



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός οργανικών-ανόργανων
νανοδομών για την ανάπτυξη νέων υλικών με εφαρμογή σε
τεχνολογίες αιχμής**

**ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ
Παναγιώτης Καινούργιος**

ΑΘΗΝΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός οργανικών-ανόργανων νανοδομών για την ανάπτυξη νέων υλικών με εφαρμογή σε τεχνολογίες αιχμής

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

Παναγιώτης Καινούργιος

A.M.: 257555561181

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Γιώργος Σακελλαρίου, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

- Γιώργος Σακελλαρίου, Καθηγητής ΕΚΠΑ
- Κωνσταντίνος Χαριτίδης, Καθηγητής ΕΜΠ
- Κωνσταντίνος Β. Κορδάτος, Καθηγητής ΕΜΠ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ
2. Ερμόλαος Ιατρού, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ
3. Γεώργιος Σακελλαρίου, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ
4. Βασίλειος Ρούσσης, Τμήμα Φαρμακευτικής, ΕΚΠΑ
5. Κωνσταντίνος Χαριτίδης, Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ
6. Κωνσταντίνος Κορδάτος, Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ
7. Ευαγγελία Παυλάτου, Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ
26/04/2024

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανο-υλικών

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Νανοτεχνολογία, νανο-υλικά , επαγωγική/απαγωγική μέθοδος σύνθεσης νανο-υλικών, πολυμερικά νανοσωματίδια, πολυμεθακρυλικό οξύ, νανοσωματίδια αργύρου, αντιμικροβιακές ιδιότητες, νανοσωματίδια πυριτίας, μεσοπορώδης πυριτία, νανοσωματίδια οξειδίου σιδήρου, καταλυτικά υποστρώματα, νανοσωλήνες άνθρακα.

Στη παρούσα διδακτορική διατριβή διερευνάται η ανάπτυξη **ανόργανων νανοσωματιδίων** στην επιφάνεια πολυμερικών και πυριτικών νανοδομών. Σε αντίθεση με την **συμβατική μέθοδο ανάπτυξης** νανοσωματιδίων με τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών, εδώ εξετάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των **νανοδομημένων υποστρωμάτων** ως **παράμετροι** για την έλεγχο της ανάπτυξης ανόργανων νανοσωματιδίων στην επιφάνειά τους. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν δυο διαφορετικές **συνθέσεις**. Στην πρώτη περίπτωση, συντέθηκαν **νανοσφαίρες πολυμεθακρυλικού** οξέος όπου στην επιφάνειά τους αναπτύχθηκαν **νανοσωματίδια αργύρου**. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν, η **αναλογία διασταυρωτή/μονομερές**, το **μέγεθος των σφαιρών (ειδική επιφάνεια)** και η τιμή του **pH** κατά την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων αργύρου. Η αναλογία διασταυρωτή/μονομερές στο 35% έδειξε ότι βελτιώνει την πρόσδεση των νανοσωματιδίων στο πολυμερές, το μέγεθος των νανοσφαιρών επηρεάζει την κατανομή μεγεθών των νανοσωματιδίων αργύρου, ενώ η ρύθμιση του pH στην τιμή ιονισμού των πολυμερικών νανοσφαιρών βελτιστοποιεί το ποσοστό αργύρου στην τελική δομή. Συμπερασματικά, συντέθηκαν τρία δείγματα πολυμερούς-αργύρου με διαφορετικά μεγέθη πολυμερικών νανοσφαιρών το οποία ανέπτυξαν διαφορετικές κατανομές μεγεθών νανοσωματιδίων αργύρου και εξετάστηκαν ως προς την **αντιμικροβιακή τους δράση** ενάντια στα στελέχη της Εσερίχιας κόλι (E.Coli) και του χρυσίζων Σταφυλόκοκκου(S.Aureus). Η βέλτιστη αντιμικροβιακή δράση εμφανίστηκε στις πολυμερικές δομές με μεγάλο μέγεθος και στενή κατανομή μεγεθών (~3nm) με ελάχιστη βακτηριοκτόνο συγκέντρωση στα 8μg/ml και 32 μg/ml για την Εσερίχια Κόλι και τον Χρυσίζων Σταφυλόκοκκο, αντίστοιχα. Η υπόθεση που σχηματίστηκε είναι πως αυτές οι δομές δημιουργούν ένα καλό εναιώρημα στο υδατικό περιβάλλον της μικροβιακής καλλιέργειας το οποίο ευνοεί την καλύτερη οξειδωση των νανοσωματιδίων αργύρου και την παραγωγή ιόντων αργύρου που συντελούν στην βακτηριοκτόνο δράση. Στην δεύτερη περίπτωση, συντέθηκαν **νανοσφαίρες πυριτίας** όπου η επιφάνειά τους τροποποιήθηκε με χλωριούχο σίδηρο με σκοπό να δημιουργηθούν καταλυτικές νανοδομές για την **παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα** στην επιφάνειά τους μέσω της τεχνικής χημικής εναπόθεσης ατμών. Η καταλυτική δράση αποδίδεται στις δομές των **νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου** που αναπτύσσεται κάθε φορά πάνω στην επιφάνεια των πυριτικών δομών. Συμπερασματικά, στόχος αυτής της μελέτης ήταν οι ανίχνευση των παραμέτρων που ευνοούν την πρόσδεση ιόντων σιδήρου στις πυριτικές δομές. Οι **παράμετροι** που εξετάστηκαν ήταν η **θερμοκρασία** και η τιμή του **pH** κατά την ανάδευση των πυριτικών νανοσφαιρών με χλωριούχο σίδηρο ενώ αναπτύχθηκαν και **νανοσφαίρες μεσοπορώδους πυριτίας** για να εξεταστεί και η ικανότητα του **πορώδους** στην προσρόφηση ιόντων σιδήρου. Τόσο το pH όσο και η

θερμοκρασία ευνοούν την αποπρωτονίωση των υδροξυλομάδων της πυριτίας και την πρόσδεση ιόντων σιδήρου που συντελούν στην δημιουργία νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου τα οποία εν συνεχεία είχαν καταλυτική δράση στην ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα με στενή κατανομή διαμέτρων. Παρόλα αυτά οι τελικές δομές εμφάνιζαν μεγάλο ποσοστό οξειδίου του σιδήρου αλλά και άμορφο άνθρακα όπως φάνηκε στις μετρήσεις θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης και σκέδασης Raman, αντίστοιχα. Απ' την άλλη μεριά το πορώδες συντέλεσε στην προσρόφηση ιόντων σιδήρου και στην ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα καθώς επίσης και δομών παράλληλα διευθετημένων νανοσωλήνων άνθρακα.

ABSTRACT

SUBJECT AREA: Nanomaterial synthesis and characterization

KEYWORDS: Nanotechnology, nanomaterials, bottom up/top-down approach, polymer nanoparticles, poly methacrylic acid, silver nanoparticles, antibacterial properties, silica nanoparticles, mesoporous silica, iron oxide nanoparticles, catalytic substrates, carbon nanotubes.

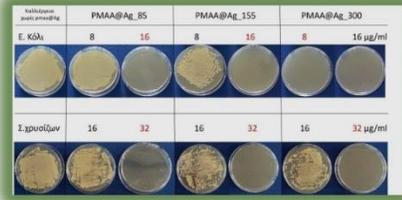
This thesis focuses on the growth of **inorganic nanoparticles** on the surface of polymeric and silica nanospheres. In contrast to the **conventional synthesis** of inorganic nanoparticles through the utilization of surfactant molecules, here, the physiochemical characteristics of the **nanostuctured substrates** are being assessed as **parameters** for tailoring the growth of inorganic nanoparticles on their surface. Particularly, two different experiments were studied. In the first case study, **poly methacrylic acid** nanospheres were developed to support the growth of **silver nanoparticles** on their surface. The parameters examined were the **crosslinker to monomer ratio**, the **size of the polymer nanospheres** (surface area), and the **pH** value of the medium during the growth of silver nanoparticles. The crosslinker to monomer ratio at the value of 35% exhibited improved adhesion for the as grown silver nanoparticles, the size of the polymeric nanospheres affects the silver nanoparticle size distribution whereas the pH of the medium significantly increased the silver percentage on the hybrid nanostructures. Consequently, three polymer nanostructures were developed which exhibited silver nanoparticles with three different size distributions respectively and their **antimicrobial action** was tested against the microbial strains of escherichia coli(E.Coli) and staphylococcus aureus(S.Aureus). The optimum antimicrobial action was observed on the polymer sample with the largest diameter with sharp silver nanoparticle size distribution (~3nm) which exhibited minimum bactericidal concentration at 8 µg/ml and 32 µg/ml for the strains of Escherichia Coli and staphylococcus aureus, respectively. In the second case study, **silica nanospheres** were developed and their surface was modified with iron chloride to synthesize catalytic nanostructures that promote the growth of **carbon nanotubes**. The catalytic activity is attributed to the formed **iron oxide nanoparticles** on the surface of silica nanospheres. Consequently, the aim of this study focused on the identification of the parameters that promote attachment of iron ions on the nanosilica structures. The **parameters** examined were the **temperature** and the **pH** of the medium during the stirring of the silica nanospheres with iron chloride whereas mesoporous silica nanostructured were additionally synthesized to assess the parameter of **porosity**. Both the pH and the temperature promoted the attachment of iron species which resulted in the growth of carbon nanotubes with sharp diameter distribution. The mesoporous structures have also contributed to the attachment of iron species and the catalytic growth of carbon nanotubes with sharp diameter distribution, however, in this sample vertically aligned carbon nanotubes were also observed.

Έλεγχος ανάπτυξης ανόργανων νανοσωματιδίων χωρίς επιφανειοδραστικές ουσίες

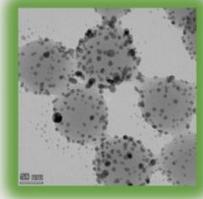
Νάνο-δομημένα Υποστρώματα

Αντιμικροβιακές εφαρμογές

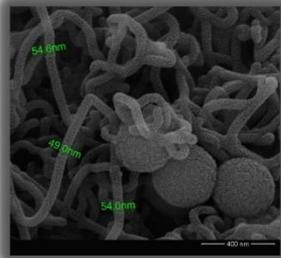
Επιχρίσματα αντιμικροβιακά	PMAA@Ag_85		PMAA@Ag_155		PMAA@Ag_300	
Ε. Κόλι	8	16	8	16	8	16 $\mu\text{g}/\text{ml}$
Σ. χρυσίζων	16	32	16	32	16	32 $\mu\text{g}/\text{ml}$



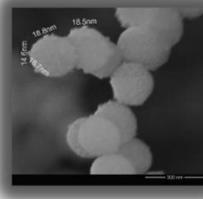
PMAA@Ag



Ετερογενής Κατάλυση (Ανάπτυξη CNTs)



SiO₂@IONPs



Παραμετροποίηση βάση εφαρμογής :

Μορφολογία
Μέγεθος
Χημική σύσταση
Περιβάλλον ανάπτυξης (pH,T)

Έλεγχος πυρήνωσης/ανάπτυξης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή του ΕΜΠ Κωνσταντίνο Χαριτίδη και την ερευνητική ομάδα του Rnano εργαστηρίου, η οποία στέγασε τα πειράματα αυτής της διδακτορικής διατριβής. Ο εργαστηριακός εξοπλισμός αλλά και η χρηματοδότηση των ευρωπαϊκών κονδυλίων, είχαν καταλυτική δράση στην επίτευξη των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται και δεν θα μπορούσαν να υλοποιηθούν χωρίς αυτήν. Στη συνέχεια ευχαριστώ πολύ τον καθηγητή του ΕΚΠΑ Γεώργιο Σακελλαρίου για την αποδοχή μου σαν διδακτορικό φοιτητή αλλά και την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε σε όλη την διάρκεια της φοίτησής μου. Επίσης, ευχαριστώ πολύ τον καθηγητή του ΕΜΠ Κωνσταντίνο Κορδάτο για την συμμετοχή του στην τριμελή επιτροπή του διδακτορικού αλλά και τις συμβουλές του αναφορικά με τις νανοδομές του άνθρακα. Στη συνέχεια, ευχαριστώ τον καθηγητή της Φαρμακευτικής του ΕΚΠΑ, κύριο Βασίλειο Ρούσση και στην ομάδα του, ο οποίος επέτρεψε την βιολογική αξιολόγηση των υλικών και πιο συγκεκριμένα στην μεταδιδάκτωρ ερευνήτρια Δρ. Λητώ Τζιβελέκα που εκτέλεσε τα πειράματα και με βοήθησε στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Ευχαριστώ επίσης τον ερευνητή Α' του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος Νικόλαο Μπούκο για την σημαντική βοήθειά του στις μετρήσεις TEM των δειγμάτων. Την συνάδελφό μου μεταδιδάκτωρ ερευνήτρια Δρ. Αφροδίτη Ντιζιούνη για τις μετρήσεις Raman και τις συμβουλές της ως προς την ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον μεταδιδάκτωρ ερευνητή, συνάδελφο και φίλο Δρ. Παναγιώτη Μαρουλά του οποίου η ευρηματικότητα, η επιμονή και ο αντικειμενικός τρόπος σκέψης αποτέλεσαν βοήθεια αλλά και έμπνευση για την χημεία πάγκου και την εφαρμοσμένη έρευνα. Οι συνθήκες της διδακτορικής διατριβής ήταν ιδιαίτερα δύσκολες τόσο για λόγους πανδημίας/καραντίνας όσο και για λόγους υγείας. Η διατριβή αυτή δεν θα μπορούσε να υλοποιηθεί χωρίς την υποστήριξη της οικογένειάς μου. Σας ευχαριστώ θερμά.

Τα πειράματα και οι μετρήσεις της διατριβής έγιναν στο πλαίσιο των ευρωπαϊκών ερευνητικών προγραμμάτων, APACHE(Grant agreement ID: 814496) και DECOAT(Grant agreement ID: 814505).

Περιεχόμενα	
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή	16
1.1 Νανοκλίμακα, ανόργανα νανοσωματίδια και επαγωγική μέθοδος σύνθεσης (Bottom-Up approach)	16
1.2 Ανάπτυξη ανόργανων νανοσωματιδίων πάνω σε υποστρώματα.....	18
1.3 Πολυμερικές νανοσφαίρες /pH αποκρινόμενα πολυμερή	20
1.3.1 Μικρο/νάνο σφαίρες /Πολυμεθακρυλικού οξέος (Υπόστρωμα Α').....	24
1.4 Νανοσωματίδια αργύρου και αντιμικροβιακή δράση	25
1.5 Νανοσφαίρες διοξειδίου του πυριτίου (Υπόστρωμα Β').....	30
1.5.1 Νανοσωματίδια μεσοπορώδης πυριτίας/Κατάλυση.	31
1.6 Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNTs)	35
1.7 Ανάπτυξη CNTs με την τεχνική ρευστοποιημένης κλίνης (Fluidized bed)	38
Κεφάλαιο 2. Πειραματικό	46
2.1 Σύνθεση σφαιρών πολυ μεθακρυλικού οξέος με την τεχνική ριζικού πολυμερισμού (τεχνική του πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες) απόσταξης συν-καταβύθισης	46
2.1.1 Παράμετρος 1 ^η . Αναλογία διασταυρωτή/μονομερές (αμινομάδων/καρβοξυλομάδων).....	46
2.1.2 Παράμετρος 2 ^η . Μέγεθος πολυμερικών νανοσφαιρών (ειδική επιφάνεια).....	47
2.1.3 Παράμετρος 3 ^η . Τιμή pH	48
2.2 Ανάπτυξη νανοσωματιδίων αργύρου στην επιφάνεια των πολυμερικών σφαιρών.	48
2.3 Σύνθεση σφαιρών οξειδίου του πυριτίου με την τεχνική sol-gel	49
2.3.1 Σύνθεση νανοσφαιρών πυριτίας	49
2.3.2 Σύνθεση σφαιρών μεσοπορώδους πυριτίας mSiO ₂	49
2.3.2 Πρόσδεση ιοντικού σιδήρου στις νανοσφαίρες πυριτίας (SiO ₂ @Fe ⁺)	49
2.4 Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια των νανοσφαιρών πυριτίας ..	50
Κεφάλαιο 3. Υλικά και Μέθοδοι Χαρακτηρισμού.....	52
3.1 Υλικά	52
3.2. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού	52
3.2.1 Βιολογική αξιολόγηση των υλικών pmaa@Ag	54
Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα και συζήτηση	57
4.1 PMAA. Σύνθεση πολυμερούς/Αναλογία διασταυρωτή/μονομερές(αμινομάδων/καρβοξυλομάδων).....	57

4.2 PMAA@Ag. Επίδραση του μεγέθους των σφαιρών pmaa και του pH στην ανάπτυξη των Ag NPs	68
4.3 PMAA@Ag. Αντιμικητσιακή/Αντιμικροβιακή αξιολόγηση.....	84
4.3.1 Αντιμικητσιακή αξιολόγηση	84
4.3.2 Αντιμικροβιακή αξιολόγηση.....	87
4.4 SiO ₂ @CNTs Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια νανοσφαιρών πυριτίας.....	91
4.4.1 SiO ₂ @CNTs. Επίδραση θερμοκρασίας και pH στην ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα.	95
4.5 mSiO ₂ @CNTs. Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια μεσοπορώδους πυριτίας.....	101
4.6 Βελτιστοποίηση πειραματικής διαδικασίας.....	109
Κεφάλαιο 5. Συμπεράσματα και συζήτηση	116

Εικόνες

Εικόνα 1. Σχηματική αναπαράσταση : α) Επαγωγικής μεθόδου , β) απαγωγικής μεθόδου[3].....	16
Εικόνα 2. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού πυρήνωσης LaMer.[6].....	17
Εικόνα 3. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού ωρίμανσης Ostwald. http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Ostwald_ripening#Hydrogen-Induced_Ostwald_Ripening_in_Palladium_Nanoclusters	18
Εικόνα 4. Κατανομές μεγεθών νανοσωματιδίων χρυσού πάνω σε υποστρώματα οξειδίου του αλουμινίου με διαφορετικές συνθήκες αναγωγής.[13]	19
Εικόνα 5. Μεσοπορώδες σφαίρες πυριτίας με νανοσωματίδια αργύρου στην επιφάνειά τους.[16].....	20
Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση του εύρους των εφαρμογών των πολυμερικών νανοσωματιδίων.[17]	21
Εικόνα 7. Παραδείγματα pH-αποκρινόμενων πολυμερών.[18].....	23
Εικόνα 8. Μηχανισμός δημιουργίας σφαιρών, A: 1η περίπτωση , B: 2η περίπτωση , όπως αναφέρθηκαν.[24].....	25
Εικόνα 9 Μηχανισμοί αντιμικροβιακής δράσης ιόντων αργύρου και Ag NPs[40]......	28
Εικόνα 10. Αντιμικροβιακή δράση ενάντια στο μικροβιακό στέλεχος της ψευδομονάδας, σε κοινό αντιβιοτικό (Ab) και νανοσωματίδια αργύρου. S4 (σφαιρικό 15-50nm), S2 (τριγωνικό σχήμα με μήκος πλευράς 150nm), S3 (σφαιρικό 50-70nm), S1(30-80nm), C (δείγμα αναφοράς).	29
Εικόνα 11. Αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης του TEOS[50].	31
Εικόνα 12. Ισόθερμες καμπύλες BET για υλικά με διαφορετικό πορώδες[52].	32
Εικόνα 13. α) Ψηφιακή αναπαράσταση των MSNPs ως φορέων βιοδραστικών μορίων β) Εικόνα μικροσκοπίας TEM των δομών MSNPs[56].	33

Εικόνα 14 α) Σχηματική αναπαράσταση ανάπτυξης νανοϊνών εντός μεσοπορώδους πυριτίας, β) Εικόνες μικροσκοπίας SEM των νανοϊνών[57].....	33
Εικόνα 15. Σχηματική αναπαράσταση εγκλωβισμού νανοσωματιδίων νικελίου διαφορετικών μεγεθών/σχημάτων σε μεσοπορώδη νανοσωματίδια πυριτίας[64]	35
Εικόνα 16. Σχηματική αναπαράσταση συστήματος CVD (τεχνική καταλύτη fluidized bed)	36
Εικόνα 17. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού ανάπτυξης των CNTs πάνω στην επιφάνεια μεταλλικών νανοσωματιδίων.[67].....	37
Εικόνα 18. Καμπύλη τιτλοδότησης για την αναγνώριση του ΣΜΦ ενός οξειδίου σε υδατικό δ/μα.[79]	42
Εικόνα 19. Διάγραμμα χρήσης διάφορων υποστρωμάτων σε πατέντες και ερευνητικές δημοσιεύσεις από το 1967 έως το 2003.[79]	43
Εικόνα 20. Εικόνες μικροσκοπίας των δομών VACNTs που ανέπτυξαν ο LI και λοιποί το 1996.[82]	44
Εικόνα 21. Συσκευή πολυμερισμού απόσταξης συ-καταβύθισης.	46
Εικόνα 22. Σύστημα χημικής εναπόθεσης ατμών α) αέρια, β) ροόμετρα, γ) κυλινδρικός φούρνος	50
Εικόνα 23. Σχηματική αναπαράσταση της μεθοδολογίας για τον προσδιορισμό των κατανομών μεγεθών στην επιφάνεια των νανοσφαιρών PMAA	54
Εικόνα 24. Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών με τους οποίους τα κατιόντα αργύρου μπορούν να δεσμευθούν στα μόρια του PMAA και του MBA, αντίστοιχα	57
Εικόνα 25. Εικόνες SEM των σφαιρών PMAA με διαφορετικά ποσοστά MBA	58
Εικόνα 26. Η διάμετρος των σφαιρών PMAA συναρτήσκει του ποσοστού MBA στο πολυμερικό σύστημα.	58
Εικόνα 27. α) Φάσματα FTIR των σφαιρών PMAA με διαφορετικά ποσοστά MBA. b-d) Μεγεθύνσεις της εικόνας 15α) που απεικονίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές των αμινομάδων (b) των καρβοξυλικών άκρων (c) και του μονομερούς (c).	60
Εικόνα 28. Διάγραμμα των εντάσεων των χαρακτηριστικών κορυφών του πολυμερούς συναρτήσκει του ποσοστού MBA	61
Εικόνα 29. Συγκέντρωση των καρβοξυλικών άκρων και ζ-δυναμικό συναρτήσκει του ποσοστού MBA	62
Εικόνα 30. Καμπύλες απορρόφησης των δειγμάτων με διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης σε AgNO ₃	63
Εικόνα 31. α)Καμπύλες απορρόφησης του υπερκείμενου των δειγμάτων PMAA με διαφορετικά ποσοστά MBA, b) Διάγραμμα μετατόπισης της κορυφής της καμπύλης απορρόφησης συναρτήσκει του ποσοστού MBA.	64
Εικόνα 32. Φωτογραφίες TEM για τα δείγματα PMAA@Ag με διαφορετικά ποσοστά MBA	65
Εικόνα 33.Κατανομές μεγεθών των δειγμάτων PMAA@Ag με διαφορετικά ποσοστά MBA	65
Εικόνα 34. α) Διάγραμμα ποσοτικοποίησης Ag συναρτήσκει του διαφορετικού ποσοστού MBA, β) Διάγραμμα ποσοτικοποίησης Ag για τα δείγματα 20%_MBA και 35%_MBA σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις AgNO ₃	66

Εικόνα 35. α) Μεταβολή υδροδυναμικής διαμέτρου και συντελεστή πολυδιασποράς συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης β) Μεταβολή υδροδυναμικής διαμέτρου και συντελεστή πολυδιασποράς συναρτήσει του όγκου απόταξης.....	68
Εικόνα 36 α) Υδροδυναμική διάμετρος συναρτήσει του όγκου απόσταξης για τα διαφορετικά ποσοστά μονομερούς, β) Τιμές του συντελεστή πολυδιασποράς συναρτήσει του όγκου απόσταξης, γ) Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης για τα δείγματα με διαφορετικό ποσοστό μονομερούς, δ) μετατροπή μονομερούς σε πολυμερές για τα δείγματα με διαφορετικό ποσοστό μονομερούς.....	70
Εικόνα 37 α-ε) Εικόνες SEM των δειγμάτων με διαφορετικό ποσοστό μονομερούς(0.3, 0.5, 1, 1.93%) , ζ) Υδροδυναμική διάμετρος συναρτήσει του ποσοστού μονομερούς στο πολυμερικό σύστημα.....	71
Εικόνα 38 α-γ) Εικόνες TEM και δ-ζ) κατανομές μεγεθών των δειγμάτων $r_{maa}@Ag$ με διαμέτρους 85, 155 και 300 nm, αντίστοιχα.....	72
Εικόνα 39. Γράφημα ποσοστού αργύρου για τα δείγματα $r_{maa}@Ag$ με διαμέτρους 75, 120 και 300nm.....	73
Εικόνα 40. Δεξιά, Το δείγμα $r_{maa}@Ag$ με διάμετρο 300 nm, μετά την φυγοκέντρηση και επανα-διασπορά του σε νερό και εν συνεχεία αναγωγή με $NaBH_4$. Αριστερά, το υπερκείμενο δ/μα μετά την φυγοκέντρηση από το ίδιο δείγμα όπως συλλέχθηκε και στην συνέχεια ανήχθηκε με $NABH_4$	74
Εικόνα 41. Καμπύλη τιτλοδότησης βάσης-οξέος για τα δείγματα r_{maa} με διαμέτρους 85,155 και 300 nm.....	75
Εικόνα 42. Αποτελέσματα μικροσκοπίας διέλευσης δέσμης (TEM), κατανομής μεγεθών των Ag NPs και ποσοτικοποίησης αργύρου του δείγματος r_{maa} με διάμετρο 155nm για τρεις διαφορετικές τιμές pH, 4.3 , 7 και 9.9 στις εικόνες 30 α), β) και γ), αντίστοιχα.	77
Εικόνα 43α) Δ/ματα r_{maa} και $r_{maa}@Ag$ σε διαφορετικές τιμές pH, α) Ποτήρια ζέσεως με το υπερκείμενο και το δείγμα μετά την εισαγωγή του αναγωγικού μέσου για την ανάπτυξη των Ag NPs.....	78
Εικόνα 44. Αποτελέσματα TEM του δείγματος $r_{maa}@Ag$ σε pH 9.90.....	79
Εικόνα 45. Αποτελέσματα DLS στο δείγμα $r_{maa}@Ag$ με διάμετρο 85nm σε pH 9 και pH 9.9, α) Υδροδυναμική διάμετρος και β) Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης.....	80
Εικόνα 46. Αποτελέσματα μικροσκοπίας διέλευσης δέσμης (TEM), κατανομής μεγεθών των Ag NPs και ποσοτικοποίησης αργύρου του δείγματος r_{maa} με διαμέτρους 85, 155 και 300 nm στις εικόνες 34 α), β) και γ), αντίστοιχα.....	81
Εικόνα 47 α) Απορρόφηση UV-Vis των υπερκείμενων των δειγμάτων, β) απορρόφηση UV-Vis των δειγμάτων $r_{maa}@Ag$ με διαφορετικές διαμέτρους, γ) διάγραμμα του FWHM των καμπυλών απορρόφησης των Ag NPs που αναπτύχθηκαν σε σφαίρες r_{maa} με διαφορετικές διαμέτρους.....	82
Εικόνα 48. Καλλιέργεια του μύκητα Αρσπέργιλου Μέλανα σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις $r_{maa}@Ag$	84
Εικόνα 49. Εικόνες μικροσκοπίας TEM στις δομές $r_{maa}@Ag$ που αξιολογήθηκαν στην αντιμυκητιασική μελέτη.....	86
Εικόνα 50. Καλλιέργειες E. Κόλι και Σ. Χρυσίζων με και χωρίς $r_{maa}@Ag$. Ανίχνευση τιμών MBC (κόκκινο).....	88

Εικόνα 51. Διαγράμματα της κινητικής της ανάπτυξης της καλλιέργειας Ε.Κόλι, για τα δείγματα $r_{maa@Ag85}$, $r_{maa@Ag155}$ και $r_{maa@Ag300}$	88
Εικόνα 52. Διαγράμματα της κινητικής της ανάπτυξης της καλλιέργειας Σ.χρυσίζων, για τα δείγματα $r_{maa@Ag85}$, $r_{maa@Ag155}$ και $r_{maa@Ag300}$	89
Εικόνα 53. α) Μέση υδροδυναμική διάμετρος και β) ζ-δυναμικό των νανοσφαιρών SiO_2	91
Εικόνα 54.Εικόνες FE-SEM α) νανοσφαιρών SiO_2 , β), γ) $SiO_2@IONPs$, δ-ζ) $SiO_2@CNTs$	92
Εικόνα 55.Φάσμα EDX των νανοδομών $SiO_2@IONPs$	93
Εικόνα 56.Φάσματα FT-IR των νανοδομών α) SiO_2 και β) $SiO_2@IONPs$	93
Εικόνα 57. Διάγραμμα TGA των νανοδομών $SiO_2@CNTs$	94
Εικόνα 58. Φάσματα σκέδασης Raman για το δείγμα $SiO_2@CNTs$	95
Εικόνα 59. Εικόνες SEM νανοδομών SiO_2 ,β) Καμπύλη τιτλοδότησης των νανοδομων SiO_2	96
Εικόνα 60. α) Φάσμα EDX των νανοδομών SiO_2 τροποποιημένων με $FeCl_3$ στους 75 °C και σε pH 11, β) πίνακας με τις τιμές των ποσοστών στοιχειακής ανάλυσης.....	97
Εικόνα 61. Εικόνες SEM α) $SiO_2@CNTs$, β) $SiO_2_{75C}@CNTs$, γ) $SiO_2_{pH11}@CNTs$ και δ) Πίνακας με τις διαμέτρους των CNTs των δειγμάτων και τις τυπικές αποκλίσεις τους.....	98
Εικόνα 62. Φάσματα σκέδασης Raman των νανοδομών $SiO_2@CNTs$, $SiO_2_{75C}@CNTs$ και $SiO_2_{pH11}@CNTs$	99
Εικόνα 63. Καμπύλες α) TGA των νανοδομών $SiO_2@CNTs$, $SiO_2_{75C}@CNTs$, $SiO_2_{pH11}@CNTs$ και $IONPs$	100
Εικόνα 64. Εικόνες α) SEM και β) TEM των νανοδομών $mSiO_2$	101
Εικόνα 65 α) Καμπύλη ισόθερμης ρόφησης/εκρόφησης των νανοσφαιρών $mSiO_2$, β) Βιβλιογραφικές ενδείξεις καμπυλών ρόφησης/εκρόφησης υλικών με διαφορετικά πορώδη, γ) Διάγραμμα κατανομής μεγεθών των πόρων των νανοσφαιρών $mSiO_2$...	102
Εικόνα 66.Καμπύλη τιτλοδότησης των δομών SiO_2 (μαύρο) και $mSiO_2$ (κόκκινο).....	103
Εικόνα 67. α) Φάσμα EDS των δομών $mSiO_2$ τροποποιημένων με $FeCl_3$, β) Πίνακας με τις τιμές των ποσοστών της στοιχειακής ανάλυσης EDX των δομών $mSiO_2$ γ) Φάσμα EDS των νανοδομών SiO_2 τροποποιημένων με $FeCl_3$, δ) Τιμές των ποσοστών της στοιχειακής ανάλυσης EDX των νανοδομών SiO_2	104
Εικόνα 68. Εικόνες SEM των νανοδομών α) $mSiO_2@CNTs$, β) $mSiO_2_{75C}@CNTs$, γ)-δ) $mSiO_2_{pH11}@CNTs$	105
Εικόνα 69. Εικόνα SEM του δείγματος $mSiO_2_{pH11}@CNTs$ που έχουν αναπτυχθεί $VACNTs$	106
Εικόνα 70. Φάσματα σκέδασης Raman των νανοσφαιρών α) $mSiO_2@CNTs$, $mSiO_2_{75C}@CNTs$ και $mSiO_2_{pH11}@CNTs$ και β) $SiO_2@CNTs$, $SiO_2_{75C}@CNTs$ και $SiO_2_{pH11}@CNTs$	108
Εικόνα 71. Καμπύλες TGA α) των νανοδομών $mSiO_2@CNTs$, $mSiO_2_{75C}@CNTs$ και $mSiO_2_{pH11}@CNTs$ και β) των νανοδομών $SiO_2@CNTs$, $SiO_2_{75C}@CNTs$ και $SiO_2_{pH11}@CNTs$	108

Εικόνα 72. α) Φάσμα EDS των δομών mSiO ₂ Opt και mSiO ₂ β) Πίνακας με τις τιμές των ποσοστών στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων mSiO ₂ opt, mSiO ₂ και του ζεόλιθου μετά την τροποποίηση με αντίστοιχα άλατα του σιδήρου.	111
Εικόνα 73. Καμπύλες TGA των δειγμάτων mSiO ₂ _opt@CNTs και zeolite@CNTs	112
Εικόνα 74. Φάσματα σκέδασης Raman για διαφορετικές περιοχές των δειγμάτων α) mSiO ₂ _opt@CNTs και β) zeolite@CNTs	113
Εικόνα 75. Εικόνες SEM των δειγμάτων α, β) mSiO ₂ _opt@CNTs και γ, δ) zeolite@CNTs	114
Εικόνα 76. Εικόνες SEM του δείγματος mSiO ₂ _opt@CNTs α) μεγέθυνση 12000x που απεικονίζει δομές συσσωματωμένες δομές mSiO ₂ β) μεγέθυνση 50000x της εικόνας α) που απεικονίζει τα VACNTs.	115

ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ

δ/μα : διάλυμα

NPs: νανοσωματίδια

AgNPs: νανοσωματίδια αργύρου

pmaa: πολύ μεθακρυλικό οξύ

ACN: ακετονιτρίλιο

MAA: μεθακρυλικό οξύ

MBA: N, N'-methylene bis(acrylamide)

AIBN: αζωδισισοβουτυρονιτρίλιο

TEOS: τετρααιθοξυσιλανίο

CTAB: βρωμιούχο σετριμόνιο

NaOH: καυστικό νάτριο

AgNO₃: νιτρικός άργυρος

FeCl₃: χλωριούχος σίδηρος

CVD: χημική εναπόθεση ατμών

CNTs: νανοσωλήνες άνθρακα

SiO₂: Πυριτία

mSiO₂: μεσοπορώδη πυριτία

DLS: Δυναμική Σκέδαση Φωτός

Rh: υδροδυναμική διάμετρος

PDI: Συντελεστής πολυδιασποράς

SEM: Σαρωτική ηλεκτρονική μικροσκοπία

TEM: Ηλεκτρονική μικροσκοπία διελεύσεως

TGA: θερμο-βαρυμετρική ανάλυση

DSC: Διαφορική θερμιδομετρία Σάρωσης

X%_MBA: νανοσφαίρες πολυ μεθακρυλικού οξέος με X ποσοστό διασταυρωτή MBA

pmaa@Ag: νανοσφαίρες πολυ μεθακρυλικού οξέος με νανοσωματίδια αργύρου στην επιφάνειά τους

pmaa@Ag85(/155/300): νανοσφαίρες πολυ μεθακρυλικού οξέος διαμέτρου 85 (ή 155 ή 300) nm με νανοσωματίδια αργύρου στην επιφάνειά τους

pmaa@Ag_85nm_pH9.9: νανοσφαίρες πολυ μεθακρυλικού οξέος διαμέτρου 85 (ή 155 ή 300) nm με νανοσωματίδια αργύρου στην επιφάνειά τους ανεπτυγμένα σε pH 9.9

pmaa@Ag_85nm_pH8.9: νανοσφαίρες πολυ μεθακρυλικού οξέος διαμέτρου 85 (ή 155 ή 300) nm με νανοσωματίδια αργύρου στην επιφάνειά τους ανεπτυγμένα σε pH 8.9

A.Μέλας: Ασπέργιλλος Μέλας

E.Κόλι: Εσερίχια Κόλι

Σ.Χρυσίζων: Χρυσίζων Σταφυλόκοκκος.

IONPs: νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου

SiO₂@IONPs: νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου ανεπτυγμένα πάνω στην επιφάνεια των νανοσφαιρών πυριτίας

SiO₂@CNTs: νανοσωλήνες άνθρακα ανεπτυγμένοι πάνω στην επιφάνεια νανοσφαιρών πυριτίας

SiO₂_75C: νανοσφαίρες πυριτίας που τροποποιήθηκαν με FeCl₃ στους 75 °C

SiO₂_pH11: νανοσφαίρες πυριτίας που τροποποιήθηκαν με FeCl₃ σε pH 11

SiO₂_75C@CNTs: νανοσωλήνες άνθρακα ανεπτυγμένοι πάνω στην επιφάνεια νανοσφαιρών πυριτίας που τροποποιήθηκαν με FeCl₃ στους 75 °C

SiO₂_pH11@CNTs: νανοσωλήνες άνθρακα ανεπτυγμένοι πάνω στην επιφάνεια νανοσφαιρών πυριτίας που τροποποιήθηκαν με FeCl₃ σε pH 11

mSiO₂@CNTs: νανοσωλήνες άνθρακα ανεπτυγμένοι πάνω στην επιφάνεια νανοσφαιρών μεσοπορώδους πυριτίας

mSiO₂_75C: νανοσφαίρες μεσοπορώδους πυριτίας που τροποποιήθηκαν με FeCl₃ στους 75 °C

mSiO₂_pH11: νανοσφαίρες μεσοπορώδους πυριτίας που τροποποιήθηκαν με FeCl₃ σε pH 11

mSiO₂_75C@CNTs: νανοσωλήνες άνθρακα ανεπτυγμένοι πάνω στην επιφάνεια νανοσφαιρών μεσοπορώδους πυριτίας που τροποποιήθηκαν με FeCl₃ στους 75 °C

mSiO₂_pH11@CNTs: νανοσωλήνες άνθρακα ανεπτυγμένοι πάνω στην επιφάνεια νανοσφαιρών μεσοπορώδους πυριτίας που τροποποιήθηκαν με FeCl₃ σε pH 11.

mSiO₂_opt@CNTs: νανοσωλήνες άνθρακα ανεπτυγμένοι πάνω στην επιφάνεια νανοσφαιρών μεσοπορώδους πυριτίας μετά την βελτιστοποίηση της πειραματικής διαδικασίας

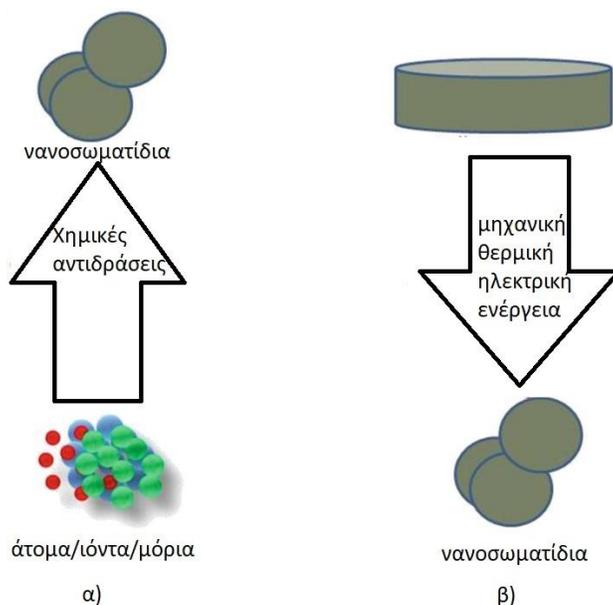
zeolite@CNTs: νανοσωλήνες άνθρακα ανεπτυγμένοι πάνω σε σκόνες ζεόλιθου με την τεχνική του εμποτισμού.

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

1.1 Νανοκλίμακα, ανόργανα νανοσωματίδια και επαγωγική μέθοδος σύνθεσης (Bottom-Up approach)

Τα νανο-υλικά είναι τα υλικά των οποίων μια θεμελιώδης δομική μονάδα βρίσκεται στην κλίμακα μεγέθους μεταξύ 1-100 nm, γνωστή και ως νανοκλίμακα. Η μελέτη των υλικών αυτών έχει προκαλέσει ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον καθώς οι ιδιότητες της ύλης (φυσικές, χημικές) στην νανο-κλίμακα αλλάζουν δραματικά δημιουργώντας ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα νανο-υλικών αποτελούν τα ανόργανα νανοσωματίδια όπως οι κβαντικές τελείες, τα νανοσωματίδια αργύρου και χρυσού καθώς και οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα (πχ. νανοσωλήνες άνθρακα, γραφένιο, φουλερένια).[1]

Οι συνθετικές μέθοδοι για την ανάπτυξη ανόργανων νανοσωματιδίων επιστρατεύουν τόσο φυσικές όσο και χημικές τεχνικές αλλά ο πιο σύνηθες τρόπος διαχωρισμού τους είναι σε επαγωγικούς (Bottom-Up) και απαγωγικούς (Top-Down). Στην πρώτη περίπτωση, η στρατηγική σύνθεσης ξεκινάει με την πρώτη ύλη να βρίσκεται στην ατομική-μοριακή κλίμακα με σκοπό την οργάνωση των μορίων σε νανοδομημένες διατάξεις, σε αντίθεση με την δεύτερη κατηγορία όπου η στρατηγική περιλαμβάνει την εκκίνηση της σύνθεσης με την πρώτη ύλη να βρίσκεται στην μακροκλίμακα, ενώ με επιβολή ενέργειας (π.χ. θερμική, ηλεκτρική) γίνεται σταδιακή αποδόμηση της πρώτης ύλης με αποτέλεσμα τον σχηματισμό της νανοδιάταξης.[2]

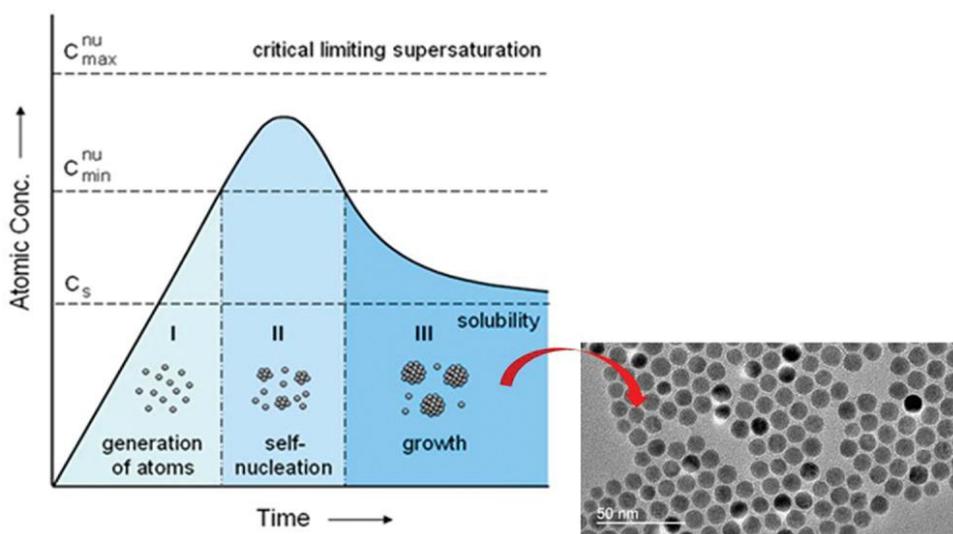


Εικόνα 1. Σχηματική αναπαράσταση : α) Επαγωγικής μεθόδου , β) απαγωγικής μεθόδου[3]

Στον επαγωγικό τρόπο σύνθεσης ανόργανων νανοσωματιδίων, η πλειοψηφία των τεχνικών σύνθεσης λαμβάνει χώρα με χημικές διεργασίες ή αλλιώς υγρές-χημικές διεργασίες (wet chemical approaches). Οι υγρές-χημικές διεργασίες περιλαμβάνουν πολλά παραδείγματα για την σύνθεση ανόργανων νανοσωματιδίων, ενώ η πιο σύνηθες είναι η τεχνική της

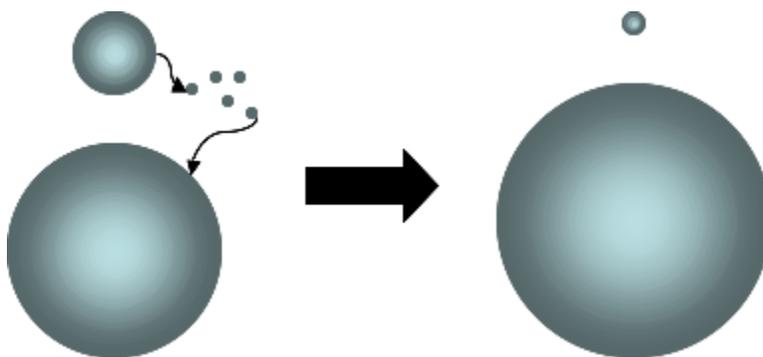
συγκαταβύθισης (coprecipitation method). Σε αυτή την τεχνική, η πρόδρομη ανόργανη ένωση αποτελεί ένα μεταλλικό άλας το οποίο δίσταται σε πολικούς διαλύτες με την συνοδεία ενός επιφανειοδραστικού μορίου και ενός αναγωγικού μέσου, το οποίο θα εκκινήσει την διαδικασία σχηματισμού του νανοσωματιδίου αλλάζοντας την οξειδωτική κατάσταση των ιόντων. Το επιφανειοδραστικό μόριο, δρα ως σταθεροποιητής (capping agent) ενώ ο έλεγχος στο μέγεθος των νανοσωματιδίων ορίζεται από τις αναλογίες πρόδρομης ένωσης, σταθεροποιητή και αναγωγικού μέσου.[4]

Οι βασικοί μηχανισμοί οι οποίοι διέπουν των σχηματισμό των νανοσωματιδίων στις χημικές μεθόδους σύνθεσης είναι η πυρήνωση (nucleation) και η ανάπτυξη (growth). Ο μηχανισμός της πυρήνωσης αποτελεί την διαδικασία κατά την οποία το αρχικό ομογενές διάλυμα δημιουργεί 2 φάσεις (ανομοιογένεια) ως αποτέλεσμα της δημιουργίας των πρώτων πυρήνων, ενώ η ανάπτυξη είναι η διαδικασία κατά την οποία οι πρώτοι πυρήνες δρουν ως υποστρώματα για την περαιτέρω ανάπτυξη των νανοσωματιδίων. Μια από τις βασικές παραμέτρους για την εκκίνηση της πυρήνωσης είναι η δομική ανομοιογένεια στο σύστημα, όπως οι επιφάνειες του σκεύους αντίδρασης και οι προσμίξεις (impurities), διότι ευνοούν στην δημιουργία 2 φάσεων. Ο μηχανισμός της πυρήνωσης σύμφωνα με τον V.K. LaMer αποτελείται από τον ρυθμό διάλυσης των ατόμων της πρόδρομης ανόργανης ένωσης στο σύστημα συναρτήσεως του χρόνου, και λαμβάνει χώρα σε 3 στάδια, την δημιουργία των ατόμων, την οργάνωσή τους σε πυρήνες και την ανάπτυξη. Όταν η συγκέντρωση των ατόμων ξεπεράσει μια κρίση τιμή (δεύτερο στάδιο) έχουμε την δημιουργία της ανομοιογένειας στο σύστημα και τους πρώτους πυρήνες. Σύμφωνα με τον LaMer, το τελικό μέγεθος των νανοσωματιδίων μπορεί να υπολογιστεί από τον λόγο της μάζας της πρόδρομης ένωσης προς τον συνολικό αριθμό των πυρήνων που δημιουργήθηκαν στο σύστημα οι οποίοι αναπτύσσονται μέσω συνένωσης (τρίτο στάδιο).[5]



Εικόνα 2. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού πυρήνωσης LaMer.[6]

Η ανάπτυξη από την άλλη μεριά, δεν συμβαίνει πάντα με ομοιόμορφη συνένωση των πυρήνων καθώς επηρεάζεται από την επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια και την τάση του συστήματος να ελαχιστοποιεί την ενέργειά του.[7] Το 1896 ο Wilhelm Ostwald περιέγραψε την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων ως τον θερμοδυναμικά αυθόρμητο μηχανισμό ο οποίος λαμβάνει χώρα επειδή τα μεγαλύτερα σωματίδια είναι πιο ενεργειακά σταθερά απ' τα μικρότερα, τα οποία με την σειρά τους έχουν την τάση να διαλύονται στο διάλυμα και να προσκολλώνται στη συνέχεια σε μεγαλύτερα δημιουργώντας έτσι όλο και μεγαλύτερες δομές. Αυτό το φαινόμενο ονομάστηκε σωματιδιακή ωρίμανση Ostwald (Ostwald ripening).[8] Η σωματιδιακή ωρίμανση Ostwald αποτελεί πρόκληση στην υγρή χημική σύνθεση νανοσωματιδίων και αντιμετωπίζεται με την χρήση σταθεροποιητικών μορίων.



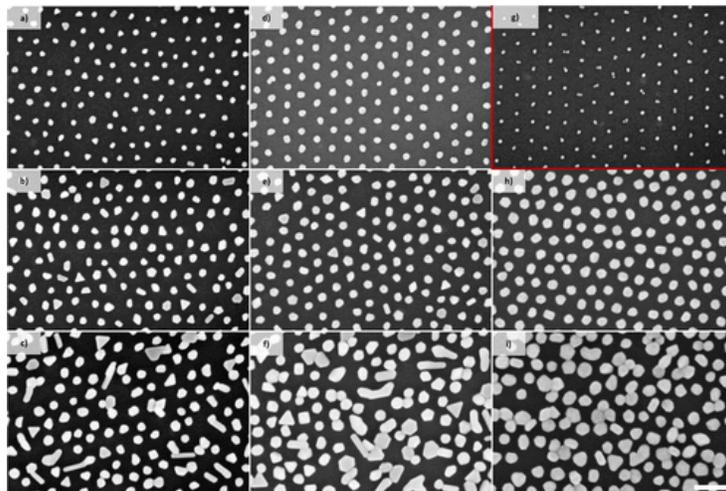
Εικόνα 3. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού ωρίμανσης Ostwald.
http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Ostwald_ripening#Hydrogen-Induced_Ostwald_Ripening_in_Palladium_Nanoclusters

Συμπερασματικά, γίνεται κατανοητό πως το μόριο του σταθεροποιητή στην υγρή χημική σύνθεση νανοσωματιδίων έχει καθοριστικό ρόλο τόσο στο μηχανισμό της πυρήνωσης όσο και σε αυτόν της ανάπτυξης. Ο σταθεροποιητής δρα σαν δομική ανομοιογένεια ευνοώντας με αυτό τον τρόπο την δημιουργία δύο φάσεων και την εκκίνηση της πυρήνωσης, ενώ ως επιφανειοδραστική ένωση, σταθεροποιεί την ραγδαία ανάπτυξη των σωματιδίων (Ostwald ripening) δημιουργώντας μια διεπιφάνεια μεταξύ διαλύματος και νανοσωματιδίου[9].

1.2 Ανάπτυξη ανόργανων νανοσωματιδίων πάνω σε υποστρώματα.

Όπως προαναφέρθηκε το μόριο του σταθεροποιητή είναι κρίσιμο για την σύνθεση των νανοσωματιδίων, παρόλα αυτά, έρευνες έχουν δείξει ότι η επικάλυψη που δημιουργεί στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων προκαλεί επιπλοκές σε ορισμένες εφαρμογές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μειωμένη αντιμικροβιακή δράση των επικαλυμμένων με σταθεροποιητή νανοσωματιδίων αργύρου αλλά και η μειωμένη φωτοκαταλυτική δράση των νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου λόγω του σταθεροποιητή. Αυτό συμβαίνει διότι και οι δύο ιδιότητες αφορούν φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου με αποτέλεσμα ο σταθεροποιητής να αποτελεί παράγοντα παρεμπόδισης.[10, 11]

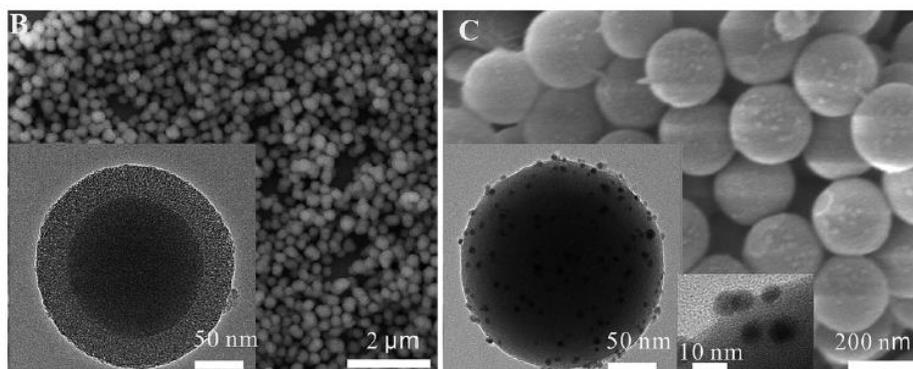
Επιπροσθέτως, πρόσφατες έρευνες προσεγγίζουν την ανάπτυξη των ανόργανων νανοσωματιδίων πάνω στην επιφάνεια οργανικών ή ανόργανων υποστρωμάτων. Σε αυτές τις έρευνες το εκάστοτε υπόστρωμα, τροποποιείται με τέτοιο τρόπο ώστε να προσεγγίσει στην επιφάνειά του την πρόδρομη μεταλλική ένωση, όπως μεταλλικά ιόντα, ενώ στην συνέχεια εκκινείται η ανάπτυξη των νανοσωματιδίων μέσω ενός αναγωγικού μέσου. Το υπόστρωμα, επηρεάζει τόσο την πυρήνωση όσο και την ανάπτυξη των ανόργανων νανοσωματιδίων προσδίδοντας στο σύστημα έλεγχο στη μορφολογία και στο μέγεθος των νανοσωματιδίων και άρα στις τελικές ιδιότητες του υλικού. Το βασικότερο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου έγκειται στο γεγονός ότι τα νανοσωματίδια δεν είναι επικαλυμμένα με σταθεροποιητή, διατηρώντας έτσι την δραστηότητά τους στα φυσικοχημικά επιφανειακά φαινόμενα (όπως η επιφανειακή οξειδωση για την παραγωγή ιόντων και συντονισμός των επιφανειακών πλασμονίων, surface plasmon resonance, SPR). Χαρακτηριστικά, οι Björn Landeke-Wilsmark κ.α. ανέπτυξαν νανοσωματίδια χρυσού πάνω σε υποστρώματα οξειδίου του αλουμινίου και πυριτίου ενώ χρησιμοποίησαν υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) ως αναγωγικό μέσο. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν έλεγχο στην μορφολογία και το μέγεθος των νανοσωματιδίων, αλλάζοντας μόνο την συγκέντρωση του H_2O_2 , διατηρώντας παράλληλα σταθερή τη συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης του χρυσού, ενώ οι Ugo Cataldi κ.α σε παρόμοια έρευνα χρησιμοποίησαν οργανικό υπόστρωμα από πολυ διμέθυλο σιλοξάνη για την ανάπτυξη νανοσωματιδίων χρυσού, τα οποία άλλαζαν τις οπτικές τους ιδιότητες με την μηχανική επιμήκυνση του πολυμερικού υποστρώματος.[12, 13] Επιπροσθέτως, οι Tianzeng Hong κ.α. ανέπτυξαν κάθετο ολιγοστρωματικό γραφένιο πάνω σε διαφορετικά ανόργανα υποστρώματα και παρατηρήσαν την επίδραση στην αρχική πυρήνωση του γραφενίου από τις διαφορετικές ιδιότητες των υποστρωμάτων.[14]



Εικόνα 4. Κατανομές μεγεθών νανοσωματιδίων χρυσού πάνω σε υποστρώματα οξειδίου του αλουμινίου με διαφορετικές συνθήκες αναγωγής.[13]

Μια διαφορετική προσέγγιση πάνω στην ίδια στρατηγική αποτελεί η χρήση νάνο ή μικρο δομημένων υποστρωμάτων για την ανάπτυξη ανόργανων νανοσωματιδίων επιστρατεύοντας την αυξημένη ειδική επιφάνεια η οποία παρουσιάζεται στην

νανοκλίμακα. Οι Björn Carlberg κ.ά. συνέθεσαν νανοίνες πολυιμιδίου για την ανάπτυξη νανοσωματιδίων αργύρου στην επιφάνειά τους, χρησιμοποιώντας θερμική και χημική αναγωγή των ιόντων αργύρου, ενώ οι ίνες τροποποιήθηκαν με καυστικό κάλιο ώστε να δεσμεύσουν ηλεκτροστατικά τα ιόντα αργύρου στην επιφάνεια των νανοινών. Στα αποτελέσματα που παρουσίασαν, ο βαθμός τροποποίησης της επιφάνειας με καυστικό κάλιο και ο τρόπος αναγωγής επηρέασαν τον βαθμό σύνδεσης των νανοσωματιδίων με τις νανοίνες και την μορφολογία των νανοσωματιδίων, αντίστοιχα.[15] Επίσης, οι Ren-Shu Huang κ.ά. χρησιμοποίησαν μεσοπορώδη σφαίρες πυριτίας, οι οποίες τροποποιήθηκαν με αμινομάδες για την προσκόλληση ιόντων αργύρου στην επιφάνειά τους και στην συνέχεια ανέπτυξαν νανοσωματίδια αργύρου μέσω χημικής αναγωγής των ιόντων. Οι τελικές δομές έδειξαν αυξημένες αντιμικροβιακές ιδιότητες απέναντι στα στελέχη του μικροβίου Εσερίχια Κόλι[16].



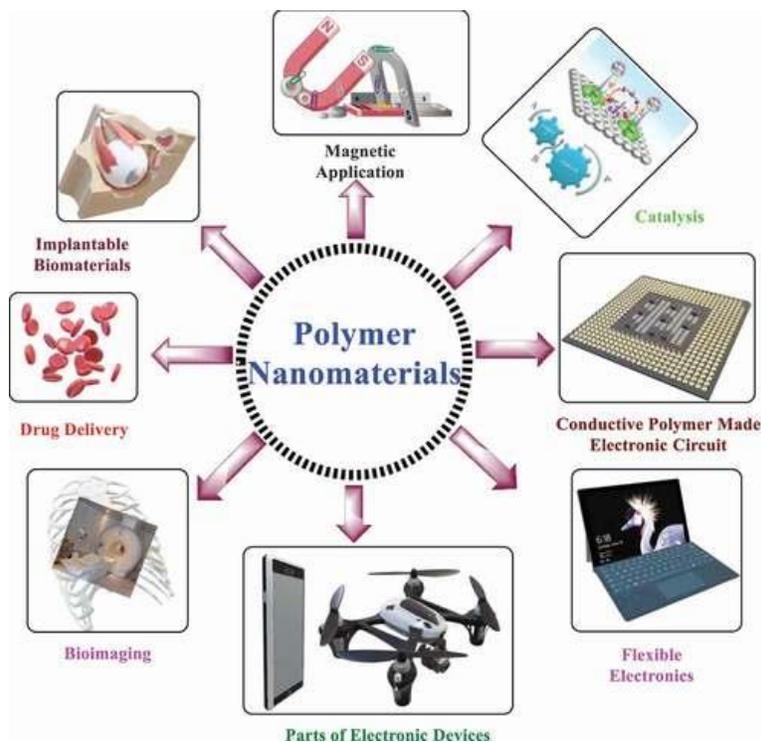
Εικόνα 5. Μεσοπορώδες σφαίρες πυριτίας με νανοσωματίδια αργύρου στην επιφάνειά τους.[16]

Συμπερασματικά, οι ιδιότητες της επιφάνειας των υποστρωμάτων μακρο και μικρο-νάνο δομημένων (π.χ. δραστικές ομάδες, μορφολογία) έχουν καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη των ανόργανων νανοσωματιδίων. Επίσης, κοινός παρονομαστής στις παραπάνω μελέτες αποτελούν οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals (ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, δεσμοί υδρογόνου, ενώσεις σύνταξης) καθώς αποτελούν τους βασικούς μηχανισμούς προσέγγισης των μεταλλικών ιόντων. Γίνεται κατανοητό ότι η μελέτη των μηχανισμών προσέγγισης μεταλλικών ιόντων, η μορφολογία και το μέγεθος των υποστρωμάτων έχει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον, καθώς επηρεάζουν άμεσα την ανάπτυξη των ανόργανων νανοσωματιδίων και συμπερασματικά, τις τελικές ιδιότητες του υλικού.

1.3 Πολυμερικές νανοσφαίρες /pH αποκρινόμενα πολυμερή

Τα πολυμερικά νανοσωματίδια είναι πολυμερικές δομές των οποίων τουλάχιστον μια διάσταση βρίσκεται στο εύρος των 10-100nm. Λόγω του μικρού μεγέθους, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και του πορώδους, τα πολυμερικά νανοσωματίδια έχουν ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών σε διαφορετικά τεχνολογικά/ερευνητικά πεδία όπως στην ελεγχόμενη χορήγηση βιοδραστικών ουσιών, βιοαισθητήρες, νανοσύνθετα υλικά, καθώς και αγροτικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Οι μέθοδοι σύνθεσής τους χαρακτηρίζονται από μεγάλη ποικιλία τόσο με την απαγωγική όσο και με την επαγωγική μέθοδο. Παρόλα αυτά, οι επαγωγικές χημικές μέθοδοι έχουν το πλεονέκτημα της στενής κατανομής

μεγεθών του τελικού προϊόντος. Κάποιες από αυτές είναι, οι τεχνικές εναιωρημάτων, ριζικού πολυμερισμού γαλακτώματος, πολυμερισμού καταβύθισης καθώς και ο μικκιλιακός πολυμερισμός. Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα των πολυμερικών νανοσωματιδίων είναι η ποικιλία των δραστικών ομάδων που απαρτίζουν την αλυσίδα του πολυμερούς και επιτρέπουν στις πολυμερικές δομές την εύκολη χημική ή φυσική τροποποίηση καθώς και την μορφολογική απόκριση σε φυσικά ή χημικά ερεθίσματα όπως το pH, η θερμοκρασία, το φως αλλά και το ρεύμα.[17]



Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση του εύρους των εφαρμογών των πολυμερικών νανοσωματιδίων.[17]

Μια από τις πιο δημοφιλείς κατηγορίες πολυμερών αποκρινόμενα σε ερεθίσματα είναι τα pH-αποκρινόμενα πολυμερή. Τα pH-αποκρινόμενα πολυμερή είναι μια κατηγορία πολυμερών που αποκρίνονται στις αλλαγές της τιμής του pH αλλάζοντας τα μορφολογικά τους χαρακτηριστικά και κάποιες από τις φυσικές ή χημικές τους ιδιότητες όπως, η επιφανειακή δραστηριότητα, η διαλυτότητά τους ή το ιξώδες. Επίσης, αναφορικά με το φορτίο που φέρουν στην χημική τους δομή, μπορούν να ορισθούν ως πολυηλεκτρολύτες που φέρουν ένα ασθενές οξύ ή μια βάση και είτε δέχονται είτε δίνουν ένα πρωτόνιο ως απόκριση στις αλλαγές της τιμής του περιβαλλοντικού pH. Σύμφωνα με αυτόν τον ορισμό υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες pH αποκρινόμενων πολυμερών τα πολυ-οξέα και οι πολυ-βάσεις.[18]

Η κατηγορία των πολυ-οξέων αφορά πολυμερικές δομές που φέρουν ένα ασθενές οξύ στη χημική του δομή και σε υδατικά δ/τα συμπεριφέρονται σαν ανιοντικοί πολυηλεκτρολύτες. Στα όξινα pH δεσμεύουν πρωτόνια ενώ στα βασικά pH λειτουργούν ως πρωτονιοδότες. Αυτά τα πολυμερή συνήθως προκύπτουν από τον πολυμερισμό

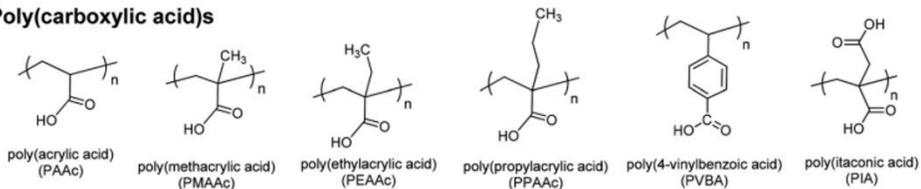
μονομερών που φέρουν ένα ισχυρό οξύ στην χημική τους δομή. Η πιο σύνηθες κατηγορία ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών είναι τα μονομερή που έχουν καρβοξυλικά οξέα, όπως για παράδειγμα το ακρυλικό και μεθακρυλικό οξύ. Τόσο το ακρυλικό όσο και το μεθακρυλικό οξύ μπορούν να πολυμεριστούν χρησιμοποιώντας πολλές τεχνικές η οποίες είναι εύκολες και έχουν χαμηλό κόστος. Επίσης τα πολυμερή αυτά μπορούν να πολυμεριστούν σε διάφορες μορφολογίες, όπως υδρογέλες, μικκύλια, κυστίδια ή και δενδριμερή αξιοποιώντας κάθε φορά τον μηχανισμό πρωτονίωσης-αποπρωτονίωσης στις διαφορετικές τιμές του pH.[19]

Η κατηγορία των πολυ-βάσεων από την άλλη μεριά, είναι πολυηλεκτρολητικά κατιοντικοί οι οποίοι ιονίζονται/απο-ιονίζονται σε εύρος τιμών pH 7-11. Στο μαρκομόριό τους περιέχεται μια χαρακτηριστική αμινομάδα κυρίως σαν πλευρική ομάδα, η οποία δέχεται πρωτόνια σε χαμηλά pH και τα απελευθερώνει σε υψηλά pH. Το πιο δημοφιλές πολυμερές αυτής της κατηγορίας είναι το πολυ[μεθακρυλικό 2-(διαιθυλάμινο)αιθυλεστέρας (PDEAEMA), το οποίο εκτός από απόκριση στο pH παρουσιάζει και απόκριση στην θερμοκρασία, ενώ άλλα χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η πολυ βινυλο-πυριδίνη και η πολυαιθυλενιμίνη. Κάθε ένα από αυτά τα πολυμερή παρουσιάζει διαφορετικές τιμές pH ιονισμού που τα καθιστούν έτσι κατάλληλα για διαφορετικές εφαρμογές[20].

Ακόμα μια κατηγορία pH αποκρινόμενων πολυμερών είναι τα φυσικά πολυμερή. Το αλγινικό οξύ, η χιτοζάνη, η ζελατίνη είναι φυσικά πολυμερή των οποίων τα μακρομόρια εμπεριέχουν δραστικές ομάδες (αμινομάδες ή οξέα) οι οποίες τους επιτρέπουν να δημιουργούν αλλαγές στη δομή του πολυμερούς συναρτήσει των τιμών του pH. Τέτοιες δομές εφαρμόζονται κατά κόρων στις βιοϊατρικές εφαρμογές και κυρίως στα συστήματα ελεγχόμενης χορήγησης βιοδραστικών ουσιών λόγω της αυξημένης βιοσυμβατότητά τους. Τέλος, μια στρατηγική σύνθεσης που εφαρμόζεται τα τελευταία χρόνια αποτελεί ο συνδυασμός συνθετικών και φυσικών pH αποκρινόμενων πολυμερών με σκοπό την δημιουργία συστημάτων με απόκριση σε πολλαπλά ερεθίσματα και σε μεγάλο εύρος τιμών π.χ. pH, θερμοκρασία.[21]

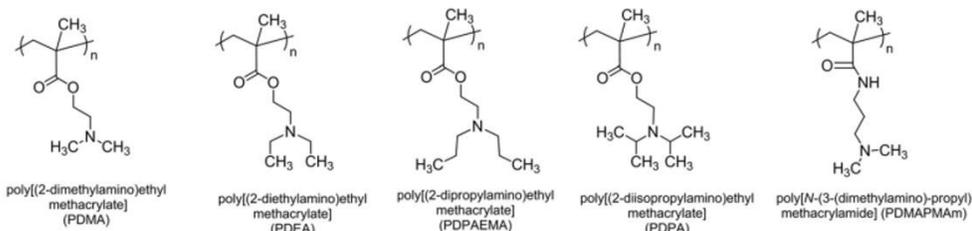
Πολυ-οξέα

Poly(carboxylic acid)s

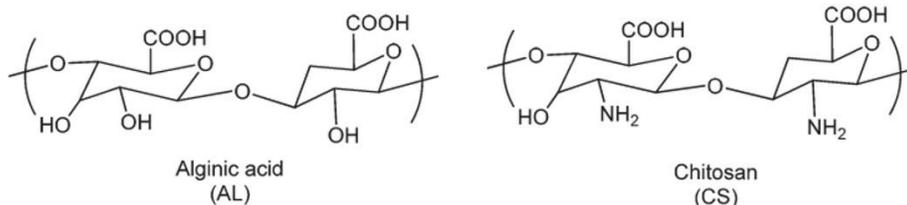


Πολυ-βάσεις

Polymer containing tertiary amine groups



Φυσικά pH αποκρινόμενα πολυμερή



Εικόνα 7. Παραδείγματα pH-αποκρινόμενων πολυμερών.[18]

Η πιο χαρακτηριστική αλλαγή στη μορφολογία των pH αποκρινόμενων πολυμερών είναι η συρρίκνωση και η διόγκωση αποτέλεσμα του ιονισμού/απιονισμού του πολυμερούς. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού του μηχανισμού αποτελεί η τεχνική στρώση ανά στρώση (layer by layer) για την σύνθεση νανοδομών πυρήνα κελύφους οι οποίες στοχεύουν να εγκλωβίζουν βιοδραστικές ουσίες και να τις απελευθερώσουν δοσμένης μιας αλλαγής στο pH. Εν συντομία, σε ένα φορτισμένο κολλοειδές εναιώρημα, π.χ νανοσωματιδίων πυριτίας, προστίθενται πολυμερικές επικαλύψεις πολυκατιόντων και πολυανιόντων με σκοπό την επικάλυψη των νανοσωματιδίων πυριτίας και την δημιουργία δομής πυρήνα κελύφους. Στην συνέχεια, ο πυρήνας απομακρύνεται αφήνοντας μια κενή σφαιρική δομή που απαρτίζεται αμιγώς από πολυηλεκτρολύτες ενώ αυτή η νανοδομή μπορεί να μεταβαίνει από την κατάσταση συρρίκνωσης σε αυτήν της διόγκωσης με τις αλλαγές στην τιμή ιονισμού/απιονισμού των πολυηλεκτρολυτικών δομών που απαρτίζεται.[22]

Επιπροσθέτως, μία από τις βασικότερες εφαρμογές των pH αποκρινόμενων πολυμερών στη νανοτεχνολογία είναι η χρήση τους ως σταθεροποιητές στην σύνθεση ανόργανων νανοσωματιδίων. Όπως προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1.1, η ανάγκη για ανάπτυξη ανόργανων νανοσωματιδίων με στενές κατανομές μεγεθών και καλά καθορισμένο σχήμα είναι μεγάλη καθώς αυτά τα φυσικά μεγέθη καθορίζουν τις τελικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων. Τα πολυμερή αποκρινόμενα σε μεταβολές του pH είναι ιδανικά σαν σταθεροποιητές καθώς η συντριπτική πλειοψηφία των πρόδρομων μεταλλικών ενώσεων

για τη σύνθεση νανοσωματιδίων είναι τα μεταλλικά ιόντα. Ρυθμίζοντας την τιμή του pH κοντά στην τιμή ιονισμού του πολυμερούς /σταθεροποιητή, τα μεταλλικά ιόντα δεσμεύονται στην πολυμερική επιφάνεια μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και περιορίζονται χωροταξικά από την παρουσία του πολυμερούς στο δ/μα. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η ομοιομορφία στο μέγεθος, ενώ περιορίζονται δραματικά τα συσσωματώματα μέσω του μηχανισμού της ωρίμανσης Ostwald. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων πολυμερών είναι το κατιοντικό συνθετικό πολυμερές PVP αλλά και το φυσικό μακρομόριο του ολεϊκού οξέος.[23]

1.3.1 Μικρο/νάνο σφαίρες /Πολυμεθακρυλικού οξέος (Υπόστρωμα Α')

Στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής οι μικρο/νάνο σφαίρες πολυμεθακρυλικού οξέος (pmaa) επιλέχθηκαν ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη νανοσωματιδίων αργύρου (AgNPs) καθώς σε υδατικά διαλύματα το pmaa συμπεριφέρεται ως πολυηλεκτρολύτης και έχει την δυνατότητα να απορροφήσει μεγάλες ποσότητες νερού και με αυτό τον τρόπο να συνεισφέρει, δυνητικά, στην ελεγχόμενη οξειδωση των Ag NPs και κατ' επέκταση την δημιουργία ιόντων αργύρου με αντιμικροβιακές ιδιότητες.

Η τεχνική ριζικού πολυμερισμού γαλακτώματος μέσω καταβύθισης μετά από απόσταξη εφαρμόστηκε για την σύνθεση των πολυμερικών σφαιρών pmaa. Ο πολυμερισμός μέσω καταβύθισης μετά από απόσταξη είναι τεχνική ελεύθερου ριζικού πολυμερισμού γαλακτώματος και αποτελεί έναν ιδανικό τρόπο για την σύνθεση σφαιρών με ομοιόμορφο μέγεθος και σχήμα, χωρίς τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών. Η τεχνική ξεκινά με ένα ομογενές μίγμα από το μονομερές ή τα μονομερή, τον απαρχητή και το διαλύτη. Αρχικά τα μονομερή είναι διαλυτά στο διαλύτη, όμως κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού οι πολυμερικές αλυσίδες που σχηματίζονται είναι αδιάλυτες και αρχίζουν να καταβυθίζονται με ενθαλπική ή εντροπική καταβύθιση στην περίπτωση που χρησιμοποιείται διασταυρούμενη σύνδεση. Το σύστημα το οποίο χρησιμοποιείται είναι το μεθακρυλικό οξύ ως μονομερές σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (ACN) με απαρχητή το αζωδισ(ισοβουτυρονιτρίλιο) (AIBN). Το ACN πληρεί τις προϋποθέσεις για το σχηματισμό μονοδιάσπαρτων σφαιρών, δηλαδή διαλύει το μονομερές, αλλά καταβυθίζει το πολυμερές. Όντας ένας μη πρωτικός, πολικός διαλύτης ευνοεί τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πολυμερούς, δηλαδή τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των καρβοξυλικών άκρων των αλυσίδων του πολυμερούς, παρά τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη, με αποτέλεσμα το προκύπτων πολυμερές να συσπειρώνεται σε σφαίρες και να καταβυθίζεται.

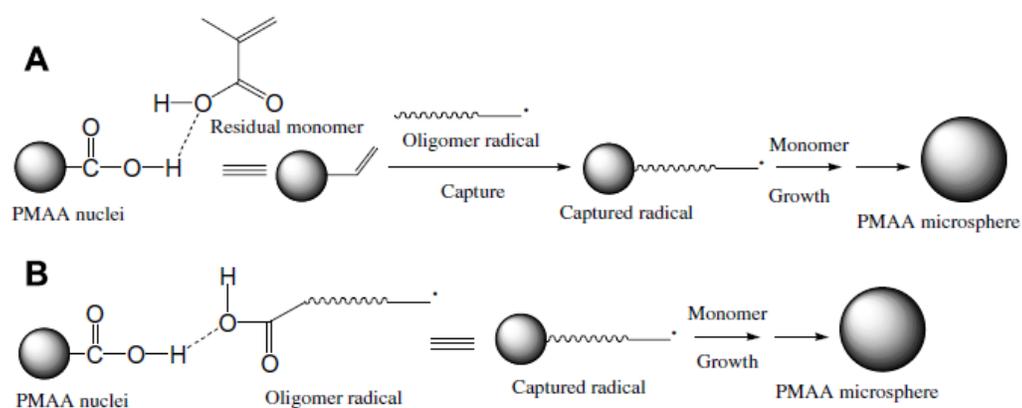
Ο μηχανισμός ανάπτυξης των σφαιρών κατά την διάρκεια του πολυμερισμού γίνεται με 2 τρόπους. Το πρώτο στάδιο και στις δύο περιπτώσεις είναι ο σχηματισμός ενός πυρήνα, που οφείλεται στη συσπείρωση των πολυμερικών αλυσίδων, λόγω αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-πολυμερούς (δεσμοί υδρογόνου) στο περιβάλλον του μη πρωτικού, πολικού διαλύτη.

i. Στην πρώτη περίπτωση ο πυρήνας προσεγγίζεται από ελεύθερα μονομερή, τα οποία αγκυροβολούν στην επιφάνειά του με δεσμούς υδρογόνου. Στην συνέχεια, πάλι λόγω δεσμών υδρογόνου, προσεγγίζονται ολιγομερή, τα οποία έχουν αντιδράσει με τον

απαρχητή και φέρουν ρίζα, προσκολλώνται στο διπλό δεσμό του μονομερούς και το πολυμερίζουν, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη του πυρήνα.

ii. Σε αυτήν την περίπτωση το στάδιο της προσκόλλησης του μονομερούς παρακάμπτεται. Τα oligομερή προσεγγίζονται κατευθείαν με τον ίδιο μηχανισμό, και πολυμερίζουν τα ελεύθερα μονομερή που πλησιάζουν τον πυρήνα, συμβάλλοντας έτσι στην ανάπτυξη της σφαίρας.

Ο τερματισμός του πολυμερισμού μπορεί να γίνει με άμεση πτώση της θερμοκρασίας, είτε με παύση της παροχής αζώτου, είτε, πιο σπάνια, στην περίπτωση όπου καταναλώνονται όλα τα μονομερή.[24]



Εικόνα 8. Μηχανισμός δημιουργίας σφαιρών, A: 1η περίπτωση, B: 2η περίπτωση, όπως αναφέρθηκαν.[24]

Συνοψίζοντας τα κεφάλαια 1.1-1.3 γίνεται κατανοητό πως στην επαγωγική υγρή χημική μέθοδο για την σύνθεση ανόργανων νανοσωματιδίων, το πολυμερές σταθεροποιητής έχει καταλυτική δράση στη τελική δομή του νανοσωματιδίου. Στην πρόσφατη έρευνα του Madkour και λοιπών αναλύθηκε βιβλιογραφικά η συσχέτιση του πολυμερούς/σταθεροποιητή με την τελική μορφολογία του ανόργανου νανοσωματιδίου. Στον επίλογο της δουλειάς τους σχολιάστηκε χαρακτηριστικά πως ο σκοπός χρήσης των πολυμερικών σταθεροποιητών αρχικά ήταν η αναχαίτηση των φαινομένων της συνένωσης και της ωρίμανσης Ostwald, αλλά τα πειραματικά αποτελέσματα της βιβλιογραφίας δείχνουν ότι ο βαθμός επίδρασης στην ανάπτυξη δεν περιορίζεται μόνο εκεί. Στα αποτελέσματά τους παρουσίασαν πως τόσο η χημική σύσταση, η συγκέντρωση αλλά και η σχετική μοριακή μάζα του πολυμερούς μπορούν να επηρεάσουν την ανάπτυξη, το σχήμα, την τελική συγκέντρωση αλλά και την κατανομή μεγεθών των ανόργανων νανοσωματιδίων[23].

1.4 Νανοσωματίδια αργύρου και αντιμικροβιακή δράση

Τα Ag NPs παρουσιάζουν σημαντικό επιστημονικό ενδιαφέρον καθώς εμφανίζουν χαμηλές τιμές κυτταροτοξικότητας στους πολυκύτταρους οργανισμούς και υψηλή βιοκτώνο δράση ενάντια σε παθογόνους μικροοργανισμούς[25-27]. Οι αντιμικροβιακές

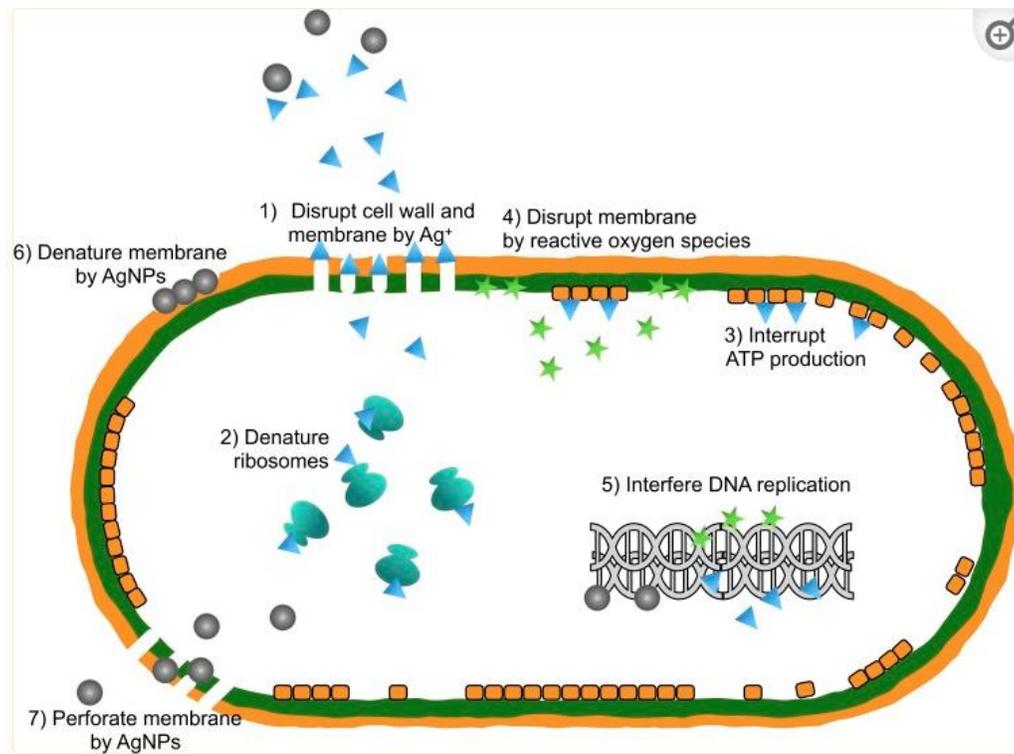
ιδιότητες του αργύρου είναι γνωστές από τα αρχαία χρόνια. Οι πρώτες αναφορές εντοπίζονται από τα κείμενα του Ηρόδοτου, ο οποίος περιέγραφε πως οι Πέρσες στις εκστρατείες τους αποθήκευαν βραστό νερό σε αγγεία από ασήμι, ενώ στα τέλη του 19^{ου} αιώνα οι σταγόνες νιτρικού αργύρου εφαρμόζονταν ως μέθοδος πρόληψης οφθαλμικών λοιμώξεων στα νεογέννητα βρέφη[28, 29]. Στη σύγχρονη εποχή υπάρχουν ήδη εμπορικά προϊόντα στην αγορά με ενώσεις αργύρου ή κρυσταλλικό άργυρο. Παραδείγματος χάρη, το σκεύασμα Silver-Actiocoat™, αποτελείται από επιδερμικά επιθέματα με κρυσταλλικό άργυρο για την αντιμετώπιση χρόνιων τραυμάτων και δείχνουν να έχουν καλύτερη αντιμικροβιακή δράση από τις ενώσεις του νιτρικού αργύρου και της αργυρούχου σουλφοδιαζίνης. Η αργυρούχος σουλφοθιαζίνη απ' την άλλη μεριά είναι μια οργανική ένωση συμπλοκοποιημένη με ιόντα αργύρου που χρησιμοποιείται στην παραγωγή αντιμικροβιακών κρεμών[30]. Επίσης, στα επιθέματα για την αντιμικροβιακή προστασία πληγών, οι νανοίνες πολυβυνιλικής αλκοόλης εμποτισμένες με νανοσωματίδια αργύρου έχουν παρουσιάσει υποσχόμενη δράση απέναντι σε Gram θετικά και Gram αρνητικά βακτήρια[31]. Άλλες σύγχρονες βιοϊατρικές εφαρμογές των νανοσωματιδίων αργύρου περιλαμβάνουν τον εμποτισμό τους σε καθετήρες και οστικά εμφυτεύματα τα οποία ελαχιστοποιούν την ανάπτυξη παθογόνων μικροοργανισμών στην επιφάνειά τους[32].

Από όλα τα μέταλλα τα οποία έχουν παρουσιάσει αντιμικροβιακή δράση (Cu, Zn, Ti) ο άργυρος δείχνει να παρουσιάζει την μεγαλύτερη δραστηριότητα συναρτήσει της κυτταροτοξικότητάς του. Ο Chen και οι λοιποί σε προηγούμενη έρευνα έδειξαν ότι ο άργυρος συγκριτικά με τα άλλα αντιμικροβιακά μέταλλα είναι λιγότερο τοξικός και λιγότερο μεταλλαξιογόνος στα ανθρώπινα πρωτογενή λεμφικά όργανα[33]. Συνεπώς, αρκετές έρευνες παρουσιάζουν τον άργυρο ως υποσχόμενο υποψήφιο αντιμικροβιακό παράγοντα εναντίων εναντίον μικροβιακών στελεχών που παρουσιάζουν αντίσταση στα αντιμικροβιακά φάρμακα όπως η Εσερίχια κόλι, ο Χρυσίζων σταφυλόκοκκος και η Ψευδομονάδα η πυοκυανική[34]. Επίσης, τα Ag Nps έχουν δείξει να ενισχύουν την αντιμικροβιακή δράση συμβατικών αντιβιοτικών όπως η αμοξυσιλίνη και η πενικιλίνη αλλά, όπως και στα αντιβιοτικά, η παρατεταμένη χρήση του αργύρου μπορεί να οδηγήσει σε ανθεκτικά στον άργυρο στελέχη όπως έχει συμβεί με το στέλεχος της E. Κόλι/K12 MG1655. Παρόλα αυτά το ίδιο στέλεχος δεν φαίνεται να έχει αναπτύξει αντίσταση στα ιόντα του Ag[35]. Συμπερασματικά οφείλουν να αποσαφηνιστούν οι μηχανισμοί αντιμικροβιακής δράσης των Ag NPs σαν κρυσταλλικά σωματίδια και των ιόντων αργύρου.

Τα ιόντα αργύρου λόγω των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τις θειούχες ομάδες των πρωτεϊνών μπορούν και προσδένονται στα κυτταρικά τοιχώματα και στην κυτταροπλασματική μεμβράνη. Επίσης τα δεσμευμένα ιόντα αργύρου ενισχύουν την διαπερατότητα της κυτταροπλασματικής μεμβράνης και δυνητικά αυτό μπορεί να διασπάσει το φωσφολιπιδικό καψίδιο που δομεί το βακτήριο[36]. Μετά την εισαγωγή των ελεύθερων ιόντων αργύρου μέσα στο κυτταρικό χώρο, τα ένζυμα υπεύθυνα για την κυτταρική αναπνοή μπορούν να απενεργοποιηθούν δημιουργώντας κατά αυτόν τον τρόπο ελεύθερες ρίζες οξυγόνου (ROS) ενώ ταυτόχρονα διακόπτουν και την παραγωγή τριφωσφορικής αδενοσίνης(ATP)[36]. Οι ελεύθερες ρίζες οξυγόνου είναι υπαίτιες για την

διάσπαση της κυτταροπλασματικής μεμβράνης αλλά και για την μετάλλαξη/τροποποίηση του DNA. Επίσης, η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση των ιόντων αργύρου με τον φώσφορο και το θείο, των δραστικών ομάδων του DNA του βακτηρίου, μπορεί να προκαλέσει επιπλοκές στην αντιγραφή του DNA, στην αναπαραγωγή των κυττάρων και δυνητικά στο θάνατο των βακτηρίων. Επιπροσθέτως, έχει καταγραφεί πως τα ιόντα αργύρου αναστέλλουν την σύνθεση πρωτεϊνών μέσω μηχανισμών αφυδάτωσης των ριβοσωμάτων εντός του κυτταροπλάσματος[37].

Από την άλλη μεριά, αρκετοί μηχανισμοί έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία αναφορικά με την αντιμικροβιακή δράση των Ag NPs ως κρυσταλλικά σωματίδια. Πιο συγκεκριμένα, τα Ag NPs δημιουργούν συσσωματώματα στα κοίλα σημεία που σχηματίζονται στο κυτταρικό τοίχωμα αφού πρώτα έχουν δεσμευτεί στην επιφάνεια του κυττάρου, ενώ στη συνέχεια αυτή η συσσώρευση στο κυτταρικό τοίχωμα μπορεί να αφυδατώσει την μεμβράνη του κυττάρου. Τα Ag NPs επίσης έχουν την ικανότητα να διαπερνάνε το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων και να επιφέρουν αλλαγές στην κυτταρική μεμβράνη λόγω του μικρού μεγέθους και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Επίσης, η αφυδάτωση της κυτταρικής μεμβράνης δημιουργεί ρήξη σε ζωτικά οργανίδια του κυττάρου κάτι που δυνητικά μπορεί να οδηγήσει σε κυτταρόλυση[38]. Ένας ακόμα μηχανισμός αντιμικροβιακής δράσης των Ag NPs είναι η επίδραση πάνω στην βακτηριακή κυτταρική δια-μεταγωγή σήματος, δηλαδή στους μηχανισμούς δια-κυτταρικής επικοινωνίας. Η δια-μεταγωγή σήματος στο κύτταρο των βακτηρίων επηρεάζεται από την αντίδραση φωσφορυλίωσης των πρωτεϊνών και τα Ag NPs έχει παρατηρηθεί ότι αποφωσφορυλιώνουν μόρια τυροσίνης, μιας πρωτεΐνης που σχετίζεται άμεσα με την δια-κυτταρική επικοινωνία. Αυτή η "παρεμβολή" της επικοινωνίας του κυττάρου μπορεί να οδηγήσει σε κυτταρική απόπτωση και δυνητικά στην διακοπή του κυτταρικού πολλαπλασιασμού[39].



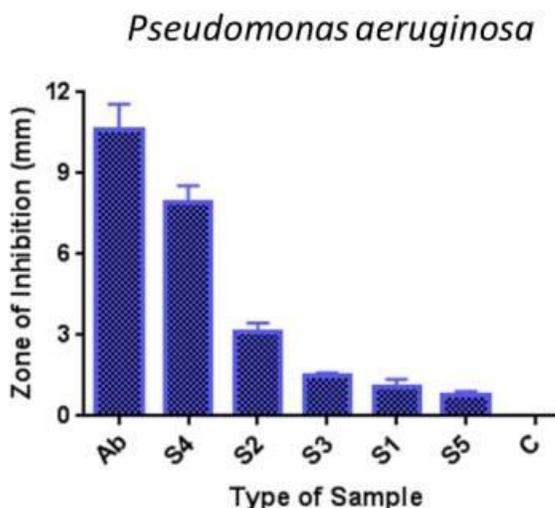
Εικόνα 9 Μηχανισμοί αντιμικροβιακής δράσης ιόντων αργύρου και Ag NPs[40].

Μια ακόμη παράμετρος που επηρεάζει την αντιμικροβιακή δράση των Ag NPs είναι ο ρυθμός διάλυσής τους σε υδατικά δ/τα, ο οποίος εξαρτάται από τις συνθήκες σύνθεσης των Ag NPs που δομούν τα βασικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους, καθώς και το μέσο διάλυσης[41]. Τα μικρού μεγέθους Ag NPs με σφαιρικό ή ημι-σφαιρικό σχήμα έχουν πιο ραγδαίους ρυθμούς διάλυσης και απελευθέρωσης ιόντων αργύρου λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας[42]. Αυτό επίσης εξηγεί και τους ασθενέστερους ρυθμούς διάλυσης των συσσωματωμάτων Ag NPs συγκριτικά με τα απομονωμένα Ag NPs [40]. Επίσης, το μόριο του σταθεροποιητή μπορεί να επηρεάσει τον ρυθμό διάλυσης.

Ο Radwan και λοιποί μελέτησαν τους ρυθμούς διάλυσης σε Ag NPs παρασκευασμένα στο εργαστήριο αλλά και από εμπορικά προϊόντα τα οποία είχαν διαφορετικούς σταθεροποιητές. Στα αποτελέσματά τους έδειξαν ό,τι από τα εργαστηριακά δείγματα, το δείγμα με επικάλυψη διακλαδισμένου πολυαιθυλενίου διέλυσε περισσότερη μάζα Ag σε λιγότερο χρόνο σε σύγκριση με τα δείγματα που είχαν ως σταθεροποιητή το κιτρικό οξύ. Οι διαφορές στα εμπορικά δείγματα από την άλλη δεν ήταν τόσο εμφανείς, δοσμένου του εμπορικού απορρήτου για τα σταθεροποιητικά μόρια, αλλά αυτό που ξεχώρισε ήταν ένα προϊόν το οποίο χρησιμοποιούσε βιολογικά μόρια μεγάλου μοριακού βάρους στην σύνθεση των Ag NPs, το οποίο δεν έδειξε καθόλου διάλυση στο υδατικό μέσο για όλο το χρονικό διάστημα. Οι συγγραφείς αιτιολόγησαν αυτό το αποτέλεσμα στα εκχυλίσματα φυτών και ελαίων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την σύνθεση, τα οποία δημιουργούν ένα πλέγμα γύρω από τα Ag NPs που εμποδίζει την διάλυση. Ακόμα ένα πολύ ενδιαφέρον αποτέλεσμα αυτής της έρευνας εστιάζει στη παράμετρο της ειδικής επιφάνειας. Τα

δείγματα, εργαστηριακά και εμπορικά, τα οποία έδειξαν το βέλτιστο προφίλ διάλυσης απαρτίζονταν από Ag NPs διαμέτρου $\leq 5\text{nm}$ με στενές κατανομές μεγεθών, με αποτέλεσμα η ειδική επιφάνεια ανά νανοσωματίδιο να ξεπερνάει τα 1000nm^2 ενώ η συνολική ειδική επιφάνεια του υλικού να φτάνει τα 7000km^2 [43].

Γίνεται κατανοητό λοιπόν πως τόσο η αντιμικροβιακή δράση όσο και η κύτταρο-τοξικότητα που παρουσιάζουν τα Ag NPs είναι άμεσα εξαρτώμενες από την οξείδωση της επιφάνειας (ρυθμός διάλυσης), από το σχήμα και το μέγεθός τους. Τα Ag NPs μεγέθους έως 10nm παρουσιάζουν έντονη αντιμικροβιακή δράση σε σύγκριση με Ag NPs με μορφολογία ραβδοειδή ή εξάγωνου ενώ τα μη επικαλυμμένα Ag NPs παρουσιάζουν πιο έντονη κύτταρο-τοξική δράση από τα επικαλυμμένα με σταθεροποιητή [44, 45].



Εικόνα 10. Αντιμικροβιακή δράση ενάντια στο μικροβιακό στέλεχος της ψευδομονάδας, σε κοινό αντιβιοτικό (Ab) και νανοσωματίδια αργύρου. S4 (σφαιρικό $15-50\text{nm}$), S2 (τριγωνικό σχήμα με μήκος πλευράς 150nm), S3 (σφαιρικό $50-70\text{nm}$), S1 ($30-80\text{nm}$), C (δείγμα αναφοράς).

Σε προηγούμενη έρευνα οι Pratsinis και λοιποί συνέθεσαν σφαίρες πυριτίας με θερμική απαγωγική μέθοδο οι οποίες αξιοποιήθηκαν ως υποστρώματα για την ανάπτυξη Ag NPs με διαμέτρους 5 , 10 και 20nm . Αναφορικά με την μορφολογία των Ag NPs, οι συγγραφείς σχολίασαν ότι το μέσο μέγεθος των Ag NPs μπορούσε να ελεγχθεί αλλάζοντας τον μέσο μέγεθος των σφαιρών πυριτίας. Παρόλα αυτά με την θερμική μέθοδο ανάπτυξης των σφαιρών πυριτίας προκύπταν νανοσφαίρες μικρής διαμέτρου ($<50\text{nm}$) αλλά με ευρεία κατανομή μεγεθών. Στην μελέτη κύτταρο-τοξικότητας που ακολούθησε, παρουσιάστηκαν 2 διαφορετικοί μηχανισμοί δράσης. Στην πρώτη περίπτωση, για νανοσωματίδια μικρότερα των 10nm , η κύτταρο-τοξικότητα ήταν αποτέλεσμα της δράσης των ιόντων αργύρου λόγω μεγάλης ειδικής επιφάνειας, ενώ για νανοσωματίδια από 10nm και πάνω, ο μηχανισμός κύτταρο-τοξικής δράσης οφειλόταν στις αλληλεπιδράσεις νανοσωματιδίων και κυττάρου[46].

Σε διαφορετική μελέτη, οι Dair και λοιποί, συνέθεσαν Ag NPs με την συμβατική μέθοδο χρησιμοποιώντας κιτρικό οξύ σαν σταθεροποιητή και μελέτησαν την διάλυση των Ag NPs

πάνω σε διαφορετικά υποστρώματα, μετρώντας τα ιόντα αργύρου που παράγονταν. Στα αποτελέσματά τους έδειξαν μια απότομη αύξηση των ιόντων αργύρου στα πρώτα 5 λεπτά, ενώ στην συνέχεια η συγκέντρωση των ιόντων μειωνόταν μέχρι τα 20 λεπτά, όπου στη συνέχεια μηδενίζόταν. Την παρατήρηση αυτή την απέδωσαν στο φαινόμενο της σταδιακής συνένωσης των Ag NPs με την πάροδο του χρόνου σχολιάζοντας πως τα συσσωματώματα αργύρου που δημιουργούνται παρουσιάζουν μειωμένο ρυθμό διάλυσης και παραγωγής ιόντων. Αναφορικά με την επίδραση του είδους του υποστρώματος στη παραγωγή ιόντων οι συγγραφείς σχολίασαν πως η επιφανειακή χημεία του υποστρώματος έχει κυρίαρχο ρόλο. Υποστρώματα με θετικά φορτισμένες επιφάνειες ευνοούν την αντιμικροβιακή δράση σε αντίθεση με αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες που δεσμεύουν ηλεκτροστατικά τα ιόντα αργύρου. Τέλος, η ικανότητα του υποστρώματος να δεσμεύει μόρια νερού (η διαβροχή τους σε υδατικά δ/τα) έχει επίσης καθοριστικό ρόλο καθώς ευνοεί την οξειδωση των Ag NPs και κατ' επέκταση την παραγωγή ιόντων αργύρου.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, το μεταλλικό άλας του αργύρου και το αναγωγικό μέσο διατηρούνται σταθερά, ενώ οι παράμετροι που εξετάζονται εστιάζουν στην χημική σύσταση, το μέγεθος των σφαιρικών υποστρωμάτων πολυμεθακρυλικού οξέος (ειδική επιφάνεια), καθώς και την τιμή του pH στο υδατικό μέσο ανάπτυξης των Ag NPs. Τελικός στόχος είναι η μελέτη αυτών των παραμέτρων ως προς την τελική ανάπτυξη των Ag NPs στην επιφάνεια των πολυμερικών υποστρωμάτων αλλά και η αντιμικροβιακή αξιολόγηση των τελικών υλικών.

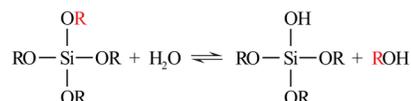
1.5 Νανοσφαίρες διοξειδίου του πυριτίου (Υπόστρωμα Β')

Οι νανοσφαίρες διοξειδίου του πυριτίου (πυριτία) έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Στην μικρο κλίμακα οι θερμικές και μηχανικές τους ιδιότητες τα χαρακτηρίζουν ως ιδανικό μέσο πλήρωσης στα βιομηχανικά πλαστικά ενώ στην νανοκλίμακα, έχουν ευρεία χρήση στις βιοϊατρικές εφαρμογές λόγω της βιοσυμβατότητας, και της υψηλής ειδικής επιφάνειας. Χαρακτηριστική είναι εφαρμογή των νανοσωματιδίων πυριτίας ως φαρμακευτικό έκδοχο στις στερεές φαρμακευτικές μορφές[47].

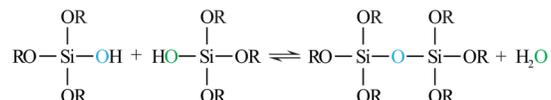
Οι τεχνικές σύνθεσης νανοσωματιδίων πυριτίας (SiO_2 NPs) διακρίνονται σε δύο προσεγγίσεις. Η πρώτη προσέγγιση είναι απαγωγική (top down) και βασίζεται στην πυρόλυση πρόδρομων πυριτικών ενώσεων (fumed silica) με σκοπό τον σχηματισμό σωματιδιακής πυριτίας, ενώ η δεύτερη προσέγγιση είναι επαγωγική (bottom-up) και γίνεται μέσω της τεχνικής λύματος-πηκτής (sol-gel). Η δεύτερη τεχνική αποτελεί μέθοδο υγρής-χημικής σύνθεσης και βασίζεται στους μηχανισμούς υδρόλυσης και συμπύκνωσης της πρόδρομης ένωσης τετρααιθοξυσιλανίου (TEOS). Η υδρόλυση σχετίζεται με την δημιουργία των πρώτων πυρήνων πυριτίου (πυρήνωση, δημιουργία λειτουργικών ομάδων σιλανόλης, R-Si-OH), ενώ η συμπύκνωση είναι η αντίδραση κατά την οποία έχουμε συνένωση δυο μορίων (συνένωση πυρήνων, δημιουργία λειτουργικών ομάδων σιλοξάνης, R'-Si-O-Si-R'') και σχετίζεται με τον μηχανισμό της ανάπτυξης των νανοσωματιδίων.

Η χημική σύνθεση με την μέθοδο Stöber αποτελεί τον πιο σύνηθες τρόπο ελέγχου του μεγέθους των SiO₂ NPs. Σε αυτή την μέθοδο η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε διάλυμα αιθανόλης-νερού, ενώ η αμμωνία χρησιμοποιείται ως καταλύτης (βασική κατάλυση) της πυριτικής πρόδρομης ένωσης. Ο έλεγχος των νανοσωματιδίων λαμβάνει χώρα ρυθμίζοντας τον λόγο αιθανόλης νερού αλλά και την αναλογία αμμωνίας και πρόδρομης πυριτικής ένωσης.[48, 49]

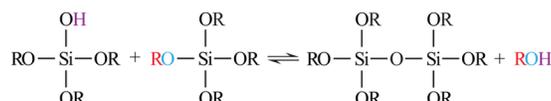
(a) hydrolysis



(b) water condensation



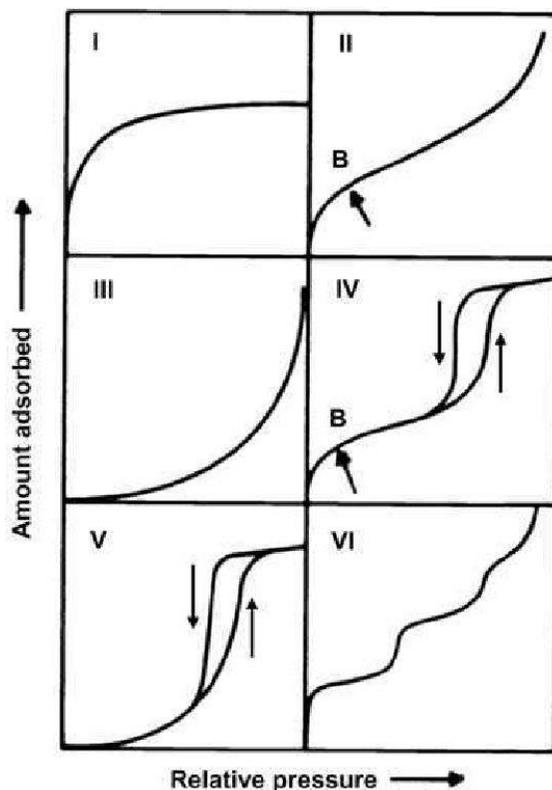
(c) alcohol condensation



Εικόνα 11. Αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης του TEOS[50].

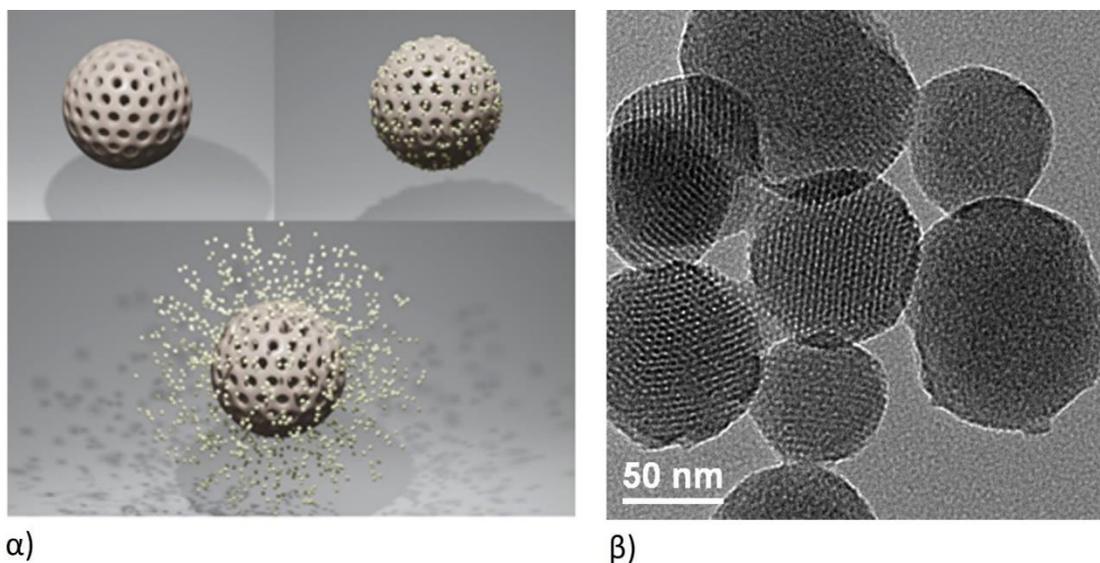
1.5.1 Νανοσωματίδια μεσοπορώδης πυριτίας/Κατάλυση.

Ίσως η πιο δημοφιλής μορφή της πυριτίας στην νανοκλίμακα είναι τα (μέσο)πορώδη νανοσωματίδια πυριτίας (MSNPs, mesoporous silica nano particles). Ενώ οι αναφορές σύνθεσης μεσοπορώδων υλικών χρονολογούνται από το 1970 η εταιρία Mobil Research and development ήταν η πρώτη που σύνθεσε το 1992 μεσοπορώδες υλικό από αλούμινο-πυριτικές γέλες αξιοποιώντας τον μηχανισμό καλουπιού υγρού κρυστάλλου. Σύμφωνα με την IUPAC, ως μεσοπορώδη υλικά χαρακτηρίζονται τα υλικά των οποίων οι πόροι βρίσκονται στο εύρος των 2-50nm[51]. Η πιο χαρακτηριστική τεχνική για τον καθορισμό και την κατηγοριοποίηση βάση του πορώδους ενός υλικού, είναι η ποροσιμετρία BET (Brunauer-Emmett-Teller).



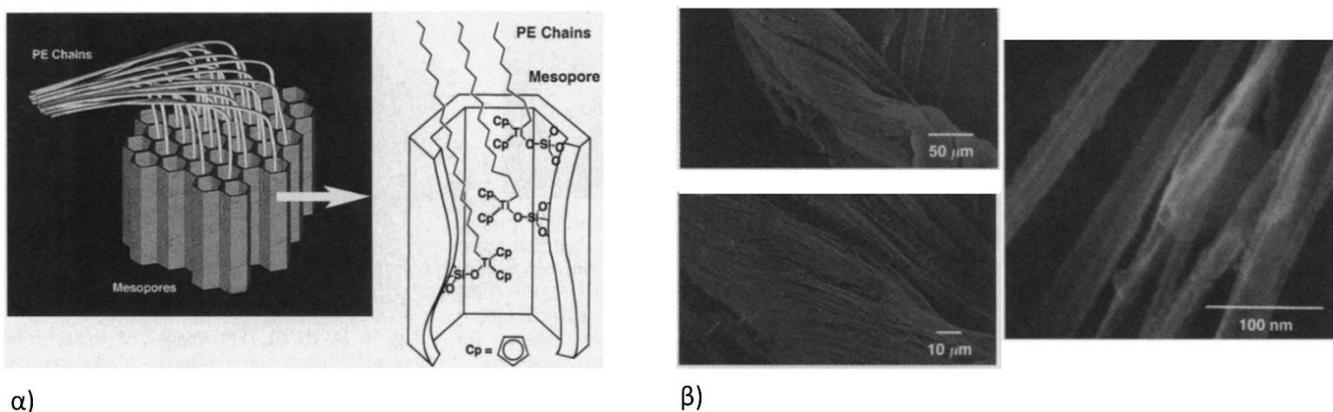
Εικόνα 12. Ισόθερμες καμπύλες BET για υλικά με διαφορετικό πορώδες[52].

Τα MSNPs είναι χημικά και θερμικά σταθερά, έχουν ομοιόμορφη κατανομή πόρων, υψηλή ειδική επιφάνεια και ικανότητα προσρόφησης. Η σύνθεση των MSNPs γίνεται με την τεχνική sol-gel, αλλά σε αυτή την σύνθεση προστίθεται και μια επιφανειοδραστική ένωση κατά την διάρκεια ανάπτυξης του πυριτικού δικτύου. Στην συνέχεια η απομάκρυνση της επιφανειοδραστικής ένωσης με χημικές ή θερμικές μεθόδους δημιουργεί το πορώδες στα MSNPs. Επίσης, το μέγεθος των σφαιρών αλλά και το μέγεθος των πόρων μπορούν να οριστούν με ακρίβεια ελέγχοντας τις πειραματικές παραμέτρους, όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης, και οι συγκεντρώσεις της πυριτικής πρόδρομης ένωσης ή του επιφανειοδραστικού μορίου που χρησιμοποιείται για την δημιουργία των πόρων. Η εύκολη σύνθεση αλλά και οι καλές θερμικές και χημικές ιδιότητες των MSNPs τα χαρακτηρίζουν ιδανικά για ένα πλήθος τεχνολογικών εφαρμογών σε αρκετούς τομείς όπως, περιβαλλοντικές εφαρμογές, βιοϊατρικές, στην παραγωγή ενέργειας αλλά και στην κατάλυση ως καταλυτικά υποστρώματα[53-55].



Εικόνα 13. α) Ψηφιακή αναπαράσταση των MSNPs ως φορέων βιοδραστικών μορίων β) Εικόνα μικροσκοπίας TEM των δομών MSNPs[56].

Μια από τις πρώτες αναφορές στην αξιοποίηση της μεσοπορώδους πυριτίας στην κατάλυση έγινε από την ερευνητική ομάδα του Aida στον πολυμερισμό πολυαιθυλενίου. Στα αποτελέσματά τους παρουσίασαν νανο-ίνες πολυαιθυλενίου διαμέτρου 30-50nm και υψηλού μοριακού βάρους. Ο καταλύτης της αντίδρασης ήταν μια οργανομεταλλική ένωση τιτανίου η οποία είχε δεσμευτεί μέσα στο πορώδες άμορφης πυριτίας, ενώ οι συγγραφείς του άρθρου υποστήριξαν πως η διάμετρος των νανοϊνών σχετίζεται με την διάμετρο του πορώδους της πυριτίας[57]. Μετά από αυτήν την δημοσίευση οι εφαρμογές της μεσοπορώδους πυριτίας στην ετερογενή κατάλυση σε ερευνητικό επίπεδο αυξήθηκαν εκθετικά.

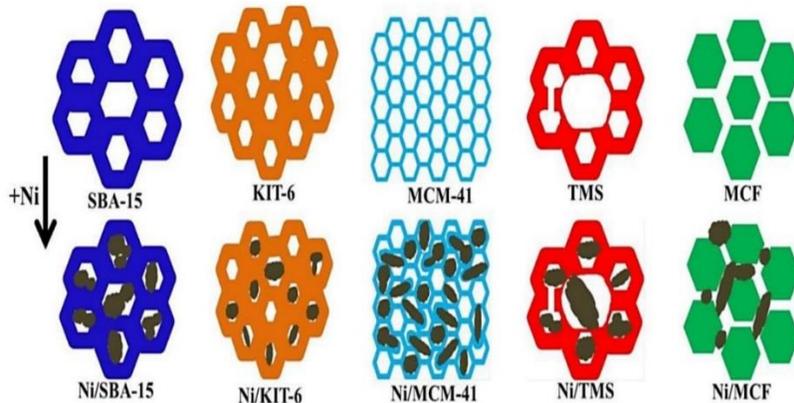


Εικόνα 14 α) Σχηματική αναπαράσταση ανάπτυξης νανοϊνών εντός μεσοπορώδους πυριτίας, β) Εικόνες μικροσκοπίας SEM των νανοϊνών[57].

Επίσης, οργανικές ή οργανομεταλλικές ενώσεις οι οποίες συμβατικά δρουν ως καταλύτες σε δ/τα, τοποθετήθηκαν στην επιφάνεια ή στο πορώδες μεσοπορώδους πυριτίας και

εξετάστηκε η καταλυτική τους δράση. Συγκεκριμένα, οι Lyn και λοιποί συνέθεσαν διάλυμα άμυνο-πυριδίνη, η οποία δεσμεύτηκε στην επιφάνεια νανοσωματιδίων μεσοπορώδους πυριτίας και χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης ετερογενούς κατάλυσης αντιδράσεων ακετυλίωσης. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν πως ο οργανικός καταλύτης δεσμευμένος στα νανοσωματίδια πυριτίας έδειξε έντονη δραστικότητα, επιλεκτικότητα στο παραγόμενο προϊόν, αλλά και ανακυκλωσιμότητα.[58] Επιπλέον, έρευνες που έγιναν στην ενζυματική κατάλυση έδειξαν ότι όταν τα ένζυμα βρίσκονται εγκλωβισμένα σε μεσοπορώδη πυριτίας διατηρούν την δραστικότητά τους και είναι πιο σταθερά απ' ότι σε δ/τα. Διάφοροι τύποι μεσοπορώδους πυριτίας με ποικίλα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποστρώματα για την δέσμευση ενζύμων και τα ερευνητικά αποτελέσματα παρουσιάζουν μια δραματική αύξηση της σταθερότητάς τους, ιδιαίτερα μετά την ομοιοπολική δέσμευση με τη μεσοπορώδη πυριτία.[59]

Από την άλλη μεριά, η σύνδεση δομών μεσοπορώδους πυριτίας με ανόργανες καταλυτικές ενώσεις, όπως τα μέταλλα, είναι εφικτό να επιτευχθεί μέσω μηχανισμών εμποτισμού ή ανταλλαγής ιόντων για τον εγκλωβισμό των μεταλλικών δομών μέσα στο πυριτικό δίκτυο. Χαρακτηριστικά, σε προηγούμενη μελέτη, μεταλλικές δομές Pd εγκλωβίστηκαν μέσα σε μεσοπορώδη πυριτία και η σύνθετη δομή συμμετείχε στις καταλυτικές αντιδράσεις Mizoroki-Heck και Suzuki-Miyaura, ενώ μετά την αντίδραση το δ/μα δεν περιείχε καθόλου προσμίξεις από Pd. Αναλυτικές μελέτες στην συνέχεια υποστήριξαν ότι η καταλυτική αντίδραση λαμβάνει χώρα ή στην επιφάνεια ή στο πορώδες της μεσοπορώδους πυριτίας[60]. Επιπροσθέτως, οι Hermes και λοιποί συνδύαζαν την καταλυτική δράση χαλκού και οξειδίου του ψευδαργύρου μέσα σε μεσοπορώδη πυριτικές δομές για την σύνθεση μεθανόλης με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών. Στα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι οι τελικές καταλυτικές δομές παρουσιάζουν νανο-σκοπικά μορφολογικά χαρακτηριστικά ενώ η απόδοση της καταλυτικής αντίδρασης είναι συγκρίσιμη με τη συμβατική μέθοδο σύνθεσης.[61] Αντίστοιχα, οι δομές μεσοπορώδους πυριτίας με τιτάνιο έχουν αποδειχθεί ιδανικές καταλυτικές δομές για την επιλεκτική οξειδωση αλκανίων και την υδροξυλίωση φαινόλης. Παρόλα αυτά, το εύρος των οργανικών δομών που μπορεί να οξειδωθεί περιορίζεται σε μεγάλο βαθμό από το μικρό μέγεθος πόρων του πυριτικού υποστρώματος (<0.6nm).[62] Αντίθετα, αρκετές μελέτες εστιάζουν στην σύνθεση μεσοπορώδους πυριτίας με την χρήση μεγάλων μορίων κατά την sol-gel διαδικασία τα οποία οδηγούν σε μεσοπορώδεις δομές με μεγάλο πορώδες. Το μεγάλο μέγεθος πόρων επιτρέπει, μεγαλύτερα μόρια να αντιδρούν καταλυτικά με τους πόρους χωρίς το μέγεθος των πόρων να παρεμποδίζει την διαδικασία. Ο Ma και λοιποί σε ερευνά τους, έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια χρυσού που είναι εγκλωβισμένα σε μεγάλους πόρους χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη "διάρκεια ζωής/καταλυτική ενεργότητα" συγκριτικά με αυτά που βρίσκονται εντός πόρων μικρότερου μεγέθους λόγω φαινομένων διάχυσης μάζας κατά την εναπόθεση πρόδρομων ανθρακούχων ενώσεων πάνω στα νανοσωματίδια χρυσού[63].



Εικόνα 15. Σχηματική αναπαράσταση εγκλωβισμού νανοσωματιδίων νικελίου διαφορετικών μεγεθών/σχημάτων σε μεσοπορώδη νανοσωματίδια πυριτίας[64]

Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό πως ο συνδυασμός καταλυτικών νανοσωματιδίων και δομών μεσοπορώδους πυριτίας αποκτά ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον. Η ειδική επιφάνεια των υλικών στην νανοκλίμακα σε συνδυασμό με τον εγκλωβισμό των νανοσωματιδίων σε ένα πορώδες υπόστρωμα με συγκεκριμένη κατανομή μεγεθών στους πόρους μπορεί να οδηγήσει σε καταλυτικές δομές με μεγάλη επιλεκτικότητα και αυξημένη ενεργότητα. Επιπροσθέτως, η αξιοποίηση των μεσοπορώδων νανοσωματιδίων πυριτίας ως υποστρώματα για καταλυτικά νανοσωματίδια ανοίγει τον δρόμο για αντιδραστήρες στη νανοκλίμακα και κατ' επέκταση σε ένα μεγάλο εύρος τεχνολογικών εφαρμογών.

Μια από αυτές τις εφαρμογές είναι η ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs). Οι πρώτες βιβλιογραφικές μελέτες για την αξιοποίηση νανοσωματιδίων μεσοπορώδους πυριτίας για τη υποστήριξη μεταλλικών νανοσωματιδίων στην ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα έλαβαν χώρα λίγα χρόνια μετά την ανακάλυψή τους. Παρόλα αυτά, τα ερευνητικά άρθρα που δημοσιεύτηκαν από τότε εξακολουθούν να είναι ελάχιστα, ενώ μια από τις προκλήσεις στην σύνθεση αυτών των καταλυτικών δομών είναι η ανάπτυξη ομοιόμορφων καταλυτικών νανοσωματιδίων στο πορώδες της πυριτικής δομής. Το ερευνητικό ενδιαφέρον που παρουσιάζει αυτή η εφαρμογή αναλύεται λεπτομερώς στο επόμενο κεφάλαιο.

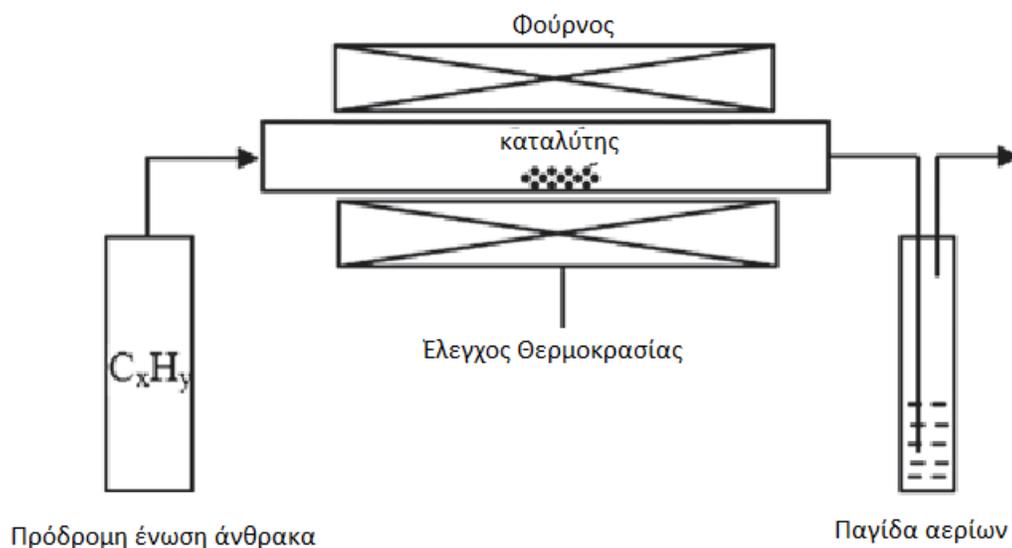
1.6 Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNTs)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) ανακαλυφθήκαν το 1991 από τον Sumio Iijima και είναι ομόκεντροι κύλινδροι γραφίτη, κλειστοί σε κάθε άκρο με πενταμελείς δακτυλίους. Οι νανοσωλήνες μπορεί να είναι πολυφλοιϊκοί (MWCNTs) με ένα κεντρικό σωλήνα να περιβάλλεται από παραπάνω από ένα στρώματα γραφίτη ή μονοφλοιϊκοί (SWCNTs) όπου υπάρχει μόνο ένα στρώμα γραφίτη. Ένα βασικό χαρακτηριστικό των CNTs είναι ο sp^2 υβριδισμός των ατομικών τροχιακών του άνθρακα, χαρακτηριστικό που παρατηρείται και στην χημική δομή του γραφενίου[65]. Οι εξαιρετικά καλές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των CNTs έχουν προκαλέσει ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον από την ανακάλυψή τους καθώς παρουσιάζουν ένα πλήθος εφαρμογών με συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση στην αγορά.

Η σύνθεσή τους γίνεται με την απαγωγική μέθοδο (Top-Down), ενώ οι πιο χαρακτηριστικές τεχνικές είναι:

- Η Εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης
- Η φωτοδιάσπαση γραφίτη με τη χρήση λέιζερ.
- Καταλυτική χημική απόθεση από ατμό (CCVD ή CVD). Αέριες ενώσεις του άνθρακα (συνήθως υδρογονανθράκων ή μονοξειδίου του άνθρακα) διασπώνται καταλυτικά με τη χρήση μεταλλικών καταλυτών (Fe, Co, Ni) υποστηριγμένων σε υποστρώματα οξειδίων μετάλλων ή αιωρούμενων στην αέρια φάση.[66]

Οι πρώτες δύο τεχνικές χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη κυρίως SWCNTs με στενές κατανομές στις διαμέτρους των CNTs και παράγουν μικρές ποσότητες CNTs σε υψηλές θερμοκρασίες (>1200 °C), αντίθετα η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition, CVD) έχει τη δυνατότητα να παράγει τόσο MWCNTs όσο και SWCNTs σε μεγάλες ποσότητες σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (450-800 °C). Οι κατανομές των διαμέτρων των CNTs που δημιουργούνται ποικίλουν καθώς εξαρτώνται από αρκετές παραμέτρους όπως το μέγεθος των μεταλλικών καταλυτικών νανοσωματιδίων και την πρόδρομη ανθρακική ένωση προσφέροντας έτσι την δυνατότητα ελέγχου ως προς την ποιότητα του παραγόμενου υλικού.



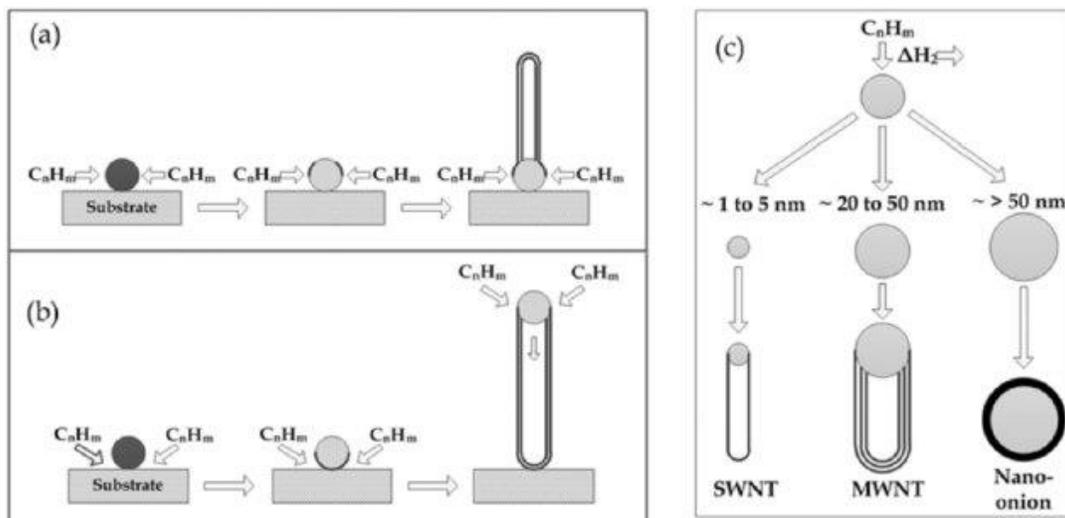
Εικόνα 16. Σχηματική αναπαράσταση συστήματος CVD (τεχνική καταλύτη fluidized bed)

Ο μηχανισμός ανάπτυξης των CNTs με τη τεχνική CVD βασίζεται στην πυρόλυση της αέριας πρόδρομης ένωσης του άνθρακα, τα μόρια της οποίας αντιδρούν καταλυτικά με μεταλλικά (Fe, Ni, Co) νανοσωματίδια τα οποία με τη σειρά τους βρίσκονται τοποθετημένα πάνω σε ένα υπόστρωμα (φορέας). Πιο αναλυτικά η ανάπτυξη των CNTs χωρίζεται στα εξής στάδια:

- Θερμική αποδόμηση του αέριου υδρογονάνθρακα σε εναιώρημα άνθρακα (άμορφες, σφαιρικές δομές άνθρακα στην μικρο κλίμακα)

- Προσέγγιση του ανθρακικού εναιωρήματος στην επιφάνεια του υποστρώματος
- Διάχυση του εναιωρήματος μέσα στο πορώδες του υποστρώματος
- Προσρόφηση του εναιωρήματος στην επιφάνεια του καταλυτικού νανοσωματιδίου
- Αντίδραση στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου και παραγωγή μορίων άνθρακα
- Επιφανειακή διάχυση των μορίων άνθρακα στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου
- Δημιουργία των πρώτων πυρήνων CNTs
- Ανάπτυξη των CNTs
- Εκρόφηση υδρογόνου και άλλων αέριων προϊόντων

Κάποια από αυτά τα στάδια αλλάζουν ανάλογα την τεχνική που χρησιμοποιείται, όπως για παράδειγμα η προσέγγιση του εναιωρήματος άνθρακα στο υπόστρωμα, αλλά οι μηχανισμοί αναφορικά με την πυρήνωση και ανάπτυξη των CNTs στην επιφάνεια των καταλυτικών νανοσωματιδίων είναι οι ίδιοι.



Εικόνα 17. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού ανάπτυξης των CNTs πάνω στην επιφάνεια μεταλλικών νανοσωματιδίων.[67]

Διάφορες τεχνικές CVD έχουν αναπτυχθεί με τα χρόνια με σκοπό να αυξήσουν την απόδοση και την ποιότητα των παραγόμενων CNTs στις οποίες επιστρατεύονται και διάφορες στρατηγικές, όπως η εφαρμογή κενού ή πλάσματος. Παρόλα αυτά ο βασικότερος διαχωρισμός εστιάζει στο υπόστρωμα και βασίζεται σε 2 τεχνικές, την τεχνική του μέταλλο-οργανικού CVD (MOCVD) ή αλλιώς τεχνική του αιωρούμενου καταλύτη (floating catalyst FCCVD) και στην τεχνική του υποστηριζόμενου καταλύτη (supported catalyst SCCVD). Η βασική διαφορά των δύο έγκειται στον καταλύτη, στην πρώτη περίπτωση ο καταλύτης είναι μια οργανομεταλλική ένωση η οποία δρα τόσο σαν πρόδρομη ανθρακική ένωση όσο και σαν καταλύτης και εναποτίθεται πάνω σε ένα σταθερό υπόστρωμα ενώ στην δεύτερη περίπτωση ο καταλύτης υποστηρίζεται πάνω ή μέσα σε ένα υπόστρωμα ενώ η πρόδρομη ανθρακική ένωση εισέρχεται με την μορφή αερίου στο σύστημα (π.χ, ασετιλίνη, μεθάνιο).

VACNTs

Μια ακόμα πρόκληση την οποία στοχεύουν να απαντήσουν οι συγκεκριμένες τεχνικές είναι η ανάπτυξη καθέτως διευθετημένων CNTs ή αλλιώς VACNTs (Vertically Aligned Carbon Nanotubes) καθώς η διευθέτηση ως προς μια συγκεκριμένη διεύθυνση μεγιστοποιεί τόσο τις μηχανικές όσο και τις ηλεκτρικές ιδιότητες των CNTs και των υλικών που προκύπτουν από αυτά. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η βασικότερη συνθήκη για την ανάπτυξη των VACNTs είναι η διευθέτηση των καταλυτικών νανοσωματιδίων στο υπόστρωμα/φορέα. Όταν συμβαίνει αυτό, μειώνονται χωροταξικά οι βαθμοί ελευθερίας των CNTs με αποτέλεσμα η μόνη διεύθυνση ανάπτυξης να είναι ο κάθετος (ως προς το υπόστρωμα) άξονας. Συμπερασματικά η πυκνότητα των καταλυτικών νανοσωματιδίων πάνω στο υπόστρωμα/φορέα έχει καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη VACNTs. Η επίτευξη της διευθέτησης των καταλυτικών νανοσωματιδίων μπορεί να γίνει με διάφορες τεχνικές:

- Στην τεχνική FCCVD η πρόδρομη ανθρακική ένωση και η πρόδρομη ένωση του καταλύτη αποτελούν το ίδιο μόριο, το οποίο στις περισσότερες περιπτώσεις είναι μία οργανομεταλλική ένωση όπως το φερροκενίο. Στην θερμοκρασία θερμικής αποδόμησης του φερροκενίου, σε αδρανής συνθήκες, ο άνθρακας πυρολύεται ενώ ταυτόχρονα αρχίζουν και σχηματίζονται πυρήνες σιδήρου οι οποίοι με τους μηχανισμούς πυρήνωσης και ανάπτυξης, που αναφέρθηκαν νωρίτερα, αρχίζουν να δημιουργούν τα καταλυτικά νανοσωματίδια, τα οποία στην συνέχεια εναποτίθενται πάνω σε ένα ειδικό υπόστρωμα μαζί με τον πυρολημένο άνθρακα. Η δομή του υποστρώματος είναι αυτή που εξασφαλίζει την διευθέτηση των καταλυτικών νανοσωματιδίων και κατ' επέκταση την ευθυγράμμιση των CNTs κάθετα ως προς το επίπεδο του υποστρώματος. Στην τεχνική FCCVD η πιο συνηθισμένη επιλογή υποστρώματος είναι τα πλακίδια κρυσταλλικού πυριτίου συγκεκριμένης κρυσταλλικής δομής. Η τεχνική αυτή μπορεί να παράγει μεγάλες ποσότητες CNTs αλλά έχει περιορισμούς ως προς την βέλτιστη διεύθυνση των CNTs και την ποιότητά τους, λόγω του μεγάλου ποσοστού άμορφου άνθρακα που δημιουργείται στις τελικές δομές (ατέλειες στην γραφική δομή).
- Στην περίπτωση της τεχνικής SCCVD η επιφάνεια του υποστρώματος τροποποιείται είτε με την τεχνική φυσικής εναπόθεσης ατμών (PVD) είτε με λιθογραφία έτσι ώστε τα καταλυτικά νανοσωματίδια να είναι ήδη ευθυγραμμισμένα πριν την εκκίνηση της CVD και της εναπόθεσης ατμών. Για αυτόν λόγο αυτές οι τεχνικές έχουν πολύ καλό έλεγχο στην διεύθυνση και την ποιότητα των VACNTs που θα αναπτυχθούν, αλλά η παραγόμενη ποσότητα περιορίζεται στις διαστάσεις του υποστρώματος ενώ η παραγωγή δεν μπορεί να είναι συνεχής.

1.7 Ανάπτυξη CNTs με την τεχνική ρευστοποιημένης κλίνης (Fluidized bed)

Μια από τις τεχνικές SCCVD που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως προς την παραγόμενη ποσότητα CNTs σε συνέχεια, είναι η τεχνική της ρευστοποιημένης κλίνης. Ο όρος ρευστοποίηση (fluidization) αναφέρεται στην χρήση ενός φέροντος αερίου (N_2 , Ar) το οποίο χρησιμοποιείται στο να κατευθύνει μια πρόδρομη ένωση προς σχηματισμό νανοδομής μέσω μιας φυσικής διεργασίας (θερμική, μηχανική) και αποτελεί μια top-down τεχνική σύνθεσης ανόργανων νανοσωματιδίων.[68]

Η ρευστοποιημένη κλίνη στα CNTs εστιάζει στον σχεδιασμό και την σύνθεση του καταλύτη ο οποίος βρίσκεται εγκλωβισμένος σε ένα πορώδες υπόστρωμα. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα συνήθως είναι πυριτία, αλούμινα, ζεόλιθος, ή οξειδο του μαγνησίου τα οποία συνήθως χαρακτηρίζονται από πόρους μεγέθους <50nm. Ο όρος "ρευστοποιημένη κλίνη" αναφέρεται στην διαδικασία κατά στην οποία η αέρια φάση της πρόδρομης ανθρακικής ένωσης αντιδράει καταλυτικά με τα μεταλλικά νανοσωματίδια που είναι δεσμευμένα στο πορώδες υπόστρωμα. Η τελική ποιότητα και ποσότητα των παραγόμενων CNTs εξαρτώνται από αρκετές παραμέτρους, όπως η διάμετρος του σωλήνα αντίδρασης, η θερμοκρασία αντίδρασης και η χημική δομή της ανθρακικής ένωσης.

Παρόλα αυτά, το μέγεθος και η κρυσταλλικότητα του καταλυτικού νανοσωματιδίου έχει τον πιο καθοριστικό ρόλο στην διαμόρφωση των CNTs. Αρκετές ερευνητικές ομάδες στο παρελθόν παρατήρησαν μια άμεση συσχέτιση του μεγέθους των καταλυτικών νανοσωματιδίων με την διάμετρο των παραγόμενων CNTs.[69-71] Επιπροσθέτως, το ίδιο το υπόστρωμα μπορεί να επηρεάσει το μέγεθος των καταλυτικών νανοσωματιδίων καθώς όταν σχηματίζονται εντός των πόρων του υποστρώματος αποκτούν, προσεγγιστικά, το μέγεθος του πόρου. Από την άλλη μεριά, ο Nikolaev και λοιποί έδειξαν ότι το μέγεθος του καταλυτικού σωματιδίου είναι μεγαλύτερο από την διάμετρο των CNTs σχηματίζοντας έτσι την υπόθεση ότι το καταλυτικό σωματίδιο συνεχίζει την ανάπτυξή του και μετά την ανάπτυξη των CNTs. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους, η σχετική διάμετρος των CNTs συσχετίζεται με το μέγεθος των καταλυτικών νανοσωματιδίων στο στάδιο της πυρήνωσής τους.[72] Επίσης οι Cabero και λοιποί, παρατήρησαν διαφορετικές μορφολογίες εναποθέσεων άνθρακα σε καταλυτικά υποστρώματα πυριτίας σιδήρου με υψηλό ποσοστό σιδήρου. Στα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι ο βαθμός συσσωμάτωσης των ιόντων σιδήρου κατά την αναγωγή τους σε μεταλλικά σωματίδια εξαρτάται από την συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης του σιδήρου. Συμπερασματικά, υψηλή συγκέντρωση σιδήρου οδηγεί σε νανοσωματίδια με μεγάλο μέγεθος τα οποία με την σειρά τους αναπτύσσουν διαφορετικές μορφές άνθρακα αντί για CNTs. Η έρευνά τους κατέληξε στο συμπέρασμα ότι μεγάλα νανοσωματίδια δεν αντιδρούν καταλυτικά προς τον σχηματισμό CNTs.[73] Αντίθετα, καταλυτικά σωματίδια με μέγεθος <5nm σε συνδυασμό με περιορισμένη παροχή πρόδρομης ανθρακικής ένωσης στο σύστημα αναπτύσσει SWCNTs. Οι Hafner και λοιποί περιέγραψαν ότι η περιορισμένη παροχή πρόδρομης ανθρακικής ένωσης δημιουργεί το χρονικό περιθώριο για την κατάλυση των ανθρακικών δομών στην επιφάνεια των μικρών νανοσωματιδίων λόγω απόπτωσης των ανθρακικών μορίων σε χαμηλής ενέργειας δομές, ενώ τα μεγαλύτερα νανοσωματίδια επικαλύπτονται από άμορφες δομές άνθρακα και δεν σχηματίζουν CNTs. Ο πίνακας 1 παρουσιάζει την βιβλιογραφική συσχέτιση μεγέθους καταλυτικού νανοσωματιδίου και διαμέτρου CNTs.

Πίνακας 1. Βιβλιογραφική συσχέτιση μεγέθους καταλυτικού νανοσωματιδίου και διαμέτρου CNTs.[74]

Καταλύτης (nm)	3.2 ± (0.8)	9.0 ± (0.9)	12.6 ± (1.7)	1.7 ± (0.6)	4.7 ± (2.6)	1.9 ± (0.1)	1.0 ± (0.7)
CNTs (nm)	2.6 ± (0.8)	7.3 ± (0.8)	11.7 ± (3.2)	1.0 ± (0.4)	2.9 ± (1.1)	1.0 ± (0.6)	1.1 ± (0.5)
Τύπος CNTs	SWCNT/DWCNT	SWCNT/DWCNT	MWCNT	SWCNT	SWCNT	SWCNT	SWCNT

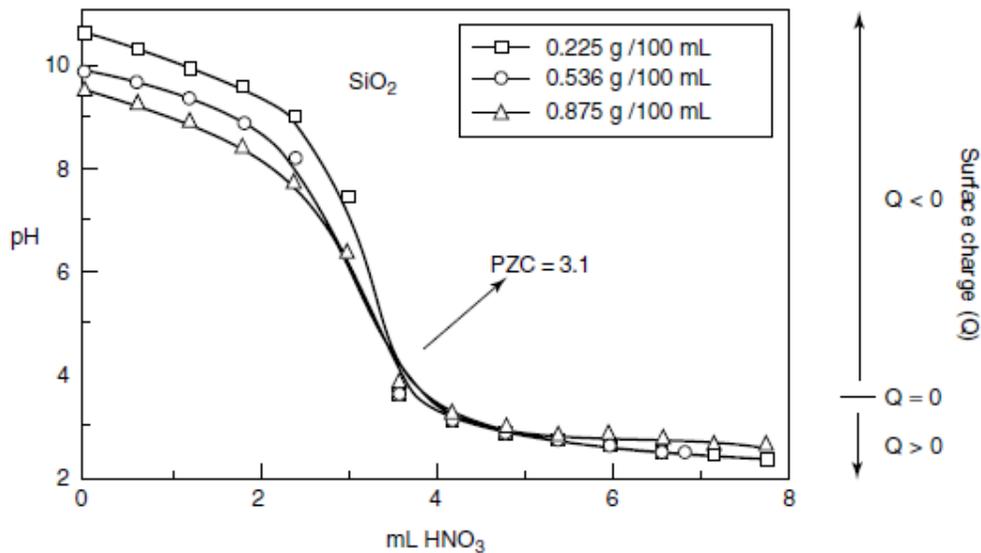
Πέραν από το μέγεθος του καταλυτικού νανοσωματιδίου, η κρυσταλλικότητά του επηρεάζει επίσης την ανάπτυξη των CNTs. Οι Audier και λοιποί μελέτησαν τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά καταλυτικών νανοσωματιδίων που βρίσκονταν στα άκρα των CNTs και η μελέτη τους έδειξε μια άμεση συσχέτιση της κρυσταλλικότητας των καταλυτικών νανοσωματιδίων με τον άξονα ανάπτυξης των CNTs.[75] Σε πιο πρόσφατη έρευνα οι Ermakova και λοιποί υποστήριξαν ότι η θερμική αποδόμηση των υδρογονανθράκων της πρόδρομης ανθρακικής ένωσης στα νανοσωματίδια νικελίου, λαμβάνει χώρα στις άκρες των νανοσωματιδίων λόγω της ανισοτροπίας του νικελίου και ότι ο άξονας ανάπτυξης των CNTs ήταν παράλληλος στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (111) του νικελίου.[76] Επίσης, η θεωρητική δουλειά των Shibuta και Maguyama υποστηρίζει την συσχέτιση μεταξύ της εξαγωνικής ανθρακικής δομής στα πρώτα στάδια της ανάπτυξης των CNTs με την κρυσταλλική δομή των μεταλλικών καταλυτικών νανοσωματιδίων.[77] Ενδεχομένως λοιπόν η κρυσταλλική δομή του νανοσωματιδίου να παίζει σημαντικό ρόλο στην χειρομορφία των CNTs, ένα χαρακτηριστικό που συνδέεται άμεσα με τις ηλεκτρικές και οπτικές τους ιδιότητες. Τέλος, οι Govindaraj και λοιποί διερεύνησαν την επίδραση του ποσοστού καταλύτη στην απόδοση παραγωγής CNTs χρησιμοποιώντας Fe, Co, Ni σαν καταλύτες. Στα αποτελέσματά τους έδειξαν πως με την αύξηση του καταλυτικού περιεχομένου αυξανόταν και η απόδοση παραγωγής, ενώ ο Fe έδειξε την μέγιστη απόδοση και το Ni την μικρότερη.[78]

Γίνεται κατανοητό λοιπόν πως το καταλυτικό νανοσωματίδιο παίζει κυρίαρχο ρόλο στην ανάπτυξη των CNTs, συμπερασματικά στην τεχνική της ρευστοποιημένης κλίνης η σύνδεση του καταλύτη με το υπόστρωμα/φορέα επηρεάζει ποιοτικά και ποσοτικά το τελικό προϊόν. Υπάρχουν δύο βασικά βήματα στην προετοιμασία των καταλυτικών δομών. Το πρώτα βήμα αποτελείται από την εναπόθεση της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης (μεταλλικό άλας) στο υπόστρωμα και στο δεύτερο βήμα η πρόδρομη ένωση έρχεται στην κατάλληλη μορφή για την κατάλυση (ενεργοποίηση), η οποία μπορεί να είναι σε μορφή μετάλλου ή οξειδίου του μετάλλου. Στην περίπτωση των CNTs η μεταλλική μορφή και η μορφή του οξειδίου του μετάλλου είναι οι καταστάσεις για να ξεκινήσει την κατάλυση.

Οι τεχνικές που συνήθως προτιμώνται για την εναπόθεση της πρόδρομης ένωσης περιλαμβάνουν κυρίως υδατικά δ/ματα και την διεπιφάνεια υγρού/στερεού και ονομάζονται υγρές τεχνικές, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις η εναπόθεση μπορεί να λάβει χώρα και στην αέρια φάση (αέρια/στερεή διεπιφάνεια) όπου ονομάζονται στερεές τεχνικές. Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι για την εναπόθεση αλλά οι πιο εφαρμοσμένες είναι η τεχνική της ιοντοανταλλαγής (ion exchange) και του εμπροτισμού (impregnation). Όταν το υπόστρωμα έρχεται σε επαφή με το υδατικό δ/μα που περιέχει την πρόδρομη καταλυτική ένωση διάφορα φαινόμενα λαμβάνουν χώρα, τα πιο σημαντικά είναι οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, η διάλυση/διασπορά του υποστρώματος στο νερό αλλά και οι χημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του υποστρώματος. Για αυτό το λόγο η πειραματική προετοιμασία της καταλυτικής δομής οφείλει να χαρακτηρίζεται από έλεγχο αυτών των φαινομένων έτσι ώστε να μην συμβούν ταυτόχρονα.[79]

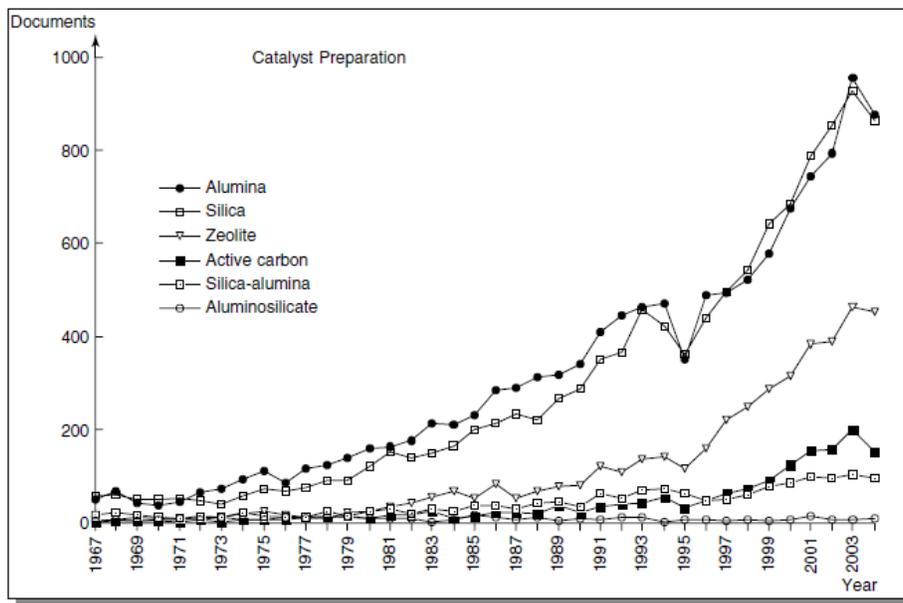
Η ιοντοανταλλαγή είναι μια διαδικασία ανταλλαγής ενός ιόντος στην επιφάνεια του υποστρώματος με ένα ιόν της πρόδρομης καταλυτικής ένωσης μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης. Το ιόν Α του υποστρώματος εισάγεται σε ένα δ/μα που περιέχει το ιόν Β σε περίσσια όγκου (μεγαλύτερος από τον όγκο του πορώδους). Το ιόν Β σταδιακά εισέρχεται στο πορώδες του υποστρώματος και παίρνει την θέση του ιόντος Α, το οποίο με την σειρά του περνάει στο δ/μα, αυτή η ανταλλαγή συμβαίνει μέχρι να δημιουργηθεί μια ισορροπία ανάλογη των κατανομών των δύο ιόντων στο υπόστρωμα και στο δ/μα. Στην συνέχεια η στερεά φάση του δ/τος, δηλαδή το υπόστρωμα, ξεπλένεται είτε με φιλτράρισμα είτε με φυγοκεντρήσεις.[79]

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται ως εναλλάκτες συνήθως είναι φυσικοί εναλλάκτες όπως ο ζεόλιθος είτε επαμφοτερίζουσες χημικές ενώσεις όπως μεταλλικά οξείδια. Οι φυσικοί εναλλάκτες αποτελούνται από ένα δίκτυο αρνητικού φορτίου το οποίο σταθεροποιείται από ιόντα του αντίθετου φορτίου. Στην περίπτωση του ζεόλιθου, αυτό το δίκτυο αποτελείται από αρνητικά φορτία λόγω του αλουμινίου και του πυριτίου τα οποία σταθεροποιούνται μέσω κατιόντων Na^+ , K^+ , Ca^{2+} . Αυτά τα ιόντα δεν είναι μη αντιστρεπτά συνδεδεμένα στον ζεόλιθο, αλλά μπορούν, δοσμένων των συνθηκών (δ/της, θερμοκρασία, pH), να αντικατασταθούν με άλλα ιόντα με αποτέλεσμα ο ζεόλιθος να λειτουργεί ως εναλλάκτης κατιόντων. Αντίστοιχα, οι επαμφοτερίζοντες εναλλάκτες όπως τα μεταλλικά οξείδια σε υδατικά δ/ματα επικαλύπτονται από υδροξυλομάδες με αποτέλεσμα, δοσμένου του pH, να λειτουργούν ως οξέα ή βάσεις κατά Bronsted δίνοντας ή παίρνοντας ένα H^+ . Χαρακτηριστικό παράδειγμα επαμφοτερίζον εναλλάκτη αποτελεί το οξείδιο του πυριτίου (πυριτία), το οποίο σε θερμοκρασίες άνω των $75\text{ }^\circ\text{C}$ ή σε βασικά pH, αποπρωτονιόνεται και μπορεί να αντικαταστήσει το πρωτόνιο με ένα άλλο κατιόν. Το προκύπτον φορτίο στην επιφάνεια ενός υποστρώματος που συμπεριφέρεται ως εναλλάκτης ιόντων εξαρτάται από το pH του δ/ματος στο οποίο βρίσκεται. Υπάρχει μία συγκεκριμένη τιμή pH για κάθε σωματίδιο στην οποία το φορτίο είναι μηδενικό και ονομάζεται το σημείο μηδενικού φορτίου (Σ.Μ.Φ.). Πάνω από αυτή την τιμή ($\text{pH} > \text{Σ.Μ.Φ.}$), η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε οξείδιο, το σωματίδιο αποκτά αρνητικό φορτίο και απορροφά κατιόντα ενώ κάτω από αυτήν την τιμή ($\text{pH} < \text{Σ.Μ.Φ.}$) έχει θετικό φορτίο και απορροφά ανιόντα.[79]



Εικόνα 18. Καμπύλη τιτλοδότησης για την αναγνώριση του ΣΜΦ ενός οξειδίου σε υδατικό δ/μα.[79]

Απ' την άλλη μεριά η τεχνική του εμποτισμού στοχεύει στον εγκλωβισμό του διαλύματος που περιέχει την πρόδρομη καταλυτική ένωση (μεταλλικό άλας) μέσα στο πορώδες του υποστρώματος. Σε αυτή την τεχνική, ο όγκος του δ/ματος είναι πολύ μικρότερος συγκριτικά με την τεχνική της ιοντοανταλλαγής και έτσι ώστε όλη η ποσότητα της καταλυτικής πρόδρομης ένωσης να παραμείνει στο υπόστρωμα μετά από την εξάτμιση του δ/τη. Επίσης, στον εμποτισμό δεν υπάρχει στάδιο έκπλυσης ή καθαρισμού του υποστρώματος. Ανάλογα με τον τρόπο εισαγωγής και τον τύπου του δ/τη η τεχνική εμποτισμού χωρίζεται στον τριχοειδής εμποτισμό (capillary impregnation) και στο εμποτισμό διάχυσης. Στον τριχοειδή εμποτισμό το πορώδες του υποστρώματος είναι σε ξηρή κατάσταση και περιέχει αέρα όγκου V_{π} , σε αυτή την κατάσταση διαλύεται σε όγκο διαλύτη V_{δ} ο οποίος περιέχει και το μεταλλικό άλας. Σε αυτή την περίπτωση πρέπει να ισχύει η συνθήκη $V_{\pi}=V_{\delta}$ έτσι ώστε όλος ο διαλύτης να περάσει στο πορώδες και κατά την εξάτμισή του να εγκλωβίσει την μεταλλική πρόδρομη ένωση στο πορώδες. Στην δεύτερη περίπτωση, του εμποτισμού διάχυσης, το υπόστρωμα βρίσκεται ήδη διαλυμένο σε δ/τη και αναμειγνύεται με το δ/μα της πρόδρομης ένωση και σταδιακά τα μεταλλικά ιόντα περνούν στο πορώδες μέσω διάχυσης.[79]

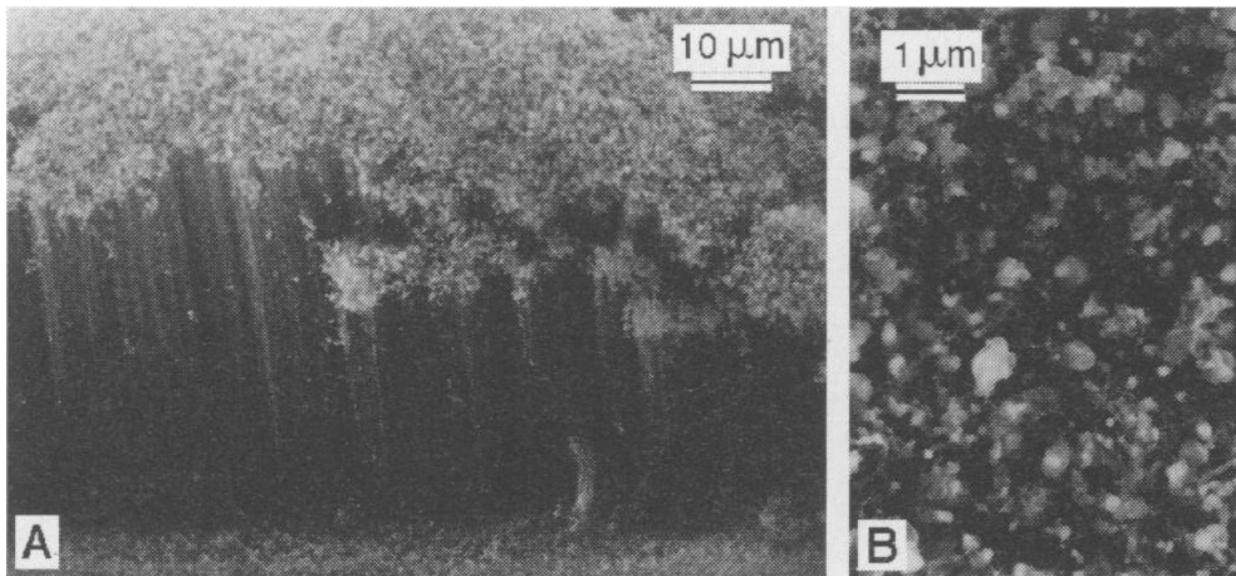


Εικόνα 19. Διάγραμμα χρήσης διάφορων υποστρωμάτων σε πατέντες και ερευνητικές δημοσιεύσεις από το 1967 έως το 2003.[79]

Το βασικότερο χαρακτηριστικό ενός υποστρώματος είναι το πορώδες, για αυτό το λόγο διάφορες δομές έχουν χρησιμοποιηθεί ανά τα χρόνια για την δημιουργία καταλυτών. Η δομή με τις περισσότερες βιβλιογραφικές αναφορές και πατέντες είναι το οξειδίο του πυριτίου (πυριτία) επειδή σαν δομή χαρακτηρίζεται από πορώδες αλλά και σαν μεταλλικό οξειδίο μπορεί να λειτουργήσει και ως εναλλάκτης ιόντων.[79]

Σε αντίθεση με τη πυριτία, η βιβλιογραφία πάνω στις νανοσφαίρες πυριτίας ως υποστρώματα για καταλύτες στην ανάπτυξη CNTs δεν είναι ιδιαίτερα εκτενής ενώ παρουσιάζει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον. Ο Agrwal και οι λοιποί σε προηγούμενη έρευνά τους χρησιμοποίησαν την τεχνική του αιρούμενου καταλύτη (μίγμα ξυλένιου/φερροκένιου) για να αναπτύξουν CNTs πάνω σε μικροσφαίρες πυριτίας. Στα αποτελέσματά τους ανέφεραν πως το μέγεθος των σφαιρών πυριτίας έχει επίδραση στην ανάπτυξη των παραγόμενων CNTs και πιο συγκεκριμένα στην αναλογία άμορφου/κρυσταλλικού άνθρακα.[80] Επιπροσθέτως, οι Zhou και λοιποί χρησιμοποίησαν την τεχνική της ρευστοποιημένης κλίνης με νανοσωματίδια πυριτίας ως υπόστρωμα, χλωριούχο σίδηρο ως καταλύτη και μεθάνιο ως πρόδρομη ανθρακική ένωση για την ανάπτυξη SWCNTs. Για σφαίρες πυριτίας με διάμετρο μικρότερη από 500nm οι SWCNTs αναπτύσσονταν κατά μήκος διαφορετικών σφαιρών ενώ για μεγαλύτερες διαμέτρους οι νανοσωλήνες αναπτύσσονταν στην επιφάνεια επιμέρους σφαιρών, καλύπτοντάς την.[81] Απ' την άλλη μεριά, ο Li και οι λοιποί σε μια έρευνα του 1996, μόλις πέντε χρόνια μετά την ανακάλυψη των CNTs (1991), ανάμειξαν νιτρικό σίδηρο κατά την σύνθεση sol-gel πυριτίας. Στην προσπάθειά τους ανέπτυξαν ένα μεσοπορώδες δίκτυο πυριτίας το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη CNTs. Στα αποτελέσματά τους έδειξαν την ανάπτυξη VACNTs, η διεύθυνση των οποίων, όπως σχολιάστηκε ήταν ανάλογη του πορώδους της πυριτίας. Παρόλα αυτά στην έρευνα τους δεν παρουσιάστηκε

ανάλυση του πορώδους των δομών, ούτε φασματοσκοπία RAMAN για να υποστηρίξει περαιτέρω αυτήν την υπόθεση.[82]



Εικόνα 20. Εικόνες μικροσκοπίας των δομών VACNTs που ανέπτυξαν ο LI και λοιποί το 1996.[82]

Οι σύγχρονες προκλήσεις στην παραγωγή CNTs εστιάζουν στον σχεδιασμό συστημάτων που παράγουν CNTs σε μεγάλη ποσότητα, μπορούν να είναι συνεχείς, ενώ αναπτύσσουν CNTs χωρίς άμορφο άνθρακα και ατέλειες στην γραφική τους δομή. Επίσης, ο έλεγχος στην ανάπτυξη CNTs με στενή κατανομή διαμέτρων και στην διεύθυνση ανάπτυξης (VACNTs) αποτελούν βασικό στόχο καθώς είναι μεγέθη που καθορίζουν τις ιδιότητες των CNTs. Τέλος, η ανάπτυξη VACNTs με την τεχνική ρευστοποιημένης κλίνης καθώς και η συσχέτιση της διεύθυνσης των VACNTs με την ανάπτυξη του καταλυτικού νανοσωματιδίου στο πορώδες του υποστρώματος αποτελεί ένα ερευνητικό πεδίο με εξαιρετικό ερευνητικό ενδιαφέρον. Σε αυτή τη μελέτη, οι νανο-μικροσφαίρες πυριτίας και μεσοπορώδους πυριτίας εξετάζονται ως υποστρώματα για την παραγωγή καταλυτών με την τεχνική της ρευστοποιημένης κλίνης, εφαρμόζοντας τον μηχανισμό της ιοντοανταλλαγής. Στόχος είναι η διερεύνηση της χρήσης υποστρωμάτων στην νανοκλίμακα για τον σχεδιασμό καταλυτικών δομών και κατά πόσο μπορούν να απαντήσουν τις σύγχρονες προκλήσεις στην τεχνολογία των CNTs.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εστιάζει στον καθορισμό των πειραματικών παραμέτρων σύνθεσης των νανοδομημένων υποστρωμάτων πολύ μεθακρυλικού οξέος και πυριτίας, ως προς τον έλεγχο της ανάπτυξης νανοσωματιδίων αργύρου και νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου καθώς και την αξιολόγηση της αντιμικροβιακής και καταλυτικής τους δράση (στην ανάπτυξη CNTs), αντίστοιχα. Εν τέλη, η συμβολή εστιάζει στην μελέτη μιας πειραματικής μεθοδολογίας στην σύνθεση νανοδομημένων υποστρωμάτων, η οποία προσφέρει έλεγχο στην ανάπτυξη ανόργανων νανοσωματιδίων, με τελικό στόχο την παραγωγή υλικών με ιδιότητες προσαρμοσμένες στην εκάστοτε εφαρμογή.

Κεφάλαιο 2. Πειραματικό

2.1 Σύνθεση σφαιρών πολυ μεθακρυλικού οξέος με την τεχνική ριζικού πολυμερισμού (τεχνική του πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες) απόσταξης συν-καταβύθισης
Σε τρίλαιμη ογκομετρική φιάλη των 500mL τοποθετήθηκαν, 350mL ACN, ο συνολικός όγκος των μονομερών ήταν είτε 1,43% ή 1,00% συναρτήσεως του όγκου του δ/τη ανάλογα το επιθυμητό μέγεθος των πολυμερικών σφαιρών. Μετά την εισαγωγή των προαναφερθέντων αντιδραστηρίων στο σύστημα εισάγεται παροχή αζώτου όπου και παραμένει για όλη την διαδικασία. Η ανάδευση ήταν σταθερή στις 700 στροφές το λεπτό. Μόλις η θερμοκρασία έφτασε τους 80 °C εισήχθησαν στο σύστημα 63mg απαρχήτη για την δημιουργία ριζών και την εκκίνηση του πολυμερισμού. Ο χρόνος αντίδρασης και ο όγκος απόσταξης δ/τη αποτελούσαν παραμέτρους προς μελέτη για το μέγεθος και την διασπορά μεγεθών των πολυμερικών νανοσωματιδίων. Για τον τερματισμό της αντίδρασης η φιάλη τοποθετούνταν σε παγόλουτρο. Ακολούθησαν φυγοκεντρήσεις, εκπλύσεις με ACN και ξήρανση σε κενό αέρος. Η Εικόνα [21](#) παρουσιάζει την πειραματική διάταξη του πολυμερισμού.



Εικόνα 21. Συσκευή πολυμερισμού απόσταξης συ-καταβύθισης.

2.1.1 Παράμετρος 1^η. Αναλογία διασταυρωτή/μονομερές (αμινομάδων/καρβοξυλομάδων)

Για να εξεταστεί η παράμετρος της αναλογίας MBA/MAA η προαναφερθείσα πειραματική διαδικασία τροποποιήθηκε έτσι ώστε να παραχθούν νανοσφαίρες πολύ μεθακρυλικού οξέος με αναλογίες MBA/MAA 7.5% κ.β. έως 50% κ.β. αυξάνοντας σταδιακά το ποσοστό MBA και κατ' επέκταση το ποσοστό μονομερούς στο πολυμερικό σύστημα (από 1.43% έως 2.14% συναρτήσεως του όγκου του δ/τη). Τα δείγματα που παράχθηκαν θα αναφέρονται ως X%_MBA, όπου X η εκάστοτε αναλογία MBA προς MAA.

Πίνακας 2. Συνθήκες πολυμερισμού, αναλογία διασταυρωτή/μονομερές

α/α	Τ Εκκίνησης πολυμερισμού (°C)	Τ Απόσταξης (°C)	MAA κ.β.% (ACN)	Συνολικό Μονομερές κ.β.% (ACN)	Όγκος απόσταξης ACN (mL)	MBA κ.β.% (MAA)
1	75	81	1.43	1.46	20	2.50%
3	75	81	1.43	1.54	19	7.50%
4	75	81	1.43	1.61	18	12.50%
5	75	81	1.43	1.63	17	14.00%
6	75	81	1.43	1.67	17	17.00%
7	75	81	1.43	1.71	18	20.00%
8	75	81	1.43	1.75	17	22.50%
9	75	81	1.43	1.82	17	27.50%
10	75	81	1.43	1.93	18	35.00%
11	75	81	1.43	2.00	18	45.00%
12	75	81	1.43	2.07	19	50.00%

2.1.2 Παράμετρος 2^η. Μέγεθος πολυμερικών νανοσφαιρών (ειδική επιφάνεια)

Για τον έλεγχο του μεγέθους των πολυμερικών νανοσφαιρών μελετήθηκαν οι παράμετροι που επηρεάζουν τους μηχανισμούς πυρήνωσης και ανάπτυξης στο σύστημα του πολυμερισμού. Οι βασικές παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν ο χρόνος αντίδρασης του πολυμερισμού πριν την εκκίνηση της απόσταξης του δ/τη, ο όγκος του δ/τη που αποσπάζεται καθώς και τα διαφορετικά ποσοστά μονομερούς στο σύστημα. Συγκεκριμένα δημιουργήθηκαν πολυμερικές σφαίρες με ποσοστά μονομερούς 0.30%, 0.50%, 0.80%, 1.00% και 1.93% συναρτήσει του συνολικού όγκου του δ/τη κάνοντας δειγματοληψίες κάθε φορά σε διαφορετικούς όγκους απόσταξης. Επιπροσθέτως, το δείγμα με 1.00% μονομερές αφήθηκε να πολυμεριστεί για μία ώρα, χωρίς να αποσταχθεί καθόλου ο δ/της, κάνοντας δειγματοληψίες σε διαφορετικούς χρόνους. Η μελέτη έλαβε χώρα με την τεχνική Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS) αξιολογώντας τα μεγέθη της υδροδυναμικής ακτίνας (Rh), του συντελεστή διασποράς (PDI) αλλά και την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

Πίνακας 3. Συνθήκες πολυμερισμού με διαφορετικά ποσοστά μονομερούς

α/α	Τ Εκκίνησης πολυμερισμού (°C)	Τ Απόσταξης (°C)	MBA κ.β.% (MAA)	Όγκος απόσταξης ACN (mL)	Συνολικό Μονομερές κ.β.% (ACN)
1	75	81	35	200	0.30
2	75	81	35	200	0.50
3	75	81	35	200	0.80
4	75	81	35	200	1.00

5	75	81	35	200	1.93
---	----	----	----	-----	-------------

Πίνακας 4. Συνθήκες πολυμερισμού, διαφορετικοί όγκοι απόσταξης ACN

a/α	T Εκκίνησης πολυμερισμού (°C)	T Απόσταξης (°C)	Συνολικό Μονομερές κ.β.% (ACN)	MBA κ.β.% (MAA)	Όγκος απόσταξης ACN (mL)
1	75	81	1.43	35	0
2	75	81	1.43	35	10
3	75	81	1.43	35	20
4	75	81	1.43	35	40
5	75	81	1.43	35	80
6	75	81	1.43	35	100
7	75	81	1.43	35	160
8	75	81	1.43	35	200

2.1.3 Παράμετρος 3^η. Τιμή pH

Για την αξιολόγηση της παραμέτρου του pH του υδατικού μέσου, οι σφαίρες pmaa διασπάρθηκαν σε απεσταγμένο νερό (1mg/mL) και το pH ρυθμίστηκε χρησιμοποιώντας διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) 0.1M. Ακολούθησε η ανάπτυξη των AgNPs η οποία έγινε σε τρεις διαφορετικές τιμές, στην τιμή που είχε το εναιώρημα χωρίς ρύθμιση με NaOH (-4,7), 7 και 9.90.

2.2 Ανάπτυξη νανοσωματιδίων αργύρου στην επιφάνεια των πολυμερικών σφαιρών.

Για την ανάπτυξη των AgNPs οι συγκεντρώσεις του νιτρικού αργύρου και βοροϋδριδίου του νατρίου (NaBH₄) στο διάλυμα διατηρήθηκαν σταθερές για όλες τις πολυμερικές νανοσφαίρες pmaa που παρήχθησαν. Εν συντομία, οι νανοσφαίρες διασπάρθηκαν πρώτα σε απεσταγμένο νερό (1mg/mL), ενώ στην συνέχεια προστέθηκε νιτρικός άργυρος, ώστε η τελική συγκέντρωσή του στο διάλυμα να είναι 1mM. Στην συνέχεια ακολούθησε φυγοκέντρηση, ώστε να απομακρυνθούν όσα ιόντα αργύρου δεν προσκολλήθηκαν στην επιφάνεια, και διασπορά των σφαιρών σε νερό. Η αναγωγή των ιόντων αργύρου σε κρυσταλλικά AgNPs έγινε με εισαγωγή 1ml NaBH₄ (10mM), ακολούθησε φυγοκέντρηση και ξήρανση σε κενό. Κατά την διάρκεια της ανάδευσης των νανοσφαιρών pmaa στο διάλυμα του νιτρικού αργύρου έγιναν δειγματοληψίες σε διαφορετικούς χρόνους έτσι ώστε να αξιολογηθεί ο βέλτιστος χρόνος ανάδευσης. Η αξιολόγηση των δειγμάτων έγινε με φασματοσκοπία UV μετά την αναγωγή τους με NaBH₄, ενώ ο βέλτιστος χρόνος αναγνωρίστηκαν οι τρεις ώρες ανάδευσης αξιολογώντας από το εύρος της κορυφής UV.

2.3 Σύνθεση σφαιρών οξειδίου του πυριτίου με την τεχνική sol-gel

2.3.1 Σύνθεση νανοσφαιρών πυριτίας

Σε μονόλαιμη φιάλη των 250mL προστέθηκαν 100mL απόλυτης αιθανόλης, 6M απιονισμένο νερό, 0.3M TEOS, και 4.2M αμμωνίας. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση (700 στροφές το λεπτό) για 3 ώρες, ακολούθησαν 3 φυγοκεντρήσεις στις 8000 στροφές το λεπτό και εκπλύσεις με απιονισμένο νερό, τέλος το δείγμα ξηράθηκε σε φούρνο στους 60 °C.

2.3.2 Σύνθεση σφαιρών μεσοπορώδους πυριτίας $mSiO_2$

Για την σύνθεση νανοσφαιρών μεσοπορώδους πυριτίας ακολουθήθηκε η μέθοδος όπως είχε προηγουμένως μελετηθεί από τους Bilalis και λοιπούς.[83] Εν συντομία, σε φιάλη των 500mL προστέθηκαν 480 mL απιονισμένο νερό, 5.49mM βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο (CTAB), 14mM καυστικό νάτριο (NaOH) και αφέθηκαν προς ανάδευση για 15 λεπτά στους 80 °C. Έπειτα, προστέθηκαν 48mM TEOS στάγδην. Το διάλυμα αφέθηκε προς ανάδευση (1400rpm) για 2 ώρες στους 80 °C. Ακολούθησαν φυγοκεντρήσεις στις 8000 στροφές το λεπτό και εκπλύσεις με απιονισμένο νερό. Το στερεό δείγμα αφέθηκε να ξηραθεί σε πυριατήριο στους 60 °C. Για την δημιουργία του μεσοπορώδους, το στερεό δείγμα τοποθετήθηκε σε δ/μα μεθανόλης-υδροχλωρικού οξέος (HCL 37%) (16:1) και αφέθηκε προς ανάδευση για 24 ώρες υπό συνθήκες αναρροής στους 60 °C. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία αυτές οι συνθήκες είναι ιδανικές για την χημική αποδόμηση του CTAB από την δομή των σφαιρών πυριτίας και την ταυτόχρονη δημιουργία των εσωτερικών καναλιών και του μεσοπορώδους. Ακολούθησαν φυγοκεντρήσεις και εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και έπειτα ξήρανση του δείγματος σε φούρνο στους 60 °C. Τέλος, το στερεό δείγμα τοποθετήθηκε, σε μορφή σκόνης, εντός κυλινδρικού φούρνου και αφέθηκε στους 500 °C για 5 ώρες σε ατμοσφαιρικές συνθήκες για την καύση εναπομεινάντων μορίων CTAB και μία ώρα υπό ροή αργού για τον καθαρισμό των καναλιών.

2.3.2 Πρόσδεση ιοντικού σιδήρου στις νανοσφαίρες πυριτίας ($SiO_2@Fe^+$)

Όπως και στην περίπτωση του πολυμεθακρυλικού οξέος ο μηχανισμός πρόσδεσης των ιόντων στην επιφάνεια των νανοσφαιρών λαμβάνει χώρα με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Στην περίπτωση των νανοσφαιρών πυριτίας το αρνητικό επιφανειακό φορτίο που παρουσιάζουν στο νερό είναι αποτέλεσμα της αποπρωτονίωσης του υδροξυλίου της σιλιανομάδας.

Σε ποτήρι ζέσεως των 250mL προστέθηκαν 100mg $SiO_2/mSiO_2$ σε 100mL H_2O ακολούθησαν 10 λεπτά σε λουτρό υπερήχων ώστε να δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο γαλάκτωμα και στην συνέχεια προστέθηκαν 0.127g $Fe(II)Cl_3 \cdot 4H_2O$ 99% ώστε η τελική συγκέντρωσή του στο διάλυμα να είναι 10mM.

Οι Shafiul Azam και λοιποί μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στο επιφανειακό φορτίο της πυριτίας μετρώντας μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου την αλλαγή στην κορυφή της έντασης του νερού σε θερμοκρασίες από 10 έως 75 °C. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν μια γραμμική αύξηση στην ένταση της κορυφής του νερού στους 3200 cm^{-1}

με την αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 75 °C. Συμπερασματικά το επιφανειακό φορτίο της πυριτίας αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.[84]

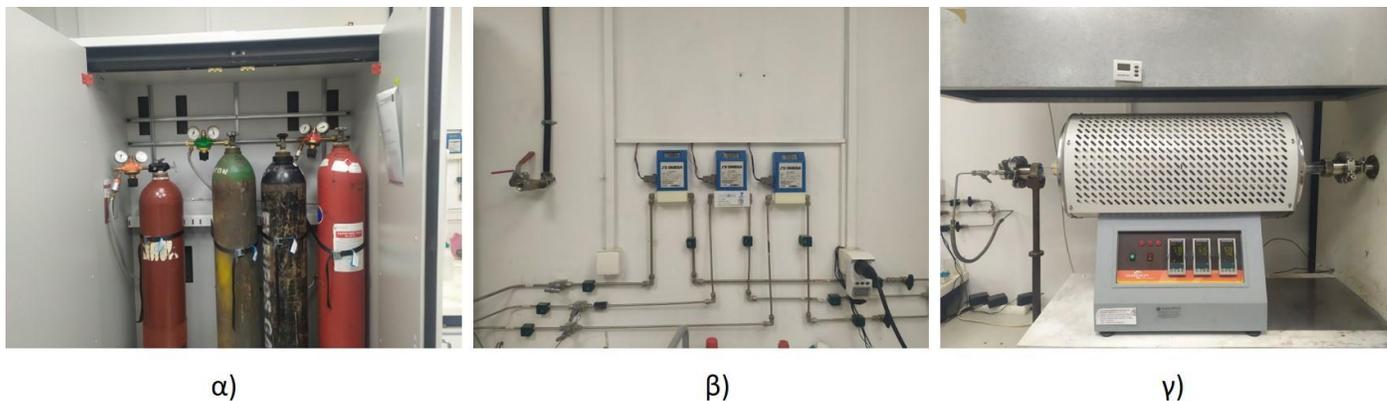
Για αυτό λόγο η διαδικασία πρόσδεσης των ιόντων σιδήρου πραγματοποιήθηκε για κάθε νανοσφαίρα πυριτίας διαφοροποιώντας την θερμοκρασία αλλά και το pH του υδατικού μέσου με σκοπό την ενίσχυση του επιφανειακού φορτίου των σφαιρών πυριτίας. Συγκεκριμένα η διαδικασία πρόσδεσης τροποποιήθηκε στην πρώτη περίπτωση αλλάζοντας την θερμοκρασία ανάδευσης στους 75 °C και στην δεύτερη ρυθμίζοντας το pH του μέσου ανάδευσης στο 11 (έπειτα από τιτλοδότηση) με χρήση καυστικού νατρίου 0.1M.

2.4 Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια των νανοσφαιρών πυριτίας

Η διαδικασία ανάπτυξης των CNTs πάνω στα διαφορετικά υποστρώματα ήταν η ίδια για όλα τα δείγματα. 50mg από κάθε υπόστρωμα τοποθετούνται πάνω σε ένα δισκίο κρυσταλλικού πυριτίου το οποίο στην συνέχεια τοποθετείται εντός του κυλινδρικού αντιδραστήρα χαλαζία ο οποίος βρίσκεται ήδη στον κυλινδρικό φούρνο. Στην συνέχεια ο φούρνος ρυθμίζεται και ενεργοποιείται στους 700 °C. Κάθε δείγμα παρέμεινε στους 700 °C σε ατμοσφαιρικό αέρα έτσι ώστε να δημιουργηθούν νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου στην επιφάνεια των νανοσφαιρών $\text{SiO}_2/\text{mSiO}_2$. Ο Πίνακας 5 περιγράφει τις ροές των αερίων που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και τους χρόνους παραμονής του εκάστοτε αερίου ενώ η [Εικόνα 22](#) παρουσιάζει το σύστημα χημικής εναπόθεσης ατμών.

Πίνακας 5. Συνθήκες ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα

Αέριο	Ροή (mL/min)	Χρόνος (min)	Ρόλος
Argon	200	25	Εξαγνισμός O_2
H_2	220	10	Αναγωγή/αντίδραση
C_2H_2	300	10	Αντίδραση



Εικόνα 22. Σύστημα χημικής εναπόθεσης ατμών α) αέρια, β) ροόμετρα, γ) κυλινδρικός φούρνος

Κεφάλαιο 3. Υλικά και Μέθοδοι Χαρακτηρισμού.

3.1 Υλικά

Για το σύστημα πολυμερισμού ο διαλύτης ήταν το ακετονιτρίλιο (ACN), ως μονομερές χρησιμοποιήθηκε απεσταγμένο μεθακρυλικό οξύ (MAA) ενώ ως διασταυρωτής χρησιμοποιήθηκε το αντιδραστήριο N, N'-methylene bis(acrylamide) (MBA) χωρίς επιπλέον επεξεργασία. Για την εκκίνηση του πολυμερισμού χρησιμοποιήθηκε ο απαρχητής αζωδισισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN). Επιπλέον, ο νιτρικός άργυρος (AgNO_3) χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση αργύρου, ενώ το βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4) χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικό μέσο για την ανάπτυξη νανοσωματιδίων αργύρου στην επιφάνεια των πολυμερικών σφαιρών. Επίσης, για την ποσοτικοποίηση του αργύρου στο σύστημα χρησιμοποιήθηκε η τιτλοδότηση Volhard με τιτλοδότη θειοκυανίδιο του αμμωνίου, και δείκτη το θειϊκό αμμώνιο σιδήρου.

Για το σύστημα sol-gel και την σύνθεση των νανοσφαιρών πυριτίας χρησιμοποιήθηκε απόλυτη αιθανόλη και απιονισμένο νερό σαν διαλύτες, ενώ το τετρααιθοξυσιλανίο (TEOS) και η αμμωνία (NH_3 30%) χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομη ένωση πυριτίου και εκκινητής της αντίδρασης, αντίστοιχα. Επιπλέον, για την τροποποίηση των νανοσφαιρών πυριτίας χρησιμοποιήθηκε δισθενής χλωριούχος σίδηρος (Fe(II)Cl_3 99%) και καυστικό νάτριο (NaOH) 0.1M για την ρύθμιση του pH ενώ η ανάπτυξη των CNTs πραγματοποιήθηκε σε κυλινδρικό φούρνο. Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υδρογόνο (H_2), αργό (Ar), και ασετιλίνη (C_2H_2).

3.2. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

Η αναγνώριση των δραστικών ομάδων στις τελικές δομές έγινε με χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Φουριέ (Cary 630 Agilent FTIR spectrometer, εξοπλισμένο με κρύσταλλο διαμαντιού ATR). Πριν από κάθε μέτρηση τα δείγματα παρέμεναν εντός ξηραντήρα υπό κενό για την απομάκρυνση της υγρασίας.

Η υδροδυναμική διάμετρος των σφαιρών και το επιφανειακό τους φορτίο σε υδατικά διαλύματα ελέγχθηκε με χρήση δυναμικής σκέδασης φωτός (Malvern Zetasizer Nano ZS). Για την μέτρηση της υδροδυναμικής διαμέτρου η συγκέντρωση στο κάθε δείγμα ήταν 0.1mg/mL ενώ ο διαλύτης προετοιμασίας ήταν το νερό και η αιθανόλη για τις νανοσφαίρες PMAA και SiO_2 , αντίστοιχα. Για την υδροδυναμική διάμετρο χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος Cummulant Analysis ενώ οι μετρήσεις ζ-δυναμικού έλαβαν χώρο χρησιμοποιώντας το μαθηματικό μοντέλο Smoluchowski .

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM, PHILIPS Quanta Inspect (FEI Company) με νήμα βολφραμίου(W). Τα δείγματα, πριν την μέτρηση SEM, επιχρυσώθηκαν σε επιμεταλλωτή Sputter coater Quorum SC7620 για ένα λεπτό με την χρήση στόχου χρυσού-πλατίνας. Επιπροσθέτως το μικροσκόπιο SEM ήταν εξοπλισμένο με αναλύτη ακτίνων X (EDAX GENESIS, AMETEX PROCESS & ANALYTICAL 137 INSTRUMENTS) ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση του ποσοστού σιδήρου στις δομές $\text{SiO}_2@Fe$. Για την ανάλυση EDS των δειγμάτων $\text{SiO}_2@Fe$ έγινε μεγέθυνση x50 έτσι ώστε να η ανάλυση να γίνει στην μεγαλύτερη δυνατή επιφάνεια του δείγματος ενώ ο χρόνος συλλογής ήταν για όλα τα δείγματα (60 δευτερόλεπτα). Στην

ποσοτικοποίηση κάθε φορά το ποσοστό του άνθρακα (λόγω της ταινίας άνθρακα του δειγματοφορέα) αφαιρούνταν.

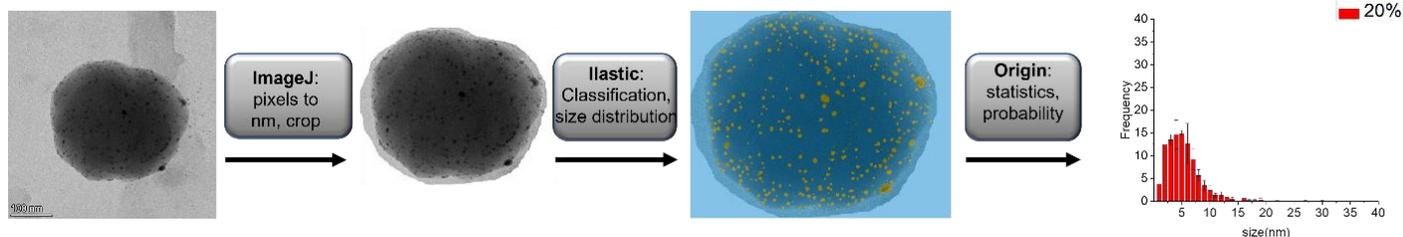
Επίσης, η ηλεκτρονική μικροσκοπία διελεύσεως δέσμης (TEM, FEI CM20) χρησιμοποιήθηκε για την αναγνώριση και τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των AgNPs. Κάθε δείγμα διασπάρθηκε σε νερό, τοποθετήθηκε πάνω σε δειγματοφορέα χαλκού και μελετήθηκε στο μικροσκόπιο TEM με την δέσμη ρυθμισμένη στα 200 KeV.

Επιπροσθέτως, η μοριακή συγκέντρωση των καρβοξυλικών άκρων του εκάστοτε πολυμερούς υπολογίστηκε με τιτλοδότηση βάσης-οξέος με καυστικό νάτριο 0.1 M ως τιτλοδότη και φαινολοφθαλεΐνης ως δείκτη. Η τιτλοδότηση επαναλήφθηκε για την αναγνώριση της τιμής του pH ιονισμού των pmaa νανοσφαιρών, αλλά αυτή τη φορά με χρήση ηλεκτρονικού πεχαμέτρου (thermo-fisher scientific , Orion-Star A214) εξοπλισμένου με ηλεκτρόδιο Ag/AgCl.

Το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (Jasco V630 UV-Vis) χρησιμοποιήθηκε για την αναγνώριση των Ag NPs πάνω στις πολυμερικές νανοσφαίρες. Επίσης, μελετώντας την ένταση αλλά και το εύρος της κορυφής απορρόφησης των Ag NPs που έφευγαν στο υπερκείμενο δ/μα μετά από κάθε φυγοκέντρωση, μπόρεσε να αξιολογηθεί, με έμμεσο τρόπο, η δυναμική πρόσδεσης των AgNPs στις πολυμερικές σφαίρες με διαφορετική αναλογία διασταυρωτή/μονομερές.

Οι κατανομές μεγεθών των Ag NPs προέκυψαν αναλύοντας τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης δέσμης (TEM) με την βοήθεια των λογισμικών ImageJ, ilastic και Origin. Εν συντομία, για κάθε δείγμα επιλέχθηκαν τουλάχιστον 5 εικόνες TEM που απεικόνιζαν μία σφαίρα pmaa@Ag. Για κάθε εικόνα υπολογιζόταν η αναλογία πίξελ προς μονάδα μεγέθους (pixel/nm) από την κλίμακα μεγέθους της εκάστοτε εικόνας μέσω του λογισμικού ImageJ. Στην συνέχεια, η κάθε εικόνα αναλύθηκε στο ilastic από το οποίο έδινε σαν πληροφορία τους σωματιδιακούς πληθυσμούς AgNPs πάνω στην επιφάνεια της εκάστοτε πολυμερικής σφαίρας pmaa. Η πληροφορία αυτή με την σειρά της περνούσε στο Origin όπου μέσω στατιστικής ανάλυσης και της συνάρτησης *Frequency Counts* πρόκυπτε η συχνότητα με την οποία κάθε μέγεθος Ag NPs εμφανιζόταν στην κάθε σφαίρα βάση της Εξίσωσης 1, όπου N_i είναι οι φορές που εμφανίζεται ένα συγκεκριμένο μέγεθος Ag NPs και N_j το σύνολο των Ag NPs που βρίσκονται στην επιφάνεια των σφαιρών pmaa. Η σχηματική αναπαράσταση της παραπάνω διαδικασίας απεικονίζεται στην Εικόνα 23.

$$\text{Εξίσωση 1. Frequency\%} = \left(\frac{N_i}{N_j}\right) * 100$$



Εικόνα 23. Σχηματική αναπαράσταση της μεθοδολογίας για τον προσδιορισμό των κατανομών μεγεθών στην επιφάνεια των νανοσφαιρών PMAA

Η ποσοτικοποίηση του ποσοστού του άνθρακα στις δομές SiO₂@CNTs έγινε με θερμοβαρυμετρική ανάλυση TGA (Netch STA 449 Jupiter). Κάθε μέτρηση έλαβε χώρα από θερμοκρασία δωματίου έως τους 850 °C υπό ροή συνθετικού αέρα (80% O₂, 20%N₂).

Ο ποιοτικός χαρακτηρισμός των σύνθετων δομών πυριτίας-νανοσωλήνων άνθρακα, έλαβε χώρα με μετρήσεις φασματοσκοπίας σκέδασης RAMAN χρησιμοποιώντας το συνεστιακό μικροσκόπιο RAMAN Reinshaw inVia, εξοπλισμένο με λέιζερ διόδου το οποίο έκπεμπε στα 530 nm. Η ισχύς της δέσμης ήταν ρυθμισμένη στα 1 mW ώστε να δημιουργεί μια επιφάνεια έκθεσης του δείγματος (spot size) διαμέτρου 1μm. Το μικροσκόπιο RAMAN αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των γραφιτικών δομών καθώς μπορεί να δώσει πληροφορίες για την ταυτοποίηση των νανοσωλήνων, την μορφολογία τους αλλά και την παρουσία άμορφου άνθρακα.

Τέλος, η ειδική επιφάνεια και η μέση κατανομή πόρων των δομών μεσοπορώδους πυριτίας μελετήθηκαν μέσω των ισόθερμων καμπυλών ρόφησης εκρόφησης αζώτου μέσω του οργάνου Micromeritics ASAP 2020 Accelerated Surface Area and Porosimetry System. Πιο συγκεκριμένα η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Brunauer–Emmett–Teller (BET) στο εύρος ειδικής πίεσης P/P₀ από 0.1 έως 0.3, ενώ η κατανομή του μεγέθους των πόρων υπολογίστηκε από την εξίσωση Barrett–Joyner–Halenda (BJH) η οποία εφαρμόστηκε στην ισόθερμη καμπύλη εκρόφησης.

3.2.1 Βιολογική αξιολόγηση των υλικών pmaa@Ag

Η αντιμυκητσιακή και αντιμικροβιακή αξιολόγηση των νανοδομών pmaa@Ag έλαβαν χώρα στην σχολή Φαρμακευτικής στον τομέα φαρμακογνωσίας και φυσικών χημικών προϊόντων του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Για την αντιμυκητσιακή αξιολόγηση, χρησιμοποιήθηκε το στέλεχος ασπέργιλλος μέλας ATCC16888. Το εναιώρημα μυκητσιακών σπόρων διατηρήθηκε σε μείγμα πολυσορβικού και γλυκερόλης στους 80 °C πριν από την χρήση. Τα κύτταρα του μύκητα τοποθετήθηκαν σε τρυβλία PDA (potato dextrose agar) και αφήθηκαν να αναπτυχθούν στους 27 °C για 4 μέρες. Στην συνέχεια τρυβλία πετρί επικαλύφθηκαν με θρεπτικό υλικό (PDA) και προστέθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις από το υλικό pmaa@Ag, διεσπαρμένο σε αποστειρωμένο απεσταγμένο νερό. Οι τελικές συγκεντρώσεις που επιλέχθηκαν ήταν 0.5, 1 και 5 mg/mL. Σε κάθε τριβλίο έγινε ένεση του αποθηκευμένου μυκητσιακού εναιωρήματος (10³ κόνidia /mL, διεσπαρμένα σε διάλυμα 0.1% της

εμπορικής επιφανειαδραστικής ένωσης Triton X-100) και η ανάπτυξη του μύκητα στο κάθε τριβλίο ελέγχθηκε σε σύγκριση με ένα τριβλίο ελέγχου (control) στο οποίο ο μύκητας αναπτύχθηκε χωρίς κανένα αντιμικροβιακό παράγοντα. Τα τριβλία αφέθηκαν για δέκα μέρες στους 27 °C για την αξιολόγηση της ανάπτυξης του μύκητα.

Η αντιμικροβιακή αξιολόγηση έγινε ενάντια των μικροβιακών στελεχών της Εσσερίχιας κόλι (NCTC-10418) και του χρυσίζων Σταφυλόκοκου (στέλεχος ATCC 25923). Η στρατηγική της αξιολόγησης έγινε σε δύο βήματα, πρώτα στην αναγνώριση της ελάχιστης βακτηριοστατικής και βακτηριοκτόνου συγκέντρωσης (Minimum Inhibitory Concentration, MIC, Minimum Bactericidal Concentration, MBC) και στην συνέχεια στην αξιολόγηση της κινητικής της ανάπτυξης των βακτηρίων συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης του υλικού pmaa@Ag. Η τεχνική για την αναγνώριση των MIC και MBC που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μέθοδος μικρο-αραιώσης ζωμού. Τα κύτταρα των βακτηρίων αρχικά καλλιεργήθηκαν σε θρεπτικό υλικό για 24 ώρες στους 37 °C. Τα διαφορετικά δείγματα pmaa@Ag αραιώθηκαν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και επωάστηκαν με την καλλιέργεια των βακτηρίων (5×10^5 CFU/mL) για 18 ώρες στους 37 °C. Η χαμηλότερη συγκέντρωση στην οποία δεν παρατηρήθηκε ανάπτυξη βακτηρίων χαρακτηρίστηκε ως MIC. Στην συνέχεια, οι αραιώσεις οι οποίες έδειξαν να έχουν ελάχιστη ή καθόλου ανάπτυξη τοποθετήθηκαν πάλι σε θρεπτικό υλικό και αφέθηκαν να εκκολαφθούν πάλι για 24 ώρες στους 37 °C. Η ελάχιστη συγκέντρωση στην οποία δεν παρατηρήθηκε ανάπτυξη χαρακτηρίστηκε ως MBC.

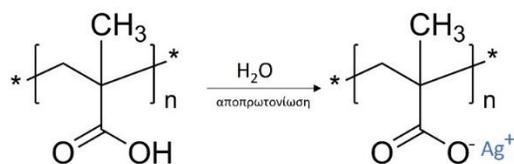
Η επίδραση της συγκέντρωσης των Ag NPs (από 0.5 έως 64 $\mu\text{g}/\text{mL}$) στην κινητική της ανάπτυξης των βακτηρίων μετρήθηκε στα 600nm με την χρήση φασματοφωτόμετρου UV-Vis. Τα βακτήρια εκκολάφθηκαν εκ νέου στους 37 °C και μετρήθηκαν σε διαφορετικές χρονικές περιόδους (0-24ώρες). Η σύγκριση γινόταν με την απορρόφηση στα 600 nm της βακτηριακής καλλιέργειας χωρίς pmaa@Ag η οποία χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε τριάδες.

Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα και συζήτηση

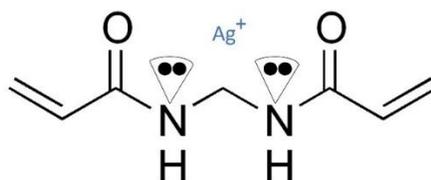
4.1 PMAA. Σύνθεση πολυμερούς/Αναλογία

διασταυρωτή/μονομερές(αμινομάδων/καρβοξυλομάδων)

Στην Εικόνα 24 παρουσιάζεται μια σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών με τους οποίους τα κατιόντα αργύρου μπορούν να δεσμευθούν στα μόρια του MAA και του MBA, αντίστοιχα. Το MAA και το MBA προσεγγίζουν ιόντα αργύρου μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων Κουλόμπ και ενώσεις σύνταξης, μέσω των καρβοξυλικών άκρων αλλά και των πρωτοταγών αμινομάδων, αντίστοιχα. Το πολύ μεθακρυλικό οξύ σε υδατικά διαλύματα απο-πρωτονιόνεται αποκτώντας έντονο αρνητικό φορτίο και γίνεται πόλος έλξης κατιόντων. Από την άλλη μεριά, σύμφωνα με την υπόθεση που σχηματίζεται σε αυτή τη μελέτη, οι ενώσεις σύνταξης θα σχηματίζουν ισχυρά ιοντικά σύμπλοκα λόγω των δραστικών ομάδων του μορίου του MBA (δύο πρωτοταγής αμίνες οι οποίες βρίσκονται ανάμεσα από δύο υδροξύλια).



α)

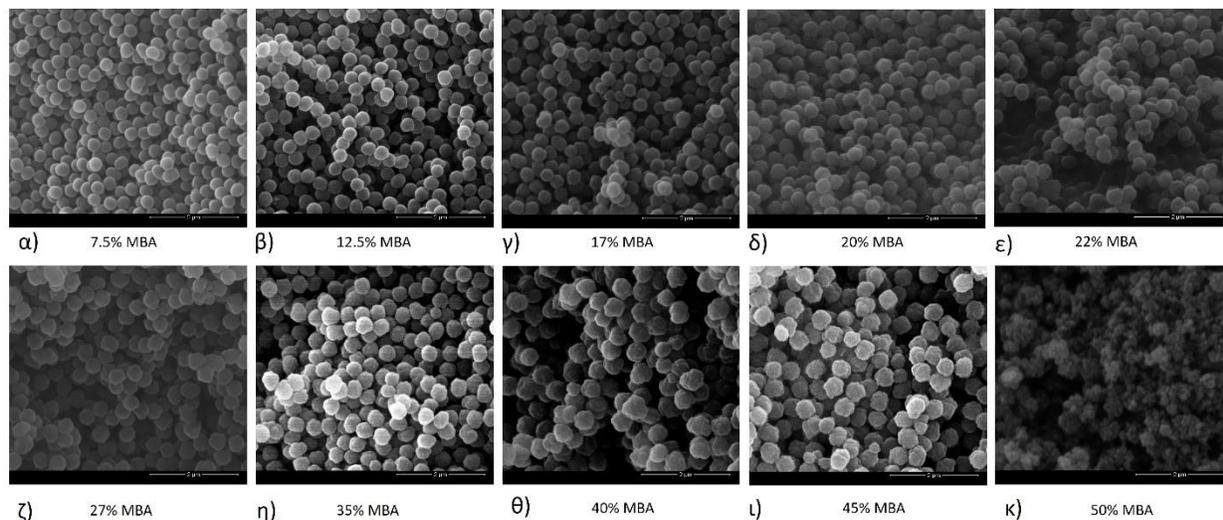


β)

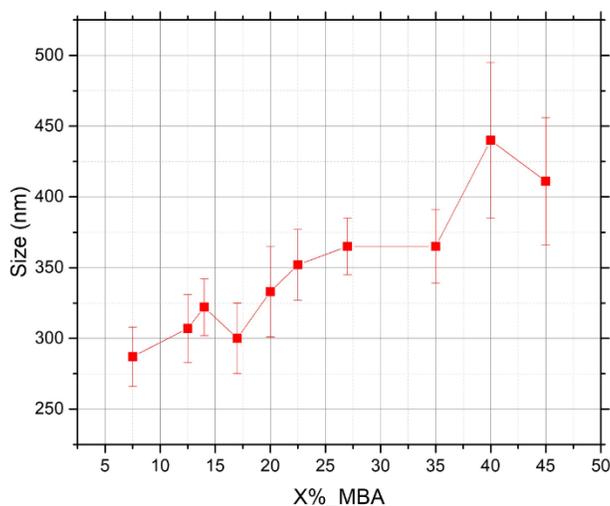
Εικόνα 24. Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών με τους οποίους τα κατιόντα αργύρου μπορούν να δεσμευθούν στα μόρια του PMAA και του MBA, αντίστοιχα

Η Εικόνα 25 απεικονίζει τα αποτελέσματα SEM στις πολυμερικές σφαίρες με διαφορετικές αναλογίες διασταυρωτή/μονομερές (MBA/MAA). Παρατηρείται ό,τι στις δομές από 7.5%_MBA έως 20%_MBA οι πολυμερικές σφαίρες παρουσιάζουν σφαιρική και λεία επιφάνεια ενώ από το 35% και έπειτα η μορφολογία των σφαιρών αλλάζει αποκτώντας μία πιο τραχιά επιφάνεια. Ενδεχομένως, η σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του MBA στο σύστημα του πολυμερισμού ευνοεί το στάδιο της πυρήνωσης με αποτέλεσμα να δημιουργούνται μικρότερα πολυμερικά σφαιρίδια τα οποία συσσωματώνονται, μέσω Van der Waals αλληλεπιδράσεων, σχηματίζοντας μεγαλύτερα πολυμερικά σώματα. Αυτή η υπόθεση μπορεί να υποστηριχθεί περαιτέρω από το δείγμα 50%_MBA (εικόνα 25κ) όπου σε αυτό το ποσοστό είναι εμφανή μόνο συσσωματώματα από επιμέρους μικρότερα πολυμερικά νανοσωματίδια. Επιπροσθέτως, στην Εικόνα 26 φαίνονται οι μέσες διάμετροι των σφαιρών συναρτήσει του ποσοστού MBA. Οι σφαίρες

εμφανίζουν μια σταδιακή αύξηση στη μέση διάμετρό τους μέχρι και το 35%, αλλά από το 40% παρατηρείται μια απότομη αύξηση η οποία συνοδεύεται και με αύξηση της τυπικής απόκλισης της εκάστοτε διαμέτρου. Η παρατήρηση αυτή οφείλεται, ενδεχομένως, στην αλλαγή μορφολογίας των σφαιρών άνω του 35%_MBA , όπως σχολιάστηκε στην ανάλυση SEM.



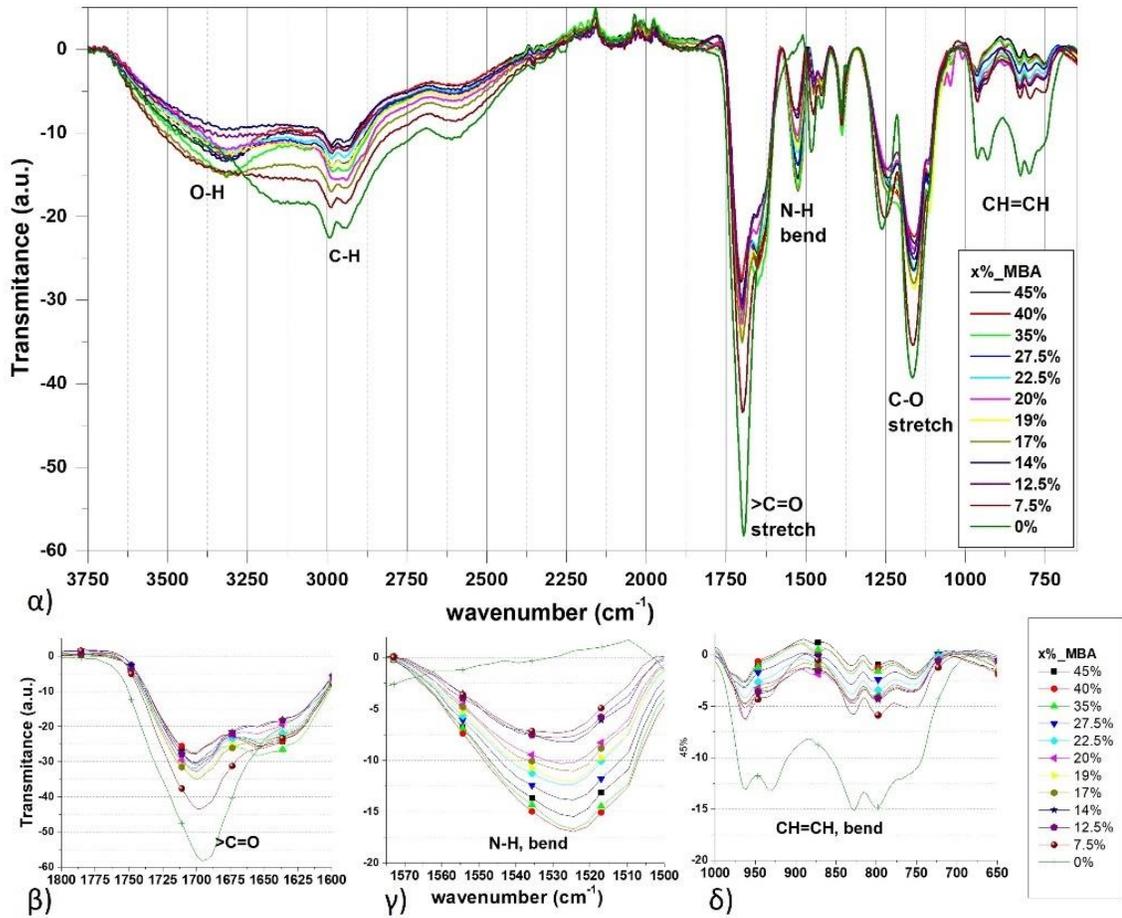
Εικόνα 25. Εικόνες SEM των σφαιρών PMAA με διαφορετικά ποσοστά MBA



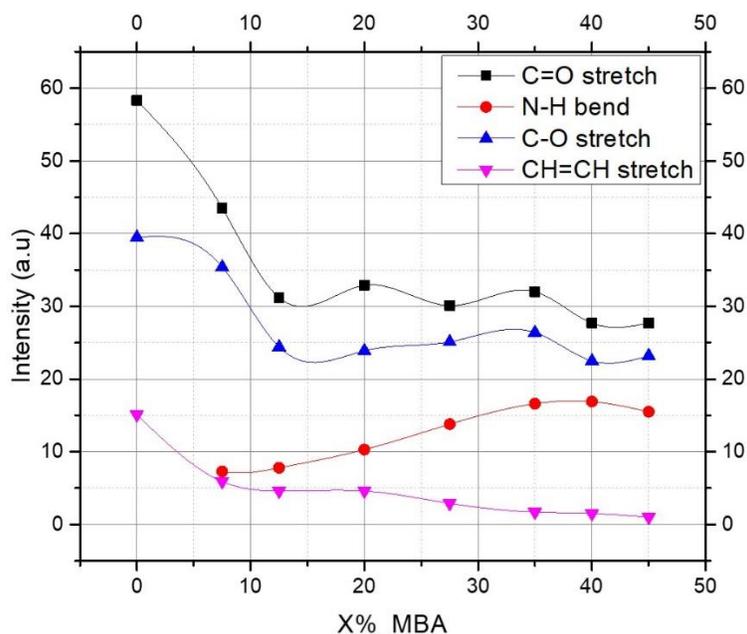
Εικόνα 26. Η διάμετρος των σφαιρών PMAA συναρτήσεται του ποσοστού MBA στο πολυμερικό σύστημα.

Η αξιολόγηση των δραστικών ομάδων των εκάστοτε πολυμερικών σωματιδίων με διαφορετικές αναλογίες MBA/MAA έγινε με χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Φουριέ και τα αποτελέσματα απεικονίζονται στην Εικόνα 27. Η Εικόνα 27α απεικονίζει τα φάσματα των πολυμερικών σωματιδίων pmaa στα οποία αναγνωρίζονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις του πολυμερούς. Οι πρώτες 2 δονήσεις

στους 3300 cm^{-1} και στους 3000 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών O-H και C-H του απορροφημένου νερού και του πολυμερούς αντίστοιχα. Οι δονήσεις στους 1690 cm^{-1} και 1770 cm^{-1} σχετίζονται με τις δονήσεις τάσης των δεσμών C=O και C-O του πολυμερούς, αντίστοιχα, ενώ η δόνηση στους 1530 cm^{-1} αντιστοιχεί στην δόνηση κάμψης του δεσμού N-H αμιδικού δεσμού του μορίου του MBA. Τέλος, η δόνηση στους 830 cm^{-1} αντιστοιχεί στην δόνηση κάμψης του C=C ακρυλικού δεσμού ένδειξη εναπομεινάντων μορίων μονομερούς. Η σταδιακή μείωση στην ένταση της κορυφής του ακρυλικού δεσμού με την σταδιακή αύξηση του ποσοστού του MBA οδηγεί στην μεγαλύτερη απόδοση του πολυμερισμού, δηλαδή την μετατροπή μονομερών σε πολυμερές. Την ίδια υπόθεση είχε παραθέσει και η ερευνητική ομάδα του Bai F. οι οποίοι παρατήρησαν αύξηση της απόδοσης του πολυμερισμού με σταδιακή αύξηση του ποσοστού των μονομερούς στο σύστημα[24]. Επιπροσθέτως, οι Εικόνες 27 β-δ) αποτελούν μεγεθύνσεις της Εικόνας 27 και απεικονίζουν τις εντάσεις των δονήσεων που αντιστοιχούν στο MBA και στο MAA, ενώ η Εικόνα 28 απεικονίζει την επίδραση του ποσοστού MBA στην ένταση των δονήσεων. Οι εντάσεις των δονήσεων τάσης των δεσμών C=O και C-O, παρουσιάζουν παρόμοια σταδιακή μείωση συναρτήσει του ποσοστού MBA, το οποίο αποτελεί ένδειξη της σταδιακής μείωσης του ποσοστού των πλευρικών καρβοξυλικών άκρων του πολυμερούς. Επιπλέον, η δόνησης κάμψης του δεσμού N-H δεν εμφανίζεται στο ομοπολυμερές (0%_MBA), ενώ εμφανίζεται από το ποσοστό 7.5% όπου σταδιακά αυξάνεται, εκτός από μία μείωσή της στο 45% MBA που πιθανόν να οφείλεται στα μορφολογικά φαινόμενα τα οποία παρατηρήθηκαν για το δείγμα 45%_MBA στην ανάλυση SEM.

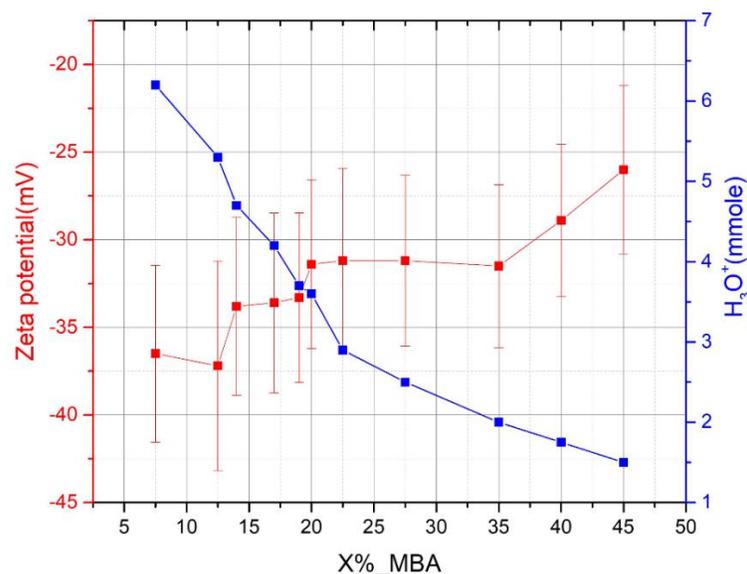


Εικόνα 27. α) Φάσματα FTIR των σφαιρών PMAA με διαφορετικά ποσοστά MBA. b-d) Μεγεθύνσεις της εικόνας 15α) που απεικονίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές των αμινομάδων (b) των καρβοξυλικών άκρων (c) και του μονομερούς (c).



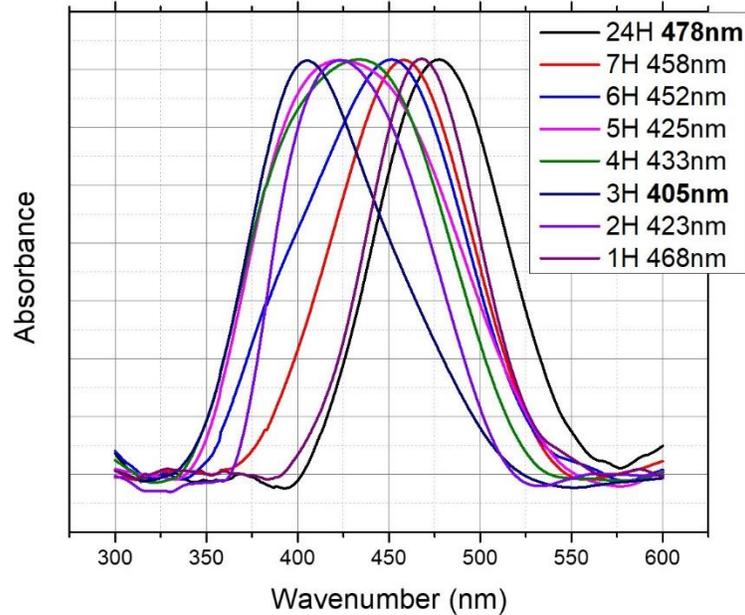
Εικόνα 28. Διάγραμμα των εντάσεων των χαρακτηριστικών κορυφών του πολυμερούς συναρτήσει του ποσοστού MBA

Η επίδραση του ποσοστού MBA εξετάστηκε συμπληρωματικά με τιτλοδότηση βάσεος-οξέος καθώς και με μέτρηση του επιφανειακού φορτίου ζ-δυναμικό (DLS), τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 29. Παρατηρείται, πως με την σταδιακή αύξηση MBA η συγκέντρωση του οξέος μειώνεται, ενώ η κλίση της καμπύλης αλλάζει από -0.2 σε -0.07 έως το 20%_MBA και από το -0.07 μειώνεται σε -0.05 απ' το 35% MBA έως το 45%. Παρομοίως, η καμπύλη του ζ-δυναμικού παρουσιάζει ασυμπτωτική σχεδόν πορεία σε σχέση με τον άξονα χ μετά το 20%_MBA, ενώ έπειτα από το 35%, το ζ-δυναμικό αλλάζει σε πιο ηλεκτροθετικές τιμές. Τόσο το αρνητικό επιφανειακό φορτίο όσο και η οξύτητα του πολυμερούς, αποτελούν συνέπεια της υδρόλυσης των καρβοξυλικών άκρων του πολυμερούς σε υδατικό διάλυμα, συνεπώς η μείωση αυτών των τιμών δηλώνει και την σχετική μείωση του αριθμού των καρβοξυλικών άκρων στο πολυμερές με την σταδιακή αύξηση του MBA στο σύστημα του πολυμερισμού. Αυτή η παρατήρηση έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του FT-IR και τις αλλαγές στις εντάσεις των κορυφών (Εικόνες 27,28).



Εικόνα 29. Συγκέντρωση των καρβοξυλικών άκρων και ζ-δυναμικό συναρτήσει του ποσοστού MBA

Πριν την αξιολόγηση της επίδρασης του διαφορετικού ποσοστού MBA στην ανάπτυξη των Ag NPs οφείλει να συζητηθεί η αξιολόγηση του χρόνου ανάδευσης των νανοσφαιρών rmaa στο υδατικό διάλυμα νιτρικού αργύρου και για πιο λόγο επιλέχθηκαν οι τρεις ώρες ανάδευσης. Στην Εικόνα 30 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απορρόφησης στο υπεριώδες-ορατό των δειγμάτων rmaa@Ag σε διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης με νιτρικό άργυρο, ενώ στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται οι τιμές του μεγίστου πλάτους της καμπύλης απορρόφησης στο μισό της έντασης (FWHM) καθώς και οι τιμές του εμβαδού της κάθε καμπύλης. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, σφαιρικά Ag NPs διαμέτρου <10nm παρουσιάζουν μέγιστο στην καμπύλη απορρόφησης στα 400±5nm. Επίσης, Ag NPs με συσσωματώματα αυξάνουν το εύρος της καμπύλης απορρόφησης ενώ οι αυξημένες τιμές στο FWHM της καμπύλης συσχετίζονται με ευρεία κατανομή μεγεθών ανεξαρτήτου του μέσου μεγέθους των Ag NPs.[85-87] Όπως φαίνεται στην Εικόνα 30 αλλά και από την διακύμανση των τιμών του Πίνακα 6, ο χρόνος ανάδευσης έχει επίδραση στη ανάπτυξη των AgNPs τόσο στο μέγεθος όσο και στις κατανομές μεγεθών. Αυτό το φαινόμενο, ενδεχομένως, οφείλεται στον δυναμικό χαρακτήρα των δεσμών πρόσδεσης των ιόντων αργύρου του δείγματος rmaa (10%_MBA), στο οποίο σύμφωνα με την μελέτη FTIR υπερισχύουν οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με τα καρβοξυλικά άκρα του πολυμερούς. Εντέλει, οι τρεις ώρες ανάδευσης επιλέχθηκαν καθώς παρουσιάζουν μέγιστη απορρόφηση στα 403nm που υποδηλώνει σφαιρικά Ag NPs με μικρές διαμέτρους (<10nm) ενώ το εύρος της κορυφής και το FWHM παρουσιάζουν σχετικά μικρότερες τιμές υποδηλώνοντας σχετικά στενές κατανομές μεγεθών και περιορισμένα φαινόμενα συσσωμάτωσης των Ag NPs, αντίστοιχα.



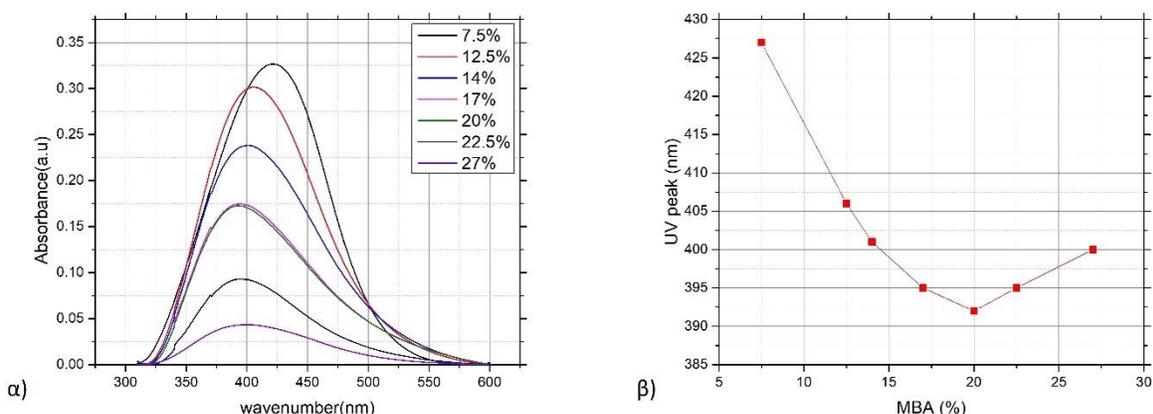
Εικόνα 30. Καμπύλες απορρόφησης των δειγμάτων με διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης σε AgNO₃.

Πίνακας 6. Αποτελέσματα της αξιολόγησης απορρόφησης στο UV-Vis στα δείγματα με διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης σε νιτρικό άργυρο..

Χρόνος ανάδευσης σε AgNO ₃ (h)	Μέγιστο κορυφής απορρόφησης (nm)	FWHM	Εμβαδόν κορυφής
1	468	68.53	10.52
2	423	84.97	13.14
3	405	88.98	13.53
4	433	110.38	18.73
5	425	116.13	19.75
6	452	103.90	16.24
7	458	84.89	13.15
24	478	78.19	12.23

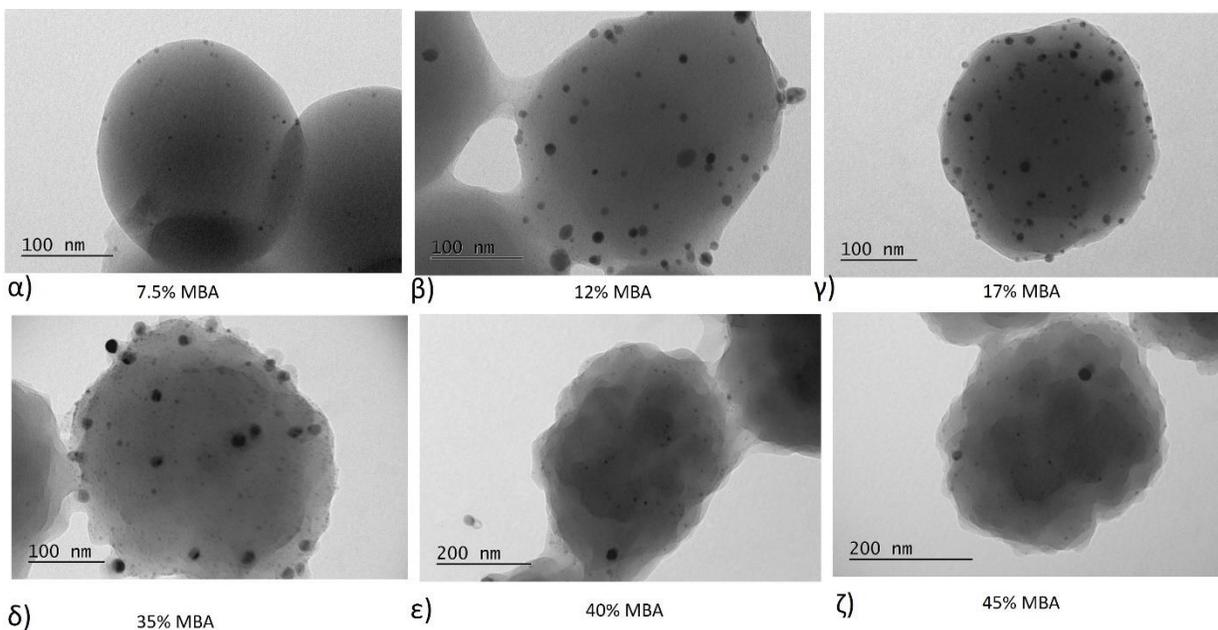
Εν συνεχεία της ανάπτυξης των Ag NPs πάνω στις νανοσφαίρες με διαφορετικά ποσοστά MBA, τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν στις 8000 στροφές το λεπτό για 10 λεπτά, ενώ μετά το τέλος κάθε φυγοκέντρησης το υπερκείμενο από το εκάστοτε δείγμα μελετήθηκε στο

UV-Vis. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στην Εικόνα 31. Η Εικόνα 31α απεικονίζει τις καμπύλες απορρόφησης του εκάστοτε δείγματος, ενώ η Εικόνα 31β παρουσιάζει την μετατόπιση του μεγίστου της έντασης της καμπύλης απορρόφησης για κάθε δείγμα με διαφορετικό ποσοστό MBA. Στην Εικόνα 31α παρατηρείται σταδιακή μείωση της έντασης της καμπύλης απορρόφησης με την σταδιακή αύξηση του ποσοστού MBA μέχρι το δείγμα 27%_MBA, ενώ τα δείγματα 35%_MBA έως 45%_MBA δεν παρουσίασαν καθόλου απορρόφηση. Επιπροσθέτως, στην Εικόνα 31 β) παρατηρείται σταδιακή μετατόπιση του μεγίστου της κορυφής απορρόφησης από τα 430nm στα 395 nm. Η ένταση της καμπύλης απορρόφησης συσχετίζεται με την συγκέντρωση Ag NPs στο δείγμα, ενώ η μετατόπισή της σε μικρότερα μήκη κύματος είναι ένδειξη για Ag NPs με διαμέτρους <10nm. Συμπερασματικά, με την αύξηση του ποσοστού MBA λιγότερα Ag NPs διαφεύγουν στο υπερκείμενο, ενώ η σταδιακή μετατόπιση της κορυφής δημιουργεί την υπόθεση ότι η αύξηση του MBA οδηγεί στην ανάπτυξη AgNPs με μικρότερες διαμέτρους. Επομένως, η ανάλυση UV-Vis δημιουργεί την υπόθεση πως η αύξηση του διασταυρωτή MBA στο σύστημα του πολυμερούς αναπτύσσονται Ag NPs με διαμέτρους <10nm, ενώ ευνοεί την πρόσδεσή τους στην επιφάνεια των νανοσφαιρών MBA.

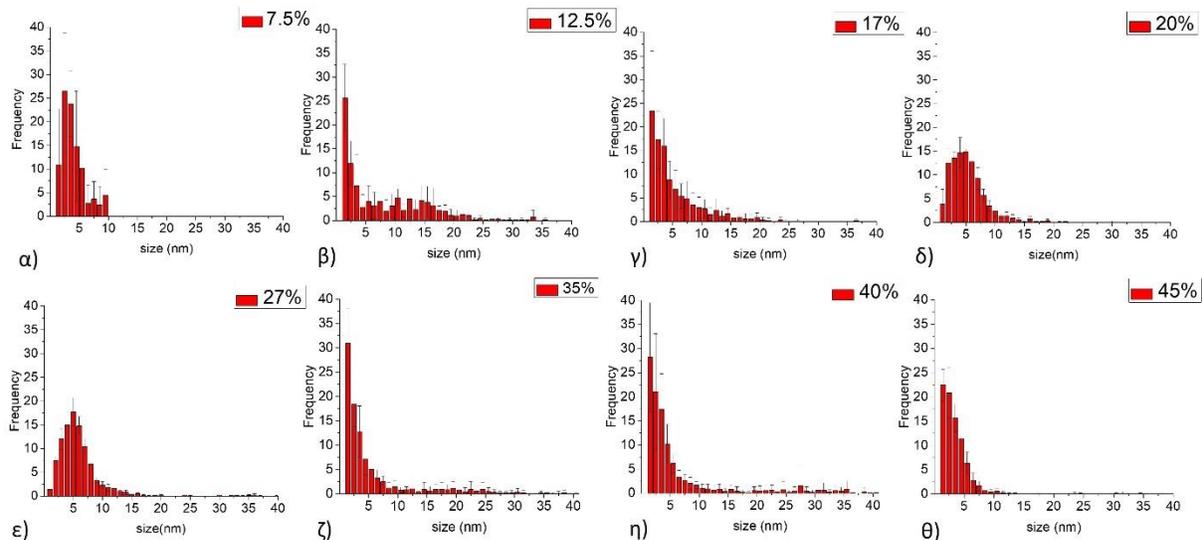


Εικόνα 31. α) Καμπύλες απορρόφησης του υπερκείμενου των δειγμάτων PMAA με διαφορετικά ποσοστά MBA, β) Διάγραμμα μετατόπισης της κορυφής της καμπύλης απορρόφησης συναρτήσεως του ποσοστού MBA.

Στην Εικόνα 32 απεικονίζονται οι φωτογραφίες TEM για τα δείγματα pmaa@Ag με διαφορετικά ποσοστά MBA. Από τις φωτογραφίες TEM το φαινόμενο αλλαγής της μορφολογίας των νανοσφαιρών του pmaa που παρατηρήθηκε στην μικροσκοπία SEM για τα δείγματα 35%_MBA έως 45%_MBA, εδώ φαίνεται πιο έντονα. Οι νανοσφαίρες με ποσοστό MBA μικρότερο του 17% εμφανίζουν λεία επιφάνεια ενώ από το 35%_MBA η επιφάνεια γίνεται πιο τραχιά. Επίσης, είναι εμφανές ό,τι όλες οι νανοσφαίρες ανέπτυξαν σφαιρικά Ag NPs, ενώ μετά το 35%_MBA οι νανοσφαίρες φαίνεται να έχουν λιγότερα Ag NPs στην επιφάνεια τους. Παρόλα αυτά η αξιολόγηση της ανάπτυξης των Ag NPs γίνεται καλύτερα αντιληπτή από την ανάλυση κατανομής μεγεθών και της ποσοτικοποίησης του αργύρου, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στις Εικόνες 33 και 34, αντίστοιχα.



Εικόνα 32. Φωτογραφίες TEM για τα δείγματα PMAA@Ag με διαφορετικά ποσοστά MBA



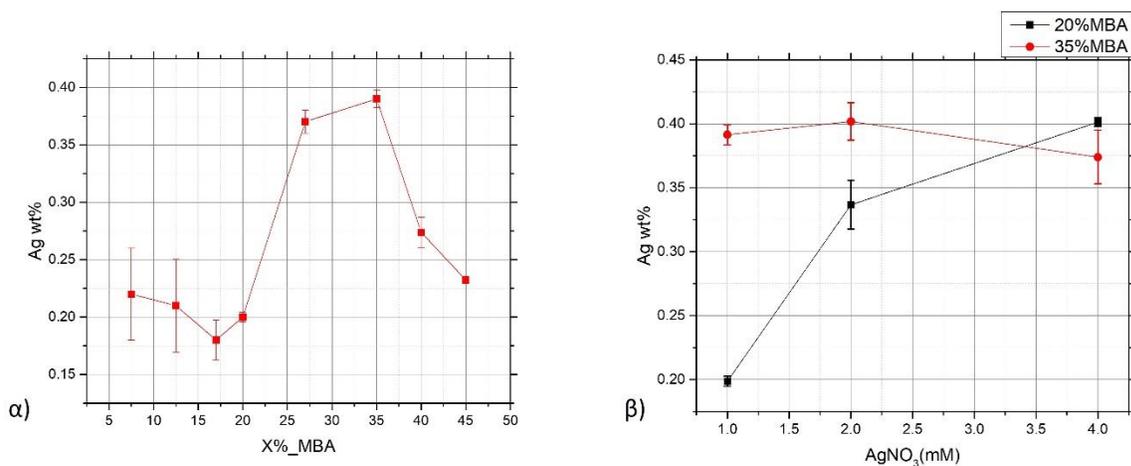
Εικόνα 33. Κατανομές μεγεθών των δειγμάτων PMAA@Ag με διαφορετικά ποσοστά MBA

Τα αποτελέσματα από τις κατανομές μεγεθών των δειγμάτων pmaa@Ag με διαφορετικά ποσοστά παρουσιάζονται στην Εικόνα 33. Αρχικά το δείγμα pmaa@Ag με 7.5%_MBA ανέπτυξε στην επιφάνεια του Ag NPs με μεγέθη από 1.5-10nm ενώ τα Ag NPs μεγέθους 3nm εμφάνισαν τη μέγιστη συχνότητα (25%). Παρόλα αυτά, η ανάλυση UV-Vis του υπερκείμενου αυτού του δείγματος έδειξε και Ag NPs με μεγαλύτερες διαμέτρους τα οποία, ενδεχομένως, διέφυγαν στο υπερκείμενο κατά την φυγοκέντρηση. Προχωρώντας στα δείγματα pmaa@Ag 12.5%_MBA και 17%_MBA η κατανομή μεγεθών μετατοπίζεται στα 1.5nm με μέγιστη συχνότητα 25% και 22% αντίστοιχα. Επιπλέον, παρατηρούνται και μεγέθη 5-25nm αλλά με σταδιακά φθίνουσες συχνότητες εμφάνισης. Το δείγμα

ρmaa@Ag 35% εμφανίζει την μέγιστη συχνότητα εμφάνισης Ag NPs μεγέθους 1.5nm (30%), ενώ τα δείγματα 40%-45% έχουν την ίδια κατανομή μεγεθών αλλά με αισθητά μικρότερες συχνότητες.

Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται και στην ανάλυση ποσοτικοποίησης του αργύρου που παρουσιάζεται στην Εικόνα 34α). Τα δείγματα ρmaa@Ag με ποσοστό MBA από 7.5% έως 20% δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες διαφορές στο ποσοστό αργύρου εκτός από την τυπική απόκλιση των τιμών η οποία τείνει να μειώνεται αυξάνοντας το ποσοστό του MBA. Επιπροσθέτως, τα δείγματα 27% και 35% MBA παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές αργύρου στο σύστημα (0.37% και 0.40% κ.β., αντίστοιχα) ενώ από το 35%_MBA και έπειτα τα ποσοστά αργύρου στα δείγματα επιστρέφει περίπου στις ίδιες τιμές με τα δείγματα ρmaa@Ag με ποσοστά MBA από 20% και κάτω. Αξίζει να σημειωθεί ότι η διακύμανση των τιμών ποσοτικοποίησης του αργύρου παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με την διακύμανση των τιμών της συχνότητας στην ανάλυση κατανομής μεγεθών για τα δείγματα ρmaa@Ag με διαφορετικά ποσοστά MBA.

Στην Εικόνα 34β) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ποσοτικοποίησης αργύρου για τα δείγματα ρmaa@Ag 20%_MBA και 35%_MBA, στα οποία έγινε ανάπτυξη Ag NPs χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρικού αργύρου 1mM, 2mM και 4mM, ώστε να γίνει αξιολόγηση της απόκρισης των δύο πολυμερικών δομών σε πιο ισχυρά ιοντικά υδατικά μέσα. Παρατηρείται πως το δείγμα με 20%_MBA παρουσιάζει σταδιακή αύξηση στο ποσοστό αργύρου από 0.20%κ.β έως 0.40% κ.β σε αντίθεση με το δείγμα 35%_MBA το οποίο δεν παρουσιάζει ουσιαστική αλλαγή στο ποσοστό αργύρου.



Εικόνα 34. α) Διάγραμμα ποσοτικοποίησης Ag συναρτήσει του διαφορετικού ποσοστού MBA, β) Διάγραμμα ποσοτικοποίησης Ag για τα δείγματα 20%_MBA και 35%_MBA σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις AgNO₃.

Συνοψίζοντας, από τα αποτελέσματα για την παράμετρο του ποσοστού MBA στο σύστημα εξάγονται τα εξής συμπεράσματα. Αρχικά, η ανάλυση SEM (Εικόνες 25,26) έδειξε μια σταδιακή αύξηση στο μέγεθος των πολυμερικών σφαιρών, καθώς και μια

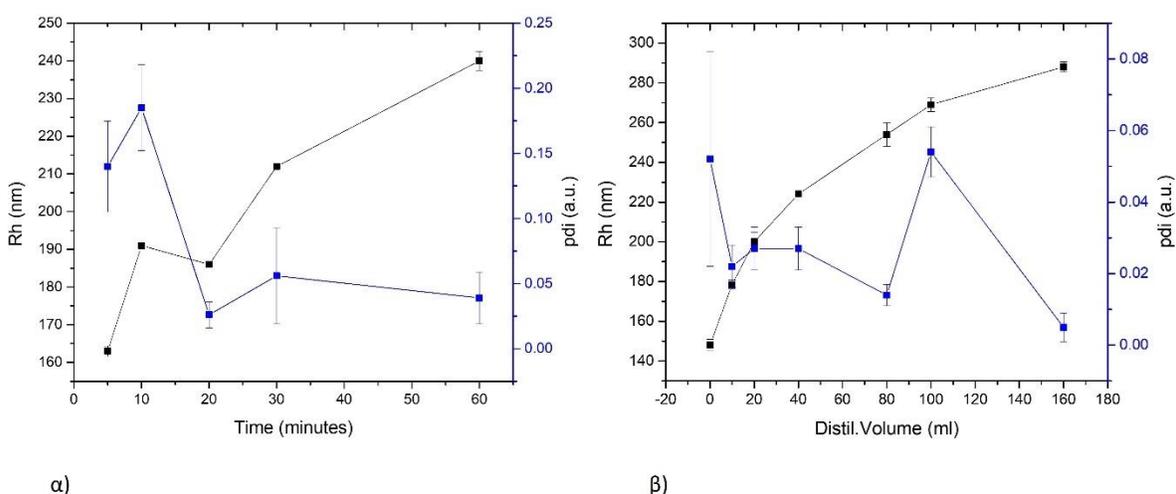
μεταβολή στη μορφολογία των δειγμάτων 40%_MBA και 45%_MBA, τα οποία απέκτησαν μια πιο τραχεία επιφάνεια λόγω συσσωμάτωσης επιμέρους, μικρότερων πολυμερικών σωμάτων. Επίσης, η ανάλυση FTIR (Εικόνες 27,28) παρουσίασε μια σταδιακή αύξηση στην ένταση των κορυφών των αμινομάδων που σχετίζονται με το μόριο του MBA και μια σταδιακή μείωση στις εντάσεις των κορυφών των καρβοξυλικών άκρων που σχετίζονται με το μόριο του MAA, αντίστοιχα. Επιπροσθέτως τα αποτελέσματα της τιτλοδότησης βάσης-οξέος και του ζ-δυναμικού έδειξαν μια έντονη μείωση της οξύτητας του πολυμερούς και του επιφανειακού φορτίου αντίστοιχα μέχρι και το δείγμα 20%_MBA και μια πιο ήπια μείωση μέχρι το δείγμα 45%_MBA, αξιολογώντας από την κλίση των καμπυλών στα διαγράμματα που παρουσιάζονται στην Εικόνα 29.

Περνώντας στην ανάπτυξη των Ag NPs στο κάθε δείγμα η ανάλυση UV-Vis του υπερκείμενου του κάθε δείγματος (Εικόνα 31α) έδειξε ότι με σταδιακή αύξηση του ποσοστού MBA λιγότερα Ag NPs διαφεύγουν στο υπερκείμενο, δημιουργώντας την υπόθεση ότι το MBA αυξάνει την πρόσδεση των Ag NPs στην επιφάνεια των πολυμερικών σφαιρών. Από την άλλη μεριά, η μικροσκοπία TEM και η ανάλυση των εικόνων για την αναγνώριση των κατανομών μεγέθους των Ag NPs (Εικόνες 32,33) έδειξαν μια σταδιακή αύξηση στην πιθανότητα ανάπτυξης Ag NPs μεγέθους 1.5nm από 10% έως 30% για το δείγμα 7.5%_MBA έως 35%_MBA, αντίστοιχα. Μετά το 35%_MBA, αυτή η πιθανότητα αρχίζει και μειώνεται ενώ αντίστοιχη μείωση παρατηρείται και στο ποσοστό του αργύρου (Εικόνα 34α) για τα δείγματα 40%_MBA και 45%_MBA. Παρόλα αυτά, τα υπερκείμενα των δειγμάτων 40%_MBA και 45%_MBA δεν εμφάνισαν Ag NPs στο UV-Vis, ενώ οι εντάσεις των κορυφών στο FTIR ήταν παρόμοιες με εκείνες του δείγματος 35%. Η μείωση αυτή, ενδεχομένως οφείλεται στο γεγονός ότι αυτά τα δυο δείγματα δημιούργησαν ασθενέστερα σύμπλοκα με τα ιόντα αργύρου κατά την διάρκεια της ανάδευσης λόγω της διαφορετικής τους επιφανειακής μορφολογίας. Αντίστοιχη παρατήρηση είχε γίνει και στην έρευνα του Ondreas και λοιπών, όπου έδειξαν πως οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ νανοσωματιδίων πυριτίας και πολυμερικού πυρήνα μεθακρυλικού μεθυλίου ήταν πιο ισχυροί για σφαιρικά νανοσωματίδια πυριτίας σε σύγκριση με νανοσωματίδια τα οποία είχαν δημιουργήσει συσσωματώματα, ενισχύοντας με αυτό τον τρόπο την συσχέτιση μορφολογίας σωματιδίων και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων[88].

Εν κατακλείδι, το μόριο του MBA σε ποσοστό έως 35%, δημιουργεί σταθερά σύμπλοκα με τα ιόντα αργύρου ενώ ευνοεί την πρόσδεση και διατήρηση των Ag NPs που δημιουργούνται στην επιφάνεια του πολυμερούς. Αυτή η υπόθεση υποστηρίζεται και από την ανάλυση ποσοτικοποίησης του αργύρου σε ιοντικά διαλύματα με ισχυρότερη ιοντική ισχύ (Εικόνα 34β) όπου το ποσοστό αργύρου παραμένει ανεπηρέαστο σε σύγκριση με το δείγμα 20%_MBA. Συμπερασματικά, η αναλογία MBA/MAA 35% επιλέχθηκε για να εξεταστούν οι παράμετροι της ειδικής επιφάνειας και του pH του διαλύματος ανάδευσης με τα ιόντα αργύρου.

4.2 PMAA@Ag. Επίδραση του μεγέθους των σφαιρών pmaa και του pH στην ανάπτυξη των Ag NPs

Στην πρώτη βιβλιογραφική αναφορά για την σύνθεση νανοσφαιρών πολύ μεθακρυλικού οξέος με την τεχνική του πολυμερισμού διήθησης απόσταξης από τους Bai Feng και λοιπούς, το μέγεθος των νανοσφαιρών ελέγχθηκε αλλάζοντας το ποσοστό του μονομερούς στο σύστημα[24]. Παρόλα αυτά, όπως προαναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος αυτής της εργασίας οι βασικοί μηχανισμοί που διέπουν την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων, είτε οργανικών είτε ανόργανων, είναι η πυρήνωση και η ανάπτυξη. Για να γίνει κατανοητό ποια στάδια του πολυμερισμού ευνοούν την δημιουργία πυρήνων (ολιγομερή) και ποια την ανάπτυξη αυτών, δυο διαφορετικές συνθέσεις έλαβαν χώρα κρατώντας σταθερό το ποσοστό μονομερούς στο σύστημα (1% συναρτήσεως του συνολικού όγκου του δ/τη) και στις δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη σύνθεση, το σύστημα αφέθηκε να αντιδράσει για μια ώρα ενώ ενδιάμεσα λαμβάνονταν δείγματα για ανάλυση DLS. Στην δεύτερη σύνθεση, με την πρώτη ένδειξη δημιουργίας των πρώτων πυρήνων (το δ/μα από διαυγές αρχίζει να θολώνει) η θερμοκρασία ανέβηκε στους 81 °C ώστε να ξεκινήσει η απόσταξη του δ/τη, λαμβάνοντας δείγματα σε διαφορετικούς όγκους απόσταξης του δ/τη.

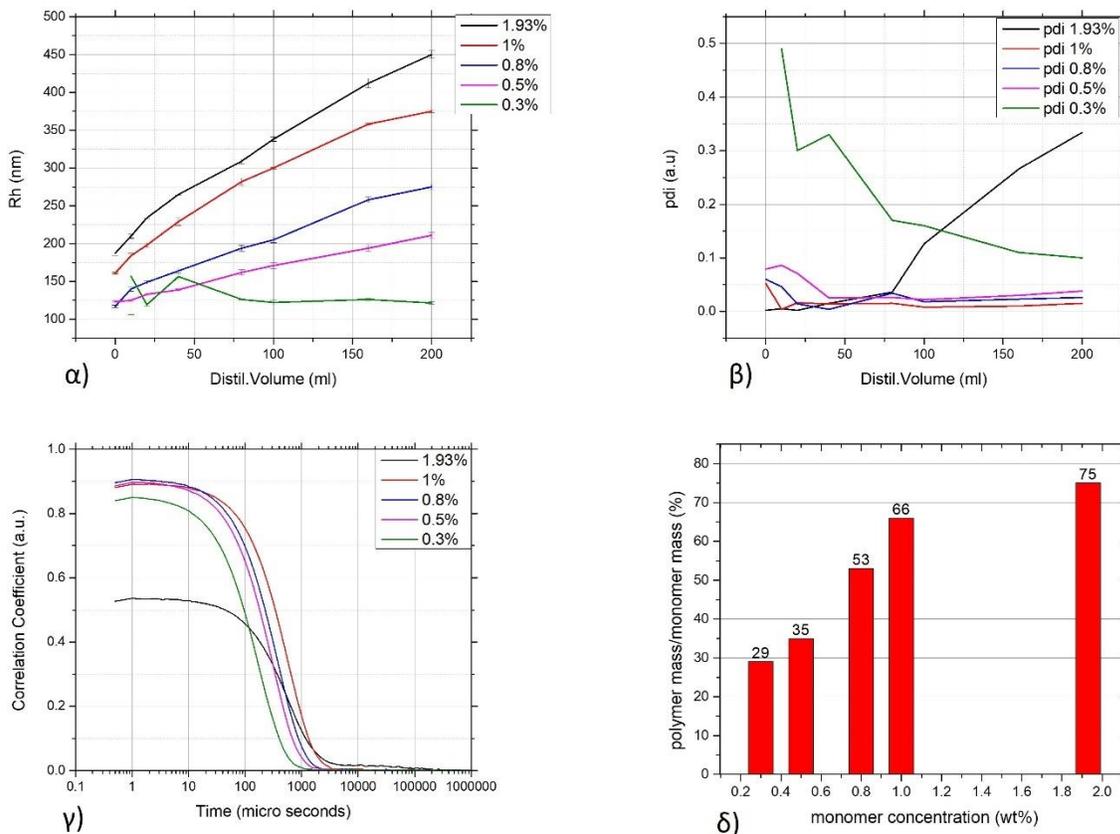


Εικόνα 35. α) Μεταβολή υδροδυναμικής διαμέτρου και συντελεστή πολυδιασποράς συναρτήσεως του χρόνου αντίδρασης β) Μεταβολή υδροδυναμικής διαμέτρου και συντελεστή πολυδιασποράς συναρτήσεως του όγκου απόσταξης.

Στην Εικόνα 35α) φαίνονται τα αποτελέσματα της μεταβολής της υδροδυναμικής ακτίνας και των αντίστοιχων τιμών του συντελεστή πολυδιασποράς συναρτήσεως του χρόνου αντίδρασης, ενώ αντίστοιχα στην Εικόνα 35β) παρουσιάζονται τα ίδια μεγέθη συναρτήσεως των διαφορετικών όγκων απόσταξης. Στην Εικόνα 35α) παρατηρείται μια γραμμική αύξηση της υδροδυναμικής ακτίνας με τον χρόνο από τα 160nm στα 240 nm ενώ οι τιμές του συντελεστή διασποράς (PDI) σταδιακά μειώνονται ξεκινώντας από 0.15 στα πρώτα πέντε λεπτά αντίδρασης και καταλήγει στο 0.04 στα εξήντα λεπτά με μέγιστη τιμή το 0.2 στα δέκα λεπτά της αντίδρασης. Αντίστοιχα στην Εικόνα 35β) παρατηρείται μια πιο

σταδιακή μεταβολή στην αύξηση της υδροδυναμικής ακτίνας αλλά με παρόμοιες τιμές (150-280nm) ενώ η καμπύλη τείνει προς ένα πλατώ μετά τα 100mL απόσταξης. Από την άλλη μεριά, το PDI έχει αισθητά μικρότερες τιμές (0.01-0.05). Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό πως και στις 2 συνθέσεις έχουμε αύξηση της υδροδυναμικής ακτίνας με την διαφορά ό,τι στην σύνθεση με την απόσταση του δ/τη δημιουργούνται πολυμερικά νανοσωματίδια με πιο στενές κατανομές μεγεθών. Ενδεχομένως, αυτό συμβαίνει διότι η απόσταση του δ/τη και κατά συνέπεια η μείωση του χώρου ανάδευσης των αντιδρώντων προάγει την σύνδεση των παραγόμενων ολιγομερών με τις ήδη υπάρχουσες νανοσφαίρες ευνοώντας έτσι την ανάπτυξη έναντι της πυρήνωσης. Γίνεται λοιπόν κατανοητό πως οι μηχανισμοί πυρήνωσης και ανάπτυξης των πολυμερικών νανοσφαιρών συμβαίνουν ταυτόχρονα, ενώ η απόσταση βοηθάει τη σταδιακή ανάπτυξη των πολυμερικών νανοσωματιδίων οδηγώντας έτσι σε νανοσωματίδια με πιο στενές κατανομές μεγεθών.

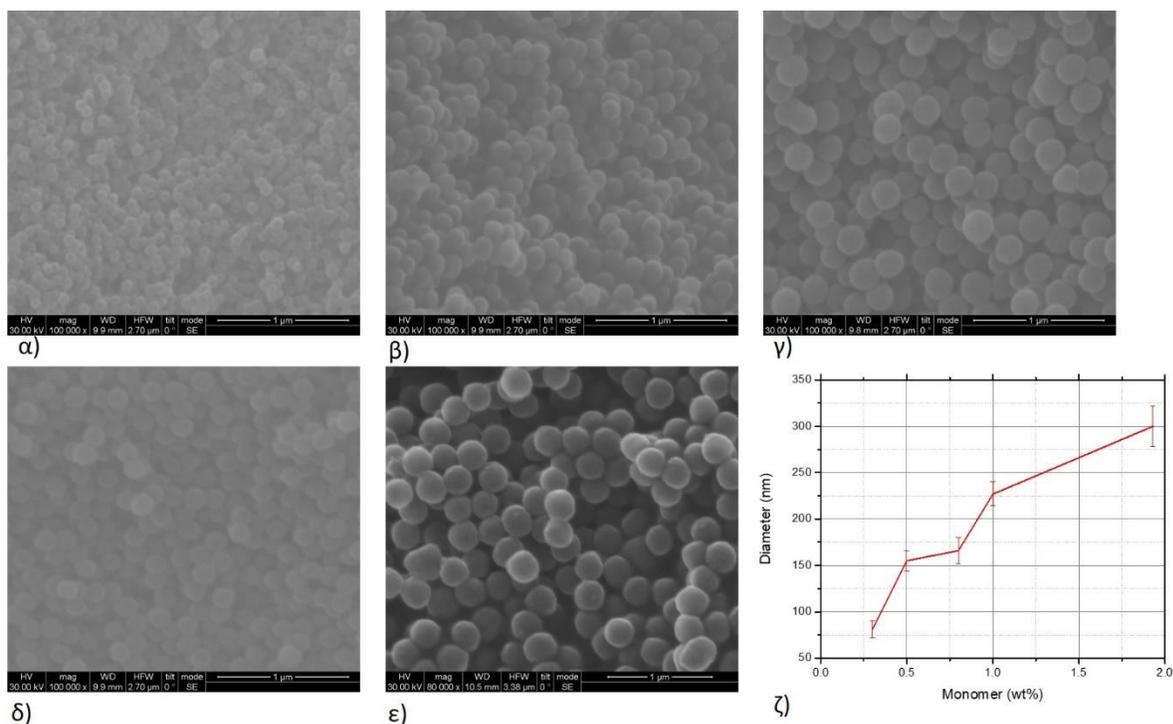
Συνεχίζοντας την μελέτη για τον έλεγχο του μεγέθους των πολυμερικών νανοσωματιδίων, εξετάζεται η παράμετρος της συγκέντρωσης του μονομερούς στο σύστημα του πολυμερισμού. Τα αποτελέσματα δυναμικής σκέδασης φωτός και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης παρουσιάζονται στις εικόνες 36 και 37 αντίστοιχα. Στην Εικόνα 36 α) παρατηρείται η γραμμική αύξηση της υδροδυναμικής ακτίνας των πολυμερικών σφαιρών συναρτήσει των διαφορετικών όγκων απόσταξης για συνθέσεις με συγκέντρωση μονομερούς από 0.3 wt% έως 1.93 wt%. Επίσης, με την μείωση του ποσοστού των μονομερών στο σύστημα, η κλίση της καμπύλης μειώνεται. Πιο συγκεκριμένα το δείγμα με συγκέντρωση μονομερών 1.93 wt% έπειτα από 200mL απόσταξης έχει υδροδυναμική ακτίνα 450 nm, παρομοίως τα δείγματα 1, 0.8 και 0.5 wt% αυξάνουν την υδροδυναμική τους ακτίνα με σταδιακή φθίνουσα κλίση ενώ το δείγμα 0.3wt% σταθεροποιεί την υδροδυναμική του ακτίνα μετά τα 50mL απόσταξης και διατηρείται στα 125nm σε όλη τη διάρκεια της απόσταξης χωρίς να σημειώνει αύξηση. Παρατηρώντας τις μεταβολές του PDI στην Εικόνα 36β), είναι εμφανές ότι στα δείγματα 1 έως 0.5 wt% ο PDI σταθεροποιείται μετά τα 50mL απόσταξης σε τιμές μικρότερες του 0.05 ενώ στα δείγματα 1.93 wt% και 0.3 wt% οι τιμές του PDI παρουσιάζουν 2 αντίθετες πορείες. Συγκεκριμένα, για το δείγμα 1.93 wt% ο PDI ξεκινάει από χαμηλές τιμές κοντά στο 0.001 ενώ μετά τα 60mL απόσταξης αρχίζει και αυξάνει μέχρι την τιμή 0.33, αντιθέτως το δείγμα με 0.3 wt% αρχίζει ξεκινάει με υψηλές τιμές PDI (0.5) και μετά τα 200 mL απόσταξης η τιμή πέφτει στο 0.1.



Εικόνα 36 α) Υδροδυναμική διάμετρος συναρτήσει του όγκου απόσταξης για τα διαφορετικά ποσοστά μονομερούς, β) Τιμές του συντελεστή πολυδιασποράς συναρτήσει του όγκου απόσταξης, γ) Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης για τα δείγματα με διαφορετικό ποσοστό μονομερούς, δ) μετατροπή μονομερούς σε πολυμερές για τα δείγματα με διαφορετικό ποσοστό μονομερούς.

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό πως το δείγμα με 0.3 wt% συγκέντρωση μονομερούς από τα πρώτα mL απόσταξης βρίσκεται ακόμα στο στάδιο της πυρήνωσης όπου σταδιακά με την απόσταξη του δ/τη και την προσέγγιση νέων ολιγομερών αλυσίδων σταθεροποιεί την δομή του έως τα 200mL απόσταξης, ενώ το δείγμα με 1.93 wt% έχει σχηματίσει σταθερούς πυρήνες από τα πρώτα mL απόσταξης και σταδιακά αναπτύσσονται σε μέγεθος μέχρι τα 60mL αποταγμένου δ/τη όπου από εκεί και έπειτα σύμφωνα με τις τιμές του PDI αρχίζουν και δημιουργούνται συσσωματώματα. Αυτό φαίνεται και από την μορφή της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης στην Εικόνα 34 γ), που απεικονίζει τα γραφήματα των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης για τα δείγματα με διαφορετικά ποσοστά συγκέντρωσης μονομερούς στους τελικούς όγκους απόσταξης (200mL). Το γράφημα αυτοσυσχέτισης του δείγματος 1.93 wt% είναι το μόνο το οποίο παρουσιάζει χαμηλή τιμή του σημείο αναχαίτησης (0.5) ενώ στους μεγάλους χρόνους αντί να τείνει προς το μηδέν (decay rate) παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές. Σύμφωνα με τη θεωρία της δυναμικής σκέδασης φωτός αυτά τα φαινόμενα παρουσιάζονται όταν η κίνηση των σωματιδίων στο υγρό αποκλίνει από την τυχαία κίνηση Brown και οφείλεται κυρίως σε συσσωματώματα τα οποία καθιζάνουν (μη τυχαία κίνηση) ή σε προσμίξεις/ακαθαρσίες

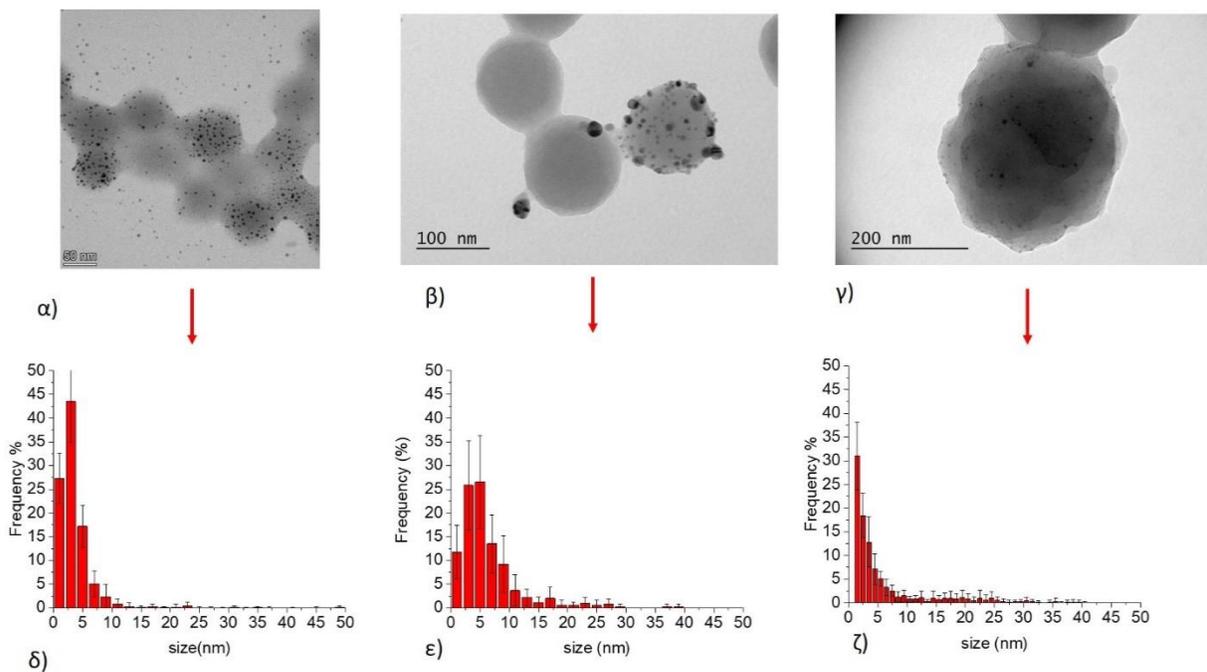
στην κυψελίδα μέτρησης.[89] Επιπροσθέτως στην Εικόνα 36δ) φαίνονται τα ποσοστά μετατροπής μονομερούς σε πολυμερές, τα οποία προέκυψαν με απλή διαίρεση της μάζας προϊόντος-αντιδρώντων και δίνουν μια προσέγγιση της απόδοσης του πολυμερούς στα δείγματα με διαφορετικά ποσοστά μονομερούς. Είναι εμφανές πως με την αύξηση του μονομερούς στο σύστημα παρουσιάζεται και μεγαλύτερη απόδοση στον πολυμερισμό, φαινόμενο το οποίο είχε παρατηρηθεί και στην προηγούμενη ανάλυση με τα ποσοστά του διασταυρωτή. Οφείλει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο, πως τα ποσοστά μετατροπής του μονομερούς σε πολυμερές δεν μπορούν να αξιολογηθούν ως απόλυτες τιμές αλλά μόνο συγκριτικά, καθώς οι απώλειες κατά την συλλογή του υλικού αλλά και η φύση του ριζικού πολυμερισμού καθιστούν δύσκολο τον καθορισμό των απόλυτων τιμών.



Εικόνα 37 α-ε) Εικόνες SEM των δειγμάτων με διαφορετικό ποσοστό μονομερούς(0.3, 0.5, 1, 1.93%), ζ) Υδροδυναμική διάμετρος συναρτήσεως του ποσοστού μονομερούς στο πολυμερικό σύστημα.

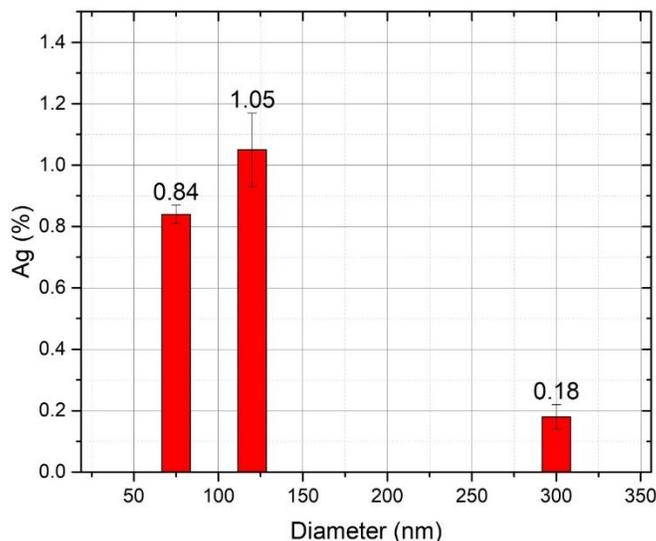
Στην Εικόνα 37 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα δείγματα με διαφορετικά ποσοστά μονομερούς. Οι εικόνες 37 α)-ε) παρουσιάζουν τα δείγματα με συγκεντρώσεις μονομερούς από 0.3 wt% έως 1.93 wt%, ενώ η εικόνα 37 ζ) απεικονίζει το γράφημα των πραγματικών διαμέτρων των πολυμερικών σφαιρών με διαφορετικά ποσοστά μονομερούς. Από την εικόνα 37 ζ) γίνεται αντιληπτό πως, όπως και στην ανάλυση δυναμικής σκέδασης φωτός, η σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης μονομερούς οδηγεί σε γραμμική αύξηση της διαμέτρου των πολυμερικών σφαιρών. Επίσης στην εικόνα 35 ε) του δείγματος 1.93wt% είναι εμφανή ορισμένα συσσωματώματα ή σφαίρες με μη σφαιρική μορφολογία, παρατήρηση που έρχεται σε συμφωνία με τις τιμές του PDI για αυτό το δείγμα στην ανάλυση της δυναμικής σκέδασης φωτός.

Σύμφωνα με την παραπάνω μεθοδολογία παρασκευάστηκαν τρία διαφορετικά δείγματα πολυμερικών νανοσφαιρών με μεγέθη 85, 155 και 300nm στα οποία αναπτύχθηκαν νανοσωματίδια αργύρου ακολουθώντας τη μεθοδολογία η οποία περιγράφεται στην παράγραφο 2.2. Τα αποτελέσματα μικροσκοπίας TEM και κατανομής μεγεθών απεικονίζονται στην Εικόνα 38, ενώ το ποσοστό αργύρου που αναπτύχθηκε στην εκάστοτε δομή φαίνεται στο γράφημα της Εικόνας 39.



Εικόνα 38 α-γ) Εικόνες TEM και δ-ζ) κατανομές μεγεθών των δειγμάτων $pmaa@Ag$ με διαμέτρους 85, 155 και 300 nm, αντίστοιχα.

Στην Εικόνα 38 παρατηρείται πως το δείγμα $pmaa@Ag$ με διάμετρο 85nm (Εικόνα 38 α και δ) ανέπτυξε Ag NPs με στενή κατανομή μεγεθών περίπου στα 3nm με σχετική συχνότητα 42%. Το δείγμα $pmaa@Ag$ με διάμετρο 155nm, Εικόνα 38 β) και ε), ανέπτυξε Ag NPs με πιο ευρεία κατανομή μεγεθών με μεγαλύτερη σχετική συχνότητα 26% στο μέγεθος των 5nm, ενώ το δείγμα $pmaa@Ag$ με διάμετρο 300nm, Εικόνα 38 γ) και ζ), ανέπτυξε AgNPs με στενή κατανομή μεγεθών και μέγιστη σχετική συχνότητα το 30% για AgNPs Μεγέθους 1.5nm. Οφείλει να σημειωθεί πως οι κατανομές για το δείγμα με διάμετρο 300nm ομοιάζουν με τις κατανομές που εμφάνιζαν τα δείγματα $pmaa@Ag$ στην μελέτη της αναλογίας ποσοστού διασταυρωτή/μονομερούς στην οποία όλα τα δείγματα είχαν διαμέτρους ≥ 300 nm.

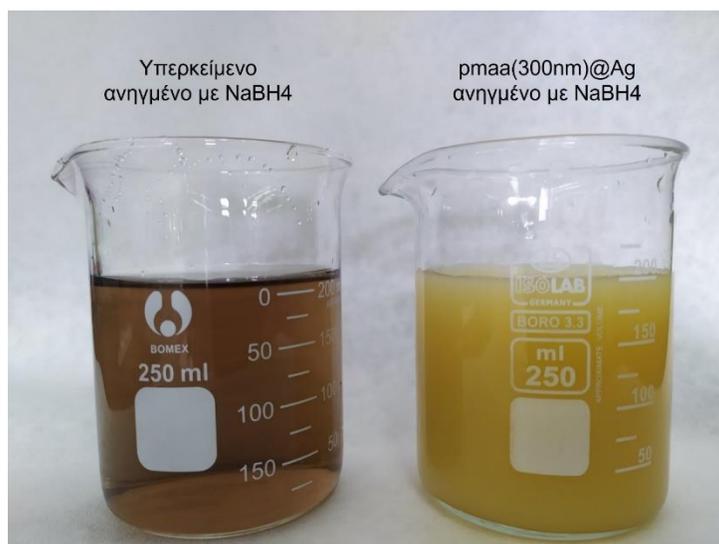


Εικόνα 39. Γράφημα ποσοστού αργύρου για τα δείγματα $rmaa@Ag$ με διαμέτρους 75, 120 και 300nm.

Επιπροσθέτως από την Εικόνα 39 παρατηρείται πως το ποσοστό Ag στα δείγματα $rmaa@Ag$ από μεγαλύτερη σε μικρότερη διάμετρο τείνει να αυξάνεται από 0.18 wt% για το $rmaa@Ag$ με διάμετρο 300nm σε 1.05% και 0.84 wt% για τα δείγματα $rmaa@Ag$ με διαμέτρους 120 και 85nm, αντίστοιχα. Αξιολογώντας τα αποτελέσματα κατανομής μεγεθών και ποσοτικοποίησης των AgNPs παρατηρείται ότι η μείωση της διαμέτρου των πολυμερικών σφαιρών πλησιάζοντας την νανο-κλίμακα ευνοεί την πρόσδεση/συμπλοκοποίηση κατιόντων αργύρου στην επιφάνεια των πολυμερικών σφαιρών με αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού του αργύρου ιδιαίτερα όταν οι πολυμερικές σφαίρες πλησιάζουν τα 100nm. Αυτά τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τις έρευνες αναφορικά με την συμπεριφορά των υλικών στην νανοκλίμακα, οι οποίες έχουν υποστηρίξει τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά την ενίσχυση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στην διεπιφάνεια των υλικών λόγω της αύξησης της ειδικής επιφάνειας (το πηλίκο της επιφάνειας ως προς τον όγκο ενός υλικού)[90]. Πιο συγκεκριμένα, η ερευνητική ομάδα του van Blaaderen και λοιπών έδειξε πειραματικά τη σταθεροποίηση κολλοειδούς εναιωρήματος πολυ μεθακρυλικού μεθυλεστερά και ανόργανων νανοσωματιδίων πυριτίας μέσω του ελέγχου των ηλεκτροστατικών απωστικών δυνάμεων και των ελκτικών Van der Waals αλληλεπιδράσεων στην μικρό και νάνο κλίμακα αλλάζοντας τόσο την πολικότητα του δ/τη όσο και το ηλεκτρολυτικό περιεχόμενο στα οργανικά και ανόργανα κολλοειδή εναιωρήματα [91, 92].

Από την άλλη μεριά, αναλύοντας περαιτέρω τα αποτελέσματα της μικροσκοπίας TEM στην Εικόνα 38, και στα τρία δείγματα παρατηρήθηκαν αρκετές πολυμερικές σφαίρες στις οποίες δεν είχαν αναπτυχθεί καθόλου Ag NPs. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι μετά την πρώτη φυγοκέντρηση, πριν την αναγωγή με $NaBH_4$, το υπερκείμενο συλλεγόταν για να αναχθεί με την ίδια ποσότητα και συγκέντρωση $NaBH_4$, ώστε να αξιολογηθεί

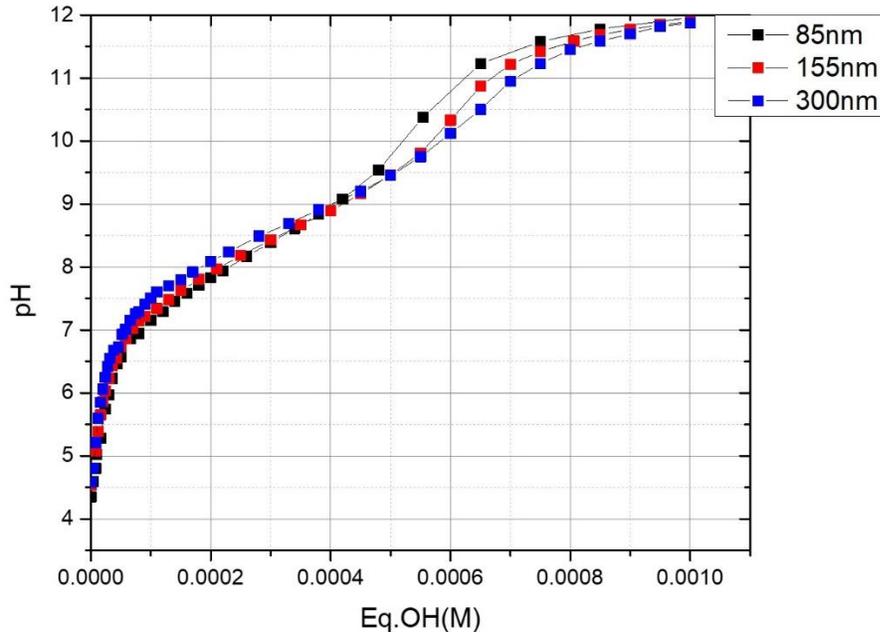
ποιοτικά αν όλα τα κατιόντα αργύρου προσδένονται στην επιφάνεια των σφαιρών ή κάποια διαφεύγουν. Σε όλες τις περιπτώσεις, μετά την αναγωγή του, το υπερκείμενο άλλαξε χρώμα όπως φαίνεται στην Εικόνα 40, δείχνοντας έτσι ότι αρκετά ιόντα αργύρου δεν προσδένονται στην επιφάνεια των σφαιρών και μετά την αναγωγή τους σχηματίζουν σωματιδιακό άργυρο αλλάζοντας έτσι το χρώμα του υπερκείμενου στο οποίο και διαφεύγουν.



Εικόνα 40. Δεξιά, Το δείγμα $rmaa@Ag$ με διάμετρο 300 nm, μετά την φυγοκέντρηση και επανα-διασπορά του σε νερό και εν συνεχεία αναγωγή με $NaBH_4$. Αριστερά, το υπερκείμενο δ/μα μετά την φυγοκέντρηση από το ίδιο δείγμα όπως συλλέχθηκε και στην συνέχεια ανήχθηκε με $NaBH_4$.

Τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα οδήγησαν στην αναθεώρηση του μηχανισμού πρόσδεσης των κατιόντων αργύρου. Όπως προαναφέρθηκε στην μελέτη της αναλογίας διασταυρωτή μονομερούς η πρόσδεση των ιόντων αργύρου γίνεται τόσο με πρωτικούς δεσμούς (ενώσεις σύνταξης) μέσω του μορίου του διασταυρωτή αλλά και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μέσω του μορίου μονομερούς, Εικόνα 24.

Εφόσον το λειτουργικό εύρος στη συγκέντρωση του διασταυρωτή είχε ανιχνευθεί, στόχος της επόμενης μελέτης αποτέλεσε η εύρεση τις τιμές του pH, στην οποία το πολύ μεθκαρυλικό οξύ αποπρωτονιώνεται πλήρως και πως αυτό, δυνητικά, μπορεί να επηρεάσει την ανάπτυξη των Ag NPs πάνω στις σφαίρες $rmaa$. Για αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκαν τιτλοδοτήσεις βάσεως-οξέος στα δείγματα $rmaa$ με διαμέτρους 85, 155 και 300nm. Τιτλοδότης ήταν το καυστικό νάτριο (0.1 M) ενώ οι τιμές του pH καταγραφόντουσαν με την χρήση ηλεκτρονικού πεχάμετρου. Η Εικόνα 41 παρουσιάζει τα αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων των δειγμάτων με διαφορετικές διαμέτρους, ο άξονας y αντιστοιχεί στις τιμές pH ενώ ο x στο γραμμομοριακό ισοδύναμο των υδροξυλομάδων του τιτλοδότη (0.1M) που προκύπτει από το γινόμενο του εκάστοτε όγκου τιτλοδότη που καταναλώνεται επί την συγκέντρωσή του (0.1M).



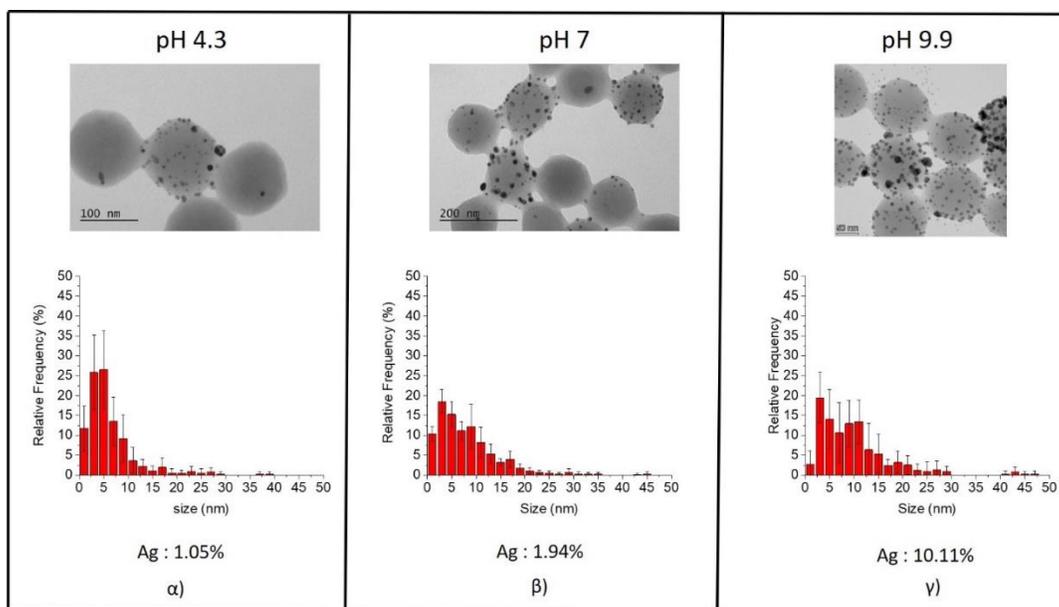
Εικόνα 41. Καμπύλη τιτλοδότησης βάσης-οξέος για τα δείγματα *pmaa* με διαμέτρους 85, 155 και 300 nm.

Από την εικόνα 41 είναι εμφανές πως μετά την τιμή pH 9 η κλίση της καμπύλης αλλάζει και για τα τρία δείγματα. Παρατηρείται επίσης, πως η αλλαγή της καμπύλης είναι σταδιακή προχωρώντας από μεγαλύτερες σε μικρότερες διαμέτρους ενώ είναι πιο έντονη για το δείγμα *pmaa* με διάμετρο 85nm. Αυτή η παρατήρηση ενδεχομένως να οφείλεται στα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στα υλικά όταν βρίσκονται στην νανοκλίμακα (<100nm). Έχει αναφερθεί προηγουμένως πως η δυναμική των πολυμερών στην νανοκλίμακα παρουσιάζει διαφορές συγκριτικά με την συμπεριφορά τους πάνω από τα 100nm.[93, 94] Επιπροσθέτως, σε προηγούμενη μελέτη οι Βίαιο Ζυο και λοιποί περιέγραψαν την συμπεριφορά συμπολυμερούς υδροξυ-στυρενίου στην προσρόφησή του πάνω σε υποστρώματα πυριτίας μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων της πυριτίας και αυτών του πολυμερούς. Στα ευρήματά τους ανέφεραν την αλλαγή στην δυναμική της κινητικής των πολυμερικών επιστρώσεων όταν το πάχος της πολυμερικής επίστρωσης κυμαινόταν μεταξύ 3 και 10.4 nm. Ενδεχομένως λοιπόν, σε αυτή την μελέτη, κάτω από τα 100nm η κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων να συντελεί στην πιο έντονη αποπρωτονίωση των καρβοξυλικών άκρων του *pmaa*. Αυτή η υπόθεση ίσως να δικαιολογεί και τις διαφορές που εντοπίστηκαν στις κατανομές μεγεθών των Ag NPs αλλά και στο ποσοστό του Ag για τα δείγματα με διαφορετικές διαμέτρους (Εικόνες 38,39).

Αναφορικά με τις τιμές pH όπου παρατηρούνται οι αλλαγές στις καμπύλες τιτλοδότησης, οφείλει να γίνει μια σύγκριση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία. Ο Ruiz-Pérez και λοιποί παρατήρησαν ότι σε υδατικά δ/ματα *pmaa*, οι πολυμερικές αλυσίδες σε τιμές pH μικρότερες του 7 συσπειρώνονται ενώ πάνω από το pH 7 αποκτούν γραμμική μορφή. Η συμπεριφορά αυτή αιτιολογήθηκε από το γεγονός ό,τι σε χαμηλά pH ευνοούνται οι

αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πολυμερούς μέσω δεσμών υδρογόνου των καρβοξυλικών άκρων ενώ σε πιο βασικά pH τα καρβοξυλικά άκρα αποπρωτονιωνούνται (ιονίζονται) ευνοώντας έτσι τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-δ/τη.[95] Παρομοίως, ο Hassan και λοιποί, μελετώντας υδρογέλες συμπολυμερών pmaa με αιθυλενογλυκόλη κατέγραψαν την διόγκωση του πολυμερικού δικτύου σε βασικές τιμές pH λόγω των ηλεκτροστατικών απωστικών δυνάμεων από τον ιονισμό των καρβοξυλικών άκρων του pmaa.[96] Από τις παραπάνω βιβλιογραφικές αναφορές γίνεται αντιληπτό πως η τιμή pH του πλήρους ιονισμού του pmaa είναι στο 7, ενώ σε αυτή την μελέτη εντοπίστηκε περίπου στο 9.9. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι προηγούμενες μελέτες αναφέρονται στο ομοπολυμερές του μεθακρυλικού οξέος με θεωρητική τιμή pka το 5.5.[97] Επιπροσθέτως, η διαφορά στις τιμές, ενδεχομένως να έγκειται στο γεγονός ότι σε αυτή τη μελέτη το μεθακρυλικό οξύ έχει πολυμεριστεί παρουσία διασταυρωτή σε αναλογία 35% (MBA/MAA) όπως επίσης και στην παράμετρο του μοριακού βάρους του πολυμερούς το οποίο δοσμένης της φύσης του ριζικού πολυμερισμού δεν μπορεί να καθοριστεί ακριβώς. Παρόλα αυτά, ο Chatzipavlidis και λοιποί σε προηγούμενη μελέτη είχαν πολυμερίσει σφαίρες pmaa παρουσία διασταυρωτή MBA και εντόπισαν την διόγκωση της πολυμερικής σφαίρας σε τιμές pH μεγαλύτερες του 7, αποτέλεσμα που έρχεται σε συμφωνία με αυτή τη μελέτη αναφορικά με την ανίχνευση της τιμής pH πλήρους ιονισμού των καρβοξυλικών άκρων του πολυμερούς.[98]

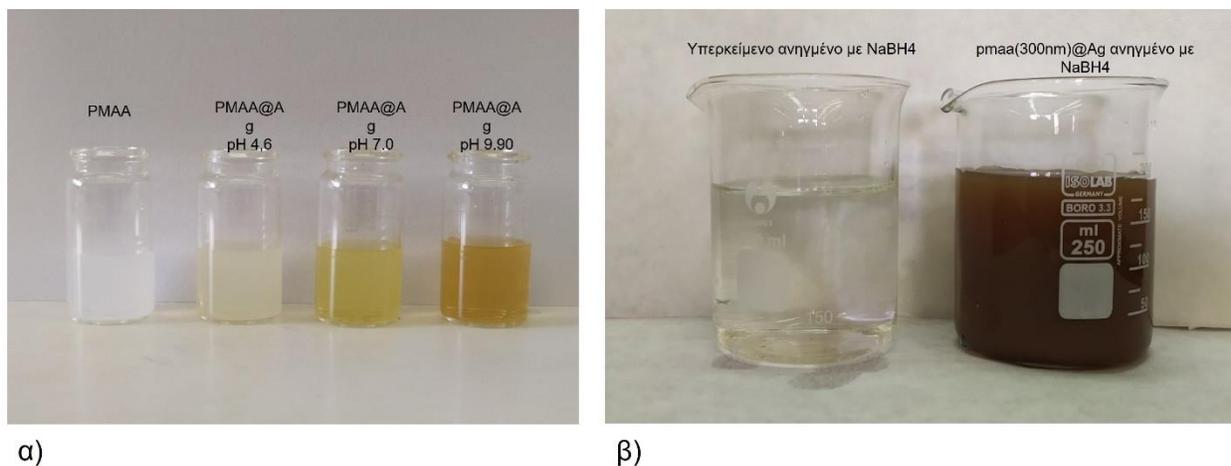
Εφόσον η τιμή pH ιονισμού των καρβοξυλικών άκρων ανιχνεύθηκε, το δείγμα pmaa με διάμετρο 155nm επιλέχθηκε ώστε να γίνει ανάπτυξη Ag NPs σε τρεις διαφορετικές τιμές pH. Αρχικά στην τιμή pH που αποκτά το δείγμα σε νερό η οποία ήταν 4.3, και τα άλλα δύο δείγματα ρυθμίστηκαν σε τιμές pH 7 και 9.90 με καυστικό νάτριο 0.1M ενώ στην συνέχεια προστέθηκε ο νιτρικός άργυρος προς ανάδευση και ανάπτυξη Ag NPs. Τα αποτελέσματα μικροσκοπίας TEM, κατανομής μεγεθών και ποσοτικοποίησης αργύρου συνοψίζονται στην Εικόνα 42.



Εικόνα 42. Αποτελέσματα μικροσκοπίας διέλευσης δέσμης (TEM), κατανομής μεγεθών των Ag NPs και ποσοτικοποίησης αργύρου του δείγματος rmaa με διάμετρο 155nm για τρεις διαφορετικές τιμές pH, 4.3, 7 και 9.9 στις εικόνες 30 α), β) και γ), αντίστοιχα.

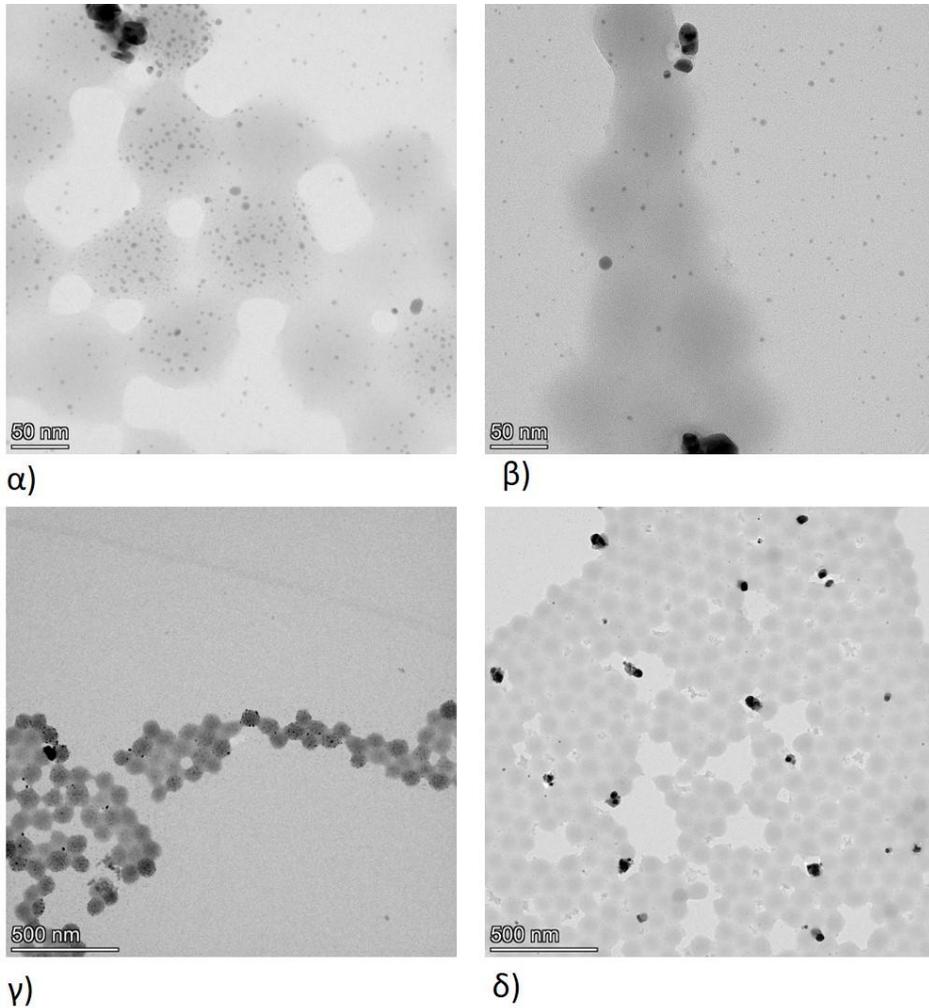
Αρχικά, από τα αποτελέσματα TEM παρατηρείται ότι με την σταδιακή αύξηση του pH όλο και περισσότερες σφαίρες rmaa αναπτύσσουν Ag NPs, ιδιαίτερα στο δείγμα που η ανάπτυξη των Ag NPs έγινε αφού το δ/μα των σφαιρών είχε ρυθμιστεί στην τιμή του pH 9.9, όπου παρατηρείται ότι όλες οι σφαίρες φαίνεται να έχουν αναπτύξει Ag NPs. Παρομοίως, το ποσοστό του αργύρου στο κάθε δείγμα αυξάνεται, ενώ στο pH 9.9 έφτασε στο 10.11% , τιμή δεκαπλάσια από την αρχική τιμή σε pH 4.3. Από την άλλη μεριά, η κατανομή μεγεθών στις διαφορετικές τιμές pH παρουσιάζει αμελητέες διακυμάνσεις. Πιο συγκεκριμένα, και στις τρεις τιμές pH τα δείγματα αναπτύσσουν σχεδόν τα ίδια μεγέθη Ag NPs εκτός από το δείγμα pH 4.4 στο οποίο τα μεγέθη 3 και 5nm φαίνεται να έχουν 25% σχετική πιθανότητα, ενώ Ag NPs με διαμέτρους μεγαλύτερες των 10nm εμφανίζουν σχετική πιθανότητα μικρότερη του 1%. Αντίθετα, στα δείγματα των οποίων η ανάπτυξη έλαβε χώρα σε pH 7 και 9.9, τα Ag NPs με διαμέτρους 3 και 5nm έχουν σχετική πιθανότητα 20 και 12%, αντίστοιχα, ενώ Ag NPs με διαμέτρους μεγαλύτερες των 10nm παρουσιάζουν μια αύξηση στην σχετική πιθανότητα της τάξης του 5%. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση του pH, περισσότερα κατιόντα αργύρου προσεγγίζουν την επιφάνεια των πολυμερικών σφαιρών μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων λόγω του ιονισμού των καρβοξυλικών ομάδων του πολυμερούς. Συμπερασματικά, η ανάπτυξη των AgNPs σε pH 9.9 ευνοεί την ανάπτυξη Ag NPs σε όλες τις πολυμερικές σφαίρες του δείγματος, αυξάνει δραματικά το ποσοστό αργύρου στο δείγμα ενώ έχει μικρή επίδραση στην κατανομή μεγεθών των AgNPs που αναπτύσσονται. Η Εικόνα 43 α) δείχνει πώς αλλάζει το χρώμα των δειγμάτων rmaa και rmaa@Ag στο νερό από λευκό γαλάκτωμα για το rmaa σε κίτρινο και σταδιακά πιο έντονες αποχρώσεις για τα δείγματα rmaa@Ag σε pH 4.3 έως pH 9.9, αντίστοιχα. Τέλος, συγκρίνοντας την Εικόνα 40 με την Εικόνα 43 β) φαίνεται πώς στη ανάπτυξη σε pH 9.9 το υπερκείμενο δεν

αλλάζει χρώμα ενώ το δείγμα έχει αποκτήσει πιο σκούρο χρώμα δίνοντας έτσι ακόμα μία ένδειξη ότι στο pH 9.9 όλα τα κατιόντα αργύρου δεσμεύονται στις σφαίρες pmaa κατά την διάρκεια της ανάδουσής του.



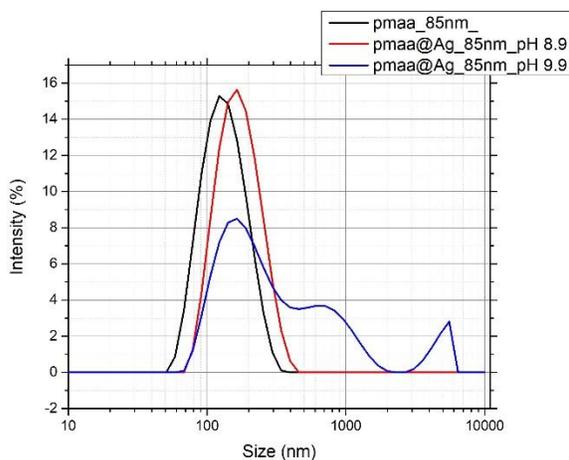
Εικόνα 43α) Δ/ματα pmaa και pmaa@Ag σε διαφορετικές τιμές pH, α) Ποτήρια ζέσεως με το υπερκείμενο και το δείγμα μετά την εισαγωγή του αναγωγικού μέσου για την ανάπτυξη των Ag NPs.

Η Εικόνα 44 παρουσιάζει τα αποτελέσματα TEM των δομών pmaa@Ag με διάμετρο 85nm σε pH 9.90. Από τις εικόνες 44α), β) παρατηρείται ότι οι σφαίρες έχουν δημιουργήσει συσσωματώματα ενώ υπάρχουν και σφαίρες οι οποίες έχουν αναπτύξει ελάχιστα ή καθόλου Ag NPs. Επίσης, σε μικρότερες μεγεθύνσεις, Εικόνες 44 γ), δ), το φαινόμενο της συσσωμάτωσης φαίνεται πιο έντονα ενώ παρατηρούνται και Ag NPs με διαμέτρους 40-80nm. Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι στην τιμή pH 9.9 οι σφαίρες pmaa διαμέτρου 85nm αρχίζουν να συσσωματώνονται με αποτέλεσμα να προκαλούν μη ομοιόμορφη ανάπτυξη Ag NPs. Συσχετίζοντας αυτά τα αποτελέσματα με τα αποτελέσματα των καμπυλών τιτλοδότησης (Εικόνα 41) γίνεται αντιληπτό ότι η αλλαγή της κλίσης της καμπύλης τιτλοδότησης αποτελεί ένα σημείο στο οποίο το πολυμερές χαρακτηρίζεται από έντονη αποπρωτονίωση των καρβοξυλομάδων του. Συγκεκριμένα, για το δείγμα με διάμετρο 85nm αυτό συνεπάγεται με συσσωματώματα, τα οποία ενδεχομένως προκύπτουν από δεσμούς υδρογόνου (αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πολυμερούς) σε αντίθεση με τα δείγματα με μεγαλύτερες διαμέτρους στα οποία τα συσσωματώματα δεν ήταν τόσο εμφανή και η αλλαγή στην κλίση της καμπύλης πιο ήπια. Συμπερασματικά, η αλλαγή στην κλίση της καμπύλης τιτλοδότησης αποτέλεσε και το σημείο pH που λαμβάνει χώρα η ανάπτυξη.

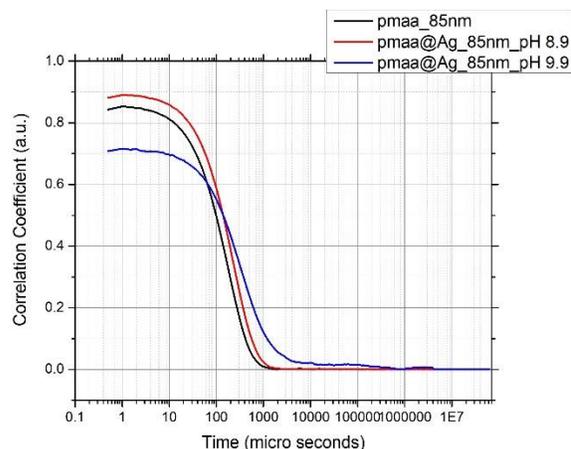


Εικόνα 44. Αποτελέσματα TEM του δείγματος $pma@Ag$ σε pH 9.90

Για την περαιτέρω πιστοποίηση αυτού του φαινομένου έγινε ανάπτυξη AgNPs σε pH 8.9 και 9.9 στο δείγμα με διάμετρο 85nm και τα δείγματα μελετήθηκαν ως προς την υδροδυναμική τους διάμετρο και τον συντελεστή πολυδιασποράς με δυναμική σκέδαση φωτός. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 45.



α)

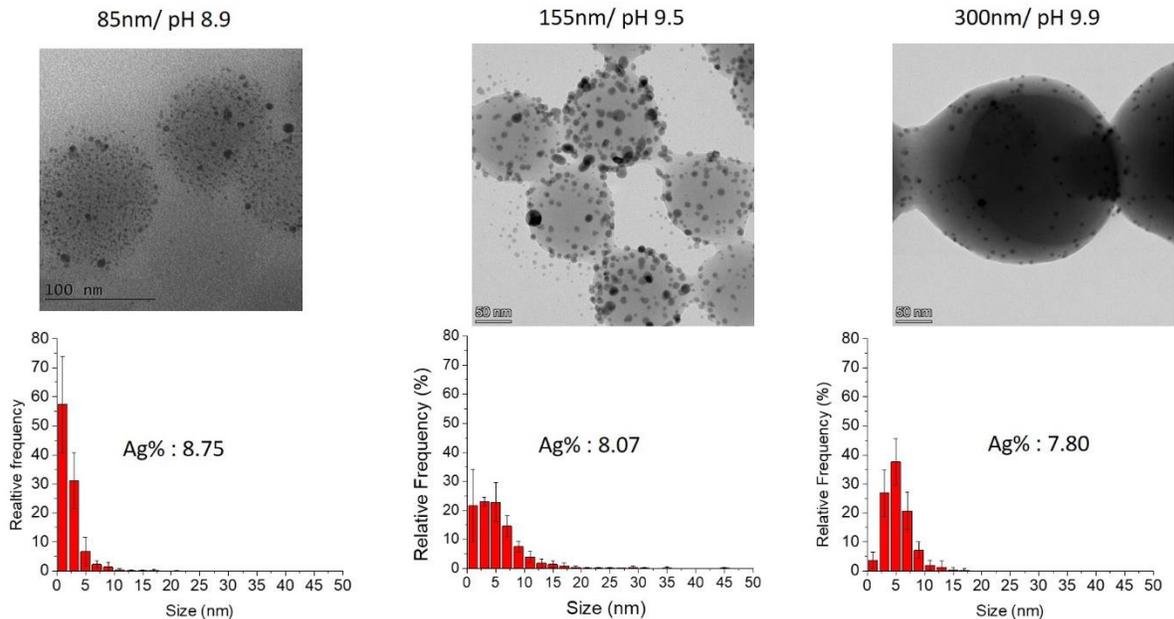


β)

Εικόνα 45. Αποτελέσματα DLS στο δείγμα *pmaa@Ag* με διάμετρο 85nm σε pH 9 και pH 9.9, α) Υδροδυναμική διάμετρος και β) Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης.

Στην Εικόνα 45α) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της υδροδυναμικής διαμέτρου για τα δείγματα *pmaa* (85nm) και το ίδιου δείγματος έπειτα από ανάπτυξη Ag NPs σε pH 8.9 (*pmaa@Ag_85nm_pH8.9*) και σε pH 9.9 (*pmaa@Ag_85nm_pH9.9*). Συγκρίνοντας τα διαγράμματα των δειγμάτων *pmaa_85nm* και *pmaa@Ag_85nm_pH8.9* είναι εμφανές πως υπάρχει μια μικρή αύξηση στην υδροδυναμική διάμετρο (~40nm) η οποία δικαιολογείται από την ανάπτυξη των Ag NPs στην επιφάνεια του *pmaa* και στην άμεση επίδραση στον συντελεστή διάχυσης και κατ' επέκταση στην υδροδυναμική του διάμετρο. Το δείγμα *pmaa@Ag_85nm_pH9.9* από την άλλη εμφανίζει τρεις διαφορετικές κορυφές στα 160, 700 και 5500nm, οι κορυφές στα 160 και 700 nm αντιστοιχούν σε 2 διαφορετικούς πληθυσμούς ενώ η τρίτη στα 5500nm αποτελεί επιμόλυνση της κυψελίδας μέτρησης, πιθανώς με σκόνη. Επιπροσθέτως, οι καμπύλες αυτοσυσχέτισης, στην Εικόνα 45β), για τα δείγματα *pmaa* και *pmaa@Ag_85nm_pH8.9* εμφανίζουν και οι δύο σημείο αναχαίτησης περίπου 0.9, ενώ το δείγμα *pmaa@Ag_85nm_pH9.9* εμφανίζει σημείο αναχαίτησης στο 0.7. Επίσης, η διαφορετική κλίση της καμπύλης αυτοσυσχέτισης του δείγματος *pmaa@Ag_85nm_pH9.9* οφείλεται στην πολυδιασπορά του. Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό πως το δείγμα *pmaa@Ag_85nm_pH9.9* έχει δημιουργήσει συσσωματώματα τόσο μεταξύ των πολυμερικών σφαιρών όσο και μεταξύ των AgNPs, αποτέλεσμα που συμφωνεί με την ανάλυση TEM σε αυτά τα δείγματα.

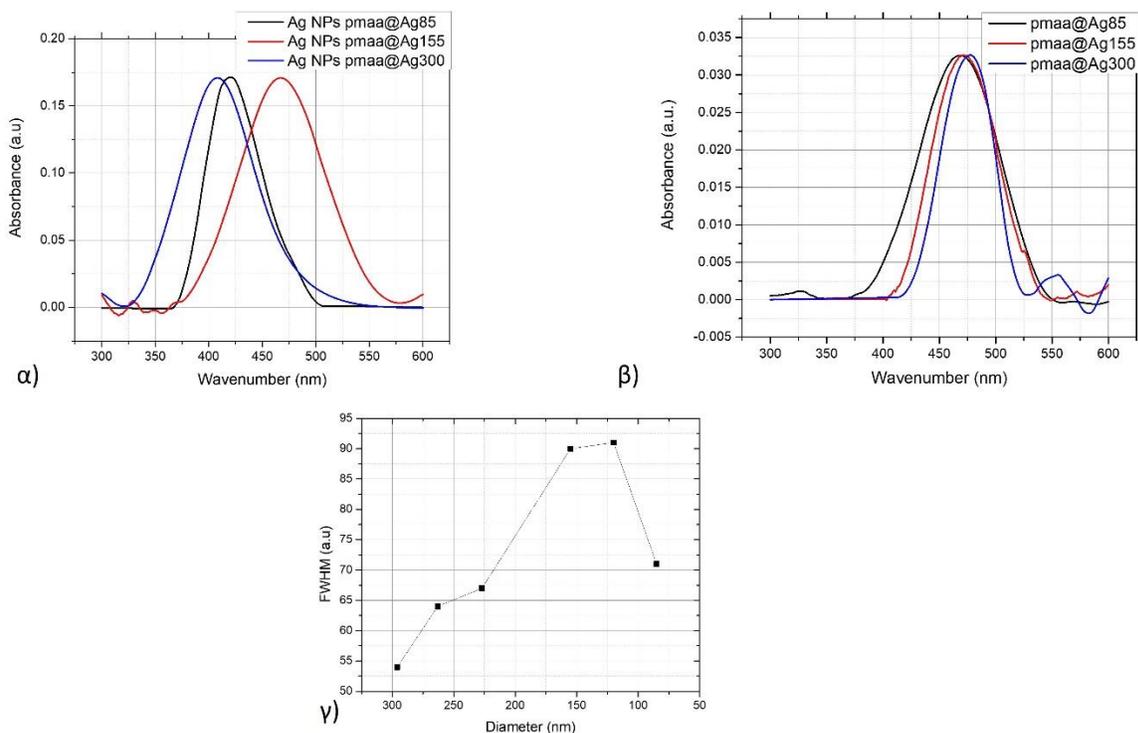
Εν συνεχεία, έγινε ανάπτυξη AgNPs στα δείγματα με διαφορετικές διαμέτρους στις τιμές pH οι οποίες επιλέχθηκαν σύμφωνα με τις καμπύλες τιτλοδότησης για το κάθε δείγμα, δηλαδή 8.9, 9.5 και 9.9, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα μικροσκοπίας TEM, κατανομής μεγεθών AgNPs και ποσοτικοποίησης Ag για το κάθε δείγμα παρουσιάζονται στην Εικόνα 46.



Εικόνα 46. Αποτελέσματα μικροσκοπίας διέλευσης δέσμης (TEM), κατανομής μεγεθών των Ag NPs και ποσοτικοποίησης αργύρου του δείγματος rmaa με διαμέτρους 85, 155 και 300 nm στις εικόνες 34 α), β) και γ), αντίστοιχα.

Τα δείγματα rmaa@Ag με διάμετρο 85nm ανέπτυξαν AgNPs με στενή κατανομή μεγεθών παρουσιάζοντας μέγιστη σχετική συχνότητα στο 56% για τα AgNPs με μέγεθος 1.5nm ενώ AgNPs μεγαλύτερα των 5nm εμφάνισαν σχετική συχνότητα μικρότερη του 5%. Το δείγμα rmaa@Ag με διάμετρο 155nm παρουσιάζει μια ευρεία κατανομή μεγεθών με κυρίαρχα μεγέθη τα 1.5, 3 και 5 nm με μέγιστη σχετική συχνότητα 20 και 22%, αντίστοιχα, ενώ παρουσιάζονται και μεγέθη από 10 nm έως και 45nm, αλλά με μικρές σχετικές συχνότητες (<5%). Τέλος, το δείγμα rmaa@Ag με διάμετρο 300nm έδειξε στενή κατανομή αναπτύσσοντας κυρίως Ag NPs 3, 5 και 7nm με μέγιστη σχετική συχνότητα 25, 37 και 20%, αντίστοιχα. Οι σφαίρες με διάμετρο 85nm παρουσίασαν το μεγαλύτερο ποσοστό αργύρου στο 8.75% έπειτα ακολουθούν οι σφαίρες με διάμετρο 155nm με ποσοστό 8.07% και τέλος οι μεγαλύτερες σφαίρες με διάμετρο 300nm και ποσοστό αργύρου 7.80%.

Η περαιτέρω αξιολόγηση της κατανομής μεγεθών Ag NPs στις πολυμερικές σφαίρες με διαφορετικές διαμέτρους πραγματοποιήθηκε με ανάλυση με UV-Vis. Εκτός από τα ίδια τα δείγματα μετρήθηκαν και τα υπερκείμενα δ/τα των δειγμάτων μετά την πρώτη φυγοκέντρηση, που ακολούθησε της ανάπτυξης των Ag NPs, έτσι ώστε να μετρηθεί η απορρόφηση αμιγώς των Ag NPs που διαφεύγουν στο νερό χωρίς την απορρόφηση που προκύπτει από το πολυμερές. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 47.



Εικόνα 47 α) Απορρόφηση UV-Vis των υπερκείμενων των δειγμάτων, β) απορρόφηση UV-Vis των δειγμάτων pmaa@Ag με διαφορετικές διαμέτρους, γ) διάγραμμα του FWHM των καμπυλών απορρόφησης των Ag NPs που αναπτύχθηκαν σε σφαίρες pmaa με διαφορετικές διαμέτρους.

Στην εικόνα 47α) παρουσιάζεται η απορρόφηση των υπερκείμενων των δειγμάτων. Παρατηρείται πως τα Ag NPs που αναπτύχθηκαν στις σφαίρες με διάμετρο 300nm και 85nm, εμφανίζουν κορυφές απορρόφησης στα 406 και 420 nm, αντίστοιχα, ενώ το εύρος των κορυφών είναι 80 και 60, αντίστοιχα. Αντίθετα το δείγμα με διάμετρο 155nm εμφανίζει μέγιστο απορρόφησης στα 469nm και εύρος κορυφής στα 95. Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό πως τα δείγματα με διαμέτρους 300 και 85nm ανέπτυξαν Ag NPs με μεγέθη <10nm και στενές κατανομές σε αντίθεση με το δείγμα με διάμετρο 155nm στο οποίο αναπτύχθηκαν Ag NPs με μεγάλη κατανομή μεγεθών. Στην Εικόνα 47β φαίνεται η απορρόφηση των δειγμάτων pmaa@Ag. Μια πρώτη παρατήρηση είναι η πολύ μικρή απορρόφηση που εμφανίζουν συγκριτικά με τις καμπύλες της εικόνας 47 α). Αυτό συμβαίνει διότι σε αυτά τα δείγματα το πολυμερές απορροφάει το μεγαλύτερο μέρος τις ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να πρέπει να γίνει επεξεργασία των φασμάτων μέσω διόρθωσης της γραμμής βάσης. Επιπλέον, παρατηρείται πως και τα τρία δείγματα εμφανίζουν μέγιστο κορυφής περίπου στα 470nm, ένδειξη που παραπέμπει στην ανάπτυξη Ag NPs με διαμέτρους >10nm, ενώ αυτή η παρατήρηση έρχεται σε αντίθεση με την εικόνα της απορρόφησης των υπερκείμενων των δειγμάτων. Επίσης, η κορυφή απορρόφησης του δείγματος pmaa@Ag85 φαίνεται να έχει το μεγαλύτερο εμβαδόν, ένδειξη που παραπέμπει σε ευρείες κατανομές Ag NPs με μεγάλα μεγέθη, ενώ η ανάλυση κατανομής μεγεθών (Εικόνα 46) έδειξε στενή κατανομή με μεγέθη 1.5nm. Αυτό, ενδεχομένως, να συμβαίνει διότι στα δείγματα pmaa@Ag, τα Ag NPs βρίσκονται

δεσμευμένα στην επιφάνεια του πολυμερούς και κοντά το ένα στο άλλο με αποτέλεσμα η απορρόφηση που μετριέται να είναι το άθροισμα της δόνησης των φωνονίων γειτονικών Ag NPs και όχι μεμονωμένων, όπως συμβαίνει όταν είναι ελεύθερα στο νερό (Εικόνα 47α). Αυτή η υπόθεση μελετάται στην συνέχεια με τον υπολογισμό κάλυψης επιφάνειας των σφαιρών r_{maa} από Ag NPs.

Τέλος, στην εικόνα 47γ) παρουσιάζεται το εύρος κορυφής για δείγματα $r_{maa}@Ag$ διαφορετικών μεγεθών. Παρατηρείται πως όσο το μέγεθος του πολυμερούς μειώνεται υπάρχει μια σταδιακή αύξηση του εύρους της κορυφής, φτάνοντας ένα μέγιστο στα 95 για το δείγμα με διάμετρο 155nm, ενώ όταν η διάμετρος του πολυμερούς πέφτει κάτω από τα 100nm οι κατανομές γίνονται πάλι πιο στενές. Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με την ανάλυση TEM ενώ ταυτόχρονα πιστοποιούν και την ανάλυση UV-Vis ως προς την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων επιτρέποντας την πιο γρήγορη και με λιγότερο κόστος ανάλυση των δειγμάτων ως προς τις κατανομές μεγεθών AgNPs.

Για να εξακριβωθούν οι υποθέσεις που έγιναν στην Εικόνα 47β), υπολογίστηκε το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας των δειγμάτων σύμφωνα με την Εξίσωση 2 που αξιοποιεί τα δεδομένα που προκύπτουν από το λογισμικό Ilastic αναφορικά με την κατανομή μεγεθών των AgNPs. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7. Αποτελέσματα κάλυψης επιφάνειας % για τα δείγματα $r_{maa}@Ag$ με διαφορετικές διαμέτρους.

	$r_{maa}@Ag_{85nm}$	$r_{maa}@Ag_{155nm}$	$r_{maa}@Ag_{300nm}$
Κάλυψη επιφάνειας %	$44.1 \pm 12.6\%$	$17.6 \pm 6.3\%$	$2.8 \pm 0.7\%$

$$\text{Εξίσωση 2. Κάλυψη επιφάνειας \%} = \frac{\text{Συνολική Επιφάνεια AgNPs}}{\text{Θεωρητική επιφάνεια νανοσφαίρας}} \%$$

όπου *Συνολική Επιφάνεια Ag NPs* είναι το άθροισμα των στοιχειώδη εμβαδών των Ag NPs (πr^2) βάση των διαμέτρων ($2r$) που μετρήθηκαν στο λογισμικό Ilastic για το κάθε Ag NP και *Θεωρητική επιφάνεια σφαίρας* είναι το εμβαδόν επιφάνειας κύκλου (πr^2) βάση των διαμέτρων των σφαιρών (85, 155 και 300nm, αντίστοιχα). Χρησιμοποιήθηκαν οι τύποι εμβαδών κύκλου και όχι σφαίρας γιατί η ανάλυση εικόνας γίνεται σε 2 διαστάσεις.

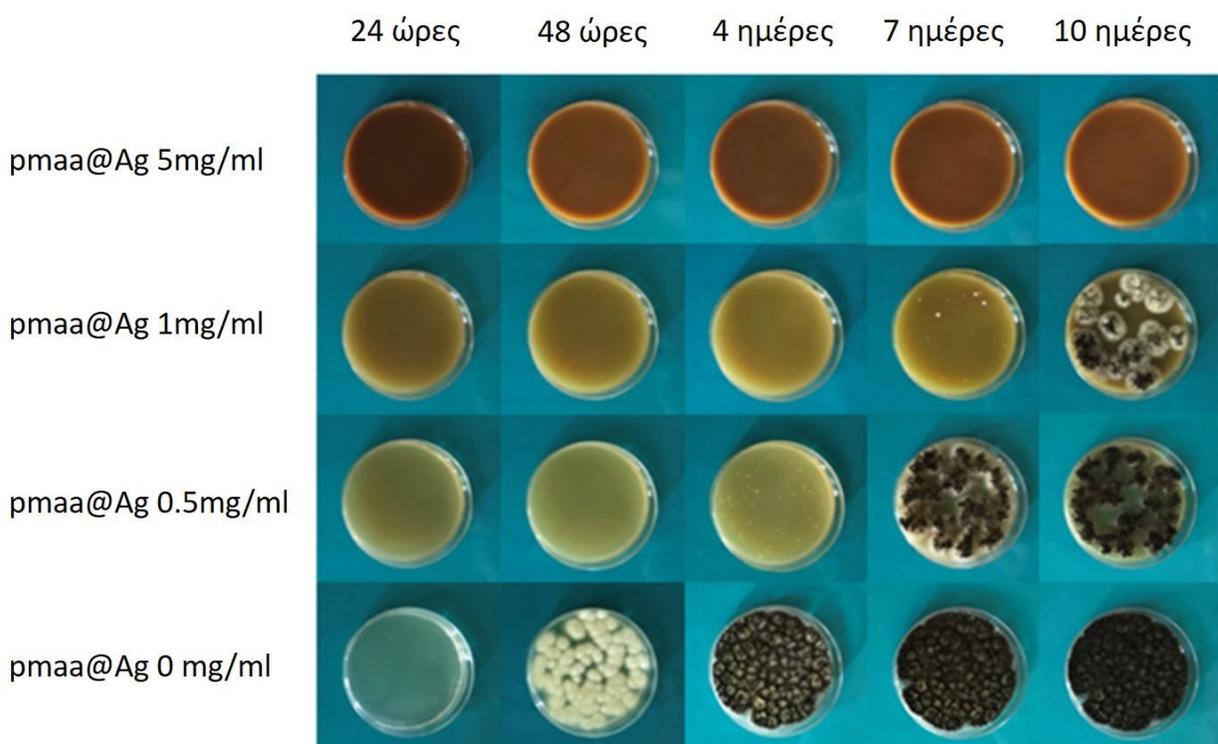
Παρατηρείται από τον πίνακα 4 πως το μεγαλύτερο ποσοστό κάλυψης παρουσιάζεται στο δείγμα $r_{maa}@Ag_{85nm}$, με ποσοστό κάλυψης 44.1% , ακολουθεί το δείγμα $r_{maa}@Ag_{155nm}$ με 17.6% και τελευταίο είναι το δείγμα $r_{maa}@Ag_{300nm}$ με ποσοστό 2.8%. Οι μικρότερες σε μέγεθος νανοσφαίρες (85nm) εμφανίζουν το μεγαλύτερο ποσοστό κάλυψης επιφάνειας άρα εμφανίζουν και την μεγαλύτερη πυκνότητα Ag NPs στην επιφάνειά τους. Άρα από τα παραπάνω, το φάσμα απορρόφησης UV-Vis που παρουσιάζει τα δείγματα $r_{maa}@Ag$, (εικόνα (47β)) είναι το αποτέλεσμα του αθροιστικής απορρόφησης γειτονικών Ag NPs και τα εμβαδά των κορυφών απορρόφησης τους είναι ανάλογα του ποσοστού επικάλυψης της επιφάνειας ($r_{maa}@Ag_{85} < r_{maa}@Ag_{155} < r_{maa}@Ag_{300}$).

4.3 PMAA@Ag. Αντιμυκητιστακή/Αντιμικροβιακή αξιολόγηση

4.3.1 Αντιμυκητιστακή αξιολόγηση

Η αντιμυκητιστακή αξιολόγηση έλαβε χώρα πριν την αξιολόγηση των δομών ως προς τις παραμέτρους που αναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια. Παρόλα αυτά τα αποτελέσματα θα αναφερθούν σε αυτό το κεφάλαιο καθώς έστησαν τα θεμέλια για την βελτιστοποίηση των δομών.

Εν συντομία, για την αντιμυκητιστακή μελέτη συντέθηκαν πολυμερικές σφαίρες μεγέθους 200nm με αναλογία διασταυρωτή μονομερούς 10%, ενώ το pH ανάπτυξης των Ag NPs ήταν στην τιμή 3.5 και το ποσοστό του Ag στις σφαίρες στο 6%. Ο μύκητας ασπέργιλλος ο μέλας επιλέχθηκε ως μύκητας προς καλλιέργεια. Εν συντομία, τριβλία πετρί επικαλύφθηκαν με μία στρώση PDA (Potato dextrose agar) καθώς και ποσότητα υδατικού διαλύματος pmaa@Ag με συγκεντρώσεις 0 (τριβλίο αναφοράς), 0.5, 1 και 5 mg/mL. Πάνω στα τριβλία ο ασπέργιλλος εκκολάφθηκε για 10 ημέρες στους 27 °C. Τα αποτελέσματα της αντιμυκητιστακής αξιολόγησης απεικονίζονται στη Εικόνα 48.

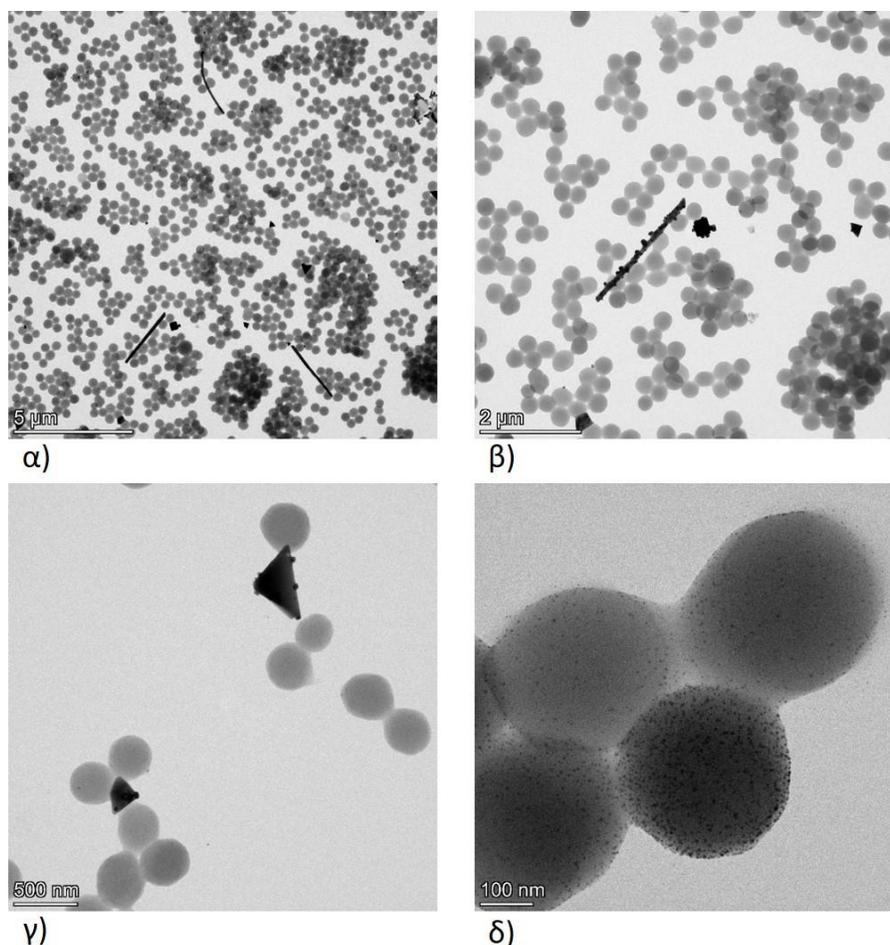


Εικόνα 48. Καλλιέργεια του μύκητα Ασπέργιλλου Μέλανα σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις pmaa@Ag.

Είναι εμφανές ότι από τις πρώτες 24 ώρες στο τριβλίο χωρίς pmaa@Ag (pmaa@Ag 0 mg/ml) ο μύκητας παρουσιάζει ανάπτυξη σε αντίθεση με όλα τα τριβλία που περιέχουν pmaa@Ag στα οποία δεν αναπτύχθηκε μέχρι και τις 48 ώρες. Την 4^η και 7^η ημέρα εμφανίζεται ανάπτυξη του μύκητα στα τριβλία με συγκεντρώσεις pmaa@Ag 0.5 και 1 mg/mL, αντίστοιχα, ενώ το τριβλίο με συγκέντρωση 5mg/mL δεν παρουσιάζει ανάπτυξη μέχρι και τη δέκατη μέρα. Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι οι δομές pmaa@Ag παρουσιάζουν δοσο-εξαρτώμενη αντιμυκητιστακή συμπεριφορά. Αν και οι μηχανισμοί

αντιμικροβιακής δράσης των Ag NPs έχουν μελετηθεί αρκετά στην υπάρχουσα βιβλιογραφία η αντιμυκητιασική τους δράση μόλις πρόσφατα μελετήθηκε.[99] Κατά την έκθεση του *Candida albicans* σε νανοσωματίδια αργύρου η ερευνητική ομάδα του Kim και λοιπών παρατήρησαν έντονες αλλαγές στην μεμβράνη του μύκητα οι οποίες οδήγησαν στον σχηματισμό πόρων και κατ' επέκταση στον κυτταρικό θάνατο. Ενώ το μέγεθος των νανοσωματιδίων αργύρου κυμαίνεται στα 1-200nm, τα μεγέθη 1-10nm έχουν δείξει την πιο έντονη αντιμικροβιακή δράση ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, σε αντίθεση με τα μικρόβια οι μύκητες εμφανίζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα καθώς υψηλές συγκεντρώσεις μεταλλικών νανοσωματιδίων χρειάζονται για την εξουδετέρωσή τους.[100] Συμπερασματικά, ο μηχανισμός δράσης σχετίζεται άμεσα με τις αλληλεπιδράσεις των Ag NPs με την κυτταρική μεμβράνη με αποτέλεσμα το μέγεθος και το σχήμα των Ag NPs να έχουν άμεση συσχέτιση.

Σε αυτό το σημείο οφείλει να επισημανθεί ότι το ποσοστό του αργύρου στις πολυμερικές σφαίρες ήταν 6%, δηλαδή η συγκέντρωση σε άργυρο που αντιστοιχούσε στα δείγματα 0.5, 1 και 5 mg/mL ήταν 30, 60 και 300 μg/mL, αντίστοιχα. Η συγκέντρωση pmaa@Ag, 5mg/mL (300μg/mL Ag NPs) θεωρείται ιδιαίτερα υψηλή καθώς η αντιμικροβιακή δράση των Ag NPs βιβλιογραφικά εντοπίζεται το εύρος 20-50μg/mL.[26, 32, 101] Αυτή η παρατήρηση ενδεχομένως να οφείλεται είτε στο μέγεθος και σχήμα των Ag NPs είτε στο πολυμερές pmaa το οποίο μπορεί να ευνοεί την ανάπτυξη του μύκητα ασπέργιλλου. Στην Εικόνα 49 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα TEM των δομών pmaa@Ag που χρησιμοποιήθηκαν.



Εικόνα 49. Εικόνες μικροσκοπίας TEM στις δομές $rmaa@Ag$ που αξιολογήθηκαν στην αντιμυκητσιακή μελέτη

Από τις Εικόνες 49 α)-γ) είναι εμφανές ότι τα Ag NPs έχουν αναπτυχθεί σε διάφορα μεγέθη αλλά και σχήματα όπως ράβδους, τρίγωνα και τετράγωνα ενώ οι περισσότερες σφαίρες $rmaa$ δεν έχουν αναπτύξει άργυρο με ένα μικρό ποσοστό αυτών να έχει σφαιρικά Ag NPs στην επιφάνειά τους, όπως φαίνεται στην Εικόνα 49 δ). Αυτή η διαφοροποίηση στο σχήμα και μέγεθος, όπως αργότερα έγινε κατανοητό, οφείλεται στο μόριο του διασταυρωτή και πιο συγκεκριμένα στον τρόπο και τις συνθήκες εισαγωγής του αντιδραστηρίου στο πολυμερικό σύστημα πριν την εκκίνηση του πολυμερισμού. Στα αρχικά πειράματα ο διασταυρωτής MBA εισαγόταν στην φιάλη χωρίς να δίνεται κάθε φορά ο χρόνος να διαλυθεί πλήρως σε όλο τον όγκο του δ/τη, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει ομοιογένεια MBA στην σύσταση των σφαιρών. Συμπερασματικά, οι σφαίρες που είχαν περισσότερο MBA να δημιουργούν πιο ισχυρά σύμπλοκα ιόντων αργύρου και να δημιουργούν τις δομές Ag NPs που παρουσιάζονται στην εικόνα 49. Τα αποτελέσματα αυτών των πρώτων πειραμάτων και τις αντίστοιχες αντιμυκητσιακές τους δράσεις, δημιούργησαν τις πρώτες υποθέσεις καθώς και την ανάγκη για έλεγχο του σχήματος και μεγέθους των Ag NPs ρυθμίζοντας τις συνθήκες σύνθεσης των πολυμερικών σφαιρών $rmaa$.

4.3.2 Αντιμικροβιακή αξιολόγηση

Η αντιμικροβιακή αξιολόγηση των νανοδομών $pmaa@Ag85$, $pmaa@Ag155$ και $pmaa@Ag300$ έγινε χρησιμοποιώντας τα βακτήρια Εσερίχια κόλι (Ε.Κόλι) και χρυσίζων Σταφυλόκοκκου (Σ. Χρυσίζων). Η Ε. Κόλι είναι ένα gram θετικό βακτήριο ενώ ο Σ. Χρυσίζων είναι Gram-αρνητικό. Η βασική διαφορά των Gram θετικών βακτηρίων έγκειται στο ότι η κυτταρική μεμβράνη τους περιβάλλεται από ένα κυτταρικό τοίχωμα πεπτιδογλυκάνης. Το μόριο της πεπτιδογλυκάνης αποτελείται από μόρια πολυσακχαριτών τα οποία είναι διασταυρωμένα με αμινοξέα, με αποτέλεσμα να δημιουργούν ένα επιπλέον τοίχος προστασίας από αντιμικροβιακούς παράγοντες όπως τα ιόντα αργύρου.[102] Συμπερασματικά τα Gram-θετικά βακτήρια είναι πιο ανθεκτικά, ενώ μελέτη αντιμικροβιακών παραγόντων τόσο σε Gram θετικά όσο και Gram αρνητικά βακτήρια βοηθάει στην κατανόηση των αντιμικροβιακών μηχανισμών.

Ο πίνακας 8 παρουσιάζει τις συγκεντρώσεις ελάχιστης βακτηριοστατικής (MIC) και βακτηριοκτόνου (MBC) δράσης των νανοδομών $pmaa@Ag$ που αξιολογήθηκαν έναντι των βακτηρίων Ε.Κόλι και Σ. Χρυσίζων. Αρχικά, παρατηρείται πως για την Ε.Κόλι οι τιμές MIC και MBC είναι ίδιες, που σημαίνει πως η συγκέντρωση $pmaa@Ag$ η οποία προκαλεί αναχαίτηση της ανάπτυξης, “σκοτώνει” τα βακτήρια της Ε.Κόλι. Αντίθετα, στον Σ. Χρυσίζων οι τιμές MIC και MBC διαφοροποιούνται, πιο συγκεκριμένα χρειάζεται η διπλάσια ($pmaa@Ag85,155$) και τετραπλάσια ($pmaa@Ag300$) MIC για να σκοτώσει τα βακτήρια. Από την άλλη μεριά, παρατηρείται πως το δείγμα $pmaa@Ag300$ παρουσιάζει καλύτερη αντιμικροβιακή δράση συγκριτικά με τα άλλα 2 δείγματα. Στην Ε. Κόλι αυτό φαίνεται τόσο από τις τιμές MIC και MBC που είναι 16 και 8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ για τα $pmaa@Ag85,155$ και $pmaa@Ag300$ αντίστοιχα, ενώ στον Σ. Χρυσίζων το δείγμα $pmaa@Ag300$ διαφοροποιείται στην τιμή MIC αλλά η MBC είναι στα 32 mg/mL και για τα τρία δείγματα.

Πίνακας 8. Βακτηριοστατική (MIC) και βακτηριοκτόνος(MBC) δράση των δειγμάτων $pmaa@Ag85$, $pmaa@Ag155$ και $pmaa@Ag300$

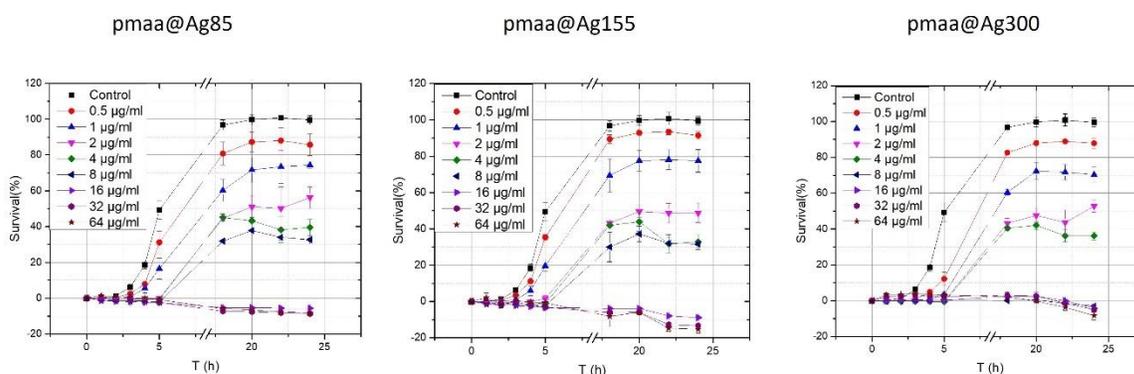
	Εσερίχια κόλι		Χρυσίζων Σταφυλόκοκκος	
	MIC ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	MBC ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	MIC ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	MBC ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
PMAA@Ag_85	16	16	16	32
PMAA@Ag_155	16	16	16	32
PMAA@Ag_300	8	8	8	32

Η βακτηριοκτόνος συγκέντρωση (MBC) απεικονίζεται καλύτερα στην Εικόνα 50, η οποία παρουσιάζει τα τριβλία PDA (potato dextrose agar) στα οποία αναπτύχθηκαν τα βακτήρια Ε. Κόλι και Σ. Χρυσίζων για την ανίχνευσή της. Η ανίχνευση της MBC έλαβε χώρα αναπτύσσοντας για 24 ώρες επιπλέον τις καλλιέργειες στις οποίες ανιχνεύθηκε η MIC. Αν δεν εμφανίσουν ανάπτυξη, η MIC ταυτίζεται με την MBC, ενώ αν εμφανίσουν ανάπτυξη, επαναλαμβάνεται καλλιέργεια σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Από την εικόνα 50 φαίνεται ό,τι για την Ε. Κόλι η MBC είναι στα 16 $\mu\text{g}/\text{mL}$ για τα δείγματα $pmaa@Ag85$ και $pmaa@Ag155$ και 8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ για τα $pmaa@Ag300$, οι τιμές αυτές συμπίπτουν με την MIC, που σημαίνει ότι δεν σημειώθηκε περαιτέρω ανάπτυξη σε αυτήν την συγκέντρωση μετά από την επιπλέον παραμονή τους σε τριβλίο PDA. Από την άλλη μεριά, για τον Σ. Χρυσίζων οι τιμές MBC είναι στα 32 $\mu\text{g}/\text{mL}$ και για τα τρία δείγματα. Γίνεται αντιληπτό

και από αυτή την εικόνα πως για τον Σ. Χρυσίζων χρειάζονται υψηλότερες συγκεντρώσεις των δειγμάτων για την εμφάνιση της βακτηριοκτόνου δράσης. Επιπλέον, αξιολογώντας από την οπτική παρατήρηση της καλλιέργειας της Ε. Κόλι στα 8μg/mL, το δείγμα pmaa@Ag155 φαίνεται να έχει μια ενδιάμεση δράση συγκριτικά με τα άλλα δύο δείγματα κάτι το οποίο φαίνεται και στον σταφυλόκοκκο για την καλλιέργεια με συγκέντρωση 16 μg/mL.



Εικόνα 50. Καλλιέργειες Ε. Κόλι και Σ. Χρυσίζων με και χωρίς pmaa@Ag. Ανίχνευση τιμών MBC (κόκκινο)



Εικόνα 51. Διαγράμματα της κινητικής της ανάπτυξης της καλλιέργειας Ε.Κόλι, για τα δείγματα pmaa@Ag85, pmaa@Ag155 και pmaa@Ag300

Στην Εικόνα 51 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής της ανάπτυξης της Ε.Κόλι. Στον άξονα Y των διαγραμμάτων παρουσιάζεται η %επιβίωση των καλλιεργειών σε διαφορετικούς χρόνους (άξονας X). Η %επιβίωση προκύπτει από την εξίσωση 3.

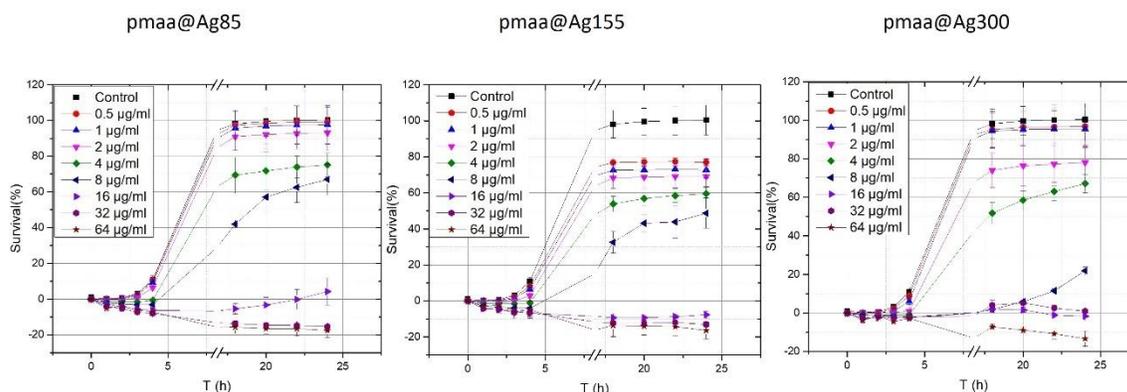
$$\text{Εξίσωση 3 } \%επιβίωση = \frac{(A_{stx} - A_{st0})}{A_{sc}} \times 100$$

A_{stx} = Η απορρόφηση του δείγματος σε χρόνο x

A_{st0} = Η απορρόφηση του δείγματος σε χρόνο 0

As_c = Η μέση τιμή των απορροφήσεων της καλλιέργειας αναφοράς στο πλατό που φτάνει η καμπύλη της κινητικής ανάπτυξης δηλαδή στους χρόνους 20, 22 και 24 ώρες.

Παρατηρείται πως και τα τρία δείγματα παρουσιάζουν μια δόσο-εξαρτώμενη συμπεριφορά με την αντιμικροβιακή δράση να εμφανίζεται από την συγκέντρωση των 0.5μg/mL. Στα δείγματα $pmaa@Ag85$ και 155 σε συγκέντρωση 8μg/mL η Ε. Κόλι αναπτύσσεται μέχρι το 30% στις 24 ώρες ενώ στα 16 μg/mL δεν παρουσιάζεται καθόλου ανάπτυξη. Από την άλλη μεριά, στο δείγμα $pmaa@Ag300$ σε συγκέντρωση 4 μg/mL, η Ε. Κόλι αναπτύσσεται 35% έως τις 24ώρες ενώ από την συγκέντρωση 8 μg/mL και πάνω δεν παρουσιάζεται καθόλου ανάπτυξη. Οι αρνητικές τιμές στον άξονα Y που παρατηρούνται κυρίως στις υψηλές συγκεντρώσεις οφείλονται στην καθίζηση των δειγμάτων $pmaa@Ag$. Όταν τα δείγματα καθιζάνουν στο τριβλίο απορροφούν μέρος της ακτινοβολίας στα 600nm με αποτέλεσμα η τιμή As_{tx} να είναι μικρότερη από την As_{st0} και η %επιβίωση να βγαίνει αρνητική. Παρατηρείται επίσης ότι η καθίζηση είναι πιο έντονη στα δείγματα $pmaa@Ag85$ και $pmaa@Ag155$ συγκριτικά με το δείγμα $pmaa@Ag300$,



Εικόνα 52. Διαγράμματα της κινητικής της ανάπτυξης της καλλιέργειας *S.χρυσίζων*, για τα δείγματα $pmaa@Ag85$, $pmaa@Ag155$ και $pmaa@Ag300$.

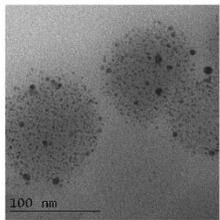
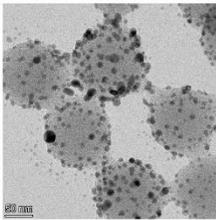
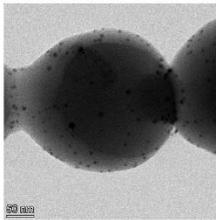
Η Εικόνα 52 παρουσιάζει τα αντίστοιχα διαγράμματα κινητικής της ανάπτυξης του *S.χρυσίζων*. Παρατηρείται και σε αυτήν την καλλιέργεια δόσοεξαρτώμενη συμπεριφορά και στα τρία δείγματα. Στο δείγμα $pmaa@Ag85$ η αντιμικροβιακή δράση φαίνεται από τα 4 μg/mL ενώ η αναχαίτηση της ανάπτυξης εντοπίζεται στην συγκέντρωση 16 μg/mL (MIC). Στο δείγμα $pmaa@Ag155$ η αντιμικροβιακή δράση παρατηρείται από την συγκέντρωση 0.5 μg/mL και MIC επίσης στα 16 μg/mL. Από την άλλη μεριά το δείγμα $pmaa@Ag300$ εμφανίζει αντιμικροβιακή δράση από τα 2 μg/mL ενώ η τιμή της MIC είναι στα 8 μg/mL. Επίσης, και εδώ παρατηρείται πως οι αρνητικές τιμές στον άξονα Y στις μεγάλες συγκεντρώσεις είναι πιο έντονες στα δείγματα $pmaa@Ag85$ και 155 απ' ότι στο δείγμα $pmaa@Ag 300$, το οποίο παρουσιάζει καθίζηση μόνο στην συγκέντρωση 64μg/mL.

Το δείγμα $pmaa@Ag300$ έδειξε την καλύτερη αντιμικροβιακή δράση από τα τρία δείγματα παρουσιάζοντας βακτηριοστατική και βακτηριοκτόνο δράση σε μικρότερες συγκεντρώσεις στην περίπτωση της *E.Κόλι.*, ενώ την περίπτωση του *S.χρυσίζων*

παρουσίασε μικρότερη βακτηριοστατική συγκέντρωση αλλά την ίδια βακτηριοκτόνο συγκέντρωση, λόγω της ανθεκτικότητας του βακτηρίου. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία τα μικρότερα Ag NPs έχουν καλύτερη αντιμικροβιακή δράση οπότε το δείγμα pmaa@Ag85, που έχει αναπτύξει στην επιφάνειά του Ag NPs 1.5nm σε ποσοστό 60%, θεωρητικά θα έπρεπε να είχε καλύτερη αντιμικροβιακή δράση.

Η υπόθεση που δημιουργήθηκε για να υποστηρίξει αυτά τα αποτελέσματα σχετίζεται με την καθίζηση των δειγμάτων, την απορρόφησή τους στο UV Εικόνα 47β, και το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας των δειγμάτων Πίνακας 4. Συγκεκριμένα, το εύρος της καμπύλης απορρόφησης των δειγμάτων pmaa@Ag στο UV είναι αποτέλεσμα του ποσοστό κάλυψης επιφάνειας του πολυμερούς από AgNPs. Ο πίνακας 6 παρουσιάζει τα δείγματα pmaa@Ag85, pmaa@Ag155 και pmaa@Ag300 με τις αντίστοιχες εικόνες TEM και την κάλυψη επιφάνειας από AgNPs.

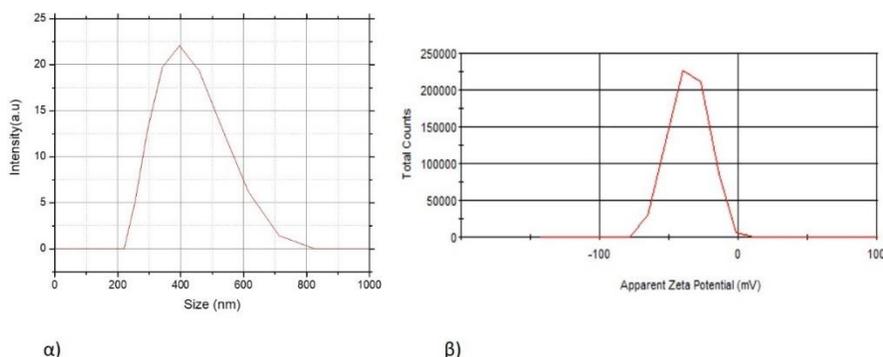
Πίνακας 9. Οι εικόνες TEM των δειγμάτων με τα αντίστοιχα ποσοστά κάλυψης της επιφάνειας από AgNPs.

Δείγμα	pmaa@Ag85	pmaa@Ag155	pmaa@Ag300
TEM			
Κάλυψη επιφάνειας με AgNPs (%)	44.1 ± 12.6%	17.6 ± 6.3%	2.8 ± 0.7%

Το δείγμα pmaa@Ag300, το οποίο είχε και την καλύτερη διασπορά στα υδατικά μέσα έχει κάλυψη επιφάνειας μόλις 2.8% σε αντίθεση με τα pmaa@Ag85 και pmaa@Ag155 που έχουν 44.1 και 17.7%, αντίστοιχα, το οποίο επαληθεύεται και από το εύρος της κορυφής απορρόφησης των δειγμάτων στο φάσμα UV Vis (Εικόνα 47β). Μικρό ποσοστό κάλυψης επιφάνειας συνεπάγεται με ελεύθερες πολυμερικές αλυσίδες (πλευρικές καρβοξυλικές ομάδες) που συντελούν στην καλή διασπορά των νανοσφαιρών pmaa, την δέσμευση μορίων νερού στην επιφάνειά τους και κατ' επέκταση την ενίσχυση του ρυθμού διάλυσης των Ag NPs. Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος η αντιμικροβιακή δράση των Ag NPs είναι άμεσα εξαρτώμενη από τον ρυθμό διάλυσής τους [43]. Συμπερασματικά, ο μηχανισμός αντιμικροβιακής δράσης, σε αυτή την μελέτη, αποδίδεται στην καλή διασπορά των νανοσφαιρών pmaa@Ag300 σε υδατικά μέσα, τα οποία ενισχύουν το ρυθμό διάλυσης των AgNPs, παράγοντας με αυτόν τον τρόπο ιόντα αργύρου με βακτηριοκτόνο δράση. Οφείλει να σημειωθεί ότι οι τιμές MIC/MBC για τα δύο στελέχη που εξετάστηκαν είναι χαμηλές συγκριτικά με τα αποτελέσματα που υπάρχουν στην βιβλιογραφία (10-100μg/mL)[44, 103-106].

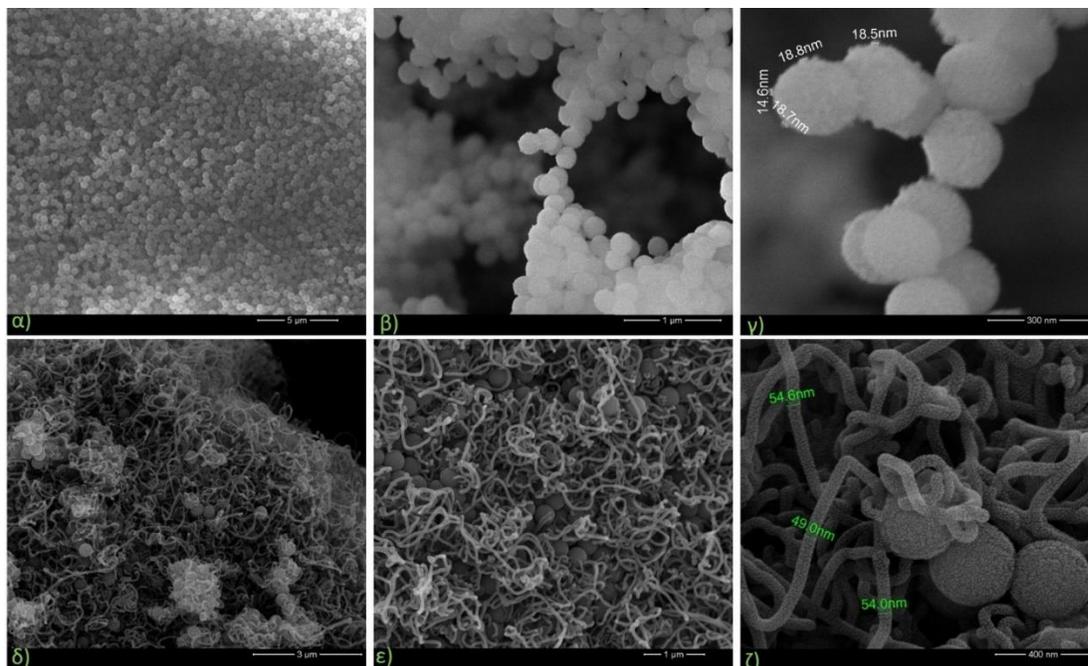
4.4 SiO₂@CNTs Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια νανοσφαιρών πυριτίας.

Η Εικόνα 53 απεικονίζει τα αποτελέσματα δυναμικής σκέδασης φωτός των νανοσφαιρών πυριτίας. Παρατηρείται από την Εικόνα 53 α) ότι οι σφαίρες έχουν υδροδυναμική διάμετρο 400nm και εμφανίζουν ζ-δυναμικό στα -40mV λόγω των επιφανειακών υδροξυλίων της πυριτίας τα οποία αποπρωτονιώνονται στο νερό και δημιουργούν αρνητικό φορτίο, εικόνα 53 β).



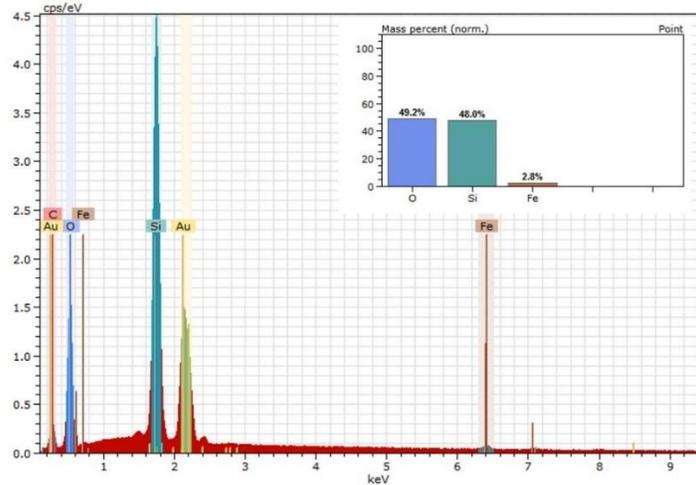
Εικόνα 53. α) Μέση υδροδυναμική διάμετρος και β) ζ-δυναμικό των νανοσφαιρών SiO₂

Στην Εικόνα 54 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα FE-SEM του μορφολογικού χαρακτηρισμού των δομών. Συγκεκριμένα, στην Εικόνα 54 α) απεικονίζονται οι σφαίρες SiO₂ με μέση διάμετρο στα 200nm ενώ στις Εικόνες 54 β) και γ) παρουσιάζονται οι σφαίρες SiO₂ μετά την τροποποίηση τους με χλωριούχο σίδηρο και την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου (IONPs) μέσα στο φούρνο (SiO₂@IONPs). Είναι εμφανές από την Εικόνα 54 γ) ότι οι σφαίρες SiO₂ έχουν αναπτύξει IONPs στην επιφάνειά του με διαμέτρους περίπου στα 18nm. Παρόλα αυτά, αρκετές νανοσφαίρες δεν εμφανίζουν IONPs. Οι εικόνες 54 δ)-ζ) παρουσιάζουν την μορφολογία των δομών μετά την ανάπτυξη των CNTs στην επιφάνεια των σφαιρών SiO₂. Παρατηρείται πως έχουν αναπτυχθεί νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) με μέση διάμετρο στα 50nm ενώ όπως και στην περίπτωση των IONPs ορισμένες σφαίρες δεν φαίνεται να έχουν αναπτύξει CNTs.

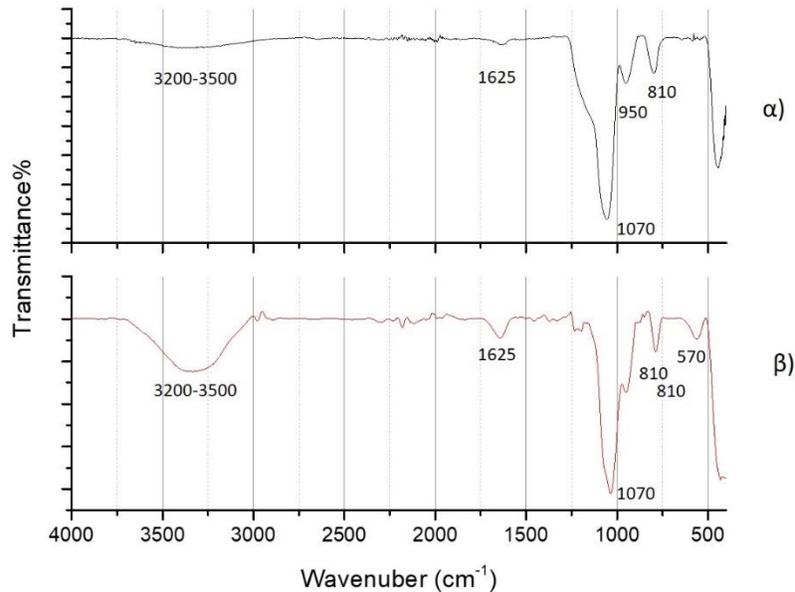


Εικόνα 54. Εικόνες FE-SEM α) νανοσφαιρών SiO_2 , β), γ) $\text{SiO}_2@IONPs$, δ-ζ) $\text{SiO}_2@CNTs$

Στην Εικόνα 55 παρουσιάζεται το φάσμα EDS των σφαιρών μετά την ανάπτυξη των IONPs. Οι κορυφές στα 6 και 0.8 keV είναι χαρακτηριστικές κορυφές των ηλεκτρονίων το κρυσταλλικού σιδήρου ενώ η ποσοτικοποίηση έδειξε 2.8% σίδηρο στις δομές. Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκε υπέρυθη φασματοσκοπία FT-IR στις δομές SiO_2 και $\text{SiO}_2@IONPs$ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 56. Στην Εικόνα 56 α) φαίνεται το δείγμα των νανοσφαιρών SiO_2 με χαρακτηριστικές δονήσεις στους 810 , 1070 cm^{-1} και 950 cm^{-1} οι οποίες απευθύνονται στις χαρακτηριστικές δονήσεις του σιλοξάνιου (Si-O-Si) ενώ οι κορυφές στους $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ και 1625 cm^{-1} απευθύνονται στις δονήσεις του υδροξυλίου της πυριτίας ή του νερού από πιθανή υγρασία που είχε μείνει στο δείγμα. Το δείγμα $\text{SiO}_2@IONPs$, Εικόνα 56 β), παρατηρούνται οι ίδιες δονήσεις με μια ακόμα δόνηση στους 570 cm^{-1} χαρακτηριστική του δεσμού Si-O-Fe-O[107].

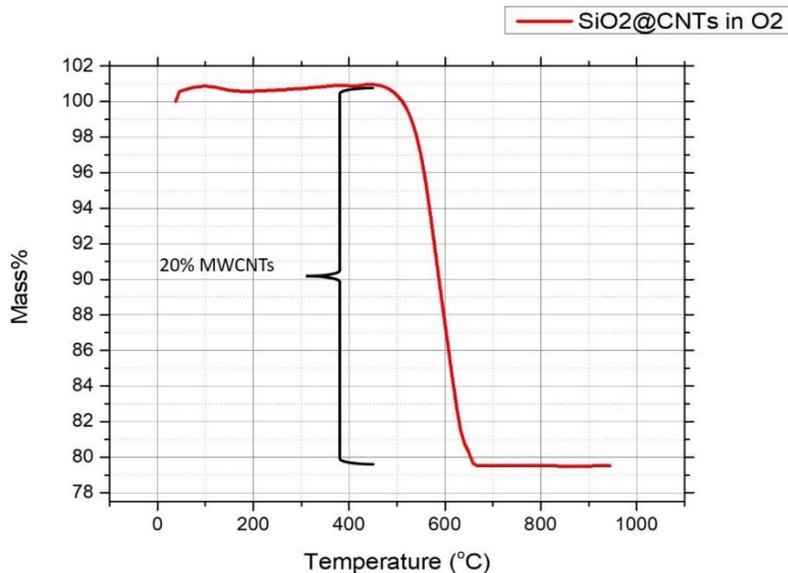


Εικόνα 55. Φάσμα EDX των νανοδομών SiO₂@IONPs



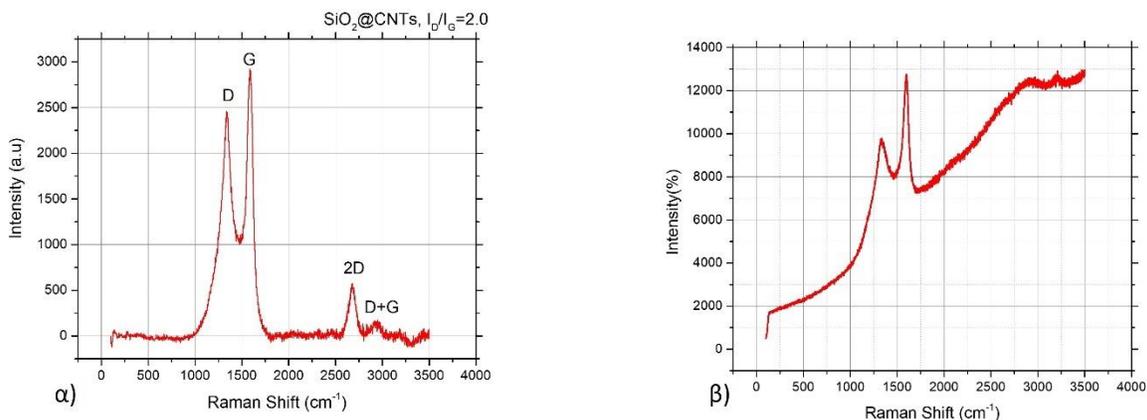
Εικόνα 56. Φάσματα FT-IR των νανοδομών α) SiO₂ και β) SiO₂@IONPs

Για τον ποσοτικό και ποιοτικό χαρακτηρισμό των ανεπτυγμένων νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια των νανοσφαιρών SiO₂ έλαβαν χώρα αναλύσεις TGA και σκέδαση Raman, αντίστοιχα. Στην Εικόνα 57 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα TGA για το δείγμα SiO₂@CNTs. Παρατηρείται ότι από τους 450 °C έως τους 600°C, το δείγμα χάνει το 20% της μάζας του. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος λαμβάνει χώρα η θερμική οξείδωση των MWCNTs άρα δημιουργείται η υπόθεση ότι το δείγμα SiO₂@CNTs περιέχει 20% MWCNTs και 80% πυριτία. Παρόλα αυτά, αξίζει να σημειωθεί ότι στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος οξειδώνεται θερμικά και ο άμορφος άνθρακας, οπότε δεν εξαλείφεται η πιθανότητα στο 20% που ανιχνεύθηκε να περιλαμβάνεται και άμορφος άνθρακας.[108]



Εικόνα 57. Διάγραμμα TGA των νανοδομών SiO₂@CNTs

Στην Εικόνα 58 παρουσιάζονται τα φάσματα σκέδασης Raman για το δείγμα SiO₂@CNTs. Το φάσμα που παρήγαγε το δείγμα δεν ήταν το ίδιο για όλες τις περιοχές που εξετάστηκαν αλλά παρουσίαζε 2 διαφορετικές μορφές όπως φαίνονται στις εικόνες 58 α) και β). Αναφορικά με το φάσμα τις Εικόνας 58 α), η πρώτη κορυφή στους 1350 cm⁻¹ είναι η D κορυφή και συσχετίζεται με τις ατέλειες του γραφιτικού πλέγματος, η δεύτερη κορυφή G στους 1580 cm⁻¹, είναι η κορυφή της χαρακτηριστικής δόνησης των φωνονίων του άνθρακα ενώ η τρίτη κορυφή στους 2690 cm⁻¹ είναι η 2D και αποτελεί την ουσιαστική ένδειξη MWCNTs στο δείγμα καθώς εμφανίζεται μόνο στις κρυσταλλικές ανθρακικές δομές όπως του γραφίτη, του γραφενίου και των CNTs. Ο λόγος των εμβαδών των κορυφών D προς G (I_d/I_g) δίνει πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα των παραγόμενων CNTs και τις ατέλειες της γραφιτικής τους δομής. Παρατηρείται πως ο λόγος I_d/I_g για το δείγμα SiO₂@CNTs είναι 2, ένδειξη πως οι CNTs που αναπτύσσονται πάνω στην επιφάνεια των νανοσφαιρών SiO₂ παρουσιάζουν ατέλειες ή/και άμορφο άνθρακα. Από την άλλη μεριά στο φάσμα που παρουσιάζεται στην Εικόνα 58 β), εμφανίζονται χαρακτηριστικά οι κορυφές D, G και 2D. Επίσης, κρίνοντας από την γραμμή βάσης του φάσματος αυτές οι περιοχές χαρακτηρίζονται από έντονο θόρυβο που προκύπτει από το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου το οποίο, σύμφωνα με την ποσοτική ανάλυση του TGA αποτελεί το 80% του δείγματος.

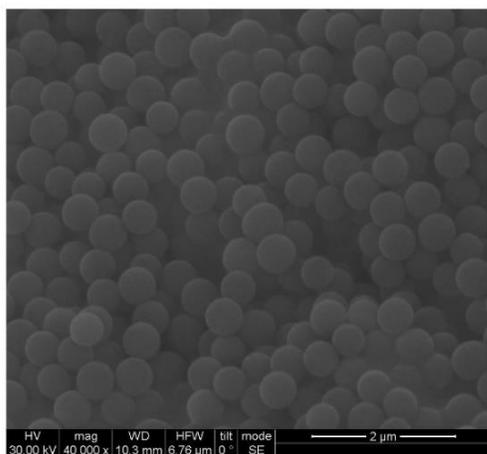


Εικόνα 58. Φάσματα σκέδασης Raman για το δείγμα SiO₂@CNTs.

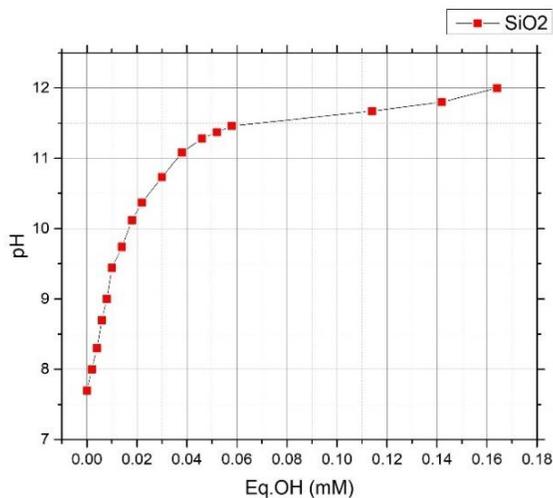
Συμπερασματικά, η τροποποίηση των νανοσφαιρών SiO₂ με FeCl₃ συντέλεσε στην ανάπτυξη IONPs στην επιφάνειά τους και στην συνέχεια στην ανάπτυξη CNTs, επιστρατεύοντας την καταλυτική δράση των IONPs. Παρόλα αυτά, ο μορφολογικός, ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός των δομών SiO₂@IONPs NPs και SiO₂@CNTs οδηγεί στην υπόθεση ότι αρκετές σφαίρες SiO₂ δεν αναπτύσσουν IONPs επηρεάζοντας έτσι τον αριθμό αλλά και την ποιότητα των παραγόμενων CNTs. Προκύπτει, λοιπόν η ανάγκη βελτιστοποίησης της πειραματικής διαδικασίας δίνοντας έμφαση στον μηχανισμό προσέγγισης των ιόντων σιδήρου στις επιφάνεια των νανοσφαιρών SiO₂, ο οποίος βασίζεται στην ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση θετικά φορτισμένων κατιόντων με τις αρνητικά φορτισμένες υδροξυλομάδες της πυριτίας στο νερό. Η βιβλιογραφική έρευνα που ακολούθησε οδήγησε σε 2 τρόπους αποπρωτονίωσης των υδροξυλομάδων στο υδατικό δ/μα διασποράς τους, i) μέσω αύξησης της θερμοκρασίας και ii) μέσω αύξησης του pH, όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων pmaa@Ag.[84, 109]

4.4.1 SiO₂@CNTs. Επίδραση θερμοκρασίας και pH στην ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα.

Για την αξιολόγηση της επίδρασης της θερμοκρασίας και του pH στην προσέγγιση κατιόντων σιδήρου στην επιφάνεια των νανοσφαιρών πυριτίας παράχθηκε εκ νέου υλικό. Πριν την τροποποίηση με χλωριούχο σίδηρο έγινε ανάλυση SEM για την αναγνώριση του μεγέθους των νανοσφαιρών και στην συνέχεια πιλοδότηση με καυστικό νάτριο ώστε να αναγνωρισθεί η τιμή pH αποπρωτονίωσης των υδροξυλομάδων, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις Εικόνες 59 α) και β), αντίστοιχα.



α)

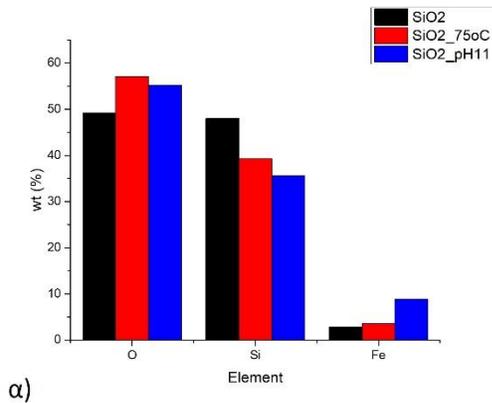


β)

Εικόνα 59. Εικόνες SEM νανοδομών SiO₂, β) Καμπύλη τιτλοδότησης των νανοδομων SiO₂

Η ανάλυση της Εικόνας 59 α) με το λογισμικό ImageJ έδειξε ότι το μέσο μέγεθος των σφαιρών πυριτίας που προέκυψαν ήταν 490 ± 30 nm. Από την άλλη μεριά η καμπύλη τιτλοδότησης με καυστικό νάτριο 0.1M παρουσιάζει αύξηση του pH με την σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης NaOH στο δ/μα μέχρι και την τιμή 11. Από εκεί και έπειτα, η κλίση της καμπύλης αλλάζει μέχρι και την τιμή 11.5 όπου δημιουργείται ένα πλατώ. Όπως και στην περίπτωση των νανοσφαιρών pmaa, η τιμή στην οποία η καμπύλη τιτλοδότησης αλλάζει την κλίση της είναι και η τιμή όπου λαμβάνει χώρα και η αποπρωτονίωση των υδροξυλομάδων στο δείγμα, συνεπώς η τιμή στο pH 11 αποτέλεσε και την τιμή στην οποία έγινε η τροποποίηση των σφαιρών SiO₂ με χλωριούχο σίδηρο. Παρομοίως, σε προηγούμενη μελέτη οι Emanji και λοιποί παρουσίασαν την επιλεκτική προσρόφηση πεπτιδίων στην επιφάνεια νανοσφαιρών πυριτίας συναρτήσει του pH. Στα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι ο ιονισμός της επιφάνειας των νανοσφαιρών σφαιρών SiO₂ αυξάνεται γραμμικά από τα όξινα στα βασικά pH ενώ το φαινόμενο είναι πιο έντονο για νανοσφαίρες με διάμετρο μεγαλύτερη των 400nm.[110] Επιπροσθέτως, ο Fleming και λοιποί συσχέτισαν την υδρόλυση του πυριτικού οξέος με την διαλυτότητά του σε υδατικά δ/τα συναρτήσει του pH και της θερμοκρασίας ενώ τα αποτελέσματά τους έδειξαν την γραμμική αύξηση της διαλυτότητας των σωμάτων πυριτίας σε θερμοκρασίες έως και 300 °C και σε τιμές pH έως 12.[111]

Η τιτλοδότηση που παρουσιάστηκε αλλά και η βιβλιογραφική έρευνα που έλαβαν χώρα οδήγησαν ώστε να τροποποιηθούν οι σφαίρες SiO₂ με χλωριούχο σίδηρο με δύο τρόπους. Στην πρώτη περίπτωση αφέθηκαν υπό ανάδευση στους 75 °C για 3 ώρες παρουσία FeCl₃ ενώ στην 2^η περίπτωση στο υδατικό δ/μα των σφαιρών προστέθηκε NaOH (0.1M) ώστε να φτάσει το pH στην τιμή 11 και στην συνέχεια προστέθηκε ο FeCl₃ και το δ/μα αφέθηκε προς ανάδευση για 3 ώρες. Η αξιολόγηση ως προς την ποσοτικοποίηση του σιδήρου στο κάθε δ/μα έγινε με φασματοσκοπία EDS, τα αποτελέσματα της οποίας εμφανίζονται στην Εικόνα 60.

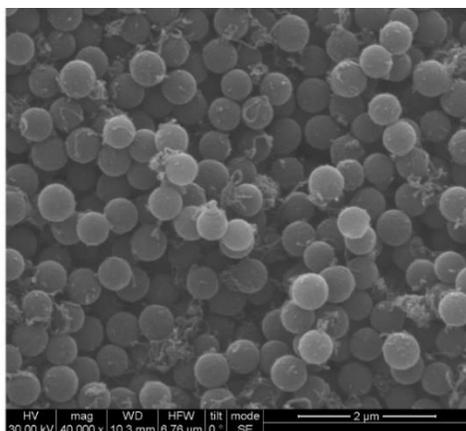


	O wt. %	Si wt. %	Fe wt. %
SiO2	49.2	48	2.8
SiO2_75oC	57.1	39.3	3.6
SiO2_pH 11	55.2	35.6	8.9

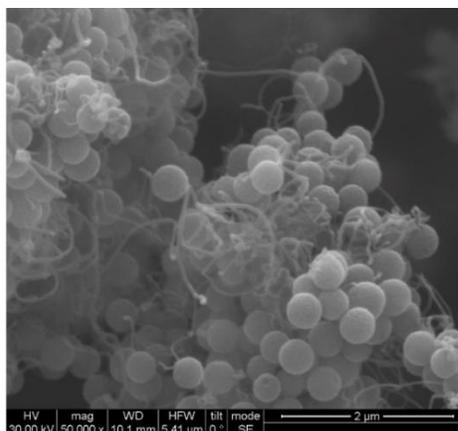
Εικόνα 60. α) Φάσμα EDX των νανοδομών SiO₂ τροποποιημένων με FeCl₃ στους 75 οC και σε pH 11, β) πίνακας με τις τιμές των ποσοστών στοιχειακής ανάλυσης

Στην Εικόνα 60 α) παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση της στοιχειακής ανάλυσης EDS για το κάθε δείγμα ενώ στην Εικόνα 60 β) βρίσκεται ο πίνακας με τις τιμές. Αναφορικά με το ποσοστό σιδήρου χωρίς την επίδραση της θερμοκρασίας ή του pH το ποσοστό σιδήρου εντοπίζεται στο 2.8 wt%, με την αύξηση της θερμοκρασίας το ποσοστό σιδήρου αυξάνεται στο 3.6% ενώ μετά από 3 ώρες ανάδευση σε pH 11 αυξάνεται στο 8.9 wt %. Τα ποσοστά του οξυγόνου φαίνεται να αυξάνονται με την επίδραση τόσο της θερμοκρασίας και όσο και του pH, ενώ το πυρίτιο σταδιακά μειώνεται δοσμένης της αύξησης των άλλων δύο στοιχείων. Η αύξηση του ποσοστού του οξυγόνου ενδεχομένως να οφείλεται στην δημιουργία οξειδίων του σιδήρου τόσο με την θερμοκρασία όσο και με το βασικό pH.

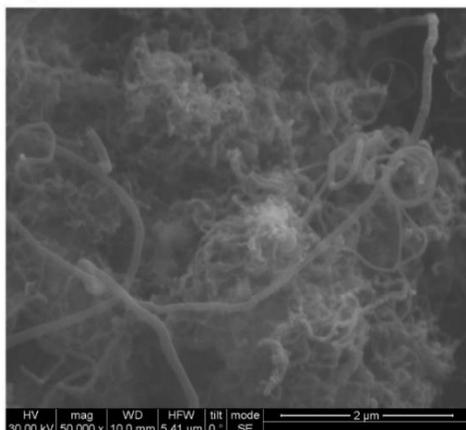
Στην συνέχεια ακολούθησε η ανάπτυξη CNTs και για τα τρία δείγματα σύμφωνα με την διαδικασία όπως παρουσιάζεται στην παράγραφο 2.4 του πειραματικού μέρους. Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός έγινε με μικροσκοπία SEM ενώ ο ποσοτικός και ποιοτικός χαρακτηρισμός έλαβε χώρα με μετρήσεις TGA και Raman, αντίστοιχα.



α) SiO₂



β) SiO₂_75°C



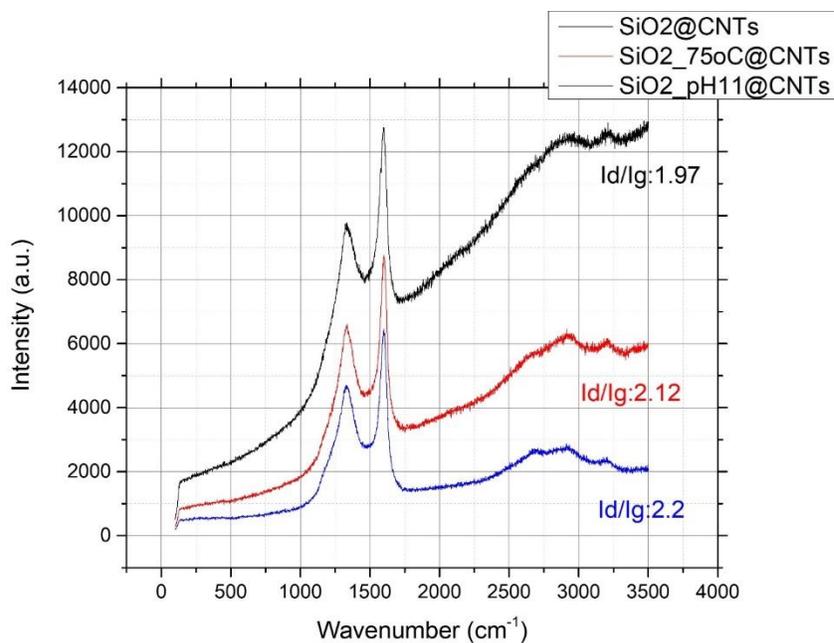
γ) SiO₂_pH 11

Δείγμα	Διάμετρος CNTs	T.A.
SiO ₂ @CNTs	30	11
SiO ₂ _75°C@CNTs	32	8
SiO ₂ _pH11@CNTs	63	24

δ)

Εικόνα 61. Εικόνες SEM α) SiO₂@CNTs, β) SiO₂_75°C@CNTs, γ) SiO₂_pH11@CNTs και δ) Πίνακας με τις διαμέτρους των CNTs των δειγμάτων και τις τυπικές αποκλίσεις τους

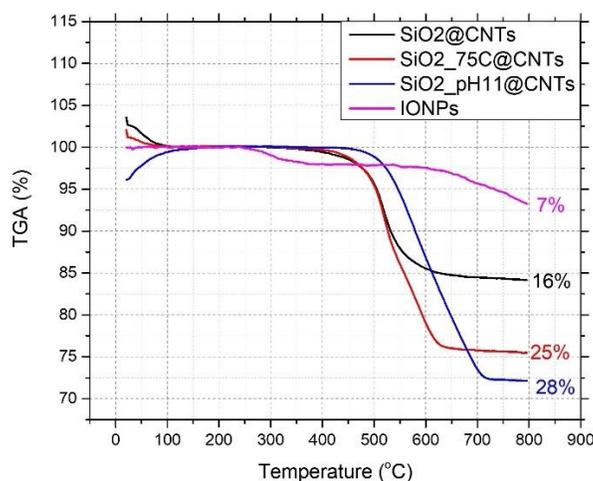
Τα αποτελέσματα της μικροσκοπίας SEM για τα δείγματα SiO₂@CNTs, SiO₂_75°C@CNTs και SiO₂_pH11@CNTs παρουσιάζονται στις εικόνες 61 α-γ) αντίστοιχα, ενώ στην Εικόνα 61 δ) φαίνεται η διάμετρος των εκάστοτε CNTs καθώς και η τυπική απόκλιση (T.A) της κάθε τιμής. Αναφορικά με το δείγμα SiO₂@CNTs η ανάλυση SEM έδειξε κυρίως σφαίρες πυριτίας και ένα μικρό αριθμό CNTs τα οποία έχουν μέση διάμετρο 30±11 nm. Για το δείγμα SiO₂_75°C φαίνεται να έχει αναπτύξει περισσότερους CNTs με μέση διάμετρο 32±8nm ενώ στο δείγμα SiO₂_pH11 παρατηρούνται κυρίως CNTs με μεγαλύτερες διαμέτρους και μεγαλύτερη κατανομή διαμέτρων συγκριτικά με τα άλλα 2 δείγματα (63±24nm).



Εικόνα 62. Φάσματα σκέδασης Raman των νανοδομών $\text{SiO}_2@\text{CNTs}$, $\text{SiO}_2_{75^\circ\text{C}}@\text{CNTs}$ και $\text{SiO}_2_{\text{pH11}}@\text{CNTs}$

Παρόμοια αποτελέσματα αναφορικά με την απόδοση του εκάστοτε δείγματος στην ανάπτυξη CNTs φαίνονται και από την ανάλυση Raman, Εικόνα 62. Παρατηρείται ότι η γραμμή βάσης του φάσματος σκέδασης Raman σταδιακά τείνει προς το μηδέν, προχωρώντας από το δείγμα SiO_2 στο $\text{SiO}_2_{75^\circ\text{C}}$ και τέλος στο δείγμα $\text{SiO}_2_{\text{pH11}}$. Επίσης, η κορυφή 2D στου 2600 cm^{-1} , χαρακτηριστική κορυφή δόνησης των CNTs, δεν είναι διακριτή αλλά εμφανίζεται σαν "ώμος". Ο λόγος Id/Ig είναι 1.97, 2.12, και 2.2 για τα δείγματα $\text{SiO}_2@\text{CNTs}$, $\text{SiO}_2_{75^\circ\text{C}}@\text{CNTs}$ και $\text{SiO}_2_{\text{pH11}}@\text{CNTs}$, αντίστοιχα, ένδειξη πως και τα 3 δείγματα ανέπτυξαν CNTs με αρκετές ατέλειες στην γραφική τους δομή ή/και άμορφο άνθρακα.

Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης TGA παρουσιάζονται στην Εικόνα 63.



Εικόνα 63. Καμπύλες α) TGA των νανοδομών SiO₂@CNTs , SiO₂_75oC@CNTs, SiO₂_pH11@CNTs και IONPs.

Η εικόνα 63 α) παρουσιάζει τις καμπύλες TGA των τριών δειγμάτων. Από τα αποτελέσματα TGA φαίνεται πως τα δείγματα SiO₂@CNTs , SiO₂_75°C@CNTs και SiO₂_pH11@CNTs, έχασαν 16%, 25% και 28% της μάζας τους, αντίστοιχα. Η θερμική αποδόμηση των δειγμάτων SiO₂@CNTs και SiO₂_75°C@CNTs ξεκινάει περίπου στους 400 °C και τελειώνει μετά τους 600 °C, ενώ για το δείγμα SiO₂_pH11@CNTs η θερμική αποδόμηση έχει μετατοπιστεί κατά 50 βαθμούς κελσίου (στους 450 °C). Αυτή η μετατόπιση οφείλεται ενδεχομένως στην ύπαρξη μεγαλύτερου ποσοστού IONPs σε αυτό το δείγμα. Για την περεταίρω διερεύνηση αυτής της υπόθεσης, IONPs με επικάλυψη ολεϊκού οξέος μετρήθηκαν στο TGA. Από την καμπύλη TGA των IONPs (μωβ καμπύλη) παρατηρείται μια αρχική απώλεια μάζας της τάξης του 2%, στους 250 °C, που οφείλεται στην επικάλυψη του ολεϊκού οξέος, ενώ η αποδόμηση των IONPs ξεκινάει μετά τους 550 °C , ενώ μέχρι τους 800 °C έχουν χάσει ακόμα ένα 5% από την αρχική τους μάζα. Ενώ το σημείο τήξης των οξειδίων του σιδήρου εντοπίζεται μετά τους 1000 °C, η θερμοκρασία η οποία τα IONPs εκκινούν την θερμική τους αποδόμηση είναι εξαρτώμενη από το μέγεθός τους, λόγω της ειδικής τους επιφάνειας.[112] Συμπερασματικά, αξιολογώντας από τα ποσοστά σιδήρου στην ανάλυση EDS (Εικόνα 60) και τις καμπύλες TGA του δείγματος SiO₂_pH11@CNTs και των IONPs, το δείγμα SiO₂_pH11@CNTs ανέπτυξε περισσότερες δομές IONPs με ευρεία κατανομή μεγεθών, κάτι το οποίο φαίνεται και από την ανάλυση SEM αυτού του δείγματος (Εικόνα 61).

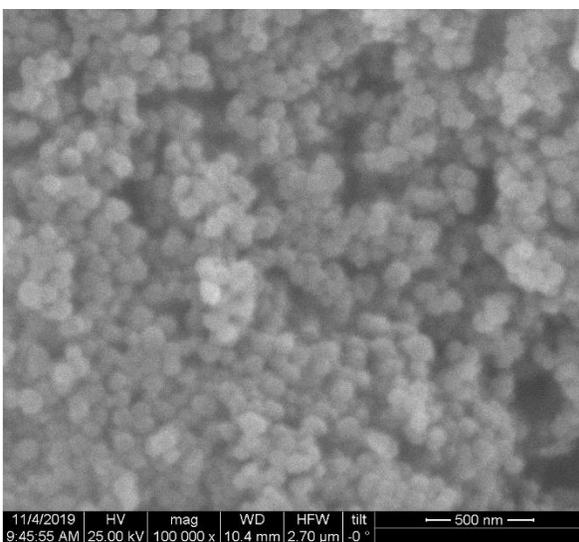
Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό πως η αύξηση του ποσοστού του σιδήρου συντελεί στην αύξηση του ποσοστού των παραγόμενων IONPs και κατ' επέκτασή σε αύξηση του ποσοστού CNTs όπως παρατηρήθηκε από την ανάλυση RAMAN και TGA. Παρόλα αυτά η επίδραση του pH οδήγησε σε CNTs με ευρεία κατανομή διαμέτρων συγκριτικά με την επίδραση της θερμοκρασίας. Όπως προαναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος η διάμετρος των παραγόμενων CNTs εξαρτάται άμεσα από την διάμετρο των καταλυτικών IONPs, τα οποία σχηματίζονται μέσα στο φούρνο, ενώ η διάμετρος του καταλυτικού νανοσωματιδίου

επηρεάζεται από το ποσοστό του σιδήρου που δεσμεύεται στην επιφάνεια της πυριτίας. Συμπερασματικά, το βασικό pH, συντέλεσε στην ανάπτυξη νανοσωματιδίων σιδήρου διαφορετικών μεγεθών και κατά συνέπεια στην ανάπτυξη CNTs με ευρεία κατανομή διαμέτρων.

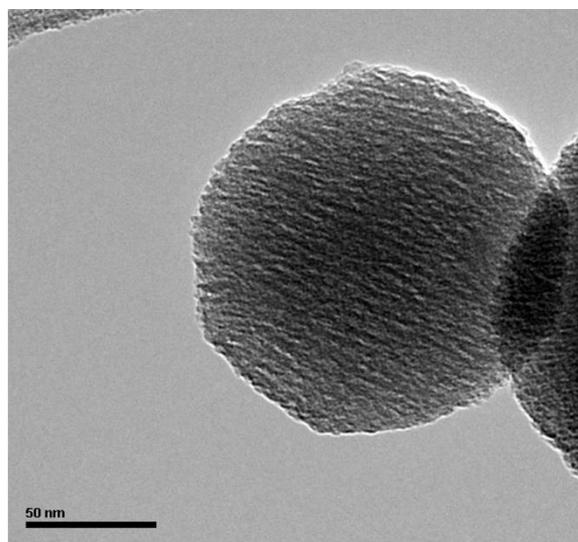
Η επόμενη παράμετρος η οποία οφείλει να εξεταστεί είναι το πορώδες, καθώς θα μπορούσε δυνητικά να συντελέσει στον έλεγχο ανάπτυξης των IONPs στην επιφάνεια των νανοσφαιρών SiO₂. Σε παλαιότερη έρευνα οι Zhang και λοιποί μελέτησαν σκόνες ζεόλιθου με διαφορετικά πορώδη, την επίδραση του πορώδους στην ανάπτυξη νανοσωματιδίων σιδήρου στην επιφάνειά τους, και στην συνέχεια στην ανάπτυξη CNTs. Τα αποτελέσματα τους έδειξαν μια γραμμική αύξηση της διαμέτρου των CNTs με την αύξηση του μεγέθους του πορώδους των δομών ζεόλιθου.[113] Για να εξεταστεί η επίδραση της θερμοκρασίας και του pH σε πορώδη πυριτικές νανοδομές, η επόμενη μελέτη εστίασε στην σύνθεση νανοδομών πυριτίας με μεσοπορώδες, στις οποίες επαναλήφθηκε η παραπάνω αξιολόγηση.

4.4.2. mSiO₂@CNTs. Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια μεσοπορώδους πυριτίας.

Για την μελέτη της μεταβλητής του πορώδους συντέθηκαν νανοσφαίρες πυριτίας με μεσοπορώδες (mSiO₂). Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των νανοδομών αυτών έλαβε χώρα με μικροσκοπία SEM και TEM ενώ η ποροσιμετρία BET χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό της ειδικής επιφάνειας των σφαιρών και της μέσης κατανομής των πόρων.



α)

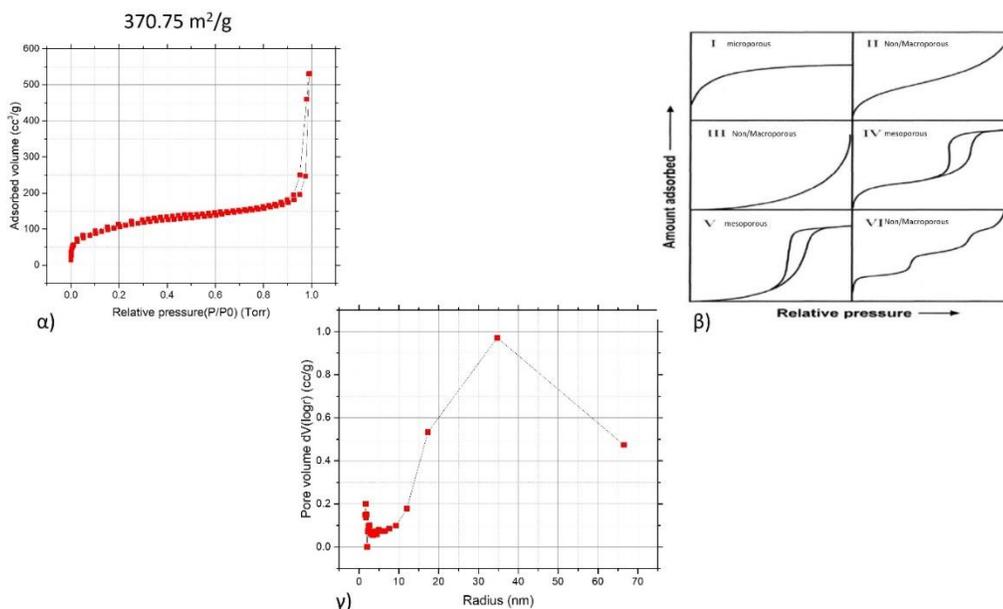


β)

Εικόνα 64. Εικόνες α) SEM και β) TEM των νανοδομών mSiO₂

Στην Εικόνα 64 εμφανίζονται τα αποτελέσματα SEM και TEM των νανοδομών mSiO₂. Από τα αποτελέσματα SEM παρατηρείται πως συντέθηκαν νανοσφαίρες πυριτίας με διάμετρο 96±11nm ενώ από την εικόνα TEM παρατηρείται με μεγαλύτερη ευκρίνεια το μέγεθος των σφαιρών ενώ η διέλευση της ακτίνας ηλεκτρονίων από τις νανοσφαίρες

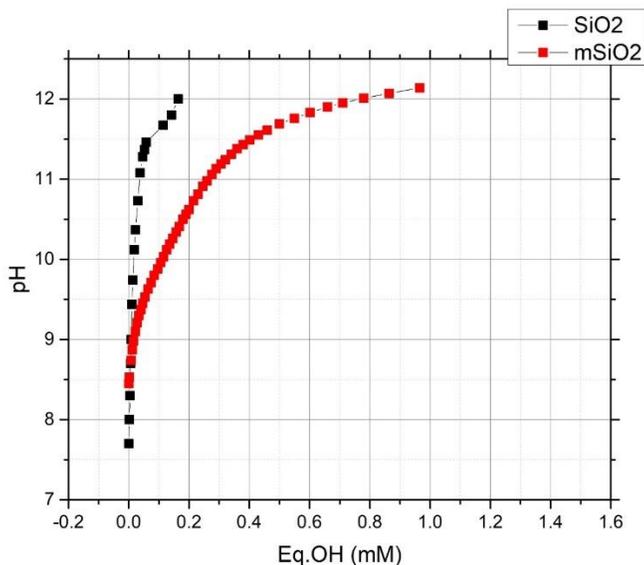
αποτελεί ένδειξη της πορώδους δομής των σφαιρών. Η μελέτη του πορώδους έγινε με ποροσιμετρία αζώτου BET τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στην Εικόνα 65.



Εικόνα 65 α) Καμπύλη ισόθερμης ρόφησης/εκρόφησης των νανοσφαιρών $mSiO_2$, β) Βιβλιογραφικές ενδείξεις καμπυλών ρόφησης/εκρόφησης υλικών με διαφορετικά πορώδη, γ) Διάγραμμα κατανομής μεγεθών των πόρων των νανοσφαιρών $mSiO_2$

Στην Εικόνα 65 α) παρουσιάζονται οι καμπύλες ισόθερμες ρόφησης και εκρόφησης των δομών $mSiO_2$, ενώ στην Εικόνα 65 β) παρουσιάζονται οι μορφές των καμπυλών ρόφησης/εκρόφησης για υλικά με μικρο, μέσο, μάκρο ή καθόλου πορώδες, όπως βρέθηκαν στην βιβλιογραφία.[114] Συγκρίνοντας τις δύο εικόνες παρατηρείται πως η εικόνα των καμπυλών του υλικού $mSiO_2$ έχει χαρακτηριστικά από τις καμπύλες τύπου IV, καθώς ο προσροφούμενος όγκος αυξάνεται εκθετικά στις αρχικές τιμές της σχετικής πίεσης αλλά και χαρακτηριστικά τύπου III καθώς στις μεγάλες τιμές σχετικής πίεσης ο ροφούμενος όγκος αζώτου δεν παρουσιάζει πλατό. Τα αποτελέσματα γίνονται πιο ξεκάθαρα με την κατανομή μεγεθών των πόρων, εικόνα 65 γ), όπου παρατηρούνται αρκετά σημεία κάτω από τα 5nm αλλά και κάποια πάνω από τα 10, ενώ το μέσο πορώδες όπως μετρήθηκε από τον αλγόριθμο ανάλυσης του οργάνου ήταν στα 4nm. Επίσης, η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε στα 370.75 m²/g χρησιμοποιώντας την εξίσωση BET στο εύρος σχετικής πίεσης P/P₀ από 0.1 έως 0.3. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η ειδική επιφάνεια της μεσοπορώδους πυριτίας κυμαίνεται από τα 350-1204 m²/g ενώ το μεσοπορώδες χαρακτηρίζεται από ένα εύρος πόρων της τάξης του 2-50nm[115]. Συμπερασματικά, αξιολογώντας τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας αζώτου γίνεται κατανοητό ότι οι δομές $mSiO_2$ που αναπτύχθηκαν έχουν πόρους τόσο στο μεσοπορώδες και κάποιους πόρους στην κλίμακα του μακροπορώδους, ενώ η ειδική τους επιφάνεια κατατάσσεται στο κάτω όριο των του εύρους της ειδικής επιφάνειας που χαρακτηρίζει τα μεσοπορώδη υλικά. Στην Εικόνα 66 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της καμπύλης

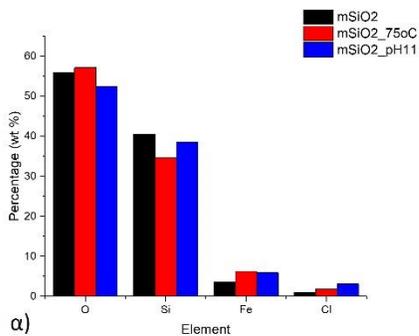
πιπλοδότησης των δομών $mSiO_2$ με καυστικό νάτριο σε σύγκριση με την αντίστοιχη καμπύλη των δομών SiO_2 (Εικόνα 59 β)).



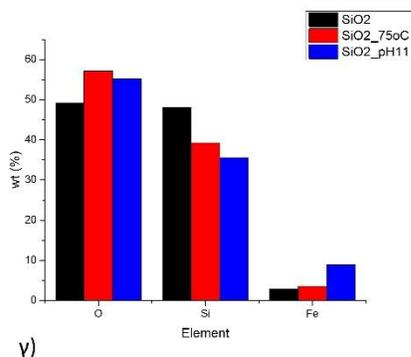
Εικόνα 66. Καμπύλη τιπλοδότησης των δομών SiO_2 (μαύρο) και $mSiO_2$ (κόκκινο)

Από την Εικόνα 66 παρατηρείται πως στις νανοσφαίρες $mSiO_2$, η κλίση της καμπύλης αλλάζει στην τιμή pH 11, κάτι το οποίο παρατηρείται και για το δείγμα SiO_2 . Παρόλα αυτά η αλλαγή στην κλίση της καμπύλης τιπλοδότησης του δείγματος $mSiO_2$ λαμβάνει χώρα σε συγκέντρωση $NaOH$ 0.4mM σε αντίθεση με το δείγμα SiO_2 στο οποίο η αλλαγή της κλίσης συμβαίνει σε συγκέντρωση 0.03mM. Επίσης, το αρχικό pH του δείγματος $mSiO_2$ είναι στην τιμή 8.45, ενώ του SiO_2 στην τιμή 7.7. Οι διαφορές που παρατηρούνται στα δύο δείγματα οφείλονται στην μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια που παρουσιάζει το δείγμα $mSiO_2$ λόγω του πορώδους και του μεγέθους του, με αποτέλεσμα ο αριθμός των υδροξυλομάδων που εκτίθενται στο νερό αλλά και στην αποπρωτονίωση (κατά την τιπλοδότηση) να είναι πολύ μεγαλύτερος (ανά μονάδα επιφάνειας).

Στην συνέχεια ακολούθησε η ανάδευση των $mSiO_2$ σε υδατικό διάλυμα τρισθενή χλωριούχου σιδήρου $FeCl_3$ (10mM) στις ίδιες συνθήκες που αναδεύθηκαν και το δείγμα SiO_2 , δηλαδή με απλή ανάδευση ($mSiO_2$), ανάδευση σε θερμοκρασία 75 °C ($mSiO_2_{75^\circ C}$) και ανάδευση αφού το pH είχε ρυθμιστεί στην τιμή που εντοπίστηκε από την τιπλοδότηση με καυστικό νάτριο ($mSiO_2_{pH11}$). Η Εικόνα 67 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης EDS για τις νανοσφαίρες $mSiO_2$ σε σύγκριση με την ίδια ανάλυση για τις νανοσφαίρες SiO_2 που παρουσιάστηκαν στην Εικόνα 60 α).



	O wt. %	Si wt. %	Fe wt. %	Cl wt%
mSiO ₂	56	40.5	3.5	1
mSiO ₂ _75oC	57.2	34.7	6.3	1.8
mSiO ₂ _pH 11	52.5	38.5	5.9	3.1



β)

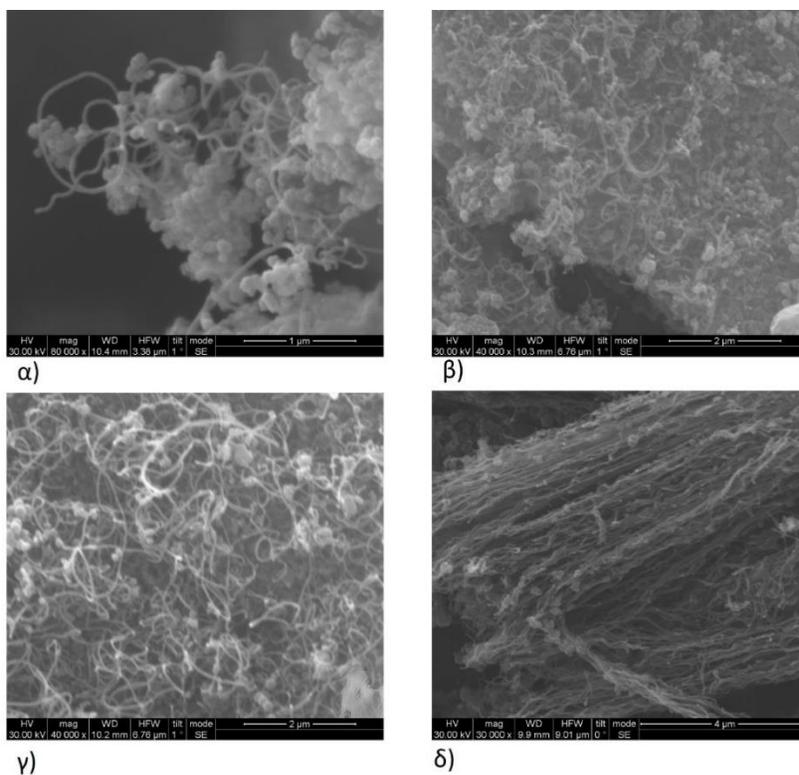
	O wt. %	Si wt. %	Fe wt. %
SiO ₂	49.2	48	2.8
SiO ₂ _75oC	57.1	39.3	3.6
SiO ₂ _pH 11	55.2	35.6	8.9

δ)

Εικόνα 67. α) Φάσμα EDS των δομών mSiO₂ τροποποιημένων με FeCl₃, β) Πίνακας με τις τιμές των ποσοστών της στοιχειακής ανάλυσης EDX των δομών mSiO₂ γ) Φάσμα EDS των νανοδομών SiO₂ τροποποιημένων με FeCl₃, δ) Τιμές των ποσοστών της στοιχειακής ανάλυσης EDX των νανοδομών SiO₂

Οι Εικόνες 67 α, β) παρουσιάζουν τα αποτελέσματα EDS για τα δείγματα mSiO₂ ενώ οι Εικόνες γ, δ) για τα δείγματα SiO₂. Αρχικά είναι εμφανές ότι όλα τα δείγματα mSiO₂ παρουσιάζουν το στοιχείο του χλωρίου το οποίο προέκυψε από τον χλωριούχο σίδηρο. Τα ανιόντα του χλωρίου δημιουργούν απωστικές δυνάμεις με τις αποπρωτονιομένες υδροξυλομάδες της πυριτίας οπότε θεωρητικά δεν θα έπρεπε να έχουν δεσμευτεί στις δομές, όπως συμβαίνει με όλα τα δείγματα SiO₂. Παρόλα αυτά η παρουσία χλωρίου στις δομές mSiO₂ ενδεχομένως να αποτελεί φαινόμενο προσρόφησης των ιόντων στο πορώδες κάτι το οποίο μπορεί να συμβαίνει και με τα κατιόντα σιδήρου. Αυτή η υπόθεση έρχεται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία και των εφαρμογών της μεσοπορώδους πυριτίας στον εξαγνισμό υδάτων από ρύπους όπως τα μεταλλικά ιόντα.[116] Επίσης, αξιολογώντας τα ποσοστά σιδήρου στον πίνακα στην Εικόνα 67 β) για τους διαφορετικούς τρόπους ανάδευσης των δομών mSiO₂ τόσο σε θερμοκρασία 75 °C όσο και σε pH 11, παρατηρείται πως και η θερμοκρασία και το pH προκαλούν την ίδια επίδραση στην αύξηση του ποσοστού του σιδήρου, ενώ οι σφαίρες mSiO₂ παρουσιάζουν περισσότερο σίδηρο από τις SiO₂ χωρίς την επίδραση της θερμοκρασίας και του pH. Παραδόξως, το βασικό pH δεν φαίνεται να έχει την ίδια επίδραση στο κ.β% του Fe στις δομές mSiO₂ συγκριτικά με τις δομές SiO₂. Οι διαφορές αυτές, ενδεχομένως, να οφείλονται στο ότι η πρόσδεση των ιόντων σιδήρου στη δομές mSiO₂ λαμβάνει χώρα όχι μόνο με μηχανισμούς ιοντοανταλλαγής αλλά και μέσω προσρόφησης.

Στην Εικόνα 68 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα SEM των δομών mSiO₂@CNTs, mSiO₂_75°C@CNTs, και mSiO₂_pH11@CNTs ενώ ο πίνακας 7 NTs.

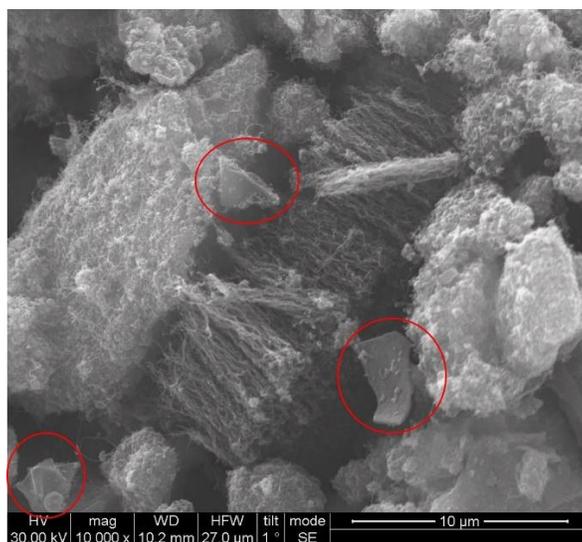


Εικόνα 68. Εικόνες SEM των νανοδομών α) $mSiO_2@CNTs$, β) $mSiO_2_{750C}@CNTs$, γ)-δ) $mSiO_2_{pH11}@CNTs$

Πίνακας 10. Τιμές μέσωσν διαμέτρων των ανεπτυγμένων CNTs στις νανοδομές $mSiO_2$, με τις αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις

Δείγμα	Διάμετρος	T.A.
$mSiO_2@CNTs$	41	5
$mSiO_2_{750C}@CNTs$	42	5
$mSiO_2_{pH11}@CNTs$	56	7
$mSiO_2_{pH11}@VACNTs$	27	6
$SiO_2@CNTs$	30	11
$SiO_2_{750C}@CNTs$	32	8
$SiO_2_{pH11}@CNTs$	63	24

Οι εικόνες SEM των δειγμάτων $mSiO_2@CNTs$, $mSiO_2_{75^\circ C}@CNTs$ και $mSiO_2_{pH11}@CNTs$ παρουσιάζονται στις Εικόνες 68 α), β), γ) και δ), αντίστοιχα. Στο δείγμα $mSiO_2@CNTs$ παρατηρούνται CNTs με μέση διάμετρο 41 nm ενώ στο δείγμα $mSiO_2_{75^\circ C}@CNTs$ υπήρχαν περισσότερες περιοχές με CNTs μέσης διαμέτρου 42 nm. Επίσης αξιολογώντας τον πίνακα 7 παρατηρείται ότι και τα τρία δείγματα $mSiO_2$ ανέπτυξαν CNTs με πιο στενές κατανομές συγκριτικά με τα δείγματα SiO_2 . Τα αποτελέσματα του δείγματος $mSiO_2_{pH11}@CNTs$ παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον καθώς κατά την μελέτη SEM εντοπίστηκαν 2 διαφορετικοί πληθυσμοί CNTs. Στην πρώτη περίπτωση, η ανάπτυξη των CNTs ήταν τυχαία ως προς την διεύθυνση με μέση διάμετρο 56 nm, Εικόνα 68 γ), αλλά εντοπίστηκαν και αρκετές περιοχές όπου είχαν αναπτυχθεί CNTs με ευθυγράμμιση ως προς μια διεύθυνση (Vertically aligned Carbon Nanotubes, VACNTs), των οποίων η διάμετρος ήταν 27nm, Εικόνα 68 δ). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ανάπτυξη των VACNTs λαμβάνει χώρα στις ίδιες συνθήκες με τα μη ευθυγραμμισμένα CNTs με την βασική διαφορά ότι τα καταλυτικά νανοσωματίδια πρέπει να βρίσκονται σε όσο πιο μεγάλη πυκνότητα γίνεται καθώς η υψηλή πυκνότητα περιορίζει την ανάπτυξη των VACNTs σε μία διεύθυνση.[117] Σύμφωνα με αυτή την θεωρία αλλά και τα πειραματικά αποτελέσματα σχηματίστηκαν δύο υποθέσεις για την ανάπτυξη VACNTs στο δείγμα $mSiO_2_{pH11}@CNTs$. Η πρώτη υπόθεση σχηματίστηκε μελετώντας την Εικόνα 69.



Εικόνα 69. Εικόνα SEM του δείγματος $mSiO_2_{pH11}@CNTs$ που έχουν αναπτυχθεί VACNTs

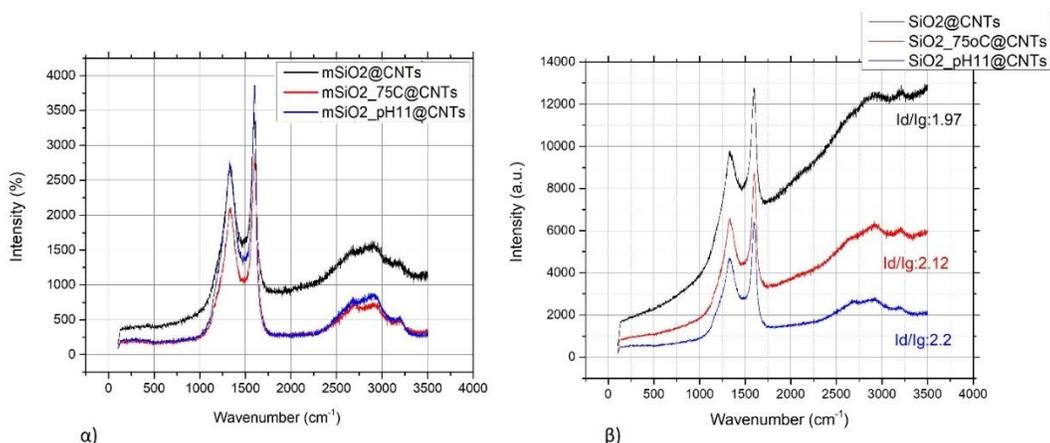
Η εικόνα 69 παρουσιάζει μία από τις περιοχές του δείγματος $mSiO_2_{pH11}@CNTs$ στην οποία φαίνονται VACNTs. Μέσα στην εικόνα επισημασμένες με κόκκινους κύκλους είναι περιοχές επίπεδες στις οποίες οι σφαίρες $mSiO_2$ ενδεχομένως να έχουν υποστεί πυροσυσσωμάτωση φέρνοντας με αυτόν τον τρόπο πιο κοντά τα καταλυτικά νανοσωματίδια που έχουν αναπτυχθεί πάνω στην επιφάνεια των νανοσφαιρών, αυξάνοντας έτσι την πυκνότητά τους. Σε προηγούμενη μελέτη οι Silencieux και λοιποί

έδειξαν πειραματικά την πυροσυσσωμάτωση νανοσωματιδίων $mSiO_2$ στο θερμοκρασιακό εύρος 500-900 °C, σχολιάζοντας πως η πυκνότητα του λεπτού υμενίου πυριτίας που σχηματίζονται κάθε φορά αύξανε την πυκνότητά του με την αύξηση της θερμοκρασίας, φτάνοντας μια μέγιστη τιμή στα 1,13g/cm³ στους 900°C.[118]

Η δεύτερη υπόθεση βασίστηκε στο γεγονός ότι τα VACNTs που σχηματίστηκαν έχουν μικρότερη διάμετρο (27nm) από την διάμετρο των CNTs που αναπτύχθηκαν σε τυχαίες διευθύνσεις (56nm) και πως αυτή η διαφορά έγκειται στην ανομοιογένεια του πορώδους που εμφανίζει το δείγμα $mSiO_2$, όπως σχολιάστηκε στην ανάλυση BET. Ενδεχομένως, οι περιοχές με μεσοπορώδης πόρους ανέπτυξαν καταλυτικά νανοσωματίδια με υψηλή πυκνότητα ανά μονάδα επιφάνειας, ενώ οι περιοχές που είχαν μεγαλύτερους πόρους ανέπτυξαν πιο μεγάλα καταλυτικά νανοσωματίδια αλλά με μικρότερη πυκνότητα, συντελώντας έτσι στην ανάπτυξη δύο διαφορετικών πληθυσμών.

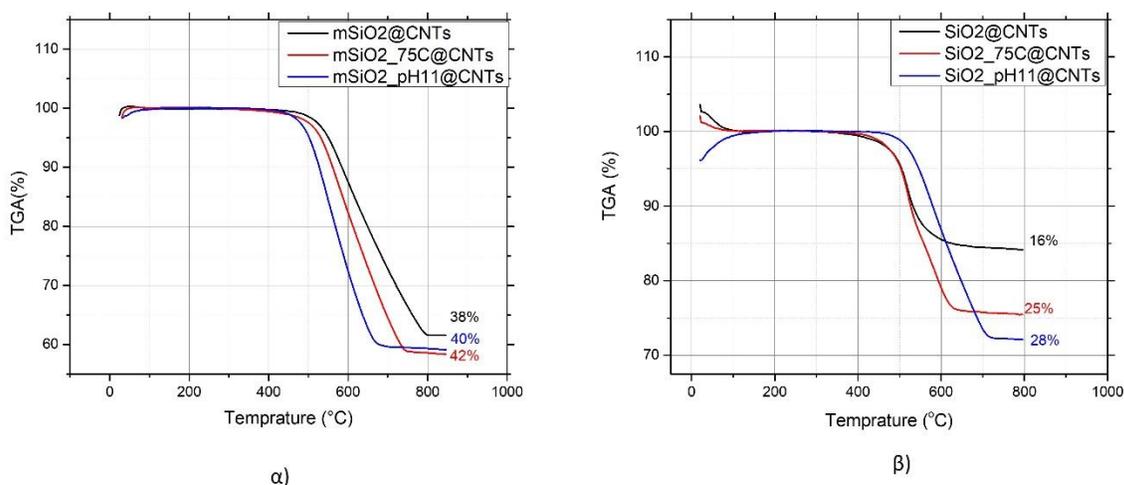
Σε προηγούμενη μελέτη οι Li και λοιποί ανέμειξαν νιτρικό σίδηρο κατά την σύνθεση sol gel μεσοπορώδους πυριτίας και χρησιμοποίησαν το υλικό αυτό για ανάπτυξη VACNTs με την μέθοδο CVD και με πρόδρομη ανθρακική ένωση την ασετιλίνη, ενώ στα αποτελέσματά τους περιέγραψαν ότι το μεσοπορώδες ευθύνεται για την ευθυγράμμιση και αποτελεί ένα εργαλείο για τον έλεγχο της διεύθυνσης ανάπτυξης των VACNTs. Την ίδια τεχνική χρησιμοποίησαν ο Pan και λοιποί, αλλά σε αυτήν την έρευνα η σύνθεση sol gel με νιτρικό σίδηρο έλαβε χώρα πάνω σε πλέγματα TEM αλλά οι δομές που αναπτύχθηκαν δεν ήταν στην νανοκλίμακα, ούτε έγινε αναφορά για μεσοπορώδες. Παρόλα αυτά στα αποτελέσματά τους, περιέγραψαν την ανάπτυξη VACNTs με διευθύνσεις ανάλογες του εκάστοτε υποστρώματος/πλέγματος TEM.[82, 119] Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό πως η πυκνότητα των καταλυτικών νανοσωματιδίων έχει επίδραση στην ανάπτυξη των VACNTs και μπορεί να επιτευχθεί τόσο από μια δομή με μικροπορώδες όσο και από ένα δομημένο υπόστρωμα με συγκεκριμένη τάξη.

Στην Εικόνα 70 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman για τις διαφορετικές δομές $mSiO_2@CNTs$ σε σύγκριση με τα φάσματα των δομών $SiO_2@CNTs$. Αρχικά, από την εικόνα 70 α) παρατηρείται πως στο δείγμα $mSiO_2@CNTs$ το φάσμα Raman παρουσιάζει γραμμή βάσης πιο κοντά στο 0, ενώ οι εντάσεις των κορυφών δεν ξεπερνούν τα 4000. Αντίθετα, το δείγμα $SiO_2@CNTs$ παρουσιάζει εντάσεις σήματος στα 12000 ενώ η γραμμή βάσης είναι ανοδική. Επίσης, στα δείγματα $mSiO_2@CNTs$, $mSiO_2_{75^\circ C}@CNTs$ και $mSiO_2_{pH11}@CNTs$, οι λόγοι I_d/I_g των φασμάτων είναι 2.3, 2.2 και 2.1, αντίστοιχα. Επίσης, όπως και στα φάσματα των δομών SiO_2 , η χαρακτηριστική κορυφή 2D των CNTs εξακολουθεί να μην είναι διακριτή και να εμφανίζεται ως "ώμος".



Εικόνα 70. Φάσματα σκέδασης Raman των νανοσφαιρών α) $mSiO_2@CNTs$, $mSiO_2_{750C@CNTs}$ και $mSiO_2_{pH11@CNTs}$ και β) $SiO_2@CNTs$, $SiO_2_{750C@CNTs}$ και $SiO_2_{pH11@CNTs}$

Στην εικόνα 71α παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης TGA των νανοδομών $mSiO_2$ και συγκρίνονται με τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης των δομών που αναπτύχθηκαν στις νανοσφαίρες SiO_2 (Εικόνα 71 β).



Εικόνα 71. Καμπύλες TGA α) των νανοδομών $mSiO_2@CNTs$, $mSiO_2_{750C@CNTs}$ και $mSiO_2_{pH11@CNTs}$ και β) των νανοδομών $SiO_2@CNTs$, $SiO_2_{750C@CNTs}$ και $SiO_2_{pH11@CNTs}$.

Απο την Εικόνα 71 α) παρατηρείται πως οι δομές $mSiO_2@CNTs$, $mSiO_2_{750C@CNTs}$ και $mSiO_2_{pH11@CNTs}$ έχασαν 38%, 40% και 42% της μάζας τους, αντίστοιχα, ενώ οι διαφορές στην απώλεια μάζας των διαφορετικών συνθηκών ανάδευσης (T, pH) είναι μικρότερες συγκριτικά με αυτές στο δείγμα SiO_2 . Επιπροσθέτως, τα δείγματα $mSiO_2$ έχασαν περισσότερη μάζα συγκριτικά με τα δείγματα SiO_2 . Ακόμα, παρατηρείται πως η καμπύλη θερμικής αποδόμησης στο TGA ξεκινάει στους 450°C για το δείγμα $mSiO_2_{pH11@CNTs}$, ενώ τα δείγματα $mSiO_2_{750C@CNTs}$ και $mSiO_2@CNTs$ εμφανίζουν μετατόπιση στις καμπύλες θερμικής οξείδωσης σε θερμότερες περιοχές. Σε αντίθεση με τα δείγματα SiO_2 , η θερμική μετατόπιση στα δείγματα της μεσοπορώδους

πυριτίας είναι πιο έντονη στα δείγματα $mSiO_2@CNTs$ και $mSiO_2_{75^\circ C}@CNTs$ απ' ό τι στο δείγμα $mSiO_2_{pH11}@CNTs$. Όπως και στην θερμική ανάλυση των δειγμάτων SiO_2 , η μετατόπιση αυτή οφείλεται στην παρουσία IONPs στις δομές. Παρόλα αυτά στην μεσοπορώδη πυριτία, η προσέγγιση των ιόντων σιδήρου γίνεται τόσο με μηχανισμούς ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης όσο και μηχανισμούς προσρόφησης. Ενδεχομένως, η ανάδευση σε pH 11 να ευνοεί την προσρόφηση σαν μηχανισμό πρόσδεσης με αποτέλεσμα να σχηματίζονται IONPs εντός του πορώδους των νανοδομών $mSiO_2$ με μικρότερο μέγεθος, τα οποία ευνοούν την ανάπτυξη CNTs. Αντίθετα, στα δείγματα $mSiO_2@CNTs$ και $mSiO_2_{75^\circ C}@CNTs$ τα IONPs αναπτύσσονται στην επιφάνεια με μεγαλύτερο μέγεθος, το οποίο δεν ευνοεί στον ίδιο βαθμό την ανάπτυξη CNTs. Αυτή η υπόθεση υποστηρίζεται και από την ανάλυση EDS (Εικόνα 67β) όπου παρατηρείται πως το ποσοστό του Cl αυξάνεται περισσότερο με την τιμή του pH 11, ένδειξη μεγαλύτερης προσρόφησης αλλά και με το ποσοστό του οξυγόνου που είναι μεγαλύτερο για τις δομές $mSiO_2$ και $mSiO_2_{75^\circ C}$ (56 και 57%, αντίστοιχα) απ' ό τι στις δομές $mSiO_2_{pH11}$ (52%), ένδειξη μεγαλύτερου ποσοστού οξειδωσης. Επίσης, αυτό υποστηρίζεται βιβλιογραφικά και από την έρευνα του Sebastian και λοιπών που έδειξαν την αυξημένη προσρόφηση πρωτεϊνών σε μεσοπορώδη πυριτία όταν η τιμή του pH ρυθμιζόταν στο 10.6.[120].

Όπως προαναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος, τόσο οι στενές κατανομές στις διαμέτρους των CNTs όσο και ο έλεγχος της διεύθυνσης ανάπτυξής τους καθορίζουν τις ιδιότητές τους, συμπερασματικά ο έλεγχός τους αποτελεί πρόκληση στις τεχνικές ανάπτυξης. Κρίνοντας από τα παραπάνω αποτελέσματα και συγκρίνοντάς τα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, οι νανοσφαίρες $mSiO_2$ μπορούν, δυνητικά, να προσφέρουν έλεγχο ως προς την διεύθυνση ανάπτυξης και την διάμετρο μέσω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας αλλά και στον έλεγχο του μεγέθους των πόρων. Παρόλα αυτά, η ανάλυση RAMAN σε όλες τις δομές που εξετάστηκαν, δεν έδειξε διακριτή κορυφή 2D, η οποία βιβλιογραφικά αποτελεί και την ουσιαστική απόδειξη ανάπτυξης CNTs. Επίσης, η σταδιακή μείωση της γραμμής βάσης και της έντασης του φάσματος σκέδασης Raman με την αύξηση του ποσοστού άνθρακα, πιστοποιεί πως η πυριτία δημιουργεί θόρυβο στο φάσμα Raman των νανοδομών.

Σε παρόμοια έρευνα οι Autthawong και λοιποί συνέθεσαν σύνθετα υλικά πυριτίας/άνθρακα με θερμική μέθοδο και αξιολόγησαν τα αποτελέσματά τους με φασματοσκοπία σκέδασης RAMAN, ενώ στα φάσματα που παρέλαβαν η ένταση και η μορφολογία της κορυφής 2D ήταν άμεσα εξαρτώμενες από την αναλογία ποσοστού άνθρακα/άμορφης πυριτίας στο υλικό αλλά και από το ποσοστό άμορφου άνθρακα.[121] Συμπερασματικά, η πειραματική διαδικασία οφείλει να αναθεωρηθεί εστιάζοντας σε επιπλέον παραμέτρους οι οποίες διερευνούν την ανάπτυξη των CNTs στο στάδιο της τροποποίησης των σφαιρών $mSiO_2$ με $FeCl_3$.

4.5 Βελτιστοποίηση πειραματικής διαδικασίας

Αναφορικά με την τροποποίηση των νανοσφαιρών $mSiO_2$ επανεξετάζεται η διασπορά τους σε υδατικά δ/ματα, καθώς ένα σταθερό εναιώρημα στο νερό εξασφαλίζει την τροποποίηση μεγαλύτερου ποσοστού νανοσφαιρών SiO_2 .

Η διασπορά των νανοσωματιδίων σε ένα μέσο είναι άμεσα εξαρτώμενη από τις αλληλεπιδράσεις των επιφανειακών δραστικών ομάδων με το μέσο διασποράς. Στην περίπτωση των νανοσωματιδίων rmaa που εξετάστηκαν στα κεφάλαια 4.1-4.3, οι πλευρικές καρβοξυλομάδες είναι υπεύθυνες για την διασπορά των νανοσωματιδίων στο νερό ενώ η αποπρωτονίωσή τους σε βασικό pH ευνοεί την διασπορά τους, δημιουργώντας έτσι ένα πιο σταθερό εναιώρημα. Στην περίπτωση των νανοσφαιρών πυριτίας, οι επιφανειακές ομάδες είναι υδροξυλομάδες και όπως στα πολυμερικά νανοσωματίδια η αποπρωτονίωση τους σε βασικά pH επίσης ευνοεί την διασπορά τους σε υδατικά μέσα. Από την άλλη μεριά, σε αντίθεση με τα πολυμερικά νανοσωματίδια, οι δραστικές ομάδες των νανοσωματιδίων πυριτίας δεν χαρακτηρίζονται από την ίδια κινητικότητα με αποτέλεσμα τα εναιωρήματα που σχηματίζουν στο νερό να μην είναι τόσο σταθερά και να καθιζάνουν σχηματίζοντας συσσωματώματα. Σε προηγούμενη μελέτη αναφορικά με την διαλυτότητα της πυριτίας σε υδατικά δ/ματα, οι παράμετροι που εξετάστηκαν για την διάλυσή της στο νερό ήταν το pH, η θερμοκρασία και η συγκέντρωσή της. Στην ίδια έρευνα επίσης σχολιάστηκε η καθίζηση της πυριτίας όταν σχηματίζει σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα όπως το μαγνήσιο και ο σίδηρος.[122, 123]

Επίσης, η συγκέντρωση του FeCl_3 στο στάδιο της τροποποίησης των σφαιρών επανεξετάστηκε. Στις περισσότερες μελέτες προετοιμασίας καταλύτη είτε με τη μέθοδο ιοντο-ανταλλαγής είτε με τη μέθοδο εξάτμισης δ/τη, η πρόδρομη ένωση του μεταλλικού άλατος βρίσκεται πάντοτε σε μεγαλύτερο ποσοστό συγκριτικά με το υπόστρωμα φορέα.[124, 125] Για αυτό λόγο, στα επόμενα πειράματα η συγκέντρωση του FeCl_3 διπλασιάστηκε, ενώ η μάζα των νανοδομών πυριτίας στο δ/μα μειώθηκε.

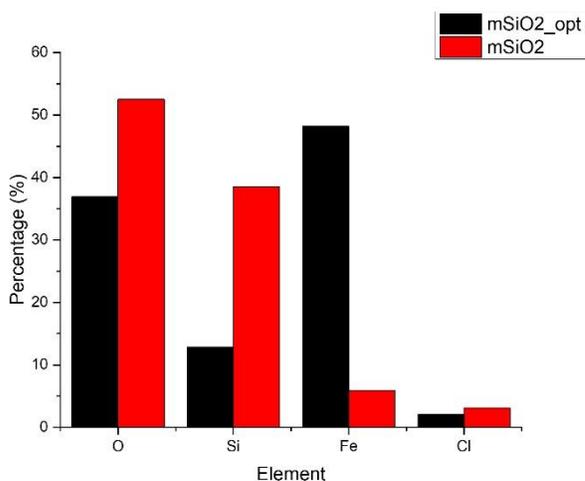
Σύμφωνα με τα παραπάνω, 100mg νανοσφαίρες mSiO_2 διασπάρθηκαν σε 100mL νερό και αφήθηκαν στους υπέρηχους για 10 λεπτά. Στην συνέχεια το δ/μα αφήθηκε σε ηρεμία για 15 λεπτά έτσι ώστε να δοθεί χρόνος να καθιζάνουν οι σφαίρες που δεν διασπείρονται στο νερό (συσσωματώματα) και να διαχωριστεί το σταθερό εναιώρημα, στο οποίο στη συνέχεια προστέθηκε καυστικό νάτριο για να αυξηθεί το pH στην τιμή 11. Έπειτα, στο δ/μα προστέθηκε FeCl_3 σε συγκέντρωση 20mM και αφήθηκε προς ανάδευση για 3 ώρες στους 50°C.

Για λόγους σύγκρισης χρησιμοποιήθηκε και καταλύτης με υπόστρωμα ζεόλιθου με την μέθοδο εμποτισμού. Πιο συγκεκριμένα σε 50ml ακετόνης προστέθηκαν 9 g FeNO_3 , μόλις το δ/μα ομογενοποιήθηκε στους υπέρηχους, προστέθηκαν 5g ζεόλιθου τυπου Y ($780\text{m}^2/\text{g}$) και το δ/μα αφήθηκε προς ανάδευση μέχρι να εξατμιστεί το μεγαλύτερο μέρος του δ/τη. Τέλος, το μίγμα τοποθετήθηκε στο φούρνο στους 120 °C για δύο ώρες προς ξήρανση.

Και οι δύο καταλυτικές δομές τοποθετήθηκαν στο φούρνο CVD για την ανάπτυξη CNTs σύμφωνα με τις συνθήκες που περιεγράφηκαν στο πειραματικό μέρος της εργασίας στην παράγραφο 2.4. Τα δείγματα που προέκυψαν ονομάστηκαν $\text{mSiO}_2\text{-opt@CNTs}$ και zeolite@CNTs για τα CNTs που αναπτύχθηκαν πάνω στις νανοσφαίρες mSiO_2 μετά την βελτιστοποίηση (optimization) της διαδικασίας και στον ζεόλιθο, αντίστοιχα. Η αξιολόγηση έγινε με στοιχειακή ανάλυση ενεργειακής διασποράς ακτίνων X EDS, ηλεκτρονιακής

μικροσκοπίας σάρωσης SEM, φασματοσκοπίας σκέδασης RAMAN και θερμικής ανάλυσης TGA.

Στην Εικόνα 72 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης EDS των καταλυτικών δομών $mSiO_2$ πριν και μετά την βελτιστοποίηση της πειραματικής διαδικασίας ($mSiO_2_{opt}$). Η πιο έντονη διαφορά εντοπίζεται στον σίδηρο οποίος έχει αυξηθεί από 5.9wt% σε 48.2% ενώ το ποσοστά οξυγόνου και πυριτίας έχουν μειωθεί από 52.5 σε 36.9 κ.β.% και από 38.5 σε 12.8 κ.β.%, αντίστοιχα. Από την στοιχειακή ανάλυση είναι εμφανές πως πριν την βελτιστοποίηση της διαδικασίας πολλές νανοσφαίρες $mSiO_2$ δεν ανέπτυσσαν σίδηρο επειδή είχαν σχηματίσει συσσωματώματα. Επιπλέον στον πίνακα της Εικόνας 72 (Εικόνα 72β) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του καταλύτη με ζεόλιθο αλλά δεν συγκρίνονται ως προς την στοιχειακή ποσοτικοποίηση καθώς παρασκευάστηκε με διαφορετική μέθοδο και διαφορετικές συγκεντρώσεις. Το ποσοστό του σιδήρου στον καταλύτη με ζεόλιθο είναι περίπου στο 70% με το υπόλοιπο 30% να είναι οξυγόνο ενώ το πυρίτιο εμφανίζει ένα πολύ μικρό ποσοστό, ένδειξη η οποία έρχεται σε αντίθεση με την θεωρητική χημική σύσταση του ζεόλιθου ο οποίος απαρτίζεται σε μεγάλο ποσοστό και από πυρίτιο και οξείδιο του αλουμινίου. Παρόλα αυτά, κατά την προετοιμασία του καταλύτη, η μάζα του νιτρικού σιδήρου ήταν η διπλάσια από αυτή του ζεόλιθου γεγονός που ενδεχομένως να αιτιολογεί τα αποτελέσματα του EDS .

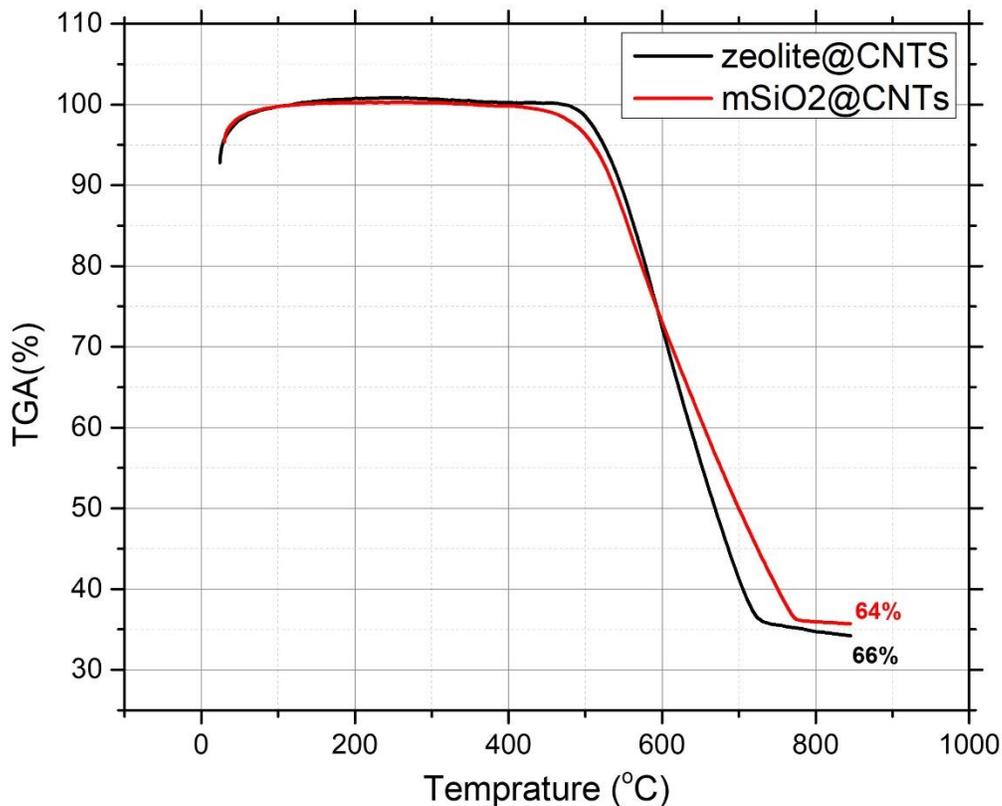


α)

	O wt. %	Si wt. %	Fe wt. %	Cl wt. %
mSiO ₂ opt	36.902	12.849	48.178	2.070
mSiO ₂	52.5	38.5	5.9	3.1
zeolite	30.2	0.049	69.743	

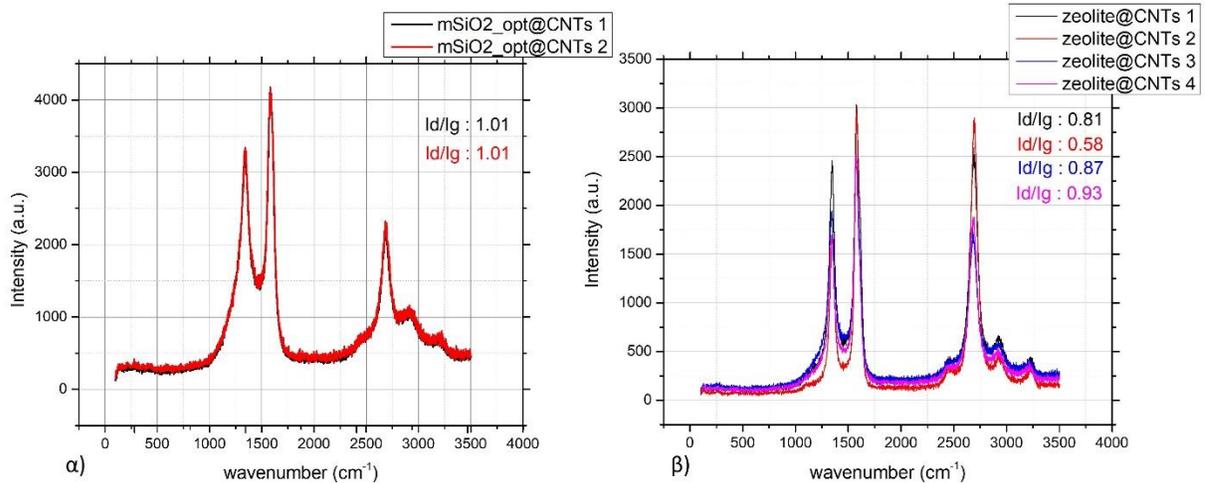
β)

Εικόνα 72. α) Φάσμα EDS των δομών $mSiO_2_{opt}$ και $mSiO_2$ β) Πίνακας με τις τιμές των ποσοστών στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων $mSiO_2_{opt}$, $mSiO_2$ και του ζεόλιθου μετά την τροποποίηση με αντίστοιχα άλατα του σιδήρου.



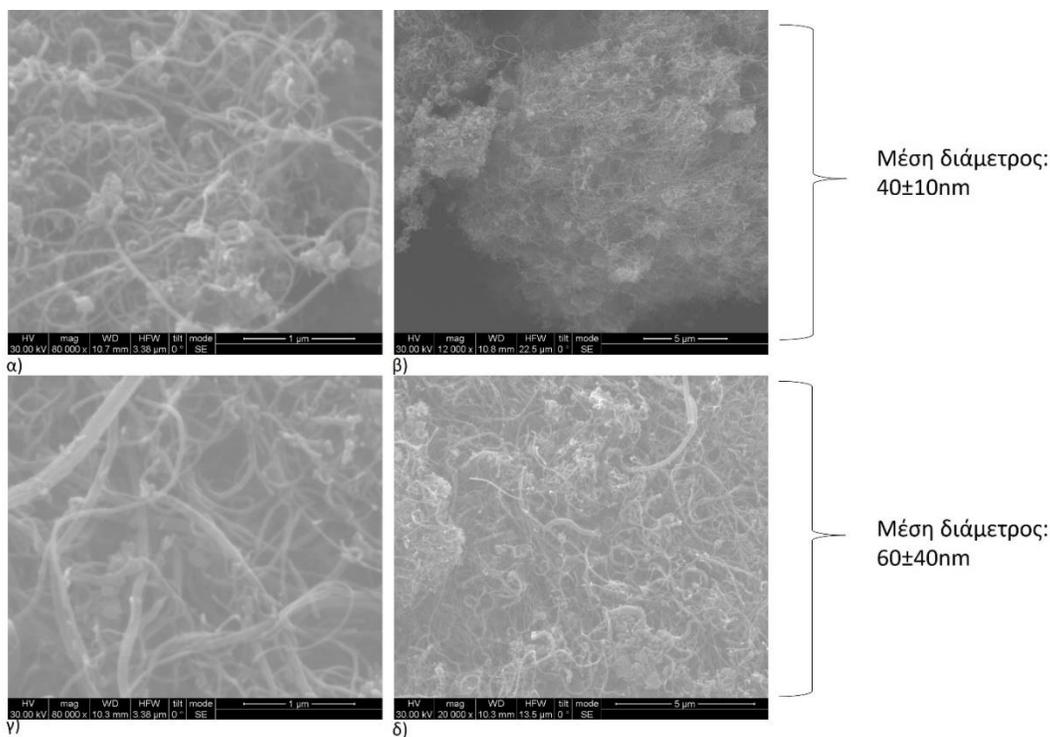
Εικόνα 73. Καμπύλες TGA των δειγμάτων $mSiO_2_opt@CNTs$ και $zeolite@CNTs$

Η Εικόνα 73 παρουσιάζει τα αποτελέσματα TGA για τις δομές $mSiO_2_opt@CNTs$ και $zeolite@CNTs$. Παρατηρείται πως και τα δύο δείγματα αρχίζουν να χάνουν μάζα στους 450 °C ενώ η συνολική απώλεια μάζας είναι 64 και 66% για τα δείγματα $mSiO_2_opt@CNTs$ και $zeolite@CNTs$, αντίστοιχα. Παρόλα αυτά στο δείγμα $mSiO_2@CNTs$ μετά τους 600 °C η καμπύλη αλλάζει κλίση σε πιο σταδιακή απώλεια μάζας συγκριτικά με το δείγμα $zeolite@CNTs$. Όπως και στις προηγούμενες αναλύσεις TGA, η μετατόπιση αυτή οφείλεται στην παρουσία IONPs, όπου στο δείγμα $mSiO_2_opt@CNTs$ ενδεχομένως να σχηματίζονται σε μεγαλύτερο ποσοστό συγκριτικά με το υπόστρωμα του ζεόλιθου και την τεχνική του εμποτισμού. Παρόλα αυτά, η βελτίωση της διασποράς των νανοσφαιρών και ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του $FeCl_3$ κατά την τροποποίηση των σφαιρών φαίνεται να έχει ευνοήσει την ανάπτυξη των CNTs συγκριτικά με τα προηγούμενα πειράματα.



Εικόνα 74. Φάσματα σκέδασης Raman για διαφορετικές περιοχές των δειγμάτων α) $mSiO_2_opt@CNTs$ και β) $zeolite@CNTs$

Στην Εικόνα 74 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα φασματοσκοπίας σκέδασης RAMAN για τα δύο δείγματα. Στην εικόνα 74 α) φαίνονται τα φάσματα σκέδασης Raman για δύο διαφορετικές περιοχές του δείγματος $mSiO_2_opt@CNTs$. Παρατηρείται ότι μετά την βελτιστοποίηση, η κορυφή 2D στα 2600cm^{-1} πλέον έχει διακριτά όρια, ενώ ο λόγος Id/Ig του φάσματος έχει υποδιπλασιαστεί συγκριτικά με τα προηγούμενα πειράματα. Αυτές οι παρατηρήσεις αποτελούν ένδειξη πως το δείγμα $mSiO_2_opt@CNTs$ ανέπτυξε περισσότερα CNTs με λιγότερες επιφανειακές ατέλειες/άμορφο άνθρακα. Επίσης, παρατηρείται ότι και οι δυο περιοχές που εξετάστηκαν, παρουσιάζουν το ίδιο φάσμα και τους ίδιους λόγους Id/Ig. Από την άλλη μεριά, το φάσμα Raman του δείγματος $zeolite@CNTs$ εξετάστηκε σε τέσσερις διαφορετικές περιοχές. Και οι τέσσερις παρουσιάζουν διαφορετικές εντάσεις στην κορυφή 2D και στους λόγους Id/Ig, παρατήρηση που αποτελεί ένδειξη ανομοιογένειας στα CNTs που αναπτύχθηκαν. Παρόλα αυτά συγκρίνοντας τα φάσματα των δύο δειγμάτων παρατηρείται ότι το δείγμα $zeolite@CNTs$ έχει περιοχές (κόκκινο και μαύρο φάσμα) με πολύ υψηλή ένταση στην κορυφή 2D και χαμηλές τιμές στους λόγους Id/Ig που αποτελούν ενδείξεις ανάπτυξης περισσότερων CNTs με λιγότερες επιφανειακές ατέλειες στην γραφική δομή αντίστοιχα.

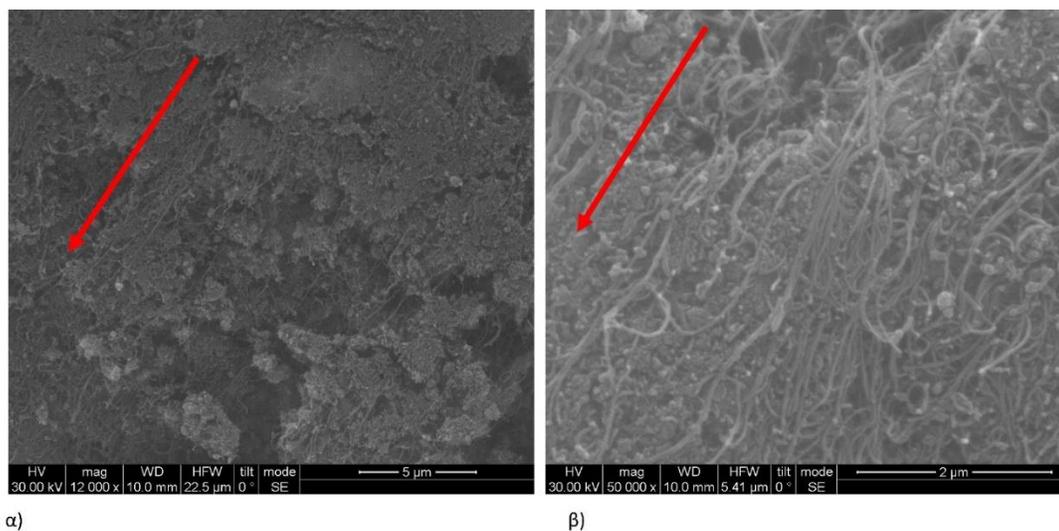


Εικόνα 75. Εικόνες SEM των δειγμάτων α, β) $mSiO_2_opt@CNTs$ και γ, δ) $zeolite@CNTs$

Στην Εικόνα 75 α,β) και γ,δ) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μορφολογικού χαρακτηρισμού SEM των δειγμάτων $mSiO_2_opt@CNTs$ και $zeolite@CNTs$, αντίστοιχα. Το δείγμα $mSiO_2_opt@CNTs$ ανέπτυξε CNTs με μέση διάμετρο $40\pm 10nm$, ενώ το δείγμα $zeolite@CNTs$ ανέπτυξε CNTs με μέση διάμετρο $60\pm 40 nm$. Επίσης, στο δείγμα $mSiO_2_opt@CNTs$ οι δομές των νανοσφαιρών $mSiO_2$ είναι εμφανείς στις περισσότερες περιοχές, ενώ αντίθετα το δείγμα $zeolite@CNTs$ παρουσιάζει κυρίως CNTs με κάποιες περιοχές να εμφανίζουν άμορφο υλικό (δομές ζεόλιθου ή άμορφου άνθρακα). Επίσης, η μεγάλη τυπική απόκλιση που παρουσιάζει το δείγμα $zeolite@CNTs$ στις διαμέτρους των CNTs που αναπτύχθηκαν πιστοποιεί και τα διαφορετικά φάσματα Raman που λήφθηκαν στο ίδιο υλικό εξετάζοντας διαφορετικές περιοχές, ενώ η μικρή τυπική απόκλιση στις διαμέτρους του δείγματος $mSiO_2_opt@CNTs$ έρχεται σε συμφωνία με την ομοιότητα των φασμάτων σκέδασης Raman διαφορετικών περιοχών του δείγματος. Από την άλλη μεριά, η διαφορά στις εντάσεις των κορυφών 2D σχετίζεται με το γεγονός ότι το δείγμα $zeolite@CNTs$ ανέπτυξε περισσότερα CNTs.

Επιπροσθέτως, στην ανάλυση SEM του δείγματος $mSiO_2_opt@CNTs$ εντοπίστηκαν περιοχές στις οποίες τα CNTs φαίνεται να αναπτύσσονται υπό μια συγκεκριμένη διεύθυνση, όπως φαίνεται από την εικόνα 76. Παρόλα αυτά, το φαινόμενο δεν είναι τόσο έντονο όσο στο δείγμα $mSiO_2_pH 11@CNTs$, ενώ αξίζει να σημειωθεί πως οι περιοχές στις οποίες τα VACNTs εμφανίστηκαν ήταν πάλι περιοχές όπου τα νανοσωματίδια $mSiO_2$ είχαν συσσωματωθεί, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στην Εικόνα 76 α).

Συμπερασματικά, σχηματίζεται η υπόθεση πως η ανάπτυξη των VACNTs ευνοείται όταν ο φορέας/υπόστρωμα είναι στην νανοκλίμακα, χαρακτηρίζεται από μεσοπορώδες και οι νανοσφαίρες τοποθετούνται με τέτοιο τρόπο στον χώρο ώστε να αυξάνουν την πυκνότητα των σχηματιζόμενων καταλυτικών νανοσωματιδίων.



Εικόνα 76. Εικόνες SEM του δείγματος $mSiO_2_{opt}@CNTs$ α) μεγέθυνση 12000x που απεικονίζει δομές συσσωματωμένες δομές $mSiO_2$ β) μεγέθυνση 50000x της εικόνας α) που απεικονίζει τα VACNTs.

Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα της παραγράφου 4.4 οι νανοσφαίρες $mSiO_2$ αποτελούν καλύτερο υπόστρωμα για την ανάπτυξη CNTs από τις νανοσφαίρες SiO_2 . Η προσρόφηση κατιόντων σιδήρου στο πορώδες συντελεί στην δημιουργία IONPs τα οποία περιορίζονται χωροταξικά σε μέγεθος στο πορώδες των νανοσφαιρών, ενώ η επιβολή θερμοκρασίας και ρύθμιση του pH στην τιμή 11 ενισχύει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και την προσρόφηση των ιόντων σιδήρου, αυξάνοντας την απόδοση στην ανάπτυξη των CNTs. Επίσης παρουσιάστηκε η ικανότητα των δομών $mSiO_2$ να αναπτύξουν VACNTs, παρόλα αυτά, περαιτέρω διερεύνηση κρίνεται απαραίτητη για την εξακρίβωση των συνθηκών ανάπτυξης.

Κεφάλαιο 5. Συμπεράσματα και συζήτηση

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα αναφορικά με το υλικό $r_{maa}@Ag$, εξάγονται οι εξής υποθέσεις/συμπεράσματα:

- Η αναλογία διασταυρωτή/μονομερούς ευνοεί την καλύτερη πρόσδεση των Ag NPs στην επιφάνεια του πολυμερούς μέχρι το ποσοστό του 35%. Από εκεί και έπειτα αλλάζει η μορφολογία των νανο-μικροσφαιρών δημιουργώντας μια τραχεία επιφάνεια και ένα ελλειπτικό σχήμα το οποίο δεν ευνοεί την πρόσδεση των AgNPs.
- Οι ενώσεις σύνταξης του διασταυρωτή δημιουργούν πιο ισχυρούς (μόνιμους) δεσμούς των Ag NPs έναντι των ηλεκτροστατικών δεσμών του μορίου του μονομερούς.
- Η ρύθμιση του pH στην τιμή ιονισμού των πολυμερικών νανοσφαιρών συντελεί στην αύξηση του ποσοστού του αργύρου στο σύστημα λόγω των ισχυρών ηλεκτροστατικών δεσμών. Η ρύθμιση του pH δεν φάνηκε να επηρεάζει ιδιαίτερα την κατανομή μεγεθών των Ag NPs.
- Το μέγεθος των πολυμερικών σφαιρών επηρεάζει τον ιονισμό των πολυμερικών σφαιρών. Κατά την τιτλοδότηση βάσεως-οξέος, οι πολυμερικές νανοσφαίρες με διάμετρο $<100\text{nm}$ εμφάνισαν πιο έντονη αποπρωτονίωση με λιγότερο όγκο τιτλοδότη συγκριτικά με τις νανοσφαίρες με μέση διάμετρο $>100\text{nm}$.
- Το μέγεθος των πολυμερικών σφαιρών επηρεάζει την κατανομή μεγεθών των Ag NPs. Στα 300nm σχηματίζονται Ag NPs με μέση διάμετρο 5nm και στενή κατανομή μεγεθών. Πλησιάζοντας την νανοκλίμακα, στα 155nm , η κατανομή μεγεθών γίνεται πιο ευρεία ($1.5\text{-}10\text{nm}$) ενώ κάτω από την νανοκλίμακα, στα 85nm , τα Ag NPs σχηματίζουν πάλι στενές κατανομές μικρότερου μεγέθους (1.5m) και μεγαλύτερο ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας του πολυμερούς με Ag NPs.
- Για το στέλεχος της E.Κόλι, η ελάχιστη βακτηριοκτόνος συγκέντρωση ήταν $8\mu\text{g/mL}$ για τις δομές $r_{maa}@Ag300$ ενώ για τα τις δομές $r_{maa}@Ag155$ και $r_{maa}@Ag85$ ήταν $16\mu\text{g/mL}$.
- Για το στέλεχος του Σ.Χρυσίζων η ελάχιστη βακτηριοκτόνος συγκέντρωση ήταν $32\mu\text{g/mL}$ και για τα τρία δείγματα.
- Τα AgNPs της δομές $r_{maa}@Ag300$ έχουν καλύψει μόλις το 2.8% της επιφάνειας του πολυμερούς σε αντίθεση με τα δείγματα $r_{maa}@Ag85$ και $r_{maa}@Ag155$ είναι 44 και 17.6%, αντίστοιχα. Το χαμηλό ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας επιτρέπει στις σφαίρες να έχουν καλύτερη διασπορά στο νερό και κατ' επέκταση να παρουσιάζουν καλύτερο ρυθμό διάλυσης των Ag NPs.
- Σε αυτή τη μελέτη η αντιμικροβιακή δράση στις δομές $r_{maa}@Ag$ απευθύνεται στα κατιόντα αργύρου τα οποία δημιουργούνται μέσω οξειδωσης των Ag NPs στην επιφάνεια των σφαιρών r_{maa} .

Αναφορικά με το υλικό $\text{SiO}_2/\text{mSiO}_2@\text{CNTs}$ εξάγονται οι εξής υποθέσεις/συμπεράσματα:

- Οι νανοσφαίρες SiO_2 δεσμεύουν ηλεκτροστατικά τα ιόντα σιδήρου τα οποία σχηματίζουν IONPs στους $700\text{ }^\circ\text{C}$, στην επιφάνεια των νανοσφαιρών. Οι δομές

αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα για την ανάπτυξη CNTs επιστρατεύοντας την καταλυτική δράση των IONPs.

- Η επίδραση της θερμοκρασίας και του pH στην τιμή 11 ευνοούν την πρόσδεση περισσότερων ιόντων σιδήρου και των σχηματισμό IONPs λόγω της αποπρωτονίωσης των υδροξυλομάδων.
- Οι νανοσφαίρες $mSiO_2$ ευνοούν την δέσμευση ιόντων σιδήρου και μέσω μηχανισμών προσρόφησης.
- Οι νανοσφαίρες $mSiO_2$ ανέπτυξαν και VACNTs στην επιφάνειά τους
- Οι βέλτιστες συνθήκες για την ανάπτυξη CNTs πάνω σε πυριτικές νανοδομές περιλαμβάνουν
 1. καλά καθορισμένο πορώδες στις νανοδομές,
 2. εναιώρημα χωρίς ίζημα
 3. ρύθμιση του pH στην τιμή 11
 4. Ανάδευση με $FeCl_3$ (0.2mM) στους 75 °C για 3 ώρες
- Σε σύγκριση με υποστρώματα ζεόλιθου, οι νανοδομές $mSiO_2$ ανέπτυξαν CNTs με πιο στενή κατανομή διαμέτρων, κατεύθυνση ως προς ένα άξονα (εν μέρη), αλλά με περισσότερα οξειδία του σιδήρου στις δομές και μικρότερο ποσοστό κρυσταλλικού άνθρακα, όπως αξιολογούνται από τα αποτελέσματα SEM, TGA και RAMAN, αντίστοιχα.
- Η χρήση της τεχνικής της ιοντο-ανταλλαγής για την τροποποίηση νανοδομών $mSiO_2$ με $FeCl_3$, προσφέρει καλύτερο έλεγχο στην ανάπτυξη της διαμέτρου των παραγόμενων CNTs, συγκριτικά με την μέθοδο εμποτισμού σε υποστρώματα ζεόλιθου, η οποία ευνοεί την ανάπτυξη περισσότερων CNTs αλλά με ανομοιογένεια στις διαμέτρους τους.
- Τα επόμενα βήματα θα εστιάσουν στην βελτιστοποίηση της σύνθεσης νανοσφαιρών $mSiO_2$, ώστε να προκύπτει ομοιόμορφο πορώδες, με βασικό στόχο την περαιτέρω διερεύνηση των συνθηκών ανάπτυξης των VACNTs.

Η μελέτη των πολυμερικών νανοσφαιρών $mSiO_2$ ως υπόστρωμα, έδειξε ότι ελέγχοντας τις παραμέτρους i) της αναλογίας διασταυρωτή/μονομερούς, ii) του μεγέθους των πολυμερικών νανοσφαιρών και iii) της τιμής του pH, είναι εφικτός ο έλεγχος της ανάπτυξης των Ag NPs. Επιπροσθέτως, οι υβριδικές νανοδομές έδειξαν αντιμικροβιακή δράση απέναντι στα βακτήρια E. Κόλι και Σ. Χρυσίζων, υποστηρίζοντας τον αντιμικροβιακό μηχανισμό μέσω διάλυσης των Ag NPs και παραγωγής ιόντων αργύρου.

Επιπροσθέτως, η παραπάνω μεθοδολογία εφαρμόστηκε σε νανοσφαίρες πυριτίας ως υποστρώματα για την ανάπτυξη CNTs. Η θερμοκρασία και το pH έδειξαν να ευνοούν την πρόσδεση κατιόντων σιδήρου στην επιφάνεια των νανοσφαιρών και κατ' επέκταση την ανάπτυξη CNTs. Το πορώδες στις νανοδομές $mSiO_2$ φαίνεται να ελέγχει την ανάπτυξη των IONPs και κατ' επέκταση των παραγόμενων CNTs. Συμπερασματικά, η παραμετροποίηση του πορώδους των νανοσφαιρών $mSiO_2$, της θερμοκρασίας και του pH ανάδευσης με $FeCl_3$, δυνητικά, αποτελεί μεθοδολογία για

την ανάπτυξη CNTs/VACNTs, με ακρίβεια στον έλεγχο των διαμέτρων και της διεύθυνσης ανάπτυξης.

Εν κατακλείδι, τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης υποστηρίζουν πως τα νανοδομημένα υποστρώματα πολυμεθακρυλικού οξέος και πυριτίας μπορούν να υποστηρίξουν την ανάπτυξη ανόργανων νανοσωματιδίων, χωρίς την χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών για τον έλεγχο της ανάπτυξής τους. Η παραμετροποίηση των συνθηκών σύνθεσης των υποστρωμάτων και οι αλληλεπιδράσεις με τα ιόντα της πρόδρομης ένωσης του νανοσωματιδίου αποτελούν παράγοντες “κλειδιά” για τον έλεγχο της ανάπτυξης των τελικών νανοσωματιδίων και κατ’ επέκταση τις ιδιότητες του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, **χημικές παράμετροι** όπως οι Wan der Waals διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις και η τιμή του pH δείχνουν να επηρεάζουν το στάδιο της αρχικής **πυρήνωσης** των νανοσωματιδίων, ενώ οι **φυσικές παράμετροι** όπως η ειδική επιφάνεια και το πορώδες των υποστρωμάτων φαίνεται να καθορίζουν το στάδιο της **ανάπτυξης** τους και την τελική τους μορφολογία. Η περαιτέρω μελέτη αυτών των παραμέτρων μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη μεθοδολογιών για την σύνθεση ανόργανων νανοσωματιδίων με φυσικοχημικές ιδιότητες προσαρμοσμένες στις ανάγκες των εκάστοτε εφαρμογών.

Αναφορές

1. Buzea, C., Pacheco, II, and K. Robbie, *Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity*. Biointerphases, 2007. **2**(4): p. Mr17-71.
2. Abid, N., et al., *Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review*. Advances in Colloid and Interface Science, 2022. **300**: p. 102597.
3. Jitendra Pal, S., et al., *Bottom-Up and Top-Down Approaches for MgO*, in *Sonochemical Reactions*, K. Selcan, Editor. 2020, IntechOpen: Rijeka. p. Ch. 2.
4. Kolthoff, I.M., *Theory of Coprecipitation. The Formation and Properties of Crystalline Precipitates*. The Journal of Physical Chemistry, 1932. **36**(3): p. 860-881.
5. LaMer, V.K. and R.H. Dinegar, *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*. Journal of the American Chemical Society, 1950. **72**(11): p. 4847-4854.
6. Cotin, G., et al., *A Confinement-Driven Nucleation Mechanism of Metal Oxide Nanoparticles Obtained via Thermal Decomposition in Organic Media*. Small, 2022. **18**(20): p. 2200414.
7. Thanh, N.T.K., N. Maclean, and S. Mahiddine, *Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution*. Chemical Reviews, 2014. **114**(15): p. 7610-7630.
8. Ostwald, W., *Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper*. 1. Abhandlung: Übersättigung und Überkaltung, 1897. **22U**(1): p. 289-330.
9. Javed, R., et al., *Role of capping agents in the application of nanoparticles in biomedicine and environmental remediation: recent trends and future prospects*. Journal of Nanobiotechnology, 2020. **18**(1): p. 172.
10. Akhil, K., et al., *Effect of various capping agents on photocatalytic, antibacterial and antibiofilm activities of ZnO nanoparticles*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2016. **160**: p. 32-42.
11. Nguyen, K.C., et al., *Comparison of toxicity of uncoated and coated silver nanoparticles*. Journal of Physics: Conference Series, 2013. **429**(1): p. 012025.
12. Cataldi, U., et al., *Growing gold nanoparticles on a flexible substrate to enable simple mechanical control of their plasmonic coupling*. Journal of Materials Chemistry C, 2014. **2**(37): p. 7927-7933.
13. Landeke-Wilsmark, B., L. Nyholm, and C. Hägglund, *Seeded Growth of Large-Area Arrays of Substrate Supported Au Nanoparticles Using Citrate and Hydrogen Peroxide*. Langmuir, 2020. **36**(24): p. 6848-6858.
14. Hong, T., et al. *High Crystallinity Vertical Few-Layer Graphene Grown Using Template Method Assisted ICPCVD Approach*. Nanomaterials, 2022. **12**, DOI: 10.3390/nano12213746.
15. Carlberg, B., L.-L. Ye, and J. Liu, *Surface-Confined Synthesis of Silver Nanoparticle Composite Coating on Electrospun Polyimide Nanofibers*. Small, 2011. **7**(21): p. 3057-3066.

16. Huang, R.-S., et al., *Preparation of silver nanoparticles supported mesoporous silica microspheres with perpendicularly aligned mesopore channels and their antibacterial activities*. RSC Advances, 2015. **5**(75): p. 61184-61190.
17. Adhikari, C., *Polymer nanoparticles-preparations, applications and future insights: a concise review*. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2021. **60**(18): p. 1996-2024.
18. Kocak, G., C. Tuncer, and V. Bütün, *pH-Responsive polymers*. Polymer Chemistry, 2017. **8**(1): p. 144-176.
19. Felber, A.E., M.H. Dufresne, and J.C. Leroux, *pH-sensitive vesicles, polymeric micelles, and nanospheres prepared with polycarboxylates*. Adv Drug Deliv Rev, 2012. **64**(11): p. 979-92.
20. Pinkrah, V.T., et al., *Physicochemical Properties of Poly(N-isopropylacrylamide-co-4-vinylpyridine) Cationic Polyelectrolyte Colloidal Microgels*. Langmuir, 2003. **19**(3): p. 585-590.
21. Hoffman, A.S., *Hydrogels for biomedical applications*. Advanced Drug Delivery Reviews, 2012. **64**: p. 18-23.
22. Guzmán, E., et al., *Layer-by-Layer polyelectrolyte assemblies for encapsulation and release of active compounds*. Advances in Colloid and Interface Science, 2017. **249**: p. 290-307.
23. Madkour, M., A. Bumajdad, and F. Al-Sagheer, *To what extent do polymeric stabilizers affect nanoparticles characteristics?* Advances in Colloid and Interface Science, 2019. **270**: p. 38-53.
24. Bai, F., et al., *Synthesis of monodisperse poly(methacrylic acid) microspheres by distillation–precipitation polymerization*. European Polymer Journal, 2007. **43**(9): p. 3923-3932.
25. Craciunescu, O., A.-M. Seciu, and O. Zarnescu, *In vitro and in vivo evaluation of a biomimetic scaffold embedding silver nanoparticles for improved treatment of oral lesions*. Materials Science and Engineering: C, 2021. **123**: p. 112015.
26. Pryshchepa, O., P. Pomastowski, and B. Buszewski, *Silver nanoparticles: Synthesis, investigation techniques, and properties*. Advances in Colloid and Interface Science, 2020. **284**: p. 102246.
27. Takamiya, A.S., et al., *Biocompatible silver nanoparticles incorporated in acrylic resin for dental application inhibit Candida albicans biofilm*. Materials Science and Engineering: C, 2021. **118**: p. 111341.
28. Herodotus, *Herodotus : the histories*. 1996: New edition. London, Eng. ; New York : Penguin Books, 1996.
29. Moore, D.L., et al., *Preventing Ophthalmia Neonatorum*. Canadian Journal of Infectious Diseases and Medical Microbiology, 2015. **26**: p. 720726.
30. Dunn, K. and V. Edwards-Jones, *The role of Acticoat™ with nanocrystalline silver in the management of burns*. Burns, 2004. **30**: p. S1-S9.
31. Jia, J., et al., *Preparation and characterization of antibacterial silver-containing nanofibers for wound dressing applications*. J US-China Med Sci, 2007. **4**(2): p. 52-54.
32. Tran, Q.H. and A.-T. Le, *Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives*. Advances in natural sciences: nanoscience and nanotechnology, 2013. **4**(3): p. 033001.

33. Chen, S. and D.L. Carroll, *Synthesis and characterization of truncated triangular silver nanoplates*. Nano letters, 2002. **2**(9): p. 1003-1007.
34. Nanda, A. and M. Saravanan, *Biosynthesis of silver nanoparticles from Staphylococcus aureus and its antimicrobial activity against MRSA and MRSE*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2009. **5**(4): p. 452-456.
35. Graves Jr, J.L., et al., *Rapid evolution of silver nanoparticle resistance in Escherichia coli*. Frontiers in genetics, 2015. **6**: p. 42.
36. Ramkumar, V.S., et al., *Biofabrication and characterization of silver nanoparticles using aqueous extract of seaweed Enteromorpha compressa and its biomedical properties*. Biotechnology reports, 2017. **14**: p. 1-7.
37. Durán, N., G. Nakazato, and A.B. Seabra, *Antimicrobial activity of biogenic silver nanoparticles, and silver chloride nanoparticles: an overview and comments*. Applied microbiology and biotechnology, 2016. **100**: p. 6555-6570.
38. Liao, C., Y. Li, and S.C. Tjong, *Bactericidal and cytotoxic properties of silver nanoparticles*. International journal of molecular sciences, 2019. **20**(2): p. 449.
39. Li, L., et al., *Silver nanoparticles induce protective autophagy via Ca²⁺/CaMKK β /AMPK/mTOR pathway in SH-SY5Y cells and rat brains*. Nanotoxicology, 2019. **13**(3): p. 369-391.
40. Yin, I.X., et al., *The Antibacterial Mechanism of Silver Nanoparticles and Its Application in Dentistry*. Int J Nanomedicine, 2020. **15**: p. 2555-2562.
41. Noronha, V.T., et al., *Silver nanoparticles in dentistry*. Dental Materials, 2017. **33**(10): p. 1110-1126.
42. Shanmuganathan, R., et al., *An enhancement of antimicrobial efficacy of biogenic and ceftriaxone-conjugated silver nanoparticles: green approach*. Environmental Science and Pollution Research, 2018. **25**: p. 10362-10370.
43. Radwan, I.M., et al., *Dissolution of Silver Nanoparticles in Colloidal Consumer Products: Effects of Particle Size and Capping Agent*. J Nanopart Res, 2019. **21**(7): p. 1-155.
44. Gliga, A.R., et al., *Size-dependent cytotoxicity of silver nanoparticles in human lung cells: the role of cellular uptake, agglomeration and Ag release*. Particle and Fibre Toxicology, 2014. **11**(1): p. 11.
45. Raza, M.A., et al., *Size- and Shape-Dependent Antibacterial Studies of Silver Nanoparticles Synthesized by Wet Chemical Routes*. Nanomaterials, 2016. **6**(4): p. 74.
46. Pratsinis, A., et al., *Toxicity of silver nanoparticles in macrophages*. Small, 2013. **9**(15): p. 2576-84.
47. Akhter, F., et al., *A Comprehensive Review of Synthesis, Applications and Future Prospects for Silica Nanoparticles (SNPs)*. Silicon. 2022;14(14):8295-310. doi: 10.1007/s12633-021-01611-5. Epub 2022 Jan 5.
48. Greasley, S.L., et al., *Controlling particle size in the Stöber process and incorporation of calcium*. Journal of Colloid and Interface Science, 2016. **469**: p. 213-223.
49. Stöber, W., A. Fink, and E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. Journal of Colloid and Interface Science, 1968. **26**(1): p. 62-69.

50. Kroll, J.O., et al., *Sol-gel synthesis of iodosodalite precursors and subsequent consolidation with a glass binder made from oxides and sol-gel routes*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2020. **96**(3): p. 564-575.
51. Narayan, R., et al., *Mesoporous Silica Nanoparticles: A Comprehensive Review on Synthesis and Recent Advances*. Pharmaceutics, 2018. **10**(3): p. 118.
52. Yurdakal, S., et al., *Chapter 4 - (Photo)catalyst Characterization Techniques: Adsorption Isotherms and BET, SEM, FTIR, UV-Vis, Photoluminescence, and Electrochemical Characterizations*, in *Heterogeneous Photocatalysis*, G. Marci and L. Palmisano, Editors. 2019, Elsevier. p. 87-152.
53. Gawande, M.B., et al., *Silica-decorated magnetic nanocomposites for catalytic applications*. Coordination Chemistry Reviews, 2015. **288**: p. 118-143.
54. Lai, C.-Y., *Mesoporous silica nanomaterials applications in catalysis*. J Thermodyn Catal, 2013. **5**(1): p. 1-3.
55. Verma, P., et al., *Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications*. Nanoscale, 2020. **12**(21): p. 11333-11363.
56. Fang, L., et al., *The application of mesoporous silica nanoparticles as a drug delivery vehicle in oral disease treatment*. Frontiers in Cellular and Infection Microbiology, 2023. **13**.
57. Kageyama, K., J. Tamazawa, and T. Aida, *Extrusion polymerization: catalyzed synthesis of crystalline linear polyethylene nanofibers within a mesoporous silica*. Science, 1999. **285**(5436): p. 2113-5.
58. Chen, H.-T., et al., *Dialkylaminopyridine-Functionalized Mesoporous Silica Nanosphere as an Efficient and Highly Stable Heterogeneous Nucleophilic Catalyst*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(38): p. 13305-13311.
59. Hou, C., et al., *Stable Immobilization of Enzymes in a Macro- and Mesoporous Silica Monolith*. ACS Omega, 2019. **4**(4): p. 7795-7806.
60. Crudden, C.M., M. Sateesh, and R. Lewis, *Mercaptopropyl-Modified Mesoporous Silica: A Remarkable Support for the Preparation of a Reusable, Heterogeneous Palladium Catalyst for Coupling Reactions*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(28): p. 10045-10050.
61. Hermes, S., et al., *Metal@MOF: Loading of Highly Porous Coordination Polymers Host Lattices by Metal Organic Chemical Vapor Deposition*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(38): p. 6237-6241.
62. Tanev, P.T., M. Chibwe, and T.J. Pinnavaia, *Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds*. Nature, 1994. **368**(6469): p. 321-3.
63. Deng, Y., et al., *Ordered Mesoporous Silicas and Carbons with Large Accessible Pores Templated from Amphiphilic Diblock Copolymer Poly(ethylene oxide)-*b*-polystyrene*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(6): p. 1690-1697.
64. Amin, M.H., *Relationship Between the Pore Structure of Mesoporous Silica Supports and the Activity of Nickel Nanocatalysts in the CO₂ Reforming of Methane*. Catalysts, 2020. **10**(1): p. 51.
65. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.

66. Nikolaev, P., *Gas-Phase Production of Single-Walled Carbon Nanotubes from Carbon Monoxide: A Review of the HiPco Process*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2004. **4**(4): p. 307-316.
67. Abdullah, H., et al., *Hydrocarbon Sources for the Carbon Nanotubes Production by Chemical Vapour Deposition: A Review*. Pertanika Journal of Science and Technology, 2017. **25**: p. 379-396.
68. Zhao, Z., et al., *Fluidization of nanoparticle agglomerates assisted by combining vibration and stirring methods*. Chemical Engineering Journal, 2020. **388**: p. 124213.
69. Joon Yoon, Y., et al., *Growth control of single and multi-walled carbon nanotubes by thin film catalyst*. Chemical Physics Letters, 2002. **366**(1): p. 109-114.
70. Ivanov, V., et al., *The study of carbon nanotubules produced by catalytic method*. Chemical Physics Letters, 1994. **223**(4): p. 329-335.
71. Colomer, J.F., et al., *Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method*. Chemical Physics Letters, 2000. **317**(1): p. 83-89.
72. Nikolaev, P. *Gas-phase production of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide: A review of the HiPco process*. in *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2004.
73. Lambert, R.M. and G. Pacchioni, *Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films:: Towards an Understanding of Microscopic Processes in Catalysis*. Vol. 331. 2013: Springer Science & Business Media.
74. Dasgupta, K., J.B. Joshi, and S. Banerjee, *Fluidized bed synthesis of carbon nanotubes – A review*. Chemical Engineering Journal, 2011. **171**(3): p. 841-869.
75. Audier, M., A. Oberlin, and M. Coulon, *Crystallographic orientations of catalytic particles in filamentous carbon; Case of simple conical particles*. Journal of Crystal Growth, 1981. **55**(3): p. 549-556.
76. Ermakova, M.A., et al., *Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: The influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments*. Journal of Catalysis, 2001. **201**(2): p. 183-197.
77. Shibuta, Y. and S. Maruyama, *Molecular dynamics simulation of formation process of single-walled carbon nanotubes by CCVD method*. Chemical Physics Letters, 2003. **382**(3-4): p. 381-386.
78. Govindaraj, A., et al., *Investigation of carbon nanotubes obtained from the decomposition of methane over reduced Mg_{1-x}MxAl₂O₄ spinel catalysts*. Journal of Materials Research, 1999. **14**(6): p. 2567-2576.
79. Marceau, E., et al., *Ion Exchange and Impregnation*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. p. 467-484.
80. Agrawal, S., et al., *Hybrid Microstructures from Aligned Carbon Nanotubes and Silica Particles*. Small, 2005. **1**(8-9): p. 823-826.
81. Zhou, W., et al., *Preferential growth of single-walled carbon nanotubes on silica spheres by chemical vapor deposition*. J Phys Chem B, 2005. **109**(15): p. 6963-7.
82. Li, W.Z., et al., *Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes*. Science, 1996. **274**(5293): p. 1701-1703.

83. Bilalis, P., et al., *pH-Sensitive nanogates based on poly(L-histidine) for controlled drug release from mesoporous silica nanoparticles*. *Polymer Chemistry*, 2016. **7**(7): p. 1475-1485.
84. Azam, M.S., et al., *Silica Surface Charge Enhancement at Elevated Temperatures Revealed by Interfacial Water Signals*. *Journal of the American Chemical Society*, 2020. **142**(2): p. 669-673.
85. Garcia, M.A., *Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011. **44**(28): p. 283001.
86. Hegde, H., C. Santhosh, and R.K. Sinha, *Seed mediated synthesis of highly stable CTAB capped triangular silver nanoplates for LSPR sensing*. *Materials Research Express*, 2019. **6**(10): p. 105075.
87. Huang, T. and X.-H.N. Xu, *Synthesis and characterization of tunable rainbow colored colloidal silver nanoparticles using single-nanoparticle plasmonic microscopy and spectroscopy*. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. **20**(44): p. 9867-9876.
88. Ondreas, F., et al., *Effect of Nanoparticle Organization on Molecular Mobility and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites*. *Macromolecules*, 2019. **52**(16): p. 6250-6259.
89. Goldberg, W.I., *Dynamic light scattering*. *American Journal of Physics*, 1999. **67**(12): p. 1152-1160.
90. Biener, J., et al., *Surface Chemistry in Nanoscale Materials*. *Materials (Basel)*. 2009 Dec 16;2(4):2404-28. doi: 10.3390/ma2042404. eCollection 2009 Dec.
91. Yethiraj, A. and A. van Blaaderen, *A colloidal model system with an interaction tunable from hard sphere to soft and dipolar*. *Nature*, 2003. **421**(6922): p. 513-7.
92. Leunissen, M.E., et al., *Ionic colloidal crystals of oppositely charged particles*. *Nature*, 2005. **437**(7056): p. 235-240.
93. Alcoutlabi, M. and G.B. McKenna, *Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005. **17**(15): p. R461.
94. Ediger, M.D. and J.A. Forrest, *Dynamics near Free Surfaces and the Glass Transition in Thin Polymer Films: A View to the Future*. *Macromolecules*, 2014. **47**(2): p. 471-478.
95. Ruiz-Pérez, L., et al., *Conformation of Poly(methacrylic acid) Chains in Dilute Aqueous Solution*. *Macromolecules*, 2008. **41**(6): p. 2203-2211.
96. Hassan, C.M., F.J. Doyle, and N.A. Peppas, *Dynamic Behavior of Glucose-Responsive Poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol) Hydrogels*. *Macromolecules*, 1997. **30**(20): p. 6166-6173.
97. Zhang, J. and N.A. Peppas, *Synthesis and Characterization of pH- and Temperature-Sensitive Poly(methacrylic acid)/Poly(N-isopropylacrylamide) Interpenetrating Polymeric Networks*. *Macromolecules*, 2000. **33**(1): p. 102-107.
98. Chatzipavlidis, A., et al., *Sacrificial Template-Directed Fabrication of Superparamagnetic Polymer Microcontainers for pH-Activated Controlled Release of Daunorubicin*. *Langmuir*, 2011. **27**(13): p. 8478-8485.
99. Kim, K.J., et al., *Antifungal activity and mode of action of silver nano-particles on Candida albicans*. *Biometals*, 2009. **22**(2): p. 235-42.

100. Ansari, M.A., et al., *Biofabricated Fatty Acids-Capped Silver Nanoparticles as Potential Antibacterial, Antifungal, Antibiofilm and Anticancer Agents*. Pharmaceuticals (Basel), 2021. **14**(2).
101. Rai, M.K., et al., *Silver nanoparticles: the powerful nanoweapon against multidrug-resistant bacteria*. Journal of Applied Microbiology, 2012. **112**(5): p. 841-852.
102. Silhavy, T.J., D. Kahne, and S. Walker, *The bacterial cell envelope*. Cold Spring Harb Perspect Biol, 2010. **2**(5): p. a000414.
103. Hwan, S., et al., *Antibacterial Activity of Silver-Nanoparticles Against Staphylococcus Aureus and Escherichia Coli*. 2010. **39**.
104. Parvekar, P., et al., *The minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum bactericidal concentration (MBC) of silver nanoparticles against Staphylococcus aureus*. Biomater Investig Dent, 2020. **7**(1): p. 105-109.
105. Korshed, P., et al., *Size-dependent antibacterial activity for laser-generated silver nanoparticles*. Journal of Interdisciplinary Nanomedicine, 2019. **4**(1): p. 24-33.
106. Skomorokhova, E.A., et al., *Size-Dependent Bioactivity of Silver Nanoparticles: Antibacterial Properties, Influence on Copper Status in Mice, and Whole-Body Turnover*. Nanotechnol Sci Appl, 2020. **13**: p. 137-157.
107. Ahangaran, F., A. Hassanzadeh, and S. Nouri, *Surface modification of Fe₃O₄@SiO₂ microsphere by silane coupling agent*. International Nano Letters, 2013. **3**(1): p. 23.
108. Hsieh, Y.-C., et al., *Thermal Analysis of Multi-walled Carbon Nanotubes by Kissinger's Corrected Kinetic Equation*. Aerosol and Air Quality Research, 2010. **10**(3): p. 212-218.
109. Brady, P.V. and J.V. Walther, *Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989. **53**(11): p. 2823-2830.
110. Emami, F.S., et al., *Prediction of Specific Biomolecule Adsorption on Silica Surfaces as a Function of pH and Particle Size*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(19): p. 5725-5734.
111. Fleming, B.A. and D.A. Crerar, *Silicic acid ionization and calculation of silica solubility at elevated temperature and pH application to geothermal fluid processing and reinjection*. Geothermics, 1982. **11**(1): p. 15-29.
112. Safaei, A., et al., *Modeling the Melting Temperature of Nanoparticles by an Analytical Approach*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(1): p. 99-105.
113. Zhang, A., et al., *A novel method of varying the diameter of carbon nanotubes formed on an Fe-supported Y zeolite catalyst*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **29**(3): p. 383-388.
114. AlOthman, Z.A., *A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials*. Materials, 2012. **5**(12): p. 2874-2902.
115. Kimura, T. and K. Kuroda, *5.06 - Mesoporous Silica*, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*, J. Reedijk and K. Poeppelmeier, Editors. 2013, Elsevier: Amsterdam. p. 133-150.

116. Diagboya, P.N.E. and E.D. Dikio, *Silica-based mesoporous materials; emerging designer adsorbents for aqueous pollutants removal and water treatment*. Microporous and Mesoporous Materials, 2018. **266**: p. 252-267.
117. Ji, T., et al., *Thermal conducting properties of aligned carbon nanotubes and their polymer composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016. **91**: p. 351-369.
118. Silencieux, F., et al., *Mesoporous Silica Nanoparticles under Sintering Conditions: A Quantitative Study*. Langmuir, 2015. **31**(47): p. 13011-13021.
119. Pan, Z., et al., *Patterned Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes on Pre-patterned Iron/Silica Substrates Prepared by Sol-Gel and Shadow Masking*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(6): p. 1338-1344.
120. Moerz, S.T. and P. Huber, *pH-Dependent Selective Protein Adsorption into Mesoporous Silica*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(48): p. 27072-27079.
121. Autthawong, T., et al., *Cost-effective production of SiO₂/C and Si/C composites derived from rice husk for advanced lithium-ion battery anodes*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020. **31**(12): p. 9126-9132.
122. Mayers, P., *Behavior of Silica in Ion Exchange Systems*, in *The Analyst*. 2018, AWT (Association of Water Technologies): 9707 Key West Avenue, Suite 100 • Rockville, MD 20850.
123. Krauskopf, K.B., *Dissolution and precipitation of silica at low temperatures*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1956. **10**(1): p. 1-26.
124. Hernadi, K., et al., *On the role of catalyst, catalyst support and their interaction in synthesis of carbon nanotubes by CCVD*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **77**(2): p. 536-541.
125. Hernadi, K., *Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support*. Zeolites, 1996. **17**(5-6): p. 416-423.