

## ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΜΠΟΡΙΚΩΝ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΥΠΕΡΣΤΑΘΕΡΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥ

**Ε. Δημητρίου<sup>1,\*</sup>, Α. Βλάχου<sup>3</sup>, Ν. Μιχαηλίδης<sup>2,3</sup>, Α. Αγγελή<sup>1,\*</sup>**

<sup>1</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, 54124, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

<sup>2</sup>Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, ΑΠΘ, 54124, Θεσσαλονίκη Ελλάδα

<sup>3</sup>PLiN Nanotechnology S.A., Spectra Business Center, 57001 Θέρμη, Ελλάδα

(\*[evgeniaod@cheng.auth.gr](mailto:evgeniaod@cheng.auth.gr), [aggeli@auth.gr](mailto:aggeli@auth.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μελέτη εφαρμόζεται φασματοφωτομετρία υπεριώδους – ορατού (UV-Vis) για τον χαρακτηρισμό αιωρημάτων νανοσωματιδίων αργύρου διαφορετικών συγκεντρώσεων, πριν και μετά την επιβολή υπερήχων, και τη μελέτη της τάσης συσσωμάτωσης των AgNPs. Στο φάσμα απορρόφησης που λαμβάνεται σε κάθε περίπτωση διακρίνονται κορυφές σε μήκη κύματος γύρω από τις τιμές των 430 και 325 nm, χαρακτηριστικές του φαινομένου του συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων (SPR), ενώ δεν παρατηρούνται ενδείξεις για συσσωμάτωση, με αποτέλεσμα τα νανοσωματίδια να μπορούν να χαρακτηριστούν ως σταθερά.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs) συγκεντρώνουν έντονο ερευνητικό και εμπορικό ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία, χάρη στην υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα τους<sup>[1]</sup>, καθώς και στην εξαιρετική αντιμικροβιακή δράση<sup>[2]</sup> που σημειώνουν έναντι περισσότερων από 650 μικροοργανισμών. Ο υψηλός λόγος επιφάνειας προς όγκο, καθώς και οι προαναφερθείσες ιδιότητες καταδεικνύουν τα νανοσωματίδια αργύρου ως πολλά υποσχόμενα για πληθώρα εφαρμογών (π.χ. σε φωτοβολταϊκά, ηλεκτρικά κυκλώματα, βιοϋλικά κ.ά.). Απαραίτητη προϋπόθεση για τη σωστή διαχείριση και τον προσδιορισμό της καταλληλότητας νανοσωματιδίων αργύρου για την εκάστοτε εφαρμογή αποτελεί ο διεξοδικός χαρακτηρισμός τους. Η παρούσα μελέτη επικεντρώνεται στο πρώτο στάδιο του χαρακτηρισμού εμπορικών αιωρημάτων νανοσωματιδίων<sup>[3]</sup> για τη μετέπειτα χρήση τους σε ειδικά χημικά προϊόντα και, πιο συγκεκριμένα, στη φασματοσκοπική ανάλυσή τους.

Η φασματοφωτομετρία υπεριώδους – ορατού (UV – visible spectroscopy) αποτελεί χρήσιμη και αξιόπιστη τεχνική για τον χαρακτηρισμό νανοσωματιδίων, ενώ παρέχει πληροφορίες που αξιοποιούνται για την παρασκευή σταθερότερων νανοσωματιδίων.<sup>[1]</sup> Επιπρόσθετα, είναι εύκολη, γρήγορη, απλή, ευαίσθητη και εκλεκτική για διαφορετικούς τύπους νανοσωματιδίων. Απαιτεί μικρό διάστημα για τη λήψη των μετρήσεων και μικρή ποσότητα δείγματος, ενώ δεν είναι απαραίτητη η βαθμονόμηση του οργάνου στην περίπτωση ανάλυσης αιωρημάτων νανοσωματιδίων.<sup>[1]</sup> Αξίζει να σημειωθεί ότι το πλάτος και το μέγεθος των κορυφών που εμφανίζουν τα νανοσωματίδια στο φάσμα απορρόφησης τους εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα τους, ενώ το ύψος των κορυφών είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων στο αιώρημα. Τα νανοσωματίδια αργύρου έχουν μοναδικές οπτικές ιδιότητες που εμφανίζονται σε συγκεκριμένα μήκη κύματος φωτός, γεγονός που εξυπηρετεί την φασματοσκοπική ταυτοποίησή τους.

Στα νανοσωματίδια αργύρου η ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους, στις οποίες μετακινούνται ελεύθερα ηλεκτρόνια, βρίσκονται πολύ κοντά η μία με την άλλη. Αυτά τα ελεύθερα ηλεκτρόνια δημιουργούν μια ζώνη απορρόφησης συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων (surface

plasmon resonance, SPR) λόγω της εκλεκτικής τους ταλάντωσης, συντονισμένης με το κύμα της ακτινοβολίας.<sup>[1]</sup>

Ερευνητές αναφέρουν, συγκεκριμένα, ότι στο φάσμα απορρόφησης υπεριώδους – ορατού αιωρημάτων νανοσωματιδίων αργύρου διακρίνεται ζώνη απορρόφησης γύρω από την τιμή των 430 nm που οφείλεται στο φαινόμενο του συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων<sup>[4]</sup>. Η εμφάνιση της ζώνης αυτής στο φάσμα υποδεικνύει, επιπλέον, την παρουσία μεταλλικών νανοσωματιδίων αργύρου (Ag<sup>0</sup>) στο δείγμα. Ο σχηματισμός «πηγαδιού» στο φάσμα απορρόφησης σε μήκος κύματος περίπου ίσο με 325 nm είναι επίσης χαρακτηριστικός του φαινομένου SPR για τα νανοσωματίδια αργύρου<sup>[5]</sup>.

Οι οπτικές ιδιότητες των αιωρημάτων των AgNPs μεταβάλλονται όταν λαμβάνει χώρα συσσωμάτωση. Τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας κοντά στην επιφάνεια κάθε σωματιδίου εκτοπίζονται και μοιράζονται μεταξύ γειτονικών σωματιδίων, με αποτέλεσμα ο συντονισμός επιφανειακών πλασμονίων να μεταφέρεται σε χαμηλότερες ενέργειες και οι κορυφές απορρόφησης να εμφανίζονται σε υψηλότερα μήκη κύματος. Όσο τα νανοσωματίδια αποσταθεροποιούνται, η χαρακτηριστική κορυφή που εμφανίζεται προσεγγιστικά στα 430 nm έχει μικρότερο ύψος, ενώ το πλάτος της αυξάνεται ή μια δευτερεύουσα κορυφή σχηματίζεται σε υψηλότερο μήκος κύματος (περίπου 620 nm)<sup>[5]</sup>.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η σταθερότητα αιωρημάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων σε νανοσωματίδια αργύρου μέσω φασματοφωτομετρίας υπεριώδους – ορατού, πριν και μετά την εφαρμογή υπερήχων, ενώ παρατηρείται στην πράξη το φαινόμενο του συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων.

## ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στόχος του παρόντος σταδίου της μελέτης αποτέλεσε η λήψη συμπερασμάτων σχετικά με το μέγεθος των νανοσωματιδίων σε αιωρήματα διαφορετικών συγκεντρώσεων, την τάση τους για συσσωμάτωση και κατ'έπекταση τη σταθερότητά τους, καθώς και σχετικά με τις κατάλληλες συνθήκες διαχείρισής τους. Αιώρημα νανοσωματιδίων αργύρου συγκέντρωσης 1500 ppm και με διαλυτή απιονισμένο νερό λήφθηκε από την PLiN Nanotechnology. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές παρασκευής του προϊόντος, το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων ήταν 7.7 nm, ενώ τα ίδια ήταν επικαλυμμένα με οργανικό προστατευτικό παράγοντα (capping agent). Κατά τη φασματοσκοπική ανάλυση έγινε χρήση UV-1800 SHIMADZU SPECTROPHOTOMETER (φασματοφωτομέτρου διπλής δέσμης) και απιονισμένου νερού ως τυφλού δείγματος, ενώ μελετήθηκαν αιωρήματα νανοσωματιδίων αργύρου συγκέντρωσης 150, 500, 750 και 1500 ppm, πριν και μετά την επιβολή υπερήχων. Για την εφαρμογή υπερήχων χρησιμοποιήθηκε λουτρό SONOREX RK 100 H.

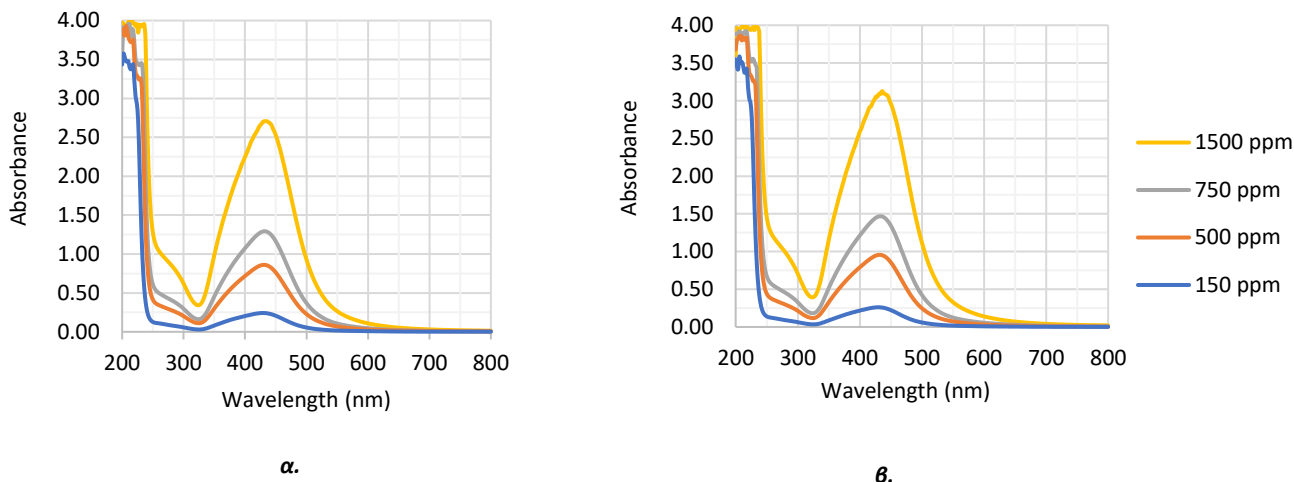
## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Από το αρχικό αιώρημα συγκέντρωσης 1500 ppm σε νανοσωματίδια πραγματοποιήθηκαν αραιώσεις με απιονισμένο νερό, ώστε τελικά να υπάρχουν διαθέσιμα αιωρήματα με συγκεντρώσεις 150, 500, 750 και 1500 ppm. Το χρώμα των αιωρημάτων διέφερε από κίτρινο σε σκούρο πορτοκαλί όσο αυξανόταν η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων. Κατόπιν εισαγωγής του τυφλού δείγματος (απιονισμένου νερού) στο φασματοφωτόμετρο, λήφθηκαν τα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων των διαφορετικών συγκεντρώσεων, χωρίς την επιβολή υπερήχων, και σημειώθηκαν τα δεδομένα των ληφθεισών κορυφών. Έπειτα, μελετήθηκαν τα φάσματα απορρόφησης και τα δεδομένα των κορυφών για τα δείγματα, κατόπιν επιβολής υπερήχων για 30 λεπτά. Αναφέρεται ότι το εύρος τιμών μήκους

κύματος που επιλέχθηκε ήταν από 200 έως 800 nm, ενώ λήφθηκαν τιμές απορρόφησης ανά 2 nm. Η συλλογή των φασμάτων έγινε υπό θερμοκρασία δωματίου.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα φάσματα απορρόφησης παρουσιάζονται στο Σχήμα 1 για την περίπτωση των δειγμάτων αιωρημάτων χωρίς να έχει λάβει χώρα επιβολή υπερήχων (Σχήμα 1α) και κατόπιν επιβολής υπερήχων (Σχήμα 2α). Επιπρόσθετα, στον Πίνακα 1 παρατίθενται τα δεδομένα των κορυφών που σημειώθηκαν στα φάσματα για κάθε περίπτωση.



**Σχήμα 1.** Φάσμα απορρόφησης υπεριώδους – ορατού αιωρημάτων νανοσωματιδίων πριν (α) και μετά την επιβολή υπερήχων (β).

**Πίνακας 1.** Δεδομένα κορυφών φάσματος υπεριώδους – ορατού αιωρημάτων νανοσωματιδίων αργύρου πριν και μετά την επιβολή υπερήχων

	Πριν την επιβολή υπερήχων		Μετά την επιβολή υπερήχων	
	Μήκος κύματος, λ (nm)	Απορρόφηση	Μήκος κύματος, λ (nm)	Απορρόφηση
<b>150 ppm</b>	426	0.242	432	0.261
	326	0.030	324	0.035
<b>500 ppm</b>	430	0.860	432	0.956
	324	0.111	324	0.118
<b>750 ppm</b>	432	1.292	434	1.467
	324	0.162	324	0.182
<b>1500 ppm</b>	434	2.707	436	3.127
	324	0.342	324	0.393

Διακρίνονται, επομένως, η κορυφή που αποδίδεται στο φαινόμενο του συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων, για την πρώτη περίπτωση κατά μέσο όρο σε μήκος κύματος 431 nm, ενώ για τη δεύτερη περίπτωση κατά μέσο όρο σε μήκος κύματος 434 nm, καθώς και το «πηγάδι» σε μήκη κύματος γύρω από την τιμή των 325 nm για την πρώτη περίπτωση και των 324 nm για τη δεύτερη. Οι κορυφές απορρόφησης σε μήκη κύματος χαμηλότερα των 250 nm οφείλονται στον οργανικό προστατευτικό παράγοντα, αφού οι οργανικές ενώσεις απορροφούν ακτινοβολία σε χαμηλά μήκη κύματος<sup>[3]</sup>.

Όπως ήταν αναμενόμενο, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων, τόσο υψηλότερη είναι η κορυφή απορρόφησης που διακρίνεται στο φάσμα. Το πλάτος της κορυφής παραμένει πρακτικά αμετάβλητο, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων δεν έχει αλλάξει.

Αναμφίβολα τα νανοσωματίδια σημειώνουν σταθερότητα, δεδομένου του ότι δεν σχηματίζεται ζώνη απορρόφησης περί της τιμής των 620 nm, που θα αποτελούσε ένδειξη συσσωμάτωσης. Το συμπέρασμα αυτό μπορεί να εξαχθεί και με οπτική παρατήρηση των δειγμάτων. Χαρακτηριστική της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων είναι η μεταβολή του χρώματος των αιωρημάτων από κίτρινο σε γκρι<sup>[5]</sup>. Το χρώμα των προς μελέτη δειγμάτων δεν μεταβλήθηκε. Παρατηρείται, μάλιστα, αναπαραγωγιμότητα στις μετρήσεις, αφού οι αποκλίσεις μεταξύ των ληφθεισών τιμών πριν την επιβολή υπερήχων και εκείνων μετά την επιβολή υπερήχων είναι σχετικά μικρές.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπικής ανάλυσης δείχνουν ότι τα προς μελέτη νανοσωματίδια αργύρου χαρακτηρίζονται από υψηλή σταθερότητα, αφού δεν σημειώνονται στο φάσμα απορρόφησης των αιωρημάτων ενδείξεις που παραπέμπουν σε συσσωμάτωση. Τα δεδομένα των κορυφών που λαμβάνονται από τα φάσματα δεν μεταβάλλονται σημαντικά κατόπιν εφαρμογής υπερήχων, ενώ για μήκη κύματος περίπου 430 και 325 nm είναι χαρακτηριστικά του φαινομένου του συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων των νανοσωματιδίων. Σε επόμενο στάδιο θα μελετηθούν η συμπεριφορά των AgNPs σε αιωρήματα συναρτήσει του pH και οι ρεολογικές ιδιότητες των αιωρημάτων. Η συγκεκριμένη εργασία αναμένεται να αποτελέσει τη βάση για τη μετασυνθετική βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων αργύρου, καθώς και διαλυμάτων AgNPs και τον κατάλληλο χειρισμό τους για την εκάστοτε χρήση.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς εκφράζουν θερμές ευχαριστίες προς το Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης για τη δυνατότητα διεξαγωγής των μετρήσεων.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Zhang, X., Liu, Z., Shen, W. and Gurunathan, S. (2016). *Int. J. Mol. Sci.*, 17(9), p.1534.
- [2] Durán, N., Durán, M., de Jesus, M., Seabra, A., Fávoro, W. and Nakazato, G. (2016). *Nanomedicine: NBM*, 12(3), pp.789-799.
- [3] Skandalis, N., Dimopoulou, A., Georgopoulou, A., Gallios, N., Papadopoulos, D., Tsiapas, D., Theologidis, I., Michailidis, N., Chatzinikolaïdou, M. (2017). *Nanomaterials*, 7 (7), art. no. 178.
- [4] B. Aziz, S. (2017). *Int. J. Electrochem. Sci.*, pp.363-373.
- [5] UV/Vis/IR Spectroscopy Analysis of Nanoparticles. (2012).