάμεσα στα κατιόντα αργύρου και στο μεταλλικό άργυρο. Με αυτήν την παραδοχή, μεταλλικός άργυρος από την επιφάνεια των σωματιδίων, διαφεύγει στο διάλυμα ως κατιόν αργύρου, την ίδια στιγμή που κατιόντα αργύρου προστίθενται στην επιφάνεια των σωματιδίων, με αποτέλεσμα την μεγέθυνση των τελευταίων. Από αυτήν την αλληλεπίδραση των σωματιδίων, μέσω κατιόντων αργύρου, ευνοούνται τα μεγαλύτερα σε μέγεθος σωματίδια, λόγω του ότι έχουν μικρότερη ειδική επιφάνεια σε σχέση με τα μικρότερα σωματίδια. Τελικό αποτέλεσμα είναι τα μικρά σωματίδια να συρρικνώνονται, ενώ τα μεγαλύτερα να μεγεθύνονται. Παρότι αυτή η διαδικασία συμβαίνει, συνήθως δεν θεωρείται πως έχει μεγάλη συνεισφορά στη μεγέθυνση των σωματιδίων. Αντίθετα η μεγέθυνση πιστεύεται πως συμβαίνει μέσω άλλου μηχανισμού. Ο άλλος τρόπος που μπορεί να προκαλέσει τη μεγέθυνση των σωματιδίων, εκτός της συσσωματοποίησης, είναι οι αποτελεσματικές συγκρούσεις μεταξύ σωματιδίων που έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός νέου σωματιδίου, συνολικής μάζας όσο το άθροισμα των σωματιδίων που συγκρούστηκαν. Αποδείξεις αυτής της υπόθεσης είναι εικόνες ΤΕΜ ή SEM, που δείχνουν νανοσωματίδια τα οποία αποτελούνται από διακριτά σωματίδια μικρότερης διαμέτρου. Στην εικόνα 12.1 διακρίνεται μια τέτοια περίπτωση.



Εικόνα 12.1. Εικόνα ΤΕΜ ΝΣ-Αg. Συσσωμάτωση ΝΣ-Αg σε διαφορετικές φάσεις.

Η εικόνα 12.1 είναι από τα πειράματα που έγιναν στο πλαίσιο αυτής της εργασίας, αλλά αντίστοιχες εικόνες είναι πολύ συνήθεις στη διεθνή βιβλιογραφία για νανοσωματίδια διαφόρων υλικών. Η μεγέθυνση των νανοσωματιδίων μέσω συγχώνευσης, είναι στην πραγματικότητα συσσωματοποίηση δύο ή λίγων περισσότερων νανοσωματιδίων, που τελική ως κατάληξη έχουν ένα νέο νανοσωματίδιο. Αυτός ο όρος είναι διαφορετικός από την συσσωματοποίηση (aggregation και agglomeration) που προαναφέρθηκε, καθώς εκεί νοείται μια ολόκληρη ομάδα νανοσωματιδίων, που προσκολλώνται ή συνενώνονται σε μία μάζα, που δεν έχει τη δομή ενός ανεξάρτητου νανοσωματιδίου. Εδώ, γίνεται λόγος για την ουσιαστική μεγέθυνση των νανοσωματιδίων, μέσω συσσωματοποίησης. Από την εικόνα 12.1 διακρίνεται η πορεία συσσωματοποίησης των ΝΣ-Αg. Σε αυτήν την μοναδική εικόνα, διακρίνονται ΝΣ-Αg σε διαφορετικές φάσεις συσσωματοποίησης, ενώ η εικόνα 12.2, δείχνει μεγεθυμένα τα ΝΣ-Αg α,β,γ και δ της εικόνας 12.1. Οι εικόνες α και β, παρουσιάζουν την συσσωματοποίηση μέσω συγχώνευσης στην αρχική φάση, ενώ οι εικόνες γ και δ σε μια προτελική ή τελική φάση.



Εικόνα 12.2. Μεγεθύνσεις της εικόνας 13.1. α) Δύο ΝΣ-Αg που συγχωνεύονται σε ένα. β) Δύο ΝΣ-Ag που βρίσκονται σε επαφή. γ) ΝΣ-Ag αποτέλεσμα συγχώνευσης δύο ΝΣ-Ag. δ) ΝΣ-Ag που πιθανόν προέρχεται από συγχώνευση.

Στην εικόνα 12.2 το β) δείχνει δύο νανοσωματίδια, ένα σφαιρικό και ένα τριγωνικό, σε επαφή. Στο σημείο επαφής η συγχώνευση έχει ήδη αρχίσει και παρότι από την εικόνα διακρίνουμε δυο νανοσωματίδια, τυπικά είναι ένα. Η εικόνα 12.2 α), είναι χαρακτηριστική και αντιπροσωπευτική εικόνα συσσωματώματος νανοσωματιδίων. Διακρίνονται δύο σφαιρικά ΝΣ-Αg, τα οποία συγχωνεύονται σε ένα. Στο σημείο επαφής έχει δημιουργηθεί ένας λαιμός. Αυτός θεωρείται ότι δημιουργείται όχι από τη συνένωση των δύο σφαιρών σε μία, καθώς αυτό θα απαιτούσε την συνολική αναδιοργάνωση του κρυστάλλου, διαδικασία ιδιαίτερα ενεργοβόρα και ουσιαστικά απαγορευμένη, αλλά από την μεμονωμένη κίνηση ατόμων αργύρου από την επιφάνεια των ΝΣ-Αg προς το σημείο επαφής των δύο. Τα άτομα αργύρου επιφανείας, έχουν σημαντικά μικρότερη ενέργεια σύνδεσης στον κρύσταλλο από τα εσωτερικά άτομα, με αποτέλεσμα να έχουν την δυνατότητα κίνησης επί της επιφάνειας του κρυστάλλου. Έτσι, επιφανειακά άτομα από τα άκρα των ΝΣ-Αg μετακινούνται προς το σημείο επαφής δημιουργώντας αρχικά ένα λαιμό, όπως στην εικόνα α), ο οποίος συνεχίζει να διογκώνεται, ωσότου να επιτευχθεί μια συνολική αναδιάταξη της δομής του ΝΣ-Αg. Αυτή η δομή προσεγγίζει την σφαιρικότητα για κυρίως μικρότερα ΝΣ-Αg, όπως στην εικόνα 12.2 γ). Ο λόγος που συμβαίνει αυτό, είναι πως όσο μικρότερη επιφάνεια διαθέτει ένας κρύσταλλος, τόσο μικρότερη είναι η συνολική του ενέργεια. Ευνοούνται δηλαδή θερμοδυναμικώς, δομές μικρότερης επιφάνειας. Η σφαίρα έχει την μικρότερη δυνατή επιφάνεια ως προς τον όγκο της και για αυτό τα ΝΣ-Αg που δημιουργούνται είναι κυρίως σφαιρικά. Στη εικόνα 12.2 γ), όπως προαναφέρθηκε, απεικονίζεται ένα ΝΣ-Αg στο οποίο όμως, με προσεκτική παρατήρηση, διακρίνονται δύο δομές σφαιρικών νανοσωματιδίων συσσωματοποιημένες σε μία. Η εικόνα 12.2 δ), είναι παραπλήσια περίπτωση της γ). Εδώ απεικονίζεται ένα νανοσωματίδιο το οποίο όμως μπορεί να προέρχεται από δύο ή τρία νανοσωματίδια. Θα μπορούσε πάλι να είναι ένα μεγαλύτερο νανοσωματίδιο εκ γενετής. Όταν η διαδικασία συσσωματοποίησης ολοκληρωθεί, είναι σε πολλές περιπτώσεις αδύνατο να διακριθεί εάν το νανοσωματίδιο δημιουργήθηκε έτσι ή εάν είναι αποτέλεσμα συσσωματοποίησης. Απλώς, υποτίθεται ότι μπορεί να είναι προϊόν συσσωμάτωσης, εάν ο όγκος του είναι ακέραια πολλαπλάσιος του μέσου όγκου των νανοσωματιδίων, ο οποίος για σφαιρικά νανοσωματίδια εξάγεται από την μέση διάμετρο του νανοσωματιδίου.

Όσον αναφορά στη διαδικασία συσσωματοποίησης (aggregation και agglomeration), αυτή είναι γνωστή και επιφέρει τη δραματική αύξηση μεγέθους των νανοσωματιδίων σε άμορφα σώματα μικροδιαστάσεων. Αποτέλεσμα είναι συνήθως η καταστροφή του κολλοειδούς διαλύματος, αν και θεωρείται πως τα συσσωματώματα αυτά μπορούν να παραμείνουν για κάποιο χρόνο μες το διάλυμα. Ο χρόνος παραμονής τους εξαρτάται κυρίως από την πυκνότητα των νανοσωματιδίων που απαρτίζουν το συσσωμάτωμα. Επίσης, αναλόγως του τρόπου με τον οποίο είναι προσκολλημένα τα νανοσωματίδια εξαρτάται και η συχνότητα πλασμονίων επιφανείας που εμφανίζουν. Έτσι, εάν τα σωματίδια δεν έχουν συγχωνευτεί και δεν βρίσκονται σε άμεση επαφή, μπορεί η συχνότητα των πλασμονίων επιφανείας

να μεταβληθεί από λίγο ως καθόλου, κάνοντας την διαπίστωση συσσωμάτων αδύνατη μέσω παρατήρησης του φάσματος. Τα νσνοσωματίδια είναι δυνατόν να συσσωματωθούν, όχι μέσω επαφής των νανοσωματιδίων, αλλά μέσω επαφής και ενοποίησης των σταθεροποιητικών ουσιών που τα περιβάλλουν. Στην εικόνα 12.3 παρουσιάζονται οι δύο περιπτώσεις συσσωματοποίησης που αναφέρθηκαν α) agglomeration και β) aggregation. Η εικόνα αποτελεί εικόνα ΤΕΜ, όπου απεικονίζονται ΝΣ-Ag που παρήχθηκαν από τα πειράματα σύνθεσης ΝΣ-Ag.



Εικόνα 12.3. Εικόνα ΤΕΜ ΝΣ-Αg. α) περίπτωση συσσώρευση (agglomeration) και β) περίπτωση συσσυμάτοση (aggregation).

Από όλα τα παραπάνω πρέπει να είναι κατανοπτό πως η σταθερότητα των ΝΣ-Αg σε κολλοειδή διαλύματα αποτελεί ιδιαίτερα περίπλοκη υπόθεση. Οι παράγοντες που αλλοιώνουν τη δομή των ΝΣ-Ag, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, δεν είναι πλήρως διερευνημένοι και ενώ υπάρχει κάποια κατανόηση για τους μηχανισμούς, δεν υπάρχει επαρκής γνώση για την ταχύτητα και την έκταση στην οποία αυτοί λαμβάνουν χώρα. Τα δεδομένα είναι κυρίως εμπειρικά και στηρίζονται σε παρατηρήσεις πειραμάτων. Πάνω σε αυτό το πλαίσιο εδώ, απλώς αναφέρονται κάποιοι επιπλέον προβληματισμοί που προέκυψαν από της παρατηρήσεις σταθερότητας για κολλοειδή διαλύματα ΝΣ-Αg. Παρατηρήθηκε μέσα σε ένα γενικό πλαίσιο, κάποια φαινόμενη ισορροπία μεταξύ συσσωματοποιημένων και μη, ΝΣ-Αg, όταν επέρχεται κάποια δεδομένη σταθερότητα στο διάλυμα. Εάν αυτή η ισορροπία διαταραχθεί, με διέλευση μέσα από φίλτρο 0,45μm για παράδειγμα, του διαλύματος, ούτως ώστε να αφαιρεθούν από το διάλυμα μεγάλα συσσωματώματα, σε πολλές περιπτώσεις αυτό είχε ως αποτέλεσμα στο διηθημένο διάλυμα να αρχίσει ταχύτατη συσσωματοποίηση, με αποτέλεσμα μέσα σε λίγες ώρες ή μέρες να καταβυθιστεί μεταλλικός άργυρος με ταυτόχρονη πλήρη καταστροφή του κολλοειδούς διαλύματος. Το ιδιαίτερα ενδιαφέρον είναι η έλλειψη επαναληψιμότητας για το φαινόμενο, καθώς εάν το διήθημα μεταφερθεί σε δύο διαφορετικά δοχεία, μπορεί στο ένα να αρχίσει η ταχύτατη συσσωματοποίηση, ενώ στο άλλο να διατηρηθεί αυτή φαινόμενη ισορροπία σαν μην άλλαξε τίποτα. Επίσης ακόμα και αν το

διήθημα επανέρχεται στο αρχικό δοχείο, σε κάποιες περιπτώσεις δεν υπάρχει καμία μεταβολή, ενώ σε άλλες συμβαίνει η προαναφερθείσα διαδικασία. Μία παρόμοια και εξίσου περίεργη παρατήρηση, είναι πως αν το κολλοειδές διάλυμα μεταφερθεί σε δύο ή περισσότερα πανομοιότυπα δοχεία, τότε σε καθένα από αυτά η διαδικασία ωρίμανσης προχωράει με διαφορετικούς ρυθμούς, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις σε κάποιο μπορεί να λάβει χώρα η ταχύτατη συσσωματοποίηση που προαναφέρθηκε. Σα γενικός κανόνας παρατήρησης, φαίνεται πως όσο μεγαλύτερο το δοχείο και ο όγκος του διαλύματος, τόσο σταθερότερο και το κολλοειδές διάλυμα που αποθηκεύεται. Αυτές οι παρατηρήσεις δεν μπορούν να ερμηνευτούν από τις υπάρχουσες θεωρητικές προσεγγίσεις για τους μηχανισμούς συσσωματοποίησης και μεγέθυνσης που προαναφέρθηκαν και επειδή επιπλέον δεν υπάρχει επαναληψιμότητα του φαινομένου, αυτό δεν λαμβάνεται υπόψιν στην μελέτη σταθερότητας του κεφαλαίου 9.3 και απλώς αναφέρεται εδώ.

Στο κεφάλαιο 9.3, μελετάται η σταθερότητα των ΝΣ-Αg ως προς τον χρόνο. Επαναλαμβάνεται πως χωρίς σταθεροποιητικό μέσο, τα ΝΣ-Αg είναι ευρέως αποδεκτό πως δεν μπορούν να δώσουν κολλοειδές διάλυμα, καθώς αυτά συσσωματοποιούνται πολύ γρήγορα προς άμορφο μεταλλικό άργυρο. Οι ΠΟΜ μπορούν να λειτουργήσουν ως σταθεροποιητικό μέσο και στο κεφάλαιο 9.3 εξετάζεται η αποτελεσματικότητά τους. Δυστυχώς, δεν βρέθηκε στην βιβλιογραφία κάποια αντίστοιχη μελέτη με τόσο μεγάλα διαστήματα παρατήρησης για σύγκριση αποτελεσμάτων υπό συγκρίσιμες πειραματικές συνθήκες. Από τη μελέτη σταθερότητας, μπορούν να εξαχθούν κάποια γενικά συμπεράσματα. Στα πρώτα λεπτά μετά την παραγωγή ΝΣ-Ag, παρατηρείται έντονη μείωση στην απορρόφηση του διαλύματος ΝΣ-Αg. Η απορρόφηση συνδέεται με το πληθυσμό των ΝΣ-Αg, αλλά δεν είναι γνωστή η σχέση. Πάντως, γενικά, θεωρείται πως μείωση στην απορρόφηση σχετίζεται με συσσωματοποίηση των ΝΣ-Αg, ενώ μείωση απορρόφησης με ταυτόχρονη αύξηση απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, με μεγέθυνση των ΝΣ-Ag. Επίσης, μετά την αρχικά ταχύτατη μείωση της απορρόφησης, ακολουθείται είτε ένας μικρός ρυθμός μείωσης της απορρόφησης, είτε σταθεροποίηση αυτής. Τα πειράματα σταθερότητας κολλοειδών διαλυμάτων αργύρου με σταθεροποιητικό παράγοντα ΠΟΜ, πραγματοποιήθηκαν με λήψη φασμάτων, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, για χρονική διάρκεια έως ένα περίπου μήνα, ενώ τα διαλύματα αποθηκεύονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

◆Για την ΠΟΜ H₂W₁₂O₄₀⁶⁻ εξετάστηκαν κολλοειδή διαλύματα ΝΣ-Ag αρχικής συγκέντρωσης νιτρικού αργύρου 5,7x10⁻⁴M (γράφημα 9.9 έως γράφημα 9.16). Σε αυτά παρατηρείται αρχικά μια απότομη πτώση της απορρόφησης, 10 με 20 τις εκατό, με μια αντίστοιχη κίνηση της κορυφής απορρόφησης προς μικρότερα μήκη κύματος 4 με 5 nm (κυανή μετατόπιση). Εν συνεχεία, παρατηρείται μια ομαλή μείωση της απορρόφησης ως προς τον χρόνο, με τάση σταθεροποίησης της απορρόφησης (μετά περίπου ένα μήνα) και αντίστοιχα σταθεροποίηση της κορυφής απορρόφησης στα 412 με 415nm. Για την ΠΟΜ SiW₁₂O₄₀⁴⁻ εξετάστηκαν κολλοειδή διαλύματα ΝΣ-Αg αρχικής συγκέντρωσης νιτρικού αργύρου 5,7x10⁻⁴M, 2x10⁻⁴M και 1×10^{-4} Μ. Παρατηρείται πως η σταθερότητα των κολλοειδών διαλυμάτων εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση νιτρικού αργύρου, ενώ για την συγκέντρωση 5,7x10⁻⁴ Μ, τα αποτελέσματα είναι αντίστοιχα της ΠΟΜ $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$.

♦Για την αρχική συγκέντρωση νιτρικού αργύρου 1x10⁻⁴M (γράφημα 9.17) έως γράφημα 9.25) παρατηρείται πως τα διαλύματα κολλοειδούς αργύρου αμέσως μετά την αντίδραση, έχουν μια απορρόφηση περίπου 2 α.υ. στα 415 nm. με το εύρος της απορρόφησης από 2,6 έως 2 α.υ για τις περισσότερες περιπτώσεις, ενώ το μήκος κύματος παρουσιάζει μεγαλύτερη διακύμανση από 409 έως 424 nm. Αυτή η αρχική απορρόφηση μεταβάλλεται σημαντικά τις πρώτες ώρες, φθάνοντας τελικά μετά μια μέρα περίπου το ένα τέταρτο της αρχικής. Το μήκος κύματος της κορυφής απορρόφησης κατά το πρώτο αυτό στάδιο, μεταβαίνει προς μικρότερα μήκη κύματος (κυανή μετατόπιση), κατά 5 nm περίπου, ανεξαρτήτως της αρχικής του τιμής. Μετά την πρώτη μέρα, η απορρόφηση σταθεροποιείται και παραμένει στα αυτά επίπεδα. Η τελική τιμή απορρόφησης δεν είναι ταυτόσημη για όλα τα πειράματα, αλλά παραμένει σταθερή ως προς τον χρόνο δίνοντας ένα σταθερό κολλοειδές διάλυμα. Το μήκος κύματος της κορυφής απορρόφησης, μετά την αρχική του μείωση, ακολουθεί μια ανάποδη αύξηση προς την αρχική του τιμή. Η αύξηση είναι περίπου 2 nm. Τελικά, σταθεροποιείται γύρω από αυτή την νέα τιμή, ±1nm. Το αρχικό μήκος κύματος απορρόφησης δεν είναι κοινό για όλα τα πειράματα και ακολουθώντας το μοτίβο που περιγράφτηκε, ούτε η τελική τιμή του μήκους κύματος απορρόφησης είναι κοινή. Το συμπέρασμα για την αρχική συγκέντρωση νιτρικού αργύρου 1x10-4 Μείναι πως τα πειράματα δεν έχουν μεγάλη επαναληψιμότητα, ούτε και εμφανίζεται κάποια επικρατής τάση, αλλά έχουν πολύ καλή σταθερότητα ως προς τον χρόνο.

♦Για την αρχική συγκέντρωση νιτρικού αργύρου 2x10⁻⁴M (γράφημα 9.26) έως γράφημα 9.33) παρατηρούνται δύο τάσεις. Η μία προσομοιάζει στην αρχική συγκέντρωση νιτρικού αργύρου 1x10-4Μ και η άλλη στην 5,7x10-4Μ. Οι δύο περιπτώσεις καλούνται Α και Β. Και στις δύο περιπτώσεις, όπως και σε όλα τα πειράματα παραγωγής ΝΣ-Αg, αμέσως μετά την αντίδραση παρατηρείται μια απότομη πτώση της απορρόφησης, τις πρώτες ώρες, που ολοκληρώνεται εντός 24ώρου. Πάντως, εκτός μιας περίπτωσης, η πτώση στην τιμή απορρόφησης είναι σημαντικά μικρότερη από την περίπτωση 1x10-4 Μ νιτρικού αργύρου, περίπου στο 15%. Όσον αφορά το μήκος κύματος της κορυφής απορρόφησης, υπάρχουν δύο τάσεις. Στην Α περίπτωση, αρχικά το μήκος κύματος είναι στα 416 nm, ενώ μετά από μια αρχική κυανή μετατόπιση, κατά την φάση απότομης πτώσης της απορρόφησης, έχουν την τάση να ξαναεπιστρέψουν στην αρχική τιμή, με τάση σταθεροποίησης τα 415 nm. Για την περίπτωση Β, τα πειράματα εκκινούν από διαφορετικά μήκη κύματος κορυφής απορρόφησης, αλλά μετά την αρχική κυανή μετατόπιση, έχουν την τάση σταθεροποίησης στα 417nm. Η απορρόφηση μετά το πρώτο στάδιο που αναφέρθηκε, επίσης χωρίζεται στης δύο τάσεις. Για την περίπτωση Α η μείωση απορρόφησης συνεχίζει για τις πρώτες 5 μέρες και έπειτα σταθεροποιείται με αντίστοιχο τρόπο με πειράματα αρχικής συγκέντρωσης νιτρικού αργύρου 1x10⁻⁴ M. Για την περίπτωση B, η μείωση της απορρόφησης συνεχίζει με μικρό ρυθμό μείωσης, ενώ έχει την τάση σταθεροποίησης ως προς τον χρόνο, με αντίστοιχο τρόπο με τα πειράματα αρχικής συγκέντρωσης νιτρικού αργύρου 5,7x10⁻⁴ M, τόσο για την ΠΟΜ SiW₁₂O₄₀⁴⁻, όσο και για την ΠΟΜ H₂W₁₂O₄₀⁶⁻. Επειδή για την αρχική συγκέντρωση νιτρικού αργύρου, 2x10⁻⁴ M, τα πειράματα φαίνεται να διαχωρίζονται σε δύο τάσεις είναι δύσκολο να εξαχθεί ένα συμπέρασμα. Η υπόθεση των δύο τάσεων εξάγεται καθαρά λόγω αποτελεσμάτων και λόγω σύγκρισης αυτών με άλλες συγκεντρώσεις, αλλά σε κάθε περίπτωση υπάρχει μικρός αριθμός επαναλήψεων. Πάντως, για την περίπτωση Α, υπάρχει και καλή επαναληψιμότητα πειράματος και σταθερότητα, ενώ για την περίπτωση Β υπάρχει επαναληψιμότητα, αλλά όχι σταθερότητα⁻ μόνο τάση σταθεροποίησης του κολλοειδούς διαλύματος.

◆Για την αρχική συγκέντρωση νιτρικού αργύρου 5,7x10⁻⁴M (γράφημα 9.34 έως γράφημα 9.37), παρατηρείται πως τα αποτελέσματα ομοιάζουν με τα αποτελέσματα για αρχική συγκέντρωση νιτρικού αργύρου 5,7x10⁻⁴M για την ΠΟΜ H₂W₁₂O₄₀⁶⁻. Δηλαδή παρατηρείται αρχικά η απότομη πτώση της απορρόφησης για την πρώτη μέρα και έπειτα συνέχιση της πτώσης με μικρότερο ρυθμό, η οποία καταλήγει σε τάση σταθεροποίησης. Ταυτόχρονα, το μήκος κύματος έχει επίσης την αντίστοιχη τάση σταθεροποίησης την 16ⁿ μέρα οφείλεται σε λάθος ρύθμιση του οργάνου, που επηρεάζει με συστηματικό σφάλμα την τιμή απορρόφησης, όχι όμως και το μήκος κύματος. Η πραγματική απορρόφηση είναι μικρότερη.

Τόσο από τα αποτελέσματα, όσο και από τη θεωρητική εισαγωγή για την σταθεροποίηση, γίνεται αντιληπτό πως δεν είναι δυνατόν να υπάρξει δεδομένη εξήγηση των αποτελεσμάτων μηχανιστικά και προβλεπτικά. Τα αποτελέσματα έχουν αξία, γιατί παρουσιάζουν μια δεδομένη πραγματικότητα, η οποία εξηγείται στη συνέχεια μαζί με τα συμπεράσματα του πειράματος. Η απορρόφηση των ΝΣ-Αg εξαρτάται από τον πληθυσμό τους, αλλά όχι μόνο από αυτόν. Επίσης στην παρούσα φάση δεν είναι γνωστό το ποσοστό εξάρτησης, ούτε αν αυτό μεταβάλλεται κατά τη εξέλιξη των διεργασιών ωρίμανσης. Επίσης, το μήκος κύματος απορρόφησης εξαρτάται από το μέγεθος των ΝΣ-Αg με βεβαιότητα, μόνο για μεγέθη ΝΣ-Ag μεγαλύτερα των 25nm και για μήκη κύματος πάνω από περίπου 430nm. Τόσο από τα φάσματα, όσο και από τις εικόνες ΤΕΜ και την βιβλιογραφία, φαίνεται πως τα ΝΣ-Αg των πειραμάτων που εξετάστηκαν είναι μικρότερα των 25nm. Έτσι, τα φάσματα και οι μεταβολές τους ως προς τον χρόνο δεν μπορούν να έχουν μια απόλυτη ερμηνεία. Αυτά όμως που συμπεραίνονται, είναι πως τα παραγόμενα ΝΣ-Αg είναι σταθερά για μεγάλα χρονικά διαστήματα (μήνας), στη μορφή κολλοειδούς αργύρου, με τις δεδομένες συνθήκες τόσο παραγωγής τους, όσο και σταθεροποίησής τους. Κατά το πέρας του χρόνου αυτού, υπάρχουν αλληλεπιδράσεις στα ΝΣ-Αg, που αντικατοπτρίζονται με τις μεταβολές των φασμάτων των κολλοειδών διαλυμάτων ΝΣ-Αg ως προς τον χρόνο. Οι μεταβολές αυτές ονομάζονται

ωρίμανση. Κατά την ωρίμανση θεωρείται, και βάση των αποτελεσμάτων, πως μέρος των ΝΣ-Αg αδρανοποιείται λόγω συσσωμάτωσης. Ιδιαίτερη σημασία έχει η παρατήρηση της απότομης πτώσης της απορρόφησης που συμβαίνει τις πρώτες ώρες σε όλα τα πειράματα. Η έκταση που τελικά αυτή συμβαίνει φαίνεται να επηρεάζεται ασθενώς από τις συνθήκες (αρχική συγκέντρωση νιτρικού αργύρου), αλλά έχει σημασία να τονισθεί πως κατά την διεξαγωγή της, σε κάθε περίπτωση οι μακροσκοπικές συνθήκες (συγκεντρώσεις, θερμοκρασία, πίεση κλπ.) παραμένουν σταθερές, άρα οι διεργασίες που συμβαίνουν έχουν σχέση με τις μικροσκοπικές συνθήκες. Αυτή η διεργασία ονομάζεται στην παρούσα εργασία "αρχική ωρίμανση" και φαίνεται πως, πρώτον συμβαίνει σε κάθε περίπτωση, δεύτερον πως διαχωρίζεται από τις μετέπειτα διεργασίες και τρίτον πως συμβαίνει για πεπερασμένο χρόνο (εντός του πρώτου 24ωρου). Παρουσιάζει ενδιαφέρον η μελέτη του φαινομένου της αρχικής ωρίμανσης σε βάθος, για να κατανοηθεί ο λόγος και ο μηχανισμός του φαινομένου. Άλλη σημαντική παρατήρηση είναι η εξάρτηση της σταθερότητας από τη φαινόμενη συγκέντρωση ΝΣ-Αg, δηλαδή η εξάρτηση της διεργασίας της ωρίμανσης από τη φαινόμενη συγκέντρωση. Αυτή η φαινόμενη συγκέντρωση εξαρτάται με απόλυτο τρόπο από την αρχική συγκέντρωση του νιτρικού αργύρου. Τέλος, απομένει η εξήγηση της παρατήρησης τόσο της μεταβολής, όσο και των απόλυτων τιμών του μήκους κύματος της κορυφής απορρόφησης. Πιστεύεται, πως παρόλο που τα πειράματα σταθερότητας που διεξήχθησαν σε αυτή την εργασία δεν δίνουν πολύ συγκεκριμένες απαντήσεις και εξηγήσεις, είναι πολύ σημαντικά, διότι ως αποτελέσματα μπορούν τόσο, να κατευθύνουν την έρευνα σε συγκεκριμένα σημεία βάσει παρατηρήσεων, όπως το φαινόμενο της αρχικής ωρίμανσης, όπως και ότι τα ίδια μπορούν να αποτελέσουν αποτελέσματα προς σύγκριση. Το τελικό συμπέρασμα είναι πως διαλύματα κολλοειδούς αργύρου ΝΣ-Αα μπορούν να σταθεροποιηθούν για μεγάλους χρόνους, απλά σε συνθήκες δωματίου, με ΠΟΜ ως σταθεροποιητικό παράγοντα.

13. Φωτοκαταλυτική συμπεριφορά συστήματος

Στο κεφάλαιο 11 μελετάται η φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του συστήματος ΝΣ-Αg/ΠΟΜ. Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, έχουν ισχυρή φωτοκαταλυτική δράση, δηλαδή καταλύουν αντιδράσεις φωτόλυσης χωρίς αυτά να καταναλώνονται. Οι ΠΟΜ μπορούν να καταλύσουν τόσο οξειδωτικές, όσο και αναγωγικές αντιδράσεις. Μάλιστα, παρουσία ακτινοβολίας οι ΠΟΜ μπορούν να αποικοδομήσουν πλήρως οργανικές ουσίες προς ανόργανα στοιχεία, όπως διοξείδιο του άνθρακα και ανόργανα άλατα. Τα νανοσωματίδια αργύρου αλληλεπιδρούν με το φως μέσω συντονισμού των πλασμονίων επιφανείας. Επίσης διαθέτουν στοιβάδα αγωγιμότητας, η οποία μπορεί τόσο να προσλάβει ηλεκτρόνια, όσο και να προσφέρει, χωρίς να αλλάζει η δομή του μετάλλου. Τέλος, τα ΝΣ-Αg προσροφούν στην επιφάνεια τους ΠΟΜ, οι οποίες και σταθεροποιούν τα ΝΣ-Αg. Με την μέθοδο παραγωγής ΝΣ-Αg με ΠΟΜ, προκύπτει κολλοειδές διάλυμα αργύρου, παρουσία ΠΟΜ, η οποία διαδραματίζει και τον ρόλο του σταθεροποιητικού παράγοντα για τα ΝΣ-Αg. Έτσι, στο κεφάλαιο 11 εξετάζεται εάν τα ΝΣ-Αg επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική συμπεριφορά της ΠΟΜ. Τα ΝΣ-Αg θεωρητικά, θα μπορούσαν να έχουν τόσο θετική συνεισφορά στην φωτοκαταλυτική διεργασία, όσο και αρνητική. Η θετική συνεισφορά θα μπορούσε να οφείλεται στην αλληλεπίδραση των ΝΣ-Αg με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, στην σταθεροποίηση του εξιτονίου μέσω απαγωγής του ηλεκτρονίου στην στοιβάδα αγωγιμότητας, ή στην ενεργό συμμετοχή των ΝΣ-Αg στον μηχανισμό φωτοκατάλυσης, κυρίως μέσω απεντοπισμού του εξιτονίου, προσθέτοντας ταυτόχρονα μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια, για την διεξαγωγή των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Από την άλλη, τα ΝΣ-Αg μπορούν να έχουν αρνητική συνεισφορά στην φωτοκαταλυτική διεργασία, η οποία θα μπορούσε να οφείλεται στην καταστροφή του εξιτονίου με προσφορά ηλεκρονίου από την στοιβάδα αγωγιμότητας, στην δραστική μείωση της ενεργής συγκέντρωσης της ΠΟΜ, λόγω προσρόφησής της στην επιφάνεια των ΝΣ-Αg, ή λόγω απορρόφησης και σκέδασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Στο κεφάλαιο 11 εξετάστηκε, τόσο η οξειδωτική φωτοκατάλυση ρύπου (κεφάλαιο 11.1), όσο και η αναγωγική φωτοκατάλυση ρύπου (κεφάλαιο 11.2). Στο κεφάλαιο 11.1 εξετάζεται η φωτοκαταλυτική οξειδωτική αποικοδόμηση του ρύπου 2,4 διχλωροφαινόλη. Η πορεία αποικοδόμησής της παρακολουθήθηκε με HPLC και για τον λόγο αυτό κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη αναφοράς από γνωστές συγκεντρώσεις 2,4 διχλωροφαινόλης. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 11.1 και η καμπύλη παρουσιάζεται στο γράφημα 11.1. Στα γραφήματα 11.2 και 11.3 παρουσιάζεται η πορεία φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της 2,4 διχλωροφαινόλης από την ΠΟΜ (κόκκινο) και από το σύστημα ΝΣ-Ag/ΠΟΜ (μπλε). Από τα αποτελέσματα των γραφημάτων 11.2 και 11.3 παρουσιάζεται μια στέρηση του συστήματος ΝΣ-Ag/ΠΟΜ σε σχέση με την ΠΟΜ. Φαίνεται δηλαδή μια αρνητική συμβολή των ΝΣ-Ag στην φωτοκαταλυτική διεργασία. Θα πρέπει να θεωρηθεί οριακά αρνητική η συμβολή των ΝΣ-Αg και αυτό επειδή πρώτον, οι ταχύτητες των αντιδράσεων βρίσκονται στην ίδια τάξη μεγέθους και επειδή λόγω της διαφοράς των συστημάτων, αλλά και της ίδιας της μεθόδου παρακολούθησης, η ακρίβεια των αποτελεσμάτων δεν απέχει πολύ από τις διαφορές στα αποτελέσματα. Στο κεφάλαιο 11.2 εξετάζεται η φωτοκαταλυτική αναγωγική αποικοδόμηση του ρύπου Naphthol blue black (NBB). Η πορεία αποικοδόμησης του NBB παρακολουθήθηκε από φασματοφωτόμετρο, ενώ η αντιστοίχηση της απορρόφησης με την συγκέντρωση του ΝΒΒ έγινε βάσει του γνωστού συντελεστή απορρόφησης ε = 23200 M^{-1} cm⁻¹ στα 618 nm μήκος κύματος. Το φάσμα του NBB, παρουσία ΠΟΜ, φαίνεται στο γράφημα 11.4 και το φάσμα του ΝΒΒ παρουσία ΝΣ-Αg/ΠΟΜ φαίνεται στο γράφημα 11.6. Στο γράφημα 11.5 παρουσιάζονται τα φάσματα της πορείας αποικοδόμησης του ΝΒΒ με ΠΟΜ, ενώ στο γράφημα 11.7 τα φάσματα αποικοδόμησης του ΝΒΒ με ΝΣ-Ag/ΠΟΜ. Επανάληψη του πειράματος με αλλαγή της συγκεντρώσεως της ισοπροπανόλης έδωσε τα φάσματα αποικοδόμησης του NBB με ΠΟΜ του γραφήματος 11.9 και τα φάσματα αποικοδόμησης του ΝΒΒ με ΝΣ-Αg/ΠΟΜ του γραφήματος 11.10. Από τα φάσματα αυτά καταστρώθηκαν γραφήματα μείωσης της απορρόφησης του ΝΒΒ σε σχέση με τον χρόνο, ώστε να είναι δυνατές συγκρίσεις της ταχύτητας αποικοδόμησης για κάθε περίπτωση. Για το πρώτο πείραμα (γράφημα 11.12), όσο και για το δεύτερο πείραμα (γράφημα 11.13), παρουσιάζεται αντίστοιχης κατάσταση στέρησης του συστήματος ΝΣ-Ag/ΠΟΜ σε σχέση με την ΠΟΜ, όπως και για την οξειδωτική πορεία του κεφαλαίου 11.1. Στην περίπτωση αναγωγής, η στέρηση που παρατηρείται είναι ακόμα μικρότερη της στέρησης για την οξειδωτική πορεία, από την άλλη, η ακρίβεια τον αποτελεσμάτων θεωρείται μεγαλύτερη.

Συμπερασματικά, τα ΝΣ-Ag δεν φαίνεται να επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική συμπεριφορά της ΠΟΜ. Η μικρή αρνητική συμβολή εξηγείται είτε λόγω απορρόφησης και σκέδασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, που αντιστοιχεί σε μικρότερη έντασή της για την ΠΟΜ, είτε λόγω ανταγωνισμού των μηχανισμών θετικής και αρνητικής συμβολής, με αποτέλεσμα την σχεδόν αλληλοεξουδετέρωση τους. Παρότι, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας της ΠΟΜ είναι παρόμοια, θεωρείται πως τα ΝΣ-Ag εμπλέκονται στον μηχανισμό φωτοκατάλυσης, αλλά δεν είναι δυνατόν να εκτιμηθεί, ο τρόπος και η ένταση που το κάνουν αυτό. Στις δεδομένες συνθήκες, που θεωρούνται και οι πιο κοινές (θερμοκρασία δωματίου, συνήθεις συγκεντρώσεις και μέτρια ένταση ακτινοβολίας), δεν υπάρχει σημαντική συμβολή των ΝΣ-Ag στην φωτοκαταλυτική δραστικότητα της ΠΟΜ (εκτός της συστηματικής μικρής αρνητικής συμβολής) και για να διαπιστωθεί το εάν και με ποιο τρόπο επηρεάζουν ή εμπλέκονται στο μηχανισμό φωτοκατάλυσης τα ΝΣ-Ag θα πρέπει να διεξαχθούν εξειδικευμένα πείραμα.

Συντμήσεις και η ανάπτυξή τους

ΕΚΠΑ	Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος"	"Δημόκριτος" Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών
ПОМ	Πολυοξομεταλλική ένωση
NΣ-Ag	Νανοσωματίδια Αργύρου
2,4-DCP	2,4 διχλωροφαινόλn
NBB	Naphthol blue black
ΠΔΟ	Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης
SPR	Συντονισμός Επιφανειακών Πλασμονίων
LSPR	Τοπικός Επιφανειακός Πλασμονικός Συντονισμός
HPLC	Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης
TEM	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης

Βιβλιογραφία

- 1. Pope, M.T. and A. Muller, *Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 1991. **30**(1): p. 34-48.
- 2. Rosenhei.L, D. Speiser, and A. Haim, *Reduction of Ethylenediaminetetraacetatocobaltate(lii) Complexes by Hexacyanoferrate(li).* Inorganic Chemistry, 1974. **13**(7): p. 1571-1575.
- 3. Baker, L.C.W. and D.C. Glick, *Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation.* Chem. Rev., 1998. **98**(1): p. 3-49.
- 4. Keggin, J.F., *Structure of the Molecule of i2-Phosphotungstic.* Nature, 1933. **131**: p. 908-909.
- 5. Neumann, R. and C. Abugnim, *Alkene Oxidation Catalyzed by a Ruthenium-Substituted Heteropolyanion, Siru(L)W11o39 the Mechanism of the Periodate Mediated Oxidative Cleavage.* Journal of the American Chemical Society, 1990. **112**(16): p. 6025-6031.
- 6. Jeannin, Y.P., *The nomenclature of polyoxometalates: How to connect a name and a structure.* Chem. Rev., 1998. **98**(1): p. 51-76.
- 7. Housecroft, C.E. and A.G. Sharpe, *Inorganic chemistry* 2006, Harlow: Prentice Hall.
- 8. Benjah-bmm27, *Heteropoly acid*, Phosphotungstate-3D-polyhedra.png, Editor 2007, Wikipedia: Wikimedia Commons.
- 9. Axiosaurus, *Dawson ion*, D. ion.png, Editor 2007, wikipedia: Wikimedia Commons.
- 10. Parsons, R. and T. VanderNoot, J. Electroanal. Chem., 1988. 257: p. 9.
- 11. Silverma.J, Soltzber.Lj, N.F. Yannoni, and A.P. Krukonis, *Perchlorodiphenylmethyl Stable Free Radical X-Ray Analysis of a Disordered Mixed Crystal.* Journal of Physical Chemistry, 1971. **75**(9): p. 1246-&.
- 12. Walter, G., *Keggin structure*, Kegginstructure.jpg, Editor 2007, Wikipedia: Wikimedia Commons.
- 13. Keggin, J.F., *The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid.* Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1934. **144**(851): p. 75-100.
- 14. Brown, G.M., M.-R. Noe-Spirlet, W.R. Busing, and H.A. Levy, Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate, (H5O2+)3(PW12O403-). The true structure of Keggin's `pentahydrate' from single-crystal X-ray and neutron diffraction data. Acta Crystallographica Section B, 1977. **33**(4): p. 1038-1046.
- 15. Izumi, Y., K. Urabe, and M. Onaka, *Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions* 1992, Tokoyo: Kodansha Ltd. 166.
- 16. Ballhausen, C.J. and H.B. Gray, *The Electronic Structure of the Vanadyl Ion.* Inorganic Chemistry, 1962. **1**(1): p. 111-122.
- 17. Varga, G.M., E. Papaconstantinou, and M.T. Pope, *Heteropoly blues. IV. Spectroscopic and magnetic properties of some reduced polytungstates.* Inorg. Chem., 1970. **9**(3): p. 662-667.
- 18. Katsoulis, D.E., *A Survey of Applications of Polyoxometalates.* Chem. Rev., 1998. **98**(1): p. 359-388.
- 19. Harmalker, S.P., M.A. Leparulo, and M.T. Pope, *Mixed-Valence Chemistry of Adjacent Vanadium Centers in Heteropolytungstate Anions .1. Synthesis and Electronic-Structures of Monosubstituted, Disubstituted, and Trisubstituted Derivatives of Alpha-[P2w18o62]6.* Journal of the American Chemical Society, 1983. **105**(13): p. 4286-4292.
- 20. Papaconstantinou, E., *Photochemistry of Polyoxometallates of Molybdenum and Tungsten and-or Vanadium.* Chem. Soc. Rev., 1989. **18**(1): p. 1-31.

- 21. Hiskia, A., A. Mylonas, and E. Papaconstantinou, *Comparison of the photoredox properties of polyoxometallates and semiconducting particles.* Chem. Soc. Rev., 2001. **30**(1): p. 62-69.
- 22. Tanielian, C., *Decatungstate photocatalysis.* Coord. Chem. Rev., 1998. **178-180**(Part 2): p. 1165-1181.
- 23. Hill, C.L. and C.M. Prosser-McCartha, *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds* 1993, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers 307-310.
- 24. Bradley, J.S., E.W. Hill, C. Klein, B. Chaudret, and A. Duteil, *Synthesis of Monodispersed Bimetallic Palladium Copper Nanoscale Colloids.* Chemistry of Materials, 1993. **5**(3): p. 254-256.
- 25. Chottard, G., M. Michelon, M. Herve, and G. Herve, *Modulation of the Properties of Ferricytochrome-C by Electrostatic Interactions with Heteropolytungstates.* Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society, 1987. **106**(6-7): p. 285-285.
- 26. Colton, R., M.J. McCormick, and C.D. Pannan, *Carbonyl Halides of Group-Viii Transition-Metals .7. Reactions of Palladium(I) Halocarbonyls with Bis(Diphenylphosphino)Methane and Bis(Diphenylarsino)Methane and Crystal and Molecular-Structures of These Derivatives.* Australian Journal of Chemistry, 1978. **31**(7): p. 1425-1438.
- 27. Yamase, T., T. Ikawa, H. Kokado, and E. Inoue, *Photochromism of Dimethylammonium Molybdate.* Chemistry Letters, 1973(6): p. 615-616.
- 28. Yamase, T., H. Hayashi, and T. Ikawa, *Photochromism of Iso-Propylammonium Molybdate.* Chemistry Letters, 1974(9): p. 1055-1056.
- 29. Yamase, T. and T. Ikawa, *Photochemical Study of Alkylammonium Molybdates .3. Preparation and Properties.* Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1977. **50**(3): p. 746-749.
- 30. Yamase, T., Photo-Chemical Studies of Alkylammonium Molybdates .4. Electron-Spin Resonance Study of an Irradiated Single-Crystal of Hexakis-(Isopropylammonium) Dihydrogen Octamolybdate Dihydrate. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 1978(4): p. 283-285.
- 31. Yamase, T., *Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials.* Chemical Reviews, 1998. **98**(1): p. 307-325.
- 32. Dimotikali, D. and E. Papaconstantinou, *Photochemistry of Heteropoly Electrolytes the 1-12 Tungstates.* Inorganica Chimica Acta-Articles and Letters, 1984. **87**(2): p. 177-180.
- 33. Coronado, E. and C.J. Gomez-Garcia, *Polyoxometalate-Based Molecular Materials.* Chem. Rev., 1998. **98**(1): p. 273-296.
- 34. Tao, X., W.H. Ma, T.Y. Zhang, and J.C. Zhao, *Efficient photooxidative degradation of organic compounds in the presence of iron tetrasulfophthalocyanine under visible light irradiation.* Angew. Chem. Int. Ed., 2001. **40**(16): p. 3014-3016.
- 35. Legrini, O., E. Oliveros, and A.M. Braun, *Photochemical processes for water treatment.* Chemical Reviews, 1993. **93**(2): p. 671-698.
- 36. Hiskia, A., M. Ecke, A. Troupis, A. Kokorakis, H. Hennig, and E. Papaconstantinou, *Sonolytic, photolytic, and photocatalytic decomposition of atrazine in the presence of polyoxometalates.* Environ Sci Technol, 2001. **35**(11): p. 2358-64.
- 37. Yoon, M., J.A. Chang, Y. Kim, J.R. Choi, K. Kim, and S.J. Lee, *Heteropoly Acid-Incorporated TiO₂ Colloids as Novel Photocatalytic Systems Resembling the Photosynthetic Reaction Center.* J. Phys. Chem. B, 2001. **105**(13): p. 2539-2545.
- 38. Ozer, R.R. and J.L. Ferry, *Investigation of the Photocatalytic Activity of TiO*₂ in *Polyoxometalate Systems.* Environ. Sci. Technol., 2001. **35**(15): p. 3242-3246.
- 39. Hiskia, A. and E. Papaconstantinou, *Selective photocatalytic oxidation of alcohols by heteropolytungstates.* Polyhedron, 1988. **7**(6): p. 477-481.

- 40. Hill, C.L. and C.M. Prosser-McCartha, *Photosensitization and photocatalysis using inorganic and organometallic compounds* 1993, Netherlands: Kluwer Academic Publishers 307-310.
- 41. Williamson, M.M., D.A. Bouchard, and C.L. Hill, *Characterization of a weak intermolecular photosensitive complex between an organic substrate and a polyoxometalate. Crystal and molecular structure of .alpha.-H₃PMo₁₂O₄₀-6DMA-CH₃CN-0.5H₂O (DMA = N,N-dimethylacetamide). Inorg. Chem., 1987. 26(9): p. 1436-1441.*
- 42. Hill, C.L., D.A. Bouchard, M. Kadkhodayan, M.M. Williamson, J.A. Schmidt, and E.F. Hilinski, *Catalytic photochemical oxidation of organic substrates by polyoxometalates. Picosecond spectroscopy, photochemistry, and structural properties of charge-transfer complexes between heteropolytungstic acids and dipolar organic compounds.* Journal of the American Chemical Society, 1988. **110**(16): p. 5471-5479.
- 43. Gomez-Garcia, C.J., C. Gimenez-Saiz, S. Triki, E. Coronado, P. Le Magueres, L. Ouahab, L. Ducasse, C. Sourisseau, and P. Delhaes, *Coexistence of Magnetic and Delocalized Electrons in Hybrid Molecular Materials. The Series of Organic-Inorganic Radical Salts (BEDT-TTF)*₈[XW₁₂O₄₀](solv)_n (X = 2(H⁺), B^{III}, Si^{IV}, Cu^{II}, Co^{II}, and Fe^{III}; solv = H₂O, CH₃CN). Inorg. Chem., 1995. **34**(16): p. 4139-4151.
- 44. Barcza, L. and M.T. Pope, *Heteroconjugation of inorganic anions in nonaqueous solvents. III. Complexes of polymolybdates and -tungstates with chloral hydrate.* J. Phys. Chem., 1975. **79**(1): p. 92-93.
- 45. Δημοτίκαλη, Δ., Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1984.
- 46. Fox, M.A., R. Cardona, and E. Gaillard, *Photoactivation of metal oxide surfaces: photocatalyzed oxidation of alcohols by heteropolytungstates.* J. Am. Chem. Soc., 1987. **109**(21): p. 6347-6354.
- 47. Papaconstantinou, E., D. Dimotikali, and A. Politou, *Photochemistry of heteropoly electrolytes. The 18-molybdodiphosphate.* Inorg. Chim. Acta, 1980. **43**: p. 155-158.
- 48. Einaga, H. and M. Misono, *Photocatalyzed Decomposition of 4-Chlorophenol by Keggin-Type Heteropolytungstate.* Bull. Chem. Soc. Jpn., 1997. **70**(7): p. 1551-1557.
- 49. Hill, C.L. and D.A. Bouchard, *Catalytic photochemical dehydrogenation of organic substrates by polyoxometalates.* Journal of the American Chemical Society, 1985. **107**(18): p. 5148-5157.
- 50. Prossermccartha, C.M., M. Kadkhodayan, M.M. Williamson, D.A. Bouchard, and C.L. Hill, *Photochemistry, Spectroscopy, and X-Ray Structure of an Intermolecular Charge-Transfer Complex between an Organic Substrate and a Polyoxometallate, Alpha-H*₃*PMo*₁₂*O*₄₀*x*6(*Tetramethylurea*). J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1986(24): p. 1747-1748.
- 51. Mylonas, A. and E. Papaconstantinou, *On the mechanism of photocatalytic degradation of chlorinated phenols to CO₂ and HCl by polyoxometalates.* J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1996. **94**(1): p. 77-82.
- 52. Kraut, B. and G. Ferraudi, Intermediates in the early events of heteropolymolybdate-catalyzed photodehydrogenations: the picosecondnanosecond reactions of $M(OH)_6Mo_6O_{18}^{n-}$, where $M = A^{\parallel\parallel}$ (n = 3), $Rh^{\parallel\parallel}$ (n = 3), $Fe^{\parallel\parallel}$ (n = 3), $Cr^{\parallel\parallel}$ (n = 3), and Ni^{\parallel} (n = 4). Inorganic Chemistry, 1990. **29**(23): p. 4834-4837.
- 53. Hill, C.L., M. Kozik, J. Winkler, Y.Q. Hou, and C.M. Prosser-McCartha, *Polyoxometalates in Catalytic Photochemical Hydrocarbon Functionalization and Photomicrolithography - Excited-State Lifetimes and Subsequent Thermal Processes Involving W*₁₀*O*₃₂⁴⁻. Adv. Chem. Ser., 1993(238): p. 243-259.
- 54. Mylonas, A., A. Hiskia, E. Androulaki, D. Dimotikali, and E. Papaconstantinou, New aspect of the mechanism of photocatalytic oxidation of organic compounds by polyoxometalates in aqueous solutions. The selective photooxidation of

propan-2-ol to propanone: The role of OH radicals. Phys. Chem. Chem. Phys., 1999. **1**(3): p. 437-440.

- 55. Duncan, D.C. and M.A. Fox, *Early Events in Decatungstate Photocatalyzed Oxidations: A Nanosecond Laser Transient Absorbance Reinvestigation.* J. Phys. Chem. A, 1998. **102**(24): p. 4559-4567.
- 56. Μυλωνάς, Α., Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 1996.
- 57. Kozhevnikov, I.V., *Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions.* Chem Rev, 1998. **98**(1): p. 171-198.
- 58. Maldotti, A., R. Amadelli, V. Carassiti, and A. Molinari, *Catalytic oxygenation of cyclohexane by photoexcited (nBu*₄*N*)₄*W*₁₀*O*₃₂*: the role of radicals.* Inorg. Chim. Acta, 1997. **256**(2): p. 309-312.
- 59. Ward, M.D., J.F. Brazdil, and R.K. Grasselli, *Photocatalytic alcohol dehydrogenation using ammonium heptamolybdate.* The Journal of Physical Chemistry, 1984. **88**(19): p. 4210-4213.
- 60. Ανδρουλάκη, Ε., Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2001.
- 61. Yamase, T. and T. Kurozumi, *Photo-Reduction of Polymolybdates(Vi) in Aqueous-Solutions Containing Acetic-Acid.* J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1983(10): p. 2205-2209.
- 62. Kormali, P., T. Triantis, D. Dimotikali, A. Hiskia, and E. Papaconstantinou, *On the photooxidative behavior of TiO₂ and PW*₁₂O₄₀³⁻: *OH radicals versus holes.* Appl. Catal. B: Environ., 2006. **68**(3-4): p. 139-146.
- 63. Texier, I., J. Ouazzani, J. Delaire, and C. Giannotti, *Study of the mechanisms of the photodegradation of atrazine in the presence of two photocatalysts: TiO*₂ and *Na*₄*W*₁₀*O*₃₂. Tetrahedron, 1999. **55**(11): p. 3401-3412.
- 64. Texier, I., J.A. Delaire, and C. Giannotti, *Reactivity of the charge transfer excited state of sodium decatungstate at the nanosecond time scale.* Phys. Chem. Chem. Phys., 2000. **2**(6): p. 1205-1212.
- 65. Ozer, R.R. and J.L. Ferry, *Kinetic Probes of the Mechanism of Polyoxometalate-Mediated Photocatalytic Oxidation of Chlorinated Organics.* J. Phys. Chem. B, 2000. **104**(40): p. 9444-9448.
- 66. Haggin, J., *Catalysis Critical to Benign Process Design.* Chem. Engin. News, 1994. **72**(16): p. 22-25.
- 67. Mizuno, N. and M. Misono, *Heterogeneous Catalysis.* Chem. Rev., 1998. **98**(1): p. 199-218.
- 68. Misono, M., Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. Chem. Commun., 2001(13): p. 1141-1152.
- 69. Hill, C.L. and X. Zhang, *A 'smart' catalyst that self-assembles under turnover conditions.* Nature, 1995. **373**(6512): p. 324-326.
- Weinstock, I.A., E.M.G. Barbuzzi, M.W. Wemple, J.J. Cowan, R.S. Reiner, D.M. Sonnen, R.A. Heintz, J.S. Bond, and C.L. Hill, *Equilibrating metal-oxide cluster ensembles for oxidation reactions using oxygen in water.* Nature, 2001. 414(6860): p. 191-195.
- 71. Sato, K., M. Aoki, and R. Noyori, *A "Green" Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexenes with 30 Percent Hydrogen Peroxide.* Science, 1998. **281**(5383): p. 1646-1647.
- 72. Maksimova, G.M., A.L. Chuvilin, E.A. Moroz, V.A. Likholobov, and K.I. Matveev, *Preparation of colloidal solutions of noble metals stabilized by polyoxometalates and supported catalysts based on these solutions.* Kinet. Catal., 2004. **45**(6): p. 870-878.

- 73. Rhule, J.T., C.L. Hill, D.A. Judd, and R.F. Schinazi, *Polyoxometalates in Medicine*. Chem. Rev., 1998. **98**(1): p. 327-358.
- 74. Liu, J., E.B. Wang, and L.N. Ji, *The development of polyoxometalates as antivirus drugs.* Progr. Chem., 2006. **18**(1): p. 114-119.
- 75. Yamase, T., *Anti-tumor, -viral, and -bacterial activities of polyoxometalates for realizing an inorganic drug.* J. Mater. Chem., 2005. **15**(45): p. 4773-4782.
- 76. Mylonas, A. and E. Papaconstantinou, *Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO2 and HCI with polyoxotungstates in aqueous solution.* J. Mol. Catal., 1994. **92**(3): p. 261-267.
- 77. Mylonas, A., E. Papaconstantinou, and V. Roussis, *Photocatalytic degradation of phenol and p-cresol by polyoxotungstates. mechanistic implications.* Polyhedron, 1996. **15**(19): p. 3211-3217.
- 78. Hiskia, A., E. Androulaki, A. Mylonas, A. Troupis, and E. Papaconstantinou, *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications* 2001, Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 417-424.
- 79. Yamase, T. and R. Watanabe, *Photoredox Chemistry of Keggin Dodecatungstoborate [BW*₁₂O₄₀]⁵⁻ and Role of Heterogeneous Catalysis in Hydrogen Formation. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1986(8): p. 1669-1673.
- 80. Androulaki, E., A. Hiskia, D. Dimotikali, C. Minero, P. Calza, E. Pelizzetti, and E. Papaconstantinou, *Light induced elimination of mono-and polychlorinated phenols from aqueous solutions by PW*₁₂O₄₀³⁻. *The case of 2.4.6-trichlorophenol.* Environ. Sci. Technol., 2000. **34**(10): p. 2024-2028.
- 81. Αντωναράκη, Σ., Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2008.
- 82. Einaga, H. and M. Misono, *Photocatalysis of H₃PW*₁₂O₄₀ for 4-Chlorophenol *Decomposition in Aqueous Media.* Bull. Chem. Soc. Jpn., 1996. **69**(12): p. 3435-3441.
- 83. Antonaraki, S., E. Androulaki, D. Dimotikali, A. Hiskia, and E. Papaconstantinou, *Photolytic degradation of all chlorophenols with polyoxometallates and H*₂O₂. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2002. **148**(1-3): p. 191-197.
- 84. Οικονόμου, Μ., Α. Χισκιά, and Η. Παπακωνσταντίνου, 18° Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, Αθήνα, 2001: p. Πρακτικά Συνεδρίου, σελ. 641-644.
- 85. Hiskia, A., M. Economou, N. Moratis, F.D. Krokos, E. Papaconstantinou, and B.E. Mazomenos, Proceedings of the 1st European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment, Ioannina, Greece 2000: p. 27-30.
- 86. Hiskia, A., A. Mylonas, D. Tsipi, and E. Papaconstantinou, *Photocatalytic Degradation of Lindane in Aqueous Solution*. Pestic. Sci., 1997. **50**(2): p. 171-174.
- 87. Γκίκα, Ε., Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης του Τομέα Χημείας και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2001.
- 88. Gkika, E., P. Kormali, S. Antonaraki, D. Dimoticali, E. Papaconstantinou, and A. Hiskia, *Polyoxometallates as effective photocatalysts in water purification from pesticides.* International Journal of Photoenergy, 2004. **6**(4): p. 227-231.
- 89. Texier, I., C. Giannotti, S. Malato, C. Richter, and J. Delaire, *Solar photodegradation of pesticides in water by sodium decatungstate.* Catal. Today, 1999. **54**(2-3): p. 297-307.
- 90. Friesen, D.A., L. Morello, J.V. Headley, and C.H. Langford, *Factors influencing relative efficiency in photo-oxidations of organic molecules by* Cs₃PW₁₂O₄₀ and TiO₂ colloidal photocatalysts. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2000. **133**(3): p. 213-220.
- 91. Hu, C.W., B. Yue, and T. Yamase, *Photoassisted dehalogenation of organo-chlorine compounds by paratungstate A in aqueous solutions.* Appl Catal. A: General, 2000. **194-195**: p. 99-107.

- 92. Guo, Y., Y. Wang, C. Hu, Y. Wang, E. Wang, Y. Zhou, and S. Feng, *Microporous Polyoxometalates POMs/SiO₂: Synthesis and Photocatalytic Degradation of Aqueous Organocholorine Pesticides.* Chem. Mater., 2000. **12**(11): p. 3501-3508.
- 93. Guo, Y.H., D.F. Li, C.W. Hu, Y.H. Wang, and E. Wang, *Layered double hydroxides pillared by tungsten polyoxometalates Synthesis and photocatalytic activity.* Int. J. Inorg. Mater., 2001. **3**(4-5): p. 347-355.
- 94. Nomiya, K., Y. Sugie, T. Miyazaki, and M. Miwa, *Catalysis by heteropolyacids--ix. Photocatalytic oxidation of isopropyl alcohol to acetone under oxygen using tetrabutylammonium decatungstate.* Polyhedron, 1986. **5**(7): p. 1267-1271.
- 95. Tanielian, C., K. Duffy, and A. Jones, *Kinetic and Mechanistic Aspects of Photocatalysis by Polyoxotungstates: A Laser Flash Photolysis, Pulse Radiolysis, and Continuous Photolysis Study.* J. Phys. Chem. B, 1997. **101**(21): p. 4276-4282.
- 96. Dondi, D., M. Fagnoni, and A. Albini, *Tetrabutylammonium Decatungstate-Photosensitized Alkylation of Electrophilic Alkenes: Convenient Functionalization of Aliphatic C&bond;H Bonds.* Chem. Eur. J., 2006. **12**(15): p. 4153-4163.
- 97. Weinstock, I.A., *Homogeneous-Phase Electron-Transfer Reactions of Polyoxometalates.* Chem. Rev., 1998. **98**(1): p. 113-170.
- 98. Sattari, D. and C.L. Hill, *Catalytic carbon-halogen bond cleavage chemistry by redox-active polyoxometalates.* J. Am. Chem. Soc., 1993. **115**(11): p. 4649-4657.
- Sattari, D. and C.L. Hill, *Photochemical Dehalogenation of Carbon-Tetrachloride* by Alcohols Catalyzed by Polyoxotungstates. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1990(8): p. 634-635.
- 100. Pelizzetti, E. and C. Minero, *Role of oxidative and reductive pathways in the photocatalytic degradation of organic compounds.* Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Asp., 1999. **151**(1-2): p. 321-327.
- Amadelli, R., G. Varani, A. Maldotti, and V. Carassiti, *Reduction of Nitroaromatic Compounds by Photo-Reduced Heteropolytungstates.* J. Mol. Catal., 1990. 59(3): p. L9-L14.
- 102. Troupis, A., E. Gkika, A. Hiskia, and E. Papaconstantinou, *Photocatalytic reductive destruction of azo dyes by polyoxometalates.* J. Adv. Oxid. Techn., 2007: p. 79-84.
- 103. Troupis, A., T.M. Triands, E. Gkika, A. Hiskia, and E. Papaconstantinou, *Photocatalytic reductive-oxidative degradation of Acid Orange 7 by polyoxometalates.* Appl. Catal. B Envir., 2009. **86**(1-2): p. 98-107.
- 104. Troupis, A., E. Gkika, T. Triantis, A. Hiskia, and E. Papaconstantinou, *Photocatalytic reductive destruction of azo dyes by polyoxometallates: Naphthol blue black.* J. Photochem. Photobiol. A Chem, 2007. **188**(2-3): p. 272-278.
- 105. Yamase, T., *Production of Hydrogen by Photogalvanic Cell .4. Photoelectrochemistry of Alkylammonium Tungstate.* Inorg. Chim. Acta, 1981. **54**(4): p. L165-L167.
- 106. Yamase, T., N. Takabayashi, and M. Kaji, *Solution Photochemistry of Tetrakis(Tetrabutylammonium) Decatungstate(Vi) and Catalytic Hydrogen Evolution from Alcohols.* J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1984(5): p. 793-799.
- 107. Argitis, P. and E. Papaconstantinou, *Photocatalytic multielectron photoreduction of 18-tungstodiphosphate in the presence of organic compounds -- production of hydrogen.* J. Photochem., 1985. **30**(4): p. 445-451.
- 108. Ioannidis, A. and E. Papaconstantinou, *Photocatalytic generation of hydrogen by 1:12 heteropolytungstates with concomitant oxidation of organic compounds.* Inorg. Chem., 1985. **24**(3): p. 439-441.
- 109. Savinov, E.N., S.S. Saidkhanov, and V.N. Parmon, *Photocatalytic Liberation of Hydrogen from Aqueous-Alcoholic Solutions of Heteropoly Acids of the 12th Order.* Kinet. Catal., 1983. **24**(1): p. 55-59.

- 110. Akid, R. and J.R. Darwent, *Heteropolytungstates as Catalysts for the Photochemical Reduction of Oxygen and Water.* J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1985(2): p. 395-399.
- 111. Papaconstantinou, E. and A. Ioannidis, *Photogalvanic cells using heteropoly electrolytes.* Inorg. Chim. Acta, 1983. **75**: p. 235-236.
- 112. Τρουπής, Α., Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2003.
- 113. Troupis, A., A. Hiskia, and E. Papaconstantinou, *Photocatalytic reduction and recovery of copper by polyoxometalates.* Environmental Science & Technology, 2002. **36**(24): p. 5355-5362.
- 114. Troupis, A., A. Hiskia, and E. Papaconstantinou, *Photocatalytic reduction recovery of silver using polyoxometalates.* Applied Catalysis B-Environmental, 2003. **42**(3): p. 305-315.
- 115. Troupis, A., A. Hiskia, and E. Papaconstantinou, *Selective photocatalytic reduction-recovery of palladium using polyoxometallates.* Applied Catalysis B-Environmental, 2004. **52**(1): p. 41-48.
- 116. Troupis, A., A. Hiskia, and E. Papaconstantinou, *Reduction and recovery of metals from aqueous solutions with polyoxometallates.* New Journal of Chemistry, 2001. **25**(3): p. 361-363.
- 117. Pillai, V., P. Kumar, M.J. Hou, P. Ayyub, and D.O. Shah, *Preparation of nanoparticles of silver halides, superconductors and magnetic materials using water-in-oil microemulsions as nano-reactors.* Adv. Colloid Interface Sci., 1995. **55**: p. 241-269.
- 118. Troupis, A., E. Gkika, A. Hiskia, and E. Papaconstantinou, *Photocatalytic reduction of metals using polyoxometallates: recovery of metals or synthesis of metal nanoparticles.* Compt. Rend. Chim., 2006: p. 851-857.
- 119. Troupis, A., A. Hiskia, and E. Papaconstantinou, *Synthesis of metal nanoparticles by using polyoxometalates as photocatalysts and stabilizers.* Angew. Chem., 2002. **41**(11): p. 1911-1914.
- 120. Troupis, A., A. Hiskia, and E. Papaconstantinou, *Size selective synthesis of metal nanoparticles*, 2006.
- 121. Troupis, A., T. Triantis, A. Hiskia, and E. Papaconstantinou, *Rate-Redox-Controlled Size-Selective Synthesis of Silver Nanoparticles Using Polyoxometalates.* Eur. J. Inorg. Chem., 2008(36): p. 5579-5586.
- 122. Zhang, G., B. Keita, A. Dolbecq, P. Mialane, F. Sécheresse, F. Miserque, and L. Nadjo, *Green Chemistry-Type One-Step Synthesis of Silver Nanostructures Based on MoV–MoVI Mixed-Valence Polyoxometalates.* Chemistry of Materials, 2007. **19**(24): p. 5821-5823.
- 123. Χατζηλιάδης, Δ., Νικόλαος, Αρχές Χημείας 1992, Ιωάννινα: Μακεδονικές Εκδόσεις. 559.
- 124. Levine, I.N., *Physical Chemistry* 2001, Boston: McGraw-Hill.
- 125. Auffan, M., J. Rose, J.Y. Bottero, G.V. Lowry, J.P. Jolivet, and M.R. Wiesner, *Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective.* Nature Nanotechnology, 2009. **4**(10): p. 634-641.
- 126. Gribbin, J. and M. Gribbin, *Richard Feynman: A Life in Science* 1997: Dutton Adult. 320.
- 127. Granqvist, C.G., R.A. Buhrman, J. Wyns, and A.J. Sievers, *Far-Infrared Absorption in Ultrafine AI Particles.* Physical Review Letters, 1976. **37**(10): p. 625-629.
- 128. Lindquist, E., K.N. Mosher-Howe, and X. Liu, *Nanotechnology . . . What Is It Good For? (Absolutely Everything): A Problem Definition Approach.* Review of Policy Research, 2010. **27**(3): p. 255-271.

- 129. Scheu, M., V. Veefkind, Y. Verbandt, E.M. Galan, R. Absalom, and W. Förster, *Mapping nanotechnology patents: The EPO approach.* World Patent Information, 2006. **28**(3): p. 204-211.
- 130. Royal Society Policy document, *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*, 2004, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering: London.
- 131. Σκουλικίδης, Ν.Θ., Φυσικοχημεία. Vol. 1. 1986, Αθήνα: Συμμετρία.
- 132. Bonsak, J., *Chemical synthesis of silver nanoparticles for light trapping applications in silicon solar cells*, Master of science,Oslo 2010. Materials physics. University of Oslo
- 133. Bonnemann, H., G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A.S. Tilling, K. Seevogel, and K. Siepen, *Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants Preparation and use as catalyst precursors.* J.Organomet.Chem., 1996. **520**(1-2): p. 143-162.
- 134. Lin, Y. and R.G. Finke, Novel Polyoxoanion- and Bu4N+-Stabilized, Isolable, and Redissolvable, 20-30-.ANG. Ir300-900 Nanoclusters: The Kinetically Controlled Synthesis, Characterization, and Mechanism of Formation of Organic Solvent-Soluble, Reproducible Size, and Reproducible Catalytic Activity Metal Nanoclusters. Journal of the American Chemical Society, 1994. **116**(18): p. 8335-8353.
- 135. Aiken, J.D. and R.G. Finke, Nanocluster Formation Synthetic, Kinetic, and Mechanistic Studies: The Detection of, and Then Methods To Avoid, Hydrogen Mass-Transfer Limitations in the Synthesis of Polyoxoanion- and Tetrabutylammonium-Stabilized, Near-Monodisperse 40nm Rh⁽⁰⁾ Nanoclusters. J. Am. Chem. Soc., 1998. **120**(37): p. 9545-9554.
- 136. Ruiyao, W., J. Yang, Z. Zheng, M.D. Carducci, J. Jiao, and S. Seraphin, *Dendron-Controlled Nucleation and Growth of Gold Nanoparticles*. Angew. Chem. Int. Ed., 2001. **40**(3): p. 549-552.
- 137. Forster, S. and M. Antonietti, *Amphiphilic Block Copolymers in Structure-Controlled Nanomaterial Hybrids*. Adv. Mater., 1998. **10**(3): p. 195-217.
- 138. Meldrum, F.C., B.R. Heywood, and S. Mann, *Magnetoferritin: in vitro synthesis of a novel magnetic protein.* Science, 1992. **257**(5069): p. 522-523.
- 139. Troupis, A., A. Hiskia, and E. Papaconstantinou, *Synthesis of metal nanoparticles by using polyoxometalates as photocatalysts and stabilizers.* Angewandte Chemie-International Edition, 2002. **41**(11): p. 1911-+.
- 140. Fox, M.A. and M.T. Dulay, *Heterogeneous photocatalysis.* Chemical Reviews, 1993. **93**(1): p. 341-357.
- 141. Ershov, B.G. and A.V. Gordeev, *Silver nanoparticles stabilised with heteropoly anions in an aqueous solution: optical properties and electronic polarisation.* Mendeleev Commun., 2001(4): p. 147-148.
- 142. Gordeev, A.V. and B.G. Ershov, *Radiation-chemical reduction of the polyanions* $PW_{12}O_{40}^{3-}$ and $PW_{11}O_{39}^{7-}$ in aqueous solutions: The stability of heteropoly blue and its reaction with silver ions. High Energy Chem., 1999. **33**(4): p. 218-223.
- 143. Schmid, G., *Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state.* Chem. Rev., 1992. **92**(8): p. 1709-1727.
- 144. Templeton, A.C., W.P. Wuelfing, and R.W. Murray, *Monolayer-Protected Cluster Molecules.* Acc. Chem. Res., 2000. **33**(1): p. 27-36.
- 145. Mayer, C.R., S. Neveu, and V. Cabuil, *A Nanoscale Hybrid System Based on Gold Nanoparticles and Heteropolyanions.* Angew. Chem. Int. Ed., 2002. **41**(3): p. 501-503.
- 146. Turkevich, J., P.C. Stevenson, and J. Hillier, *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold.* Disc. Faraday Soc., 1951. **11**: p. 55-75.

- 147. Turkevich, J. and G. Kim, *Palladium: Preparation and Catalytic Properties of Particles of Uniform Size.* Science 1970. **169**(3948): p. 873-879.
- 148. Rao, C.N.R., G.U. Kulkarni, P.J. Thomas, and P.P. Edwards, *Metal nanoparticles and their assemblies.* Chemical Society Reviews, 2000. **29**(1): p. 27-35.
- Yang, S.H., D.A. Drabold, J.B. Adams, and A. Sachdev, *First-principles local-orbital density-functional study of Al clusters.* Physical Review B, 1993. 47(3): p. 1567-1576.
- 150. Poole, C.P. and F.J. Owens, *Introduction to Nanotechnology* 2003: John Wiley & Sons.
- 151. Αργυρώ, Ζ., Εναπόθεση και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δομών κολλοειδών νανοσωματιδίων Αυ, διδακτορική διατριβή,Αθήνα 2007. ΣΕΜΦΕ. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- 152. Wageh, S., L. Shu-Man, F.T. You, and X. Xu-Rong, *Optical properties of strongly luminescing mercaptoacetic-acid-capped ZnS nanoparticles.* Journal of Luminescence, 2003. **102–103**(0): p. 768-773.
- 153. Seydack, M., *Nanoparticle labels in immunosensing using optical detection methods.* Biosensors and Bioelectronics, 2005. **20**(12): p. 2454-2469.
- 154. Lewis, L.N., *Chemical catalysis by colloids and clusters.* Chemical Reviews, 1993. **93**(8): p. 2693-2730.
- 155. Aiken, J.D. and R.G. Finke, *A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis.* J. Mol. Catal.: A Chem., 1999. **145**(1-2): p. 1-44.
- 156. Gaffet, E., M. Tachikart, O. El Kedim, and R. Rahouadj, *Nanostructural materials formation by mechanical alloying: Morphologic analysis based on transmission and scanning electron microscopic observations.* Mater. Charact., 1996. **36**(4-5): p. 185-190.
- 157. Amulyavichus, A., A. Daugvila, R. Davidonis, and C. Sipavichus, *Study of chemical composition of nanostructural materials prepared by laser cutting of metals.* Fiz. Met. Metalloved., 1998. **85**(1): p. 111-117.
- 158. Reetz, M.T. and W. Helbig, *Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters.* J. Am. Chem. Soc., 1994. **116**(16): p. 7401-7402.
- 159. Reetz, M.T. and S.A. Quaiser, *A New Method for the Preparation of Nanostructured Metal Clusters.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 1995. **34**(20): p. 2240-2241.
- 160. Belloni, J., M. Mostafavi, H. Remita, J.L. Marignier, and M.O. Delcourt, *Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids.* New J. Chem., 1998. **22**(11): p. 1239-1255.
- 161. Fujita, H., M. Izawa, and H. Yamazaki, *big gamma-Ray-induced Formation of Gold Sol from Chloroauric Acid Solution.* Nature, 1962. **196**: p. 666-667.
- 162. Henglein, A., Radiolytic Preparation of Ultrafine Colloidal Gold Particles in Aqueous Solution: Optical Spectrum, Controlled Growth, and Some Chemical Reactions. Langmuir, 1999. **15**(20): p. 6738-6744.
- Gachard, E., H. Remita, J. Khatouri, B. Keita, L. Nadjo, and J. Belloni, *Radiation-induced and chemical formation of gold clusters*. New J. Chem., 1998. 22(11): p. 1257-1265.
- 164. Henglein, A. and M. Giersig, *Formation of Colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate.* The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(44): p. 9533-9539.
- 165. Kapoor, S. and C. Gopinathan, *Reduction and aggregation of silver ions and mixed aggregates in aqueous solutions of carboxymethyl cellulose.* Radiat. Phys. Chem., 1997. **49**(1): p. 51-57.
- 166. Gutierrez, M. and A. Henglein, *Formation of colloidal silver by "push-pull" reduction of silver*⁽¹⁺⁾. J. Phys. Chem., 1993. **97**(44): p. 11368-11370.

- 167. Khatouri, J., M. Mostafavi, J. Amblard, and J. Belloni, *Radiation-induced copper aggregates and oligomers.* Chem. Phys. Lett., 1992. **191**(3-4): p. 351-356.
- 168. Henglein, A., B.G. Ershov, and M. Malow, *Absorption Spectrum and Some Chemical Reactions of Colloidal Platinum in Aqueous Solution*. The Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(38): p. 14129-14136.
- 169. Marignier, J.L., J. Belloni, M.O. Delcourt, and J.P. Chevalier, *Microaggregates of non-noble metals and bimetallic alloys prepared by radiation-induced reduction.* Nature, 1985. **317**: p. 344-345.
- 170. Henglein, A. and J. Lilie, *Radiation electrochemistry of the colloidal cadmium microelectrode. Catalysis of hydrogen formation by organic free radicals.* The Journal of Physical Chemistry, 1981. **85**(9): p. 1246-1251.
- 171. Buxton, G.V., T. Rhodes, and R.M. Sellers, *Radiation chemistry of dilute aqueous* solutions of thallous ion. Formation of colloidal thallium and its catalysis of the reduction of water by (CH₃)₂OH and CH₃HOH radicals. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1982. **78**: p. 3341-3356.
- 172. Kapoor, S., H.G. Salunke, B.M. Pande, S.K. Kulshreshtha, and J.P. Mittal, *Radiolytic preparation of nanophase cubic cobalt metal particles*. Mater. Res. Bull., 1998. **33**(10): p. 1555-1562.
- 173. Heard, S.M., F. Grieser, C.G. Barraclough, and J.V. Sanders, *The characterization of ag sols by electron microscopy, optical absorption, and electrophoresis.* J. Coll. Interf. Sci., 1983. **93**(2): p. 545-555.
- 174. Gutierrez, M., A. Henglein, and J.K. Dohrmann, *Hydrogen atom reactions in the sonolysis of aqueous solutions.* J. Phys. Chem., 1987. **91**(27): p. 6687-6690.
- 175. Nagata, Y., Y. Watananabe, S. Fujita, T. Dohmaru, and S. Taniguchi, *Formation of Colloidal Silver in Water by Ultrasonic Irradiation.* J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1992(21): p. 1620-1622.
- 176. Okitsu, K., A. Yue, S. Tanabe, H. Matsumoto, and Y. Yobiko, *Formation of Colloidal Gold Nanoparticles in an Ultrasonic Field: Control of Rate of Gold*^(III) *Reduction and Size of Formed Gold Particles.* Langmuir, 2001. **17**(25): p. 7717-7720.
- 177. Fujimoto, T., S.-y. Terauchi, H. Umehara, I. Kojima, and W. Henderson, *Sonochemical Preparation of Single-Dispersion Metal Nanoparticles from Metal Salts.* Chem. Mater., 2001. **13**(3): p. 1057-1060.
- 178. Mizukoshi, Y., E. Takagi, H. Okuno, R. Oshima, Y. Maeda, and Y. Nagata, *Preparation of platinum nanoparticles by sonochemical reduction of the Pt*^(IV) *ions: role of surfactants.* Ultrason.Sonochem., 2001. **8**(1): p. 1-6.
- 179. Okitsu, K., Y. Mizukoshi, H. Bandow, Y. Maeda, T. Yamamoto, and Y. Nagata, *Formation of noble metal particles by ultrasonic irradiation.* Ultrason. Sonochem., 1996. **3**(3): p. S249-S251.
- 180. Mukherjee P, Patra C. R., Ghosh A., Kumar R., and S. M., *Characterization and catalytic activity of gold nanoparticles synthesized by autoreduction of aqueous chloroaurate ions with fumed silica.* Chem. Mater., 2002. **14**(4): p. 1678.
- 181. Yonezawa, Y., T. Sato, M. Ohno, and H. Hada, *Photochemical Formation of Colloidal Metals.* J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1987. **83**: p. 1559-1567.
- Sato, T., H. Onaka, and Y. Yonezawa, Sensitized photoreduction of silver ions in the presence of acetophenone. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1999. 127(1-3): p. 83-87.
- 183. Sato, T., N. Maeda, H. Ohkoshi, and Y. Yonezawa, *Photochemical Formation of Colloidal Silver in the Presence of Benzophenone.* Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1994. **67**(12): p. 3165-3171.
- 184. Linsebigler, A.L., G. Lu, and J.T. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results.* Chemical Reviews, 1995. **95**(3): p. 735-758.

- 185. Triantis, T., A. Troupis, E. Gkika, G. Alexakos, N. Boukos, E. Papaconstantinou, and A. Hiskia, *Photocatalytic synthesis of Se nanoparticles using polyoxometalates.* Catal. Today, 2009: p. 2-6.
- 186. Anastas, P.T. and J.C. Warner, eds. *Green Chemistry: Theory and Practice*. 1998, Oxford University Press Inc: New York.
- 187. Zheng, X. and Q. Hu, *Simple synthesis of one-dimensional copper chalcogenides and its reducing and self-sacrificing templates for Au nanowires.* Mater. Chem. Phys., 2008. **112**(1): p. 11-15.
- 188. Pokhrel, S., H. Zhao, S. Gao, and L.H. Huo, *A single pot synthesis of crystalline and porous Ni-Pt sponges.* J. Alloys Compd., 2009. **480**(2): p. 830-833.
- 189. Khanna, P.K., P. More, Y. Patil, J. Jawalkar, D. Kulkarni, and A. Dhangar, Short Communication: Reduction of Copper and Indium Chloride in aq. DMF: Formation of Copper Indium Sulphide (CIS). Synth. Rect. Inorg. Me., 2009. 39(5): p. 221-224.
- 190. He, B., J.J. Tan, K.Y. Liew, and H. Liu, *Synthesis of size controlled Ag nanoparticles*. J. Mol. Catal. A Chem., 2004. **221**(1-2): p. 121-126.
- 191. Kim, F., J.H. Song, and P. Yang, *Photochemical Synthesis of Gold Nanorods.* J. Am. Chem. Soc., 2002. **124**(48): p. 14316-14317.
- 192. Raveendran, P., J. Fu, and S.L. Wallen, *Completely "Green" Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles.* J. Am. Chem. Soc., 2003. **125**(46): p. 13940-13941.
- 193. Dong, S.A. and S.P. Zhou, *Photochemical synthesis of colloidal gold nanoparticles*. Mater Sci. Engin.:B, 2007. **140**(3): p. 153-159.
- 194. Henglein, A., *Preparation and Optical Aborption Spectra of Au core-Pt shell and Pt core-Au shell Colloidal Nanoparticles in Aqueous Solution.* J. Phys. Chem. B, 2000. **104**(10): p. 2201-2203.
- 195. Suslick, K.S., M. Fang, and T. Hyeon, *Sonochemical Synthesis of Iron Colloids.* J. Am. Chem. Soc., 1996. **118**(47): p. 11960-11961.
- 196. Andreasen, G., A. Visintin, R.C. Salvarezza, W.E. Triaca, and A.J. Arvia, Hydrogen-Induced Deformations of Metals Followed by in Situ Scanning Tunneling Microscopy. Palladium Electrolytic Hydrogen Charging and Discharging in Alkaline Solution. Langmuir, 1998. **15**(1): p. 1-5.
- 197. Zhou M., Chen S., and Zhao S., *Synthesis of icosahedral gold nanocrystals: a thermal process strategy.* Nanotechnology, 2006. **110**(10): p. 4510.
- 198. Mandal, S., P.R. Selvakannan, R. Pasricha, and M. Sastry, *Keggin lons as UV-Switchable Reducing Agents in the Synthesis of Au Core@Ag Shell Nanoparticles.* J. Am. Chem. Soc., 2003. **125**(28): p. 8440-8441.
- 199. Goia, D.V. and E. Matijevic, *Preparation of monodispersed metal particles*. New J. Chem., 1998. **22**(11): p. 1203-1215.
- 200. Reetz, M., W. Helbig, and S. Quaiser, 1997.
- 201. Reetz, M., W. Helbig, and S. Quaiser, 1999.
- Ahmadi, T.S., Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, and M.A. El-Sayed, *Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles*. Science, 1996. 272(5270): p. 1924-1925.
- 203. Lazar, K., H.K. Beyer, G. Onyestyak, B.J. Jonsson, L.K. Varga, and S. Pronier, *Iron nanoparticles in X and Y zeolites.* Nanostructured Materials, 1999. **12**: p. 155-158.
- 204. Fukuoka, A., N. Higashimoto, Y. Sakamoto, M. Sasaki, N. Sugimoto, S. Inagaki, Y. Fukushima, and M. Ichikawa, *Ship-in-bottle synthesis and catalytic performances of platinum carbonyl clusters, nanowires, and nanoparticles in micro- and mesoporous materials.* Catal. Today, 2001. 66(1): p. 23-31.
- 205. Schonenberger, C., B.M.I. van der Zande, L.G.J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Kruger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, and U. Staufer, *Template Synthesis of*

Nanowires in Porous Polycarbonate Membranes: Electrochemistry and Morphology. J. Phys. Chem. B, 1997. **101**(28): p. 5497-5505.

- 206. Λοιδωρίκης, Ε., Φωτονικά Υλικά 2011, Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Sönnichsen, C., T. Franzl, T. Wilk, G.v. Plessen, and J. Feldmann, *Plasmon resonances in large noble-metal clusters.* New Journal of Physics, 2002. 4(1): p. 93.
- 208. Holmgaard, T., Z. Chen, S.I. Bozhevolnyi, L. Markey, and A. Dereux, *Dielectric-loaded plasmonic waveguide-ring resonators.* Optics Express, 2009. **17**(4): p. 2968-2975.
- 209. Krenn, J.R., *Nanoparticle waveguides: Watching energy transfer.* Nat Mater, 2003. **2**(4): p. 210-211.
- 210. Wieser, E.M. and B.T. Coplen, *Atomic weights of the elements 2009(IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 2011. **83**(2): p. 359-396.
- 211. Άργυρος, in Βικιπαίδεια, **2013**, http://el.wikipedia.org (last access 1/9/2013)
- 212. Martienssen, W. and H. Warlimont, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data* 2006: Springer.
- 213. Nowack, B., H.F. Krug, and M. Height, *120 Years of Nanosilver History: Implications for Policy Makers.* Environmental Science & Technology, 2011. **45**(4): p. 1177-1183.
- 214. Reidy, B., A. Haase, A. Luch, K. Dawson, and I. Lynch, *Mechanisms of Silver Nanoparticle Release, Transformation and Toxicity: A Critical Review of Current Knowledge and Recommendations for Future Studies and Applications.* Materials, 2013. **6**(6): p. 2295-2350.
- 215. Wong, K.K.Y. and X. Liu, *Silver nanoparticles-the real "silver bullet" in clinical medicine?* MedChemComm, 2010. **1**(2): p. 125-131.
- 216. Lansdown, A.B.G., *A review of the use of silver in wound care: facts and fallacies.* British journal of nursing, 2004. **13**(6): p. 10.
- 217. Barber, D.J. and I.C. Freestone, *An Investigation of the Origin of the Colour of the Lycurgus Cup by Analytical Transmission Electron Microscopy.* Archaeometry, 1990. **32**(1): p. 33-45.
- 218. The Lycurgus Cup. [cited 2013 [last access 10/9/2013]; Available from: http:// www.britishmuseum.org/research/collection_online/ collection_object_details.aspx?objectId=61219&partId=1.
- 219. Creighton, J.A., C.G. Blatchford, and M.G. Albrecht, *Plasma resonance* enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1979. **75**(0): p. 790-798.
- 220. Lee, P.C. and D. Meisel, Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. The Journal of Physical Chemistry, 1982. **86**(17): p. 3391-3395.
- 221. Henglein, A., *Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles.* Chemical Reviews, 1989. **89**(8): p. 1861-1873.
- 222. Taton, T.A., C.A. Mirkin, and R.L. Letsinger, *Scanometric DNA Array Detection with Nanoparticle Probes.* Science, 2000. **289**(5485): p. 1757-1760.
- 223. Zhang, J., J. Malicka, I. Gryczynski, and J.R. Lakowicz, Surface-Enhanced Fluorescence of Fluorescein-Labeled Oligonucleotides Capped on Silver Nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(16): p. 7643-7648.
- 224. Cao, Y.C., R. Jin, and C.A. Mirkin, *Nanoparticles with Raman Spectroscopic Fingerprints for DNA and RNA Detection.* Science, 2002. **297**(5586): p. 1536-1540.

- 225. Krutyakov, Y.A., A.A. Kudrinskiy, A.Y. Olenin, and G.V. Lisichkin, *Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects.* Russian Chemical Reviews, 2008. **77**(3): p. 233-257.
- 226. Hendren, C.O., X. Mesnard, J. Dröge, and M.R. Wiesner, *Estimating Production Data for Five Engineered Nanomaterials As a Basis for Exposure Assessment.* Environmental Science & Technology, 2011. **45**(7): p. 2562-2569.
- 227. Batarseh, K.I., Anomaly and correlation of killing in the therapeutic properties of silver (I) chelation with glutamic and tartaric acids. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 2004. **54**(2): p. 546-548.
- Holt, K.B. and A.J. Bard, Interaction of Silver(I) lons with the Respiratory Chain of Escherichia coli: An Electrochemical and Scanning Electrochemical Microscopy Study of the Antimicrobial Mechanism of Micromolar Ag+†. Biochemistry, 2005.
 44(39): p. 13214-13223.
- 229. Matsumura, Y., K. Yoshikata, S.-i. Kunisaki, and T. Tsuchido, *Mode of Bactericidal Action of Silver Zeolite and Its Comparison with That of Silver Nitrate.* Applied and Environmental Microbiology, 2003. **69**(7): p. 4278-4281.
- 230. Podsiadlo, P., S. Paternel, J.-M. Rouillard, Z. Zhang, J. Lee, J.-W. Lee, E. Gulari, and N.A. Kotov, *Layer-by-Layer Assembly of Nacre-like Nanostructured Composites with Antimicrobial Properties.* Langmuir, 2005. **21**(25): p. 11915-11921.
- Davis, I.J., H. Richards, and P. Mullany, *Isolation of silver- and antibiotic-resistant Enterobacter cloacae from teeth.* Oral Microbiology and Immunology, 2005.
 20(3): p. 191-194.
- 232. Melaiye, A., Z. Sun, K. Hindi, A. Milsted, D. Ely, D.H. Reneker, C.A. Tessier, and W.J. Youngs, *Silver(I)–Imidazole Cyclophane gem-Diol Complexes Encapsulated by Electrospun Tecophilic Nanofibers: Formation of Nanosilver Particles and Antimicrobial Activity.* Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(7): p. 2285-2291.
- Yamanaka, M., K. Hara, and J. Kudo, Bactericidal Actions of a Silver Ion Solution on Escherichia coli, Studied by Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy and Proteomic Analysis. Applied and Environmental Microbiology, 2005. 71(11): p. 7589-7593.
- 234. Balogh, L., D.R. Swanson, D.A. Tomalia, G.L. Hagnauer, and A.T. McManus, *Dendrimer–Silver Complexes and Nanocomposites as Antimicrobial Agents.* Nano Letters, 2000. **1**(1): p. 18-21.
- 235. Wright, G.D., *Bacterial resistance to antibiotics: Enzymatic degradation and modification.* Advanced Drug Delivery Reviews, 2005. **57**(10): p. 1451-1470.
- 236. Jose Ruben, M., E. Jose Luis, C. Alejandra, H. Katherine, B.K. Juan, R. Jose Tapia, and Y. Miguel Jose, *The bactericidal effect of silver nanoparticles*. Nanotechnology, 2005. **16**(10): p. 2346.
- 237. Sondi, I. and B. Salopek-Sondi, *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria.* Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **275**(1): p. 177-182.
- 238. Gutierrez, M. and A. Henglein, *Formation of colloidal silver by "push-pull" reduction of silver(1+).* The Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(44): p. 11368-11370.
- 239. Kamat, P.V., *Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles.* The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(32): p. 7729-7744.
- 240. Popov, A.K., R.S. Tanke, J. Brummer, G. Taft, M. Loth, R. Langlois, A. Wruck, and R. Schmitz, *Laser-stimulated synthesis of large fractal silver nanoaggregates*. Nanotechnology, 2006. **17**(8): p. 1901.
- 241. Ramsay, S.W., J.B.C. Kershaw, P. Ferchland, W. Herz, Ostwald, G. Mie, and A. Seidell, *Literatur.* Zeitschrift für Analytische Chemie, 1908. **47**(4): p. 240-242.

- 242. Bohren, C.F. and D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* 1983, New York: John Wiley & Sons.
- 243. Kreibig, U. and L. Genzel, *Optical absorption of small metallic particles.* Surface Science, 1985. **156, Part 2**(0): p. 678-700.
- 244. Link, S. and M.A. El-Sayed, *Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles.* Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(21): p. 4212-4217.
- 245. Liau, Y.-H., A.N. Unterreiner, Q. Chang, and N.F. Scherer, *Ultrafast Dephasing of Single Nanoparticles Studied by Two-Pulse Second-Order Interferometry.* The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(11): p. 2135-2142.
- 246. Hostetler, M.J., J.E. Wingate, C.-J. Zhong, J.E. Harris, R.W. Vachet, M.R. Clark, J.D. Londono, S.J. Green, J.J. Stokes, G.D. Wignall, G.L. Glish, M.D. Porter, N.D. Evans, and R.W. Murray, Alkanethiolate Gold Cluster Molecules with Core Diameters from 1.5 to 5.2 nm: Core and Monolayer Properties as a Function of Core Size. Langmuir, 1998. 14(1): p. 17-30.
- 247. Dahl, J.A., B.L.S. Maddux, and J.E. Hutchison, *Toward greener nanosynthesis*. Chemical Reviews, 2007. **107**(6): p. 2228-2269.
- 248. Hutchison, J.E., *Greener nanoscience: A proactive approach to advancing applications and reducing implications of nanotechnology.* ACS Nano, 2008. **2**(3): p. 395-402.
- 249. Raveendran, P., J. Fu, and S.L. Wallen, *Completely "Green" Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles.* Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(46): p. 13940-13941.
- 250. Amanullah, M. and L. Yu, *Environment friendly fluid loss additives to protect the marine environment from the detrimental effect of mud additives.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 2005. **48**(3-4): p. 199-208.
- 251. Huang, H. and X. Yang, *Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: A green method.* Carbohydrate Research, 2004. **339**(15): p. 2627-2631.
- 252. Vigneshwaran, N., R.P. Nachane, R.H. Balasubramanya, and P.V. Varadarajan, *A novel one-pot 'green' synthesis of stable silver nanoparticles using soluble starch.* Carbohydrate Research, 2006. **341**(12): p. 2012-2018.
- 253. Tai, C.Y., Y.H. Wang, and H.S. Liu, *A green process for preparing silver nanoparticles using spinning disk reactor.* AIChE Journal, 2008. **54**(2): p. 445-452.
- 254. Yin, Y., Z.Y. Li, Z. Zhong, B. Gates, Y. Xia, and S. Venkateswaran, *Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process.* Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(3): p. 522-527.
- 255. Saito, Y., J.J. Wang, D.N. Batchelder, and D.A. Smith, *Simple chemical method for forming silver surfaces with controlled grain sizes for surface plasmon experiments.* Langmuir, 2003. **19**(17): p. 6857-6861.
- 256. Kvítek, L., R. Prucek, A. Panáček, R. Novotný, J. Hrbáč, and R. Zbořil, The influence of complexing agent concentration on particle size in the process of SERS active silver colloid synthesis. Journal of Materials Chemistry, 2005. 15(10): p. 1099-1105.
- 257. Antolovich, M., L.F. Lindoy, and J.R. Reimers, *Explanation of the anomalous complexation of silver(i) with ammonia in terms of the poor affinity of the ion for water.* Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(40): p. 8434-8438.
- 258. Panáček, A., L. Kvítek, R. Prucek, M. Kolář, R. Večeřová, N. Pizúrová, V.K. Sharma, T. Nevěčná, and R. Zbořil, *Silver colloid nanoparticles: Synthesis, characterization, and their antibacterial activity.* Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(33): p. 16248-16253.
- 259. Kvítek, L., A. Panáček, J. Soukupová, M. Kolář, R. Večeřová, R. Prucek, M. Holecová, and R. Zbořil, *Effect of surfactants and polymers on stability and*

antibacterial activity of silver nanoparticles (NPs). Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(15): p. 5825-5834.

- 260. Soukupová, J., L. Kvítek, A. Panáček, T. Nevěčná, and R. Zbořil, *Comprehensive study on surfactant role on silver nanoparticles (NPs) prepared via modified Tollens process.* Materials Chemistry and Physics, 2008. **111**(1): p. 77-81.
- 261. Yu, D. and V.W.W. Yam, *Controlled synthesis of monodisperse silver nanocubes in water.* Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(41): p. 13200-13201.
- 262. Yu, D. and V.W.W. Yam, *Hydrothermal-induced assembly of colloidal silver spheres into various nanoparticles on the basis of HTAB-modified silver mirror reaction.* Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(12): p. 5497-5503.
- 263. Abid, J.P., A.W. Wark, P.F. Brevet, and H.H. Girault, *Preparation of silver nanoparticles in solution from a silver salt by laser irradiation.* Chemical Communications, 2002(7): p. 792-793.
- 264. Eustis, S., G. Krylova, A. Eremenko, N. Smirnova, A.W. Schill, and M. El-Sayed, *Growth and fragmentation of silver nanoparticles in their synthesis with a fs laser and CW light by photo-sensitization with benzophenone.* Photochemical and Photobiological Sciences, 2005. **4**(1): p. 154-159.
- 265. Sudeep, P.K. and P.V. Kamat, *Photosensitized growth of silver nanoparticles under visible light irradiation: A mechanistic investigation.* Chemistry of Materials, 2005. **17**(22): p. 5404-5410.
- Zhang, L., J.C. Yu, H.Y. Yip, Q. Li, K.W. Kwong, A.W. Xu, and P.K. Wong, *Ambient Light Reduction Strategy to Synthesize Silver Nanoparticles and Silver- Coated TiO 2 with Enhanced Photocatalytic and Bactericidal Activities.* Langmuir, 2003. **19**(24): p. 10372-10380.
- 267. Chen, J., J. Wang, X. Zhang, and Y. Jin, *Microwave-assisted green synthesis of silver nanoparticles by carboxymethyl cellulose sodium and silver nitrate.* Materials Chemistry and Physics, 2008. **108**(2-3): p. 421-424.
- Tsuji, M., K. Matsumoto, P. Jiang, R. Matsuo, S. Hikino, X.L. Tang, and K.S.N. Kamarudin, *The role of adsorption species in the formation of Ag nanostructures by a microwave-polyol route.* Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2008.
 81(3): p. 393-400.
- 269. Hu, B., S.B. Wang, K. Wang, M. Zhang, and S.H. Yu, *Microwave-assisted rapid facile "green" synthesis of uniform silver nanoparticles: Self-assembly into multilayered films and their optical properties.* Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(30): p. 11169-11174.
- 270. Henglein, A., *Physicochemical properties of small metal particles in solution: "Microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition.* Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(21): p. 5457-5471.
- 271. Long, D., G. Wu, and S. Chen, *Preparation of oligochitosan stabilized silver nanoparticles by gamma irradiation.* Radiation Physics and Chemistry, 2007. **76**(7): p. 1126-1131.
- 272. Chen, P., L. Song, Y. Liu, and Y.e. Fang, *Synthesis of silver nanoparticles by γray irradiation in acetic water solution containing chitosan.* Radiation Physics and Chemistry, 2007. **76**(7): p. 1165-1168.
- 273. Dimitrijevic, N.M. and P.V. Kamat, *Photoelectrochemistry in particulate systems. 8. Photochemistry of colloidal selenium.* Langmuir, 2002. **4**(3): p. 782-784.
- 274. Soroushian, B., I. Lampre, J. Belloni, and M. Mostafavi, *Radiolysis of silver ion solutions in ethylene glycol: solvated electron and radical scavenging yields.* Radiation Physics and Chemistry, 2005. **72**(2–3): p. 111-118.
- 275. Ramnani, S.P., J. Biswal, and S. Sabharwal, *Synthesis of silver nanoparticles supported on silica aerogel using gamma radiolysis.* Radiation Physics and Chemistry, 2007. **76**(8–9): p. 1290-1294.

- 276. Bogle, K.A., S.D. Dhole, and V.N. Bhoraskar, *Silver nanoparticles: Synthesis and size control by electron irradiation.* Nanotechnology, 2006. **17**(13): p. 3204-3208.
- 277. Tripathi, G.N.R., J Am Chem Soc, 2003. 125: p. 178.
- Zidki, T., H. Cohen, and D. Meyerstein, *Reactions of alkyl-radicals with gold and silver nanoparticles in aqueous solutions.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. 8(30): p. 3552-3556.
- 279. Pillai, Z.S. and P.V. Kamat, *What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method?* Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(3): p. 945-951.
- Jacob, J.A., H.S. Mahal, N. Biswas, T. Mukherjee, and S. Kapoor, *Role of phenol derivatives in the formation of silver nanoparticles*. Langmuir, 2008. 24(2): p. 528-533.
- 281. Jin, R., Y. Cao, C.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, and J.G. Zheng, *Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms.* Science, 2001. **294**(5548): p. 1901-1903.
- Jin, R., Y.C. Cao, E. Hao, G.S. Métraux, G.C. Schatz, and C.A. Mirkin, *Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation*. Nature, 2003. 425(6957): p. 487-490.
- 283. Collera-Zúñiga, O., F. García Jiménez, and R. Meléndez Gordillo, *Comparative study of carotenoid composition in three mexican varieties of Capsicum annuum L.* Food Chemistry, 2005. **90**(1-2): p. 109-114.
- 284. Jagadeesh, B.H., T.N. Prabha, and K. Srinivasan, *Activities of β-hexosaminidase* and *α-mannosidase during development and ripening of bell capsicum* (*Capsicum annuum var. variata*). Plant Science, 2004. **167**(6): p. 1263-1271.
- 285. Xie, J., J.Y. Lee, D.I.C. Wang, and Y.P. Ting, *Silver nanoplates: From biological to biomimetic synthesis.* ACS Nano, 2007. **1**(5): p. 429-439.
- 286. Gardea-Torresdey, J.L., E. Gomez, J.R. Peralta-Videa, J.G. Parsons, H. Troiani, and M. Jose-Yacaman, *Alfalfa sprouts: A natural source for the synthesis of silver nanoparticles.* Langmuir, 2003. **19**(4): p. 1357-1361.
- 287. Shankar, S.S., A. Ahmad, and M. Sastry, *Geranium Leaf Assisted Biosynthesis of Silver Nanoparticles.* Biotechnology Progress, 2003. **19**(6): p. 1627-1631.
- 288. Shankar, S.S., A. Rai, A. Ahmad, and M. Sastry, *Controlling the optical properties of lemongrass extract synthesized gold nanotriangles and potential application in infrared-absorbing optical coatings.* Chemistry of Materials, 2005. **17**(3): p. 566-572.
- 289. Richardson, A., B.C. Chan, R.D. Crouch, A. Janiec, B.C. Chan, and R.D. Crouch, *Synthesis of silver nanoparticles: An undergraduate laboratory using green approach.* Chem Educ, 2006. **11**: p. 331-333.
- 290. Vigneshwaran, N., A.A. Kathe, P.V. Varadarajan, R.P. Nachane, and R.H. Balasubramanya, *Silver-protein (core-shell) nanoparticle production using spent mushroom substrate.* Langmuir, 2007. **23**(13): p. 7113-7117.
- Li, S., Y. Shen, A. Xie, X. Yu, L. Qiu, L. Zhang, and Q. Zhang, *Green synthesis of silver nanoparticles using Capsicum annuum L. extract.* Green Chemistry, 2007. 9(8): p. 852-858.
- 292. Wu, Q., H. Cao, Q. Luan, J. Zhang, Z. Wang, J.H. Warner, and A.A.R. Watt, Biomolecule-assisted synthesis of water-soluble silver nanoparticles and their biomedical applications. Inorganic Chemistry, 2008. **47**(13): p. 5882-5888.
- 293. Si, S. and T.K. Mandal, *Tryptophan-based peptides to synthesize gold and silver nanoparticles: A mechanistic and kinetic study.* Chemistry A European Journal, 2007. **13**(11): p. 3160-3168.
- 294. Yingwei, X., Y. Ruquiang, and L. Honglai, Colloids Surf A Physicochem Eng Asp, 2006. **279**: p. 175.
- 295. Kasture, M., S. Singh, P. Patel, P.A. Joy, A.A. Prabhune, C.V. Ramana, and B.L.V. Prasad, *Multiutility sophorolipids as nanoparticle capping agents: Synthesis of*

stable and water dispersible Co nanoparticles. Langmuir, 2007. **23**(23): p. 11409-11412.

- 296. Mantion, A., A.G. Guex, A. Foelske, L. Mirolo, K.M. Fromm, M. Painsi, and A. Taubert, *Silver nanoparticle engineering via oligovaline organogels.* Soft Matter, 2008. **4**(3): p. 606-617.
- 297. Kwi Jong, L., J. Byung Ho, C. Junrak, L. Young II, J. Jaewoo, and O. Yong Soo, *Environmentally friendly synthesis of organic-soluble silver nanoparticles for printed electronics.* Nanotechnology, 2007. **18**(33): p. 335601.
- 298. Klaus, T., R. Joerger, E. Olsson, and C.G. Granqvist, *Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1999. **96**(24): p. 13611-13614.
- 299. Kowshik, M., S. Ashtaputre, S. Kharrazi, W. Vogel, J. Urban, S.K. Kulkarni, and K.M. Paknikar, *Extracellular synthesis of silver nanoparticles by a silver-tolerant yeast strain MKY3*. Nanotechnology, 2003. **14**(1): p. 95-100.
- 300. Ahmad, A., S. Senapati, M.I. Khan, R. Kumar, R. Ramani, V. Srinivas, and M. Sastry, *Intracellular synthesis of gold nanoparticles by a novel alkalotolerant actinomycete, Rhodococcus species.* Nanotechnology, 2003. **14**(7): p. 824-828.
- 301. Vigneshwaran, N., A.A. Kathe, P.V. Varadarajan, R.P. Nachane, and R.H. Balasubramanya, *Biomimetics of silver nanoparticles by white rot fungus, Phaenerochaete chrysosporium.* Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2006. 53(1): p. 55-59.
- Lengke, M.F., M.E. Fleet, and G. Southam, *Biosynthesis of Silver Nanoparticles* by *Filamentous Cyanobacteria from a Silver(I) Nitrate Complex*. Langmuir, 2007. 23(5): p. 2694-2699.
- 303. Shahverdi, A.R., S. Minaeian, H.R. Shahverdi, H. Jamalifar, and A.A. Nohi, *Rapid* synthesis of silver nanoparticles using culture supernatants of Enterobacteria: A novel biological approach. Process Biochemistry, 2007. **42**(5): p. 919-923.
- 304. Weinstock, I.A., *Homogeneous-phase electron-transfer reactions of polyoxometalates.* Chemical Reviews, 1998. **98**(1): p. 113-170.
- 305. Troupis, A., A. Hiskia, and E. Papaconstantinou, *Synthesis of metal nanoparticles by using polyoxometalates as photocatalysts and stabilizers.* Angewandte Chemie International Edition, 2002. **41**(11): p. 1911-1914.
- Zhang, G., B. Keita, A. Dolbecq, P. Mialane, F. Sécheresse, F. Miserque, and L. Nadjo, *Green chemistry-type one-step synthesis of silver nanostructures based on Mov-MoVI mixed-valence polyoxometalates.* Chemistry of Materials, 2007. 19(24): p. 5821-5823.
- Sharma, V.K., R.A. Yngard, and Y. Lin, *Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities.* Advances in Colloid and Interface Science, 2009. 145(1–2): p. 83-96.
- 308. Zhong, L.S., J.S. Hu, Z.M. Cui, L.J. Wan, and W.G. Song, *In-situ loading of noble metal nanoparticles on hydroxyl-group-rich titania precursor and their catalytic applications.* Chemistry of Materials, 2007. **19**(18): p. 4557-4562.
- 309. Deng, Z., M. Chen, and L. Wu, *Novel method to fabricate SiO2/Ag composite spheres and their catalytic, surface-enhanced raman scattering properties.* Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(31): p. 11692-11698.
- 310. Wang, J.X., L.X. Wen, Z.H. Wang, and J.F. Chen, *Immobilization of silver on hollow silica nanospheres and nanotubes and their antibacterial effects.* Materials Chemistry and Physics, 2006. **96**(1): p. 90-97.
- 311. Wei, H., J. Li, Y. Wang, and E. Wang, *Silver nanoparticles coated with adenine: Preparation, self-assembly and application in surface-enhanced Raman scattering.* Nanotechnology, 2007. **18**(17).
- 312. Jia, X., X. Ma, D. Wei, J. Dong, and W. Qian, Direct formation of silver nanoparticles in cuttlebone-derived organic matrix for catalytic applications. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008. 330(2-3): p. 234-240.

- 313. Bhattacharya, R. and P. Mukherjee, *Biological properties of "naked" metal nanoparticles*. Advanced Drug Delivery Reviews, 2008. **60**(11): p. 1289-1306.
- 314. Bosetti, M., A. Massè, E. Tobin, and M. Cannas, *Silver coated materials for external fixation devices: In vitro biocompatibility and genotoxicity.* Biomaterials, 2002. **23**(3): p. 887-892.
- 315. Cho, M., H. Chung, W. Choi, and J. Yoon, *Different inactivation behaviors of MS-2 phage and Escherichia coli in TiO2 photocatalytic disinfection.* Applied and Environmental Microbiology, 2005. **71**(1): p. 270-275.
- 316. Gupta, A. and S. Silver, *Silver as a biocide: Will resistance become a problem?* Nature Biotechnology, 1998. **16**(10): p. 888.
- 317. Jain, P. and T. Pradeep, *Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter.* Biotechnology and Bioengineering, 2005. **90**(1): p. 59-63.
- 318. Li, Q., S. Mahendra, D.Y. Lyon, L. Brunet, M.V. Liga, D. Li, and P.J.J. Alvarez, Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. Water Research, 2008. **42**(18): p. 4591-4602.
- 319. Yeo, S.Y., H.J. Lee, and S.H. Jeong, *Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect.* Journal of Materials Science, 2003. **38**(10): p. 2143-2147.
- 320. Durán, N., P.D. Marcato, G.I.H. De Souza, O.L. Alves, and E. Esposito, Antibacterial effect of silver nanoparticles produced by fungal process on textile fabrics and their effluent treatment. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2007. 3(2): p. 203-208.
- 321. Chen, C.Y. and C.L. Chiang, *Preparation of cotton fibers with antibacterial silver nanoparticles*. Materials Letters, 2008. **62**(21-22): p. 3607-3609.
- 322. Hahm, J.I. and C.M. Lieber, Direct Ultrasensitive Electrical Detection of DNA and DNA Sequence Variations Using Nanowire Nanosensors. Nano Letters, 2004. 4(1): p. 51-54.
- 323. Köhler, J.M., L. Abahmane, J. Wagner, J. Albert, and G. Mayer, *Preparation of metal nanoparticles with varied composition for catalytical applications in microreactors.* Chemical Engineering Science, 2008. **63**(20): p. 5048-5055.
- 324. Guo, J.Z., H. Cui, W. Zhou, and W. Wang, *Ag nanoparticle-catalyzed chemiluminescent reaction between luminol and hydrogen peroxide.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008. **193**(2-3): p. 89-96.
- 325. Liu, P. and M. Zhao, *Silver nanoparticle supported on halloysite nanotubes catalyzed reduction of 4-nitrophenol (4-NP).* Applied Surface Science, 2009. **255**(7): p. 3989-3993.
- 326. Berciaud, S., L. Cognet, P. Tamarat, and B. Lounis, *Observation of intrinsic size effects in the optical response of individual gold nanoparticles.* Nano Letters, 2005. **5**(3): p. 515-518.
- El-Sayed, M.A., Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. Accounts of Chemical Research, 2001.
 34(4): p. 257-264.
- 328. Kelly, K.L., E. Coronado, L.L. Zhao, and G.C. Schatz, *The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment.* Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(3): p. 668-677.
- 329. Mulvaney, P., *Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles.* Langmuir, 1996. **12**(3): p. 788-800.
- 330. Kossyrev, P.A., A. Yin, S.G. Cloutier, D.A. Cardimona, D. Huang, P.M. Alsing, and J.M. Xu, *Electric field tuning of plasmonic response of nanodot array in liquid crystal matrix.* Nano Letters, 2005. **5**(10): p. 1978-1981.
- 331. Kumar, K., H. Duan, R.S. Hegde, S.C.W. Koh, J.N. Wei, and J.K.W. Yang, *Printing colour at the optical diffraction limit.* Nature Nanotechnology, 2012. **7**(9): p. 557-561.

- 332. nanoComposix. *Silver Nanoparticles: Optical Properties*. 2012. [last access 6/8/2013]; Available from: http://www.nanocomposix.eu/kb/silver/optical-properties.
- 333. Cytodiagnostics. *Silver Nanoparticle Properties*. 2012. [last access 10/9/2013]; A v a i l a b l e f r o m : h t t p : //w w w . c y t o d i a g n o s t i c s . c o m / silver_nanoparticle_properties.php.
- 334. Malko, A.V., A.A. Mikhailovsky, M.A. Petruska, J.A. Hollingsworth, H. Htoon, M.G. Bawendi, and V.I. Klimov, *From amplified spontaneous emission to microring lasing using nanocrystal quantum dot solids.* Applied Physics Letters, 2002. **81**(7): p. 1303-1305.