

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΦΑΙΡΙΔΙΩΝ ΠΥΡΙΤΙΑΣ-ΥΠΕΡΔΙΑΚΛΑΔΣΜΕΝΗΣ  
ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΜΙΝΗΣ-ΑΡΓΥΡΟΥ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**  
**Μ. Παπαγεωργίου<sup>1,2</sup>, Μ. Δουλουδη<sup>1</sup>, Α. Τσετσέκου<sup>2</sup>, Ι. Κίτσου<sup>2</sup>, Μ. Αρκάς<sup>1,\*</sup>**  
<sup>1</sup>Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», Αθήνα, Ελλάδα  
<sup>2</sup>Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(\*[m.arkas@inn.demokritos.gr](mailto:m.arkas@inn.demokritos.gr))

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Πρόκειται για μια καινοτόμα προσέγγιση στον τομέα της κατάλυσης. Οργανικά-ανόργανα υβριδικά νανοσφαιρίδια παράγονται βιομιμητικά μέσω μήτρας δενδριτικού πολυμερούς. Η εν λόγω υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη μιμείται τη δράση δύο τελείως διαφορετικών πρωτεϊνών προκειμένου να σχηματιστούν νανοσωματίδια αργύρου στο εσωτερικό των κοιλοτήτων της και επικάλυψη κελύφους πυριτίας στην περιφέρειά της. Το γεγονός ότι η σύνθεση προσομοιάζει τις αντιδράσεις που γίνονται σε ζώντες οργανισμούς σημαίνει ότι γίνεται σε ήπιες συνθήκες, προσδίδοντας έτσι στους καταλύτες οικολογικό χαρακτήρα. Ο ίδιος ο πολυμερικός φορέας παρασκευάζει από μόνος του τα νανοσωματίδια του αργύρου-καταλύτη καθώς επίσης και το στερεό κεραμικό του υπόστρωμα προκειμένου να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρήση υβριδικών νανοςύνθετων οργανικών-ανόργανων υλικών πυρήνα-κελύφους στον τομέα της κατάλυσης έχει μελετηθεί ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια σε μία προσπάθεια μείωσης του κόστους παραγωγής. Η τάση αυτή προκύπτει από την ανάγκη εξοικονόμησης ποσότητας του χρησιμοποιούμενου μετάλλου αξιοποιώντας και συνδυάζοντας τις ιδιότητες που προσφέρονται από τα σύνθετα αυτά υλικά<sup>[1]</sup>. Παρόλα αυτά, η σύνθεση των καταλυτικών υλικών πυρήνα-κελύφους συχνά περιλαμβάνει τη χρήση τοξικών διαλυτών ενώ ταυτόχρονα οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται καθιστούν την όλη διαδικασία κοστοβόρα και επιβαρυντική για το περιβάλλον. Η εργασία αυτή, επιχειρεί τη σύνθεση υβριδικών καταλυτών πυριτίας – αργύρου χρησιμοποιώντας «πράσινη χημεία». Στην κατεύθυνση αυτή, τα καταλυτικά υλικά παράγονται βιομιμητικά<sup>[2]</sup>, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς χρήση τοξικών διαλυτών. Επιπλέον η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών αυτών αποτελεί ένα επιπλέον οικολογικό στοιχείο της προτεινόμενης διαδικασίας.

## ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### ΥΛΙΚΑ

Οι υπερδιακλαδισμένες πολυαιθυλενιμίνες (HBPEIs) (Lupasol PR8515,  $M_w$ = 2000, Lupasol G100  $M_w$ =5000, Lupasol WF,  $M_w$ = 25,0000, Lupasol P,  $M_w$ = 750,000) παραχωρήθηκαν από τη BASF. Το τετρααιθυλ-ορθοπυριτικό οξύ, η νιτροφαινόλη και ο νιτρικός άργυρος αγοράστηκαν από τη Sigma-Aldrich, το διένυδρο μονόξινο φωσφορικό νάντριο από τη Fluka, η νιτροανιλίνη από τη Merck, το δισόξινο φωσφορικό νάτριο από τη Riedel de Haën, το Hepes από τη Sigma το μετά νατρίου άλας του καθώς και το βορουδρίδιο του νατρίου από την Acros Organics, η βάση Trizma καθώς και το υδροχλωρικό της άλας από τη Research Organics. Όλες οι ενώσεις

χρησιμοποιήθηκαν όπως παραλήφθησαν και χωρίς περαιτέρω προεργασία. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό ( 18.2 M cm, Millipore Milli-Q system).

## Μέθοδοι

### Χαρακτηρισμός Υλικών

Για το χαρακτηρισμό των υλικών ελήφθησαν εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) με χρήση μικροσκοπίου FEI, νήματος βολφραμίου, σε λειτουργία 25 kV. Για τον προσδιορισμό του μεγέθους επιλέχθηκε η συσκευή AXIOS-150/EX (Triton Hellas) με 30 mW He-Ne λέιζερ εκπομπής στα 658 nm και ένας Avalanche αναλυτής στις 90° προκειμένου να γίνουν τα πειράματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS). Οι συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων αργύρου και 4-νιτροφαινόλης 4-αμινοφαινόλης καθορίστηκαν με φασματοσκοπία ορατού-υπερύθρου με χρήση φασματοφωτομέτρου Carry 100. Ακόμη έγινε ανάλυση των δειγμάτων με φασματοσκοπία υπερύθρου (NicoletMagna-IR550). Η θερμική σταθερότητα των δοκιμών προσδιορίστηκε με θερμοσταθμική μέσω του αναλυτή TGA 2050 (TA Instruments) με σταθερό ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Τέλος πραγματοποιήθηκε ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD) σε περιθλασίμετρο (Bruker D8 Focus) με εκπομπή νικελίου-φίλτρου CuKα (k = 1.5406 Å), στα 40 kV και 40 mA, στο γωνιακό εύρος 10–80.

### Καταλυτικοί Έλεγχοι

Η καταλυτική απόδοση των δειγμάτων μελετήθηκε μέσω καταγραφής της αναγωγής των οργανικών, ρύπων p-νιτροφαινόλης και p-νιτροανιλίνης με βορουδρίδιο του νατρίου. Πιο συγκεκριμένα, 0,015 g/L NaBH<sub>4</sub> και 0.005 g/L καταλύτη προστέθηκαν σε 50 ml υδατικού διαλύματος 4-νιτροφαινόλης ή 4-νιτροανιλίνης (4ppm). Η αντίδραση αναγωγής έλαβε χώρα σε θερμοκρασία δωματίου ενώ πραγματοποιήθηκε διήθηση των δειγμάτων μέσα από μεμβράνες 0,45 μm πριν από τις φασματοσκοπικές μετρήσεις.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### Σύνθεση νανοσωματιδίων πυριτίας-πολυαιθυλενιμίνης-αργύρου

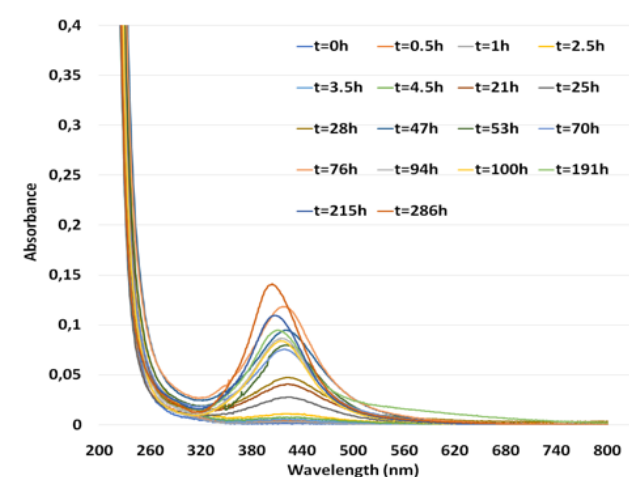
Για το σχηματισμό των νανοσωματιδίων πυριτίας-αργύρου ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία. Σε 100 ml υπερδιακλαδισμένων πολυαιθυλενιμινών διαφορετικών, μοριακών βαρών 40mM σε πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμινο-ομάδες προστίθενται 25 ml AgNO<sub>3</sub> 0,01M<sup>[3]</sup>. Η σχεδόν άμεση αλλαγή χρώματος του δείγματος, από άχρωμο σε υποκίτρινο, υποδηλώνει την έναρξη σχηματισμού νανοσωματιδίων αργύρου. Το χρώμα των διαλυμάτων εξακολούθησε να αλλάζει από κίτρινο σε πορτοκαλί ενώ γινόταν πιο σκούρο με την πάροδο του χρόνου. Η αντίδραση μελετήθηκε κινητικά για διάστημα 6 ημερών οπότε και ολοκληρώθηκε η αντίδραση ενώ το χρώμα του διαλύματος άλλαξε σε σκούρο καφέ (Σχήμα 1.). Ταυτόχρονη μελέτη δυναμικής σκέδασης φωτός επέτρεψε την παρακολούθηση και καταγραφή του μεγέθους των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων αργύρου (Σχήμα 2.).

Προκειμένου να καταστεί δυνατή η βιομιμητική σύνθεση της πυριτίας, στα παραπάνω διαλύματα προστέθηκαν στάγδην 20 ml ορθοπυριτικού οξέος (1M), προερχόμενου από την υδρόλυση τετρα-αιθοξυ-σιλανίου σε υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1mM. Η ρύθμιση του

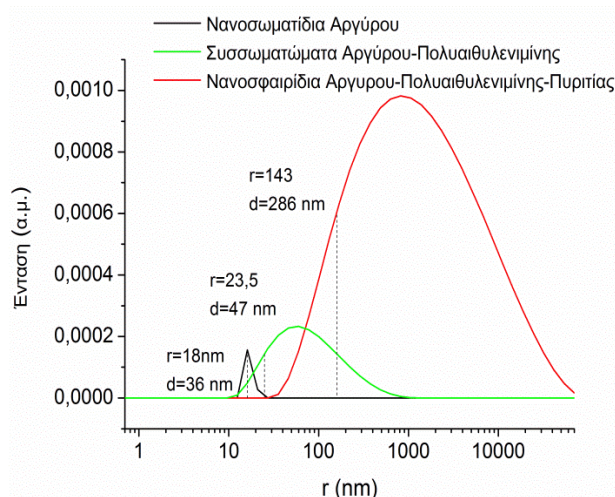
pH στο 7.0 έγινε με τρεις διαφορετικούς τρόπους (φωσφορικά, Herpes ή Trizma base) όπου και στις τρεις περιπτώσεις παρατηρήθηκε σχηματισμός ιζήματος. Ακολούθησε φυγοκέντριση και διπλή έκπλυση με νερό και ξήρανση υπό κενό υπεράνω P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Η συνολική συνθετική πορεία απεικονίζεται στο Σχήμα 3. Η σύνθεση των οργανικών-ανόργανων υβριδικών νανοσωματιδίων επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR) (Πίνακας 1.). Το σχήμα και το μέγεθός τους παρατηρήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) (Σχήμα 4.) και δυναμική σκέδαση φωτός. Η σύστασή τους προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS) (Σχήμα 5.) και θερμοσταθμική ανάλυση (Tg) (Σχήμα 6.). Η ύπαρξη ουδέτερου μεταλλικού αργύρου επιβεβαιώνεται με περίθλαση ακτίνων Χ. Η οργανική μήτρα μπορεί προαιρετικά να απομακρυνθεί με καύση σε αδρανή ατμόσφαιρα.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ο σχηματισμός του αργύρου παρατηρήθηκε με φασματοσκοπία ορατού και DLS. Το μέγεθος των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων δεν φαίνεται να μεταβάλλεται σημαντικά και για τα τέσσερα υποστρώματα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης διαφορετικών μοριακών βαρών, στο διάστημα των 6 ημερών όπου και μελετάται η αντίδραση της σύνθεσης. Συνεπώς, η αύξηση της απορρόφησης που παρατηρείται φασματοσκοπικά οφείλεται σε αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων. Στη φασματοσκοπία FT-IR πέρα από τις χαρακτηριστικές κορυφές της πυριτίας (1060, 971, 793 cm<sup>-1</sup>) διακρίνονται και αρκετές, ασθενείς, λόγω του εγκλεισμού στα νανοσφαιρίδια, κορυφές του πολυμερούς καθώς επίσης και κορυφές αμμωνίων (1560, 1465 cm<sup>-1</sup>) λόγω του σχηματισμού συμπλόκου με το ορθοπυριτικό οξύ. Τα σφαιρίδια υιοθετούν περίπου σφαιρικό σχήμα και διαστάσεις που υπενθυμίζουν τα αντίστοιχα νανοσφαιρίδια που παράγονται χωρίς άργυρο<sup>[4]</sup>. Το περιεχόμενο των νανοσφαιριδίων σε άργυρο που προσδιορίστηκε με θερμοσταθμική ανάλυση ανέρχεται στο 35% κ.β.. Ενώ το αντίστοιχο ποσοστό κοντά στην επιφάνεια τους εκτιμήθηκε με EDS ότι πλησιάζει το 20%.



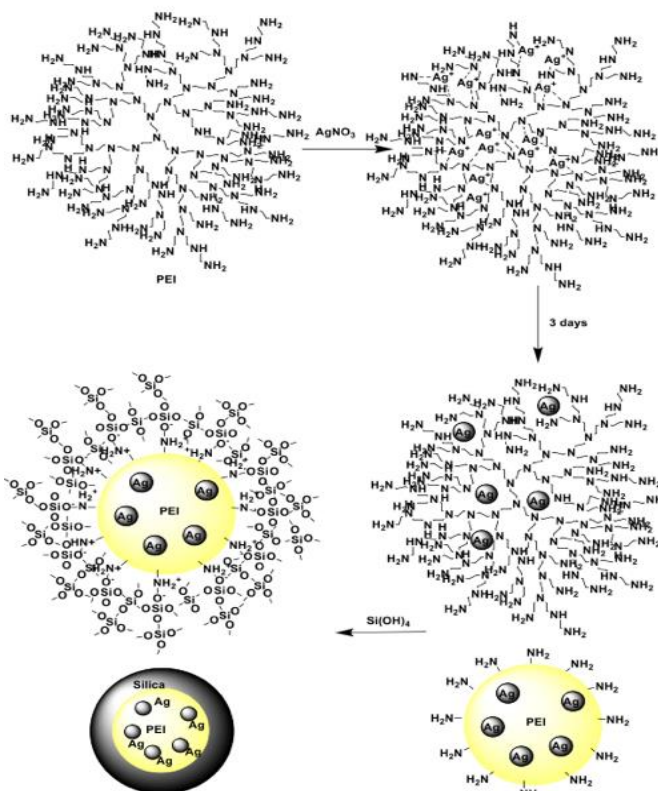
**Σχήμα 1.** Κινητική μελέτη σχηματισμού νανοσωματιδίων πυριτίας-αργύρου με Φασματοσκοπία Ορατού



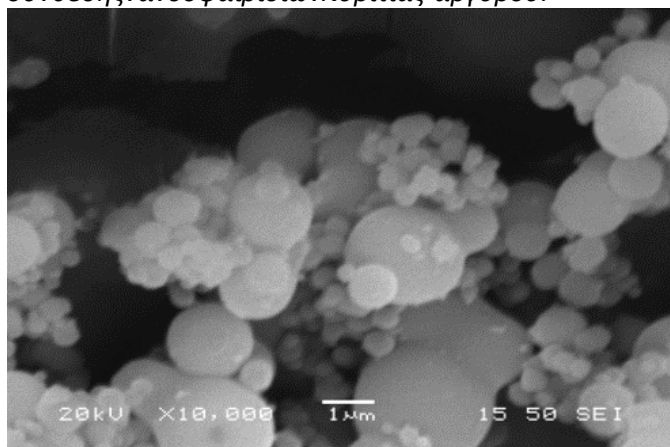
**Σχήμα 2.** Δυναμική Σκέδαση Φωτός νανοσωματιδίων αργύρου, συσσωματωμάτων πολυαιθυλενιμίνης-αργύρου και νανοσφαιριδίων πυριτίας-πολυαιθυλενιμίνης-αργύρου

**Πίνακας 1.** Φασματοσκοπία FT-IR.

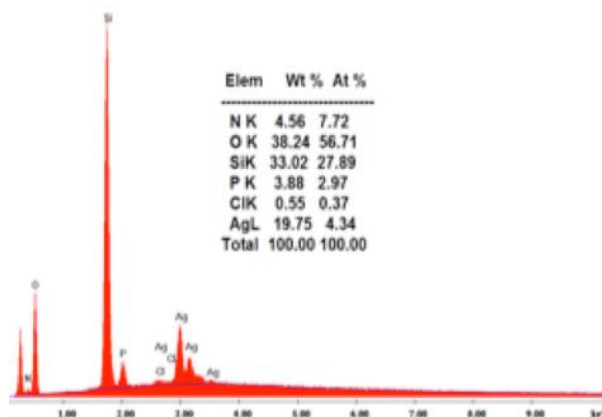
Δεσμός	PEI	PEI-Ag-Si
$\nu_{as}$ NH	3350 (m)	3353
$\nu_s$ NH	3276 (m)	3278 (br)
$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub>	2932 (m)	2970 (w)
$\nu_s$ CH <sub>2</sub>	2807 (s)	2853
$\delta$ NH	1585 (m)	1646
$\delta_{as}$ NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-	1560
$\delta_s$ NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-	1465
$\nu_{as}$ C-N	1105(m)	-
$\nu_s$ C-N	1045 (m)	-
$\nu$ Si-O-Si	-	1060
$\nu$ Si-OH, Si-O <sup>-</sup>	-	971
$\delta$ Si-O-Si	-	793
$\rho$ CH <sub>2</sub>	760 (s)	-



**Σχήμα 3.** Σχηματική Απεικόνιση πορείας αντιδράσεων σύνθεσης νανοσφαιριδίων πυριτίας-αργύρου.



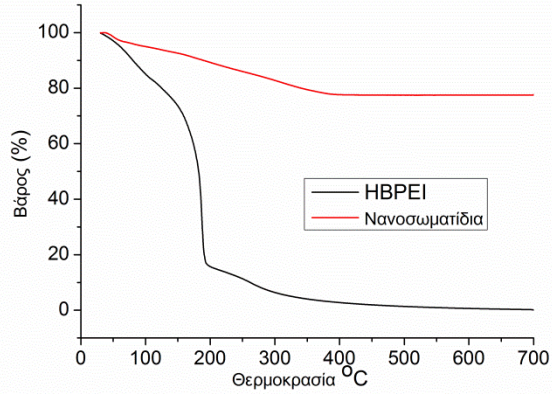
**Σχήμα 4.** Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης των νανοσφαιριδίων.



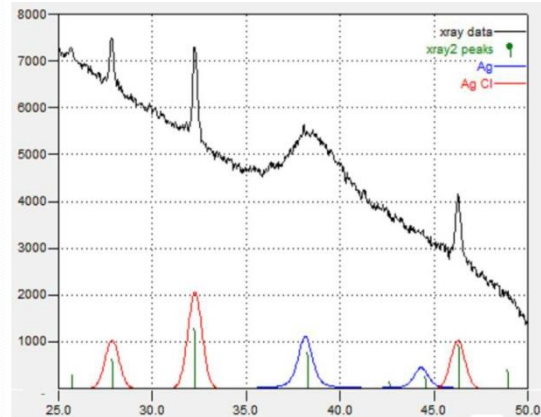
**Σχήμα 5.** Φασματοσκοπία Διασποράς Ηλεκτρονίων των νανοσφαιριδίων

Η καταλυτική δράση των δειγμάτων εξετάστηκε φασματοσκοπικώς με κινητική της αναγωγής της νιτροφαινόλης και της νιτροανιλίνης σε αμινοφαινόλη και φαινυλδιαμίνη αντίστοιχα με χρήση NaBH<sub>4</sub>. (Σχήμα 8., Σχήμα 9.) Η μετατροπή νιτροανιλίνης παρουσιάζει χρονική υστέρηση που οφείλεται σε ένα αρχικό στάδιο ενεργοποίησης (Σχήμα 10). Και οι δύο αντιδράσεις

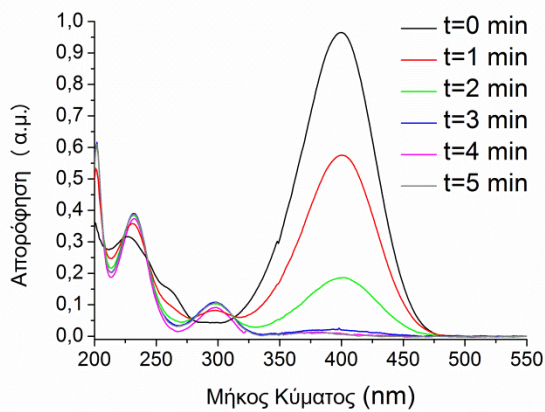
ολοκληρώνονται για τους βέλτιστους καταλύτες με μήτρες πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους σε διάστημα λίγων λεπτών. Η ταχύτητα των αντιδράσεων αυξάνεται βάσει των ποσοτήτων καταλύτη και αναγωγικού μέσου και η απόδοση του καταλύτη με λεπτή διασπορά με χρήση υπερήχων.



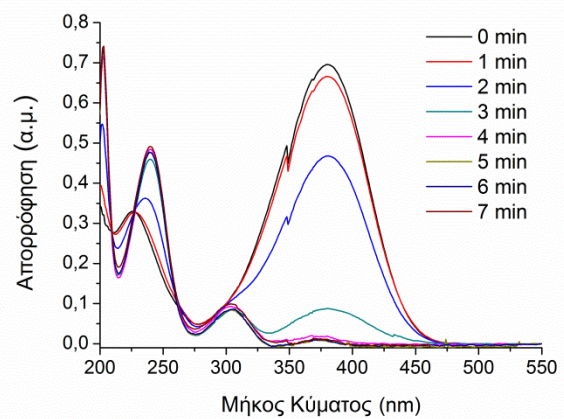
**Σχήμα 6.** Θερμοσταθμική ανάλυση καθαρής υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης και υβριδικών νανοσφαιριδίων



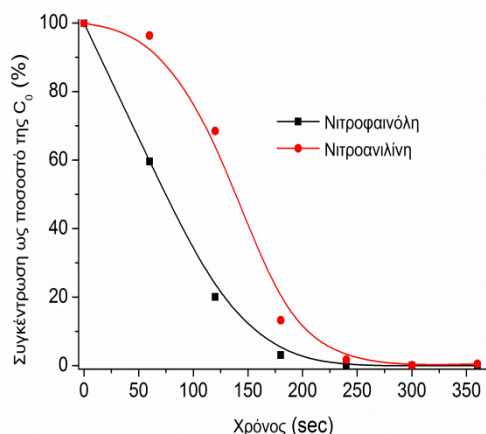
**Σχήμα 7.** Περίθλαση ατίνων Χ των υβριδικών νανοσφαιριδίων. Με μπλε χρώμα διακρίνονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στο μεταλλικό άργυρο



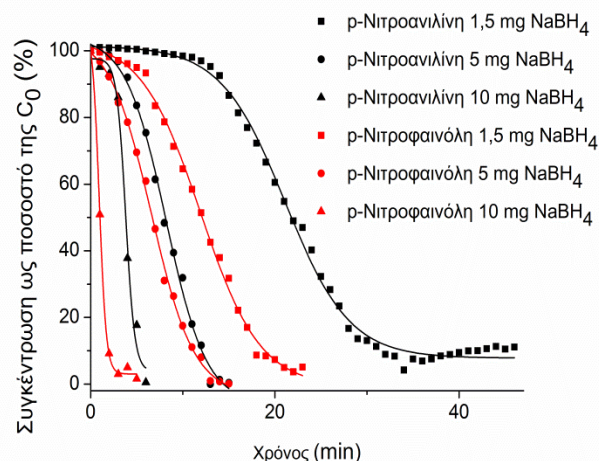
**Σχήμα 8.** Κινητική μελέτη αναγωγής. Απορρόφηση νιτροφαινόλης συναρτησει του χρόνου



**Σχήμα 9.** Κινητική μελέτη αναγωγής. Απορρόφηση νιτροανιλίνης συναρτησει του χρόνου



**Σχήμα 10.** Μεταβολή των συγκεντρώσεων των ρύπων ως ποσοστό της αρχικής συκέντρωσης συναρτήσει του χρόνου



**Σχήμα 10.** Μεταβολή των συγκεντρώσεων των ρύπων ως ποσοστό της αρχικής συκέντρωσης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές συγκεντρώσεις αναγωγικού

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι καταλυτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων πυριτίας-αργύρου είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικές καθώς η παρατηρούμενη φασματοσκοπικώς αναγωγή της νιτροφαινόλης σε αμινοφαινόλη αλλά και της νιτροανιλίνης σε διαμινοβενζόλιο ολοκληρώνεται σε διάστημα μικρότερο των 2h. Η ταχύτητα αυξάνει αυξανόμενης της χρησιμοποιούμενης ποσότητας αναγωγικού στο εύρος που μελετήθηκε ενώ η χρήση υπερήχων βοηθά επιπλέον σημαντικά την ταχύτερη ολοκλήρωση της αντίδρασης.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] B.M. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, H. Guo, V.A. Biradar, D.-L. Peng, R. Zboril, S.R. Varma R. Soc. Chem. 44(21) (2015) 7540-7590.
- [2] I. Kitsou, P. Panagopoulos, T. Maggos, M. Arkas, A. Tsetsekou Appl Surf Sci. 441 (2018) 223-231.
- [3] M. Arkas, G. Kithreoti, N. Boukos, I. Kitsou, F. Petrakli, K. Panagiotaki. Nano-Structures & Nano-Objects. 14 (2018)138-148.
- [4] M. Arkas, D. Tsiourvas, J. Hazard. Mater. 170(1), (2009) pp. 35-42