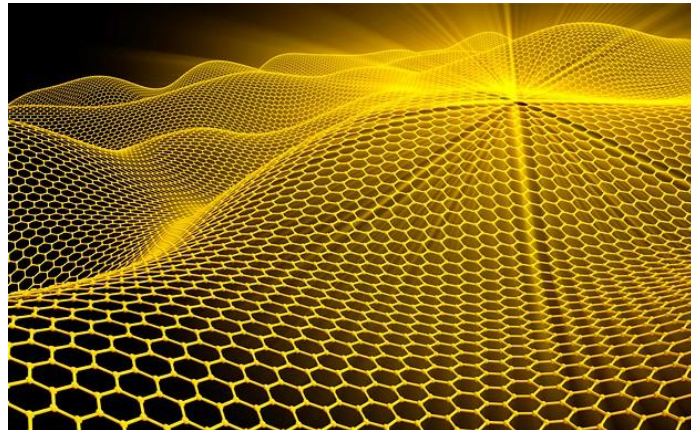




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"



Σύνθεση και χαρακτηρισμός Νανοσύνθετου Υλικού από Οξείδιο του Γραφενίου και Μαγνητίτη

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Α. ΚΑΡΑΜΠΑΤΣΟΣ
Μηχανικός Αεροσκαφών, Σχολή Ικάρων

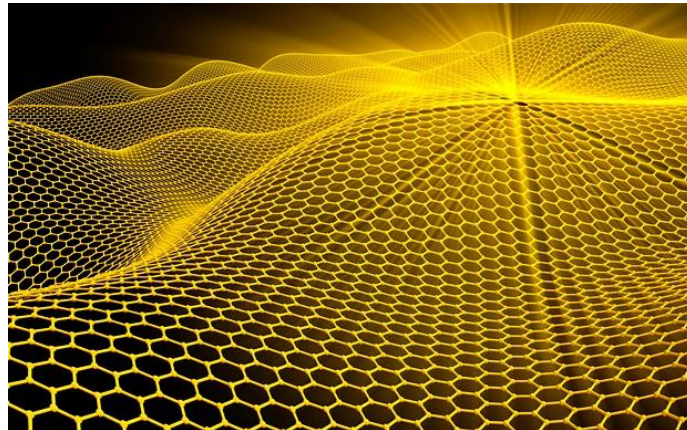
ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Κ. Κορδάτος
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Νοέμβριος 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"



Σύνθεση και χαρακτηρισμός Νανοσύνθετου Υλικού από Οξειδίο του Γραφενίου και Μαγνητίτη

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Α. ΚΑΡΑΜΠΑΤΣΟΣ

Μηχανικός Αεροσκαφών, Σχολή Ικάρων

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Α. ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Α. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ, Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Κ. ΚΟΡΔΑΤΟΣ, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Νοέμβριος 2014

*Ever tried. Ever failed.
No matter.
Try again. Fail again.
Fail better.*

Samuel Beckett
1906-1989

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Σύνθεση και χαρακτηρισμός Νανοσύνθετου Υλικού από Οξειδίο του Γραφενίου και Μαγνητίτη» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου το ακαδημαϊκό έτος 2013-2014.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Αν. Καθηγητή Κ. Κορδάτο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την εργασία αυτή, καθώς και για την επιστημονική καθοδήγηση, την αμέριστη βοήθειά και την πολύτιμη αρωγή του σε όλα τα στάδια υλοποίησής της. Οι γνώσεις που μου μετέδωσε καθ' όλη τη διάρκεια αποτελούν θεμέλιο για τη μελλοντική μου επιστημονική και επαγγελματική εξέλιξη.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Α. Ντζιούνη για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε. Με τις πολύτιμες υποδείξεις και την έμπρακτη καθοδήγησή και υποστήριξή της, συνέβαλλε τα μέγιστα στην ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Ευχαριστώ επίσης όλη την ομάδα του εργαστηρίου για τη συναδελφικότητα που υπήρξε σε όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω για τη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή, την Καθηγήτρια Α. Μουσατάσου καθώς και την Αν. Καθηγήτρια Α. Τσετσέκου.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη διαρκή τους υποστήριξη, καθώς και τους φίλους που μου συμπαραστάθηκαν και με συμβούλευσαν αυτόν τον χρόνο.

Η εργασία αυτή αφιερώνεται στον άνθρωπο μου, που με στηρίζει και εμπνέει καθημερινά, σε όλες τις εκφάνσεις της ζωής μου.

Αθήνα, Νοέμβριος 2014
Δημήτρης Καραμπάτσος

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	1
<u>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</u>	5
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στο Γραφένιο.....	6
1.1 Γενικά για τον Άνθρακα.....	6
1.2 Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα.....	7
1.3 Το Γραφένιο.....	11
1.3.1 Μέθοδοι Παραγωγής του Γραφενίου.....	13
1.3.1.1 Μηχανική αποφλοίωση γραφίτη.....	13
1.3.1.2 Χημική εναπόθεση ατμών (CVD-Chemical Vapor Deposition) -Θερμική αποσύνθεση καρβιδίων.....	14
1.3.1.3 Χημικές και Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι.....	15
1.3.1.4 Τομή (unzipping) νανοσωλήνων άνθρακα.....	17
1.3.1.5 Λοιπές μέθοδοι.....	17
1.4 Ιδιότητες-Εφαρμογές του Γραφενίου.....	17
1.4.1 Ηλεκτρικές Ιδιότητες.....	18
1.4.2 Οπτικές Ιδιότητες.....	20
1.4.3 Θερμικές Ιδιότητες.....	22
1.4.4 Μηχανικές Ιδιότητες.....	22
Κεφάλαιο 2: Το Οξειδίο του Γραφενίου.....	24
2.1 Εισαγωγή-Γενικά.....	24
2.2 Μέθοδοι Παραγωγής του Οξειδίου του Γραφενίου.....	25
2.3 Δομή και Ιδιότητες.....	26
2.3.1 Χαρακτηριστικά της Δομής του Οξειδίου του Γραφενίου.....	26
2.3.2 Ιδιότητες του Οξειδίου του Γραφενίου.....	29

2.3.2.1 Γενικά.....	30
2.3.3 Χημική δραστικότητα-Αναγωγή και ενεργοποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου.....	31
2.3.3.1 Αναγωγή του Οξειδίου του Γραφενίου.....	32
2.3.3.2 Ενεργοποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου.....	38
Κεφάλαιο 3: Νανοσύνθετο Υλικό από Οξείδιο του Γραφενίου και Μαγνητίτη.....	43
3.1 Γενικά για τα σύνθετα υλικά του Οξειδίου του Γραφενίου.....	43
3.2 Σύνθετα υλικά Γραφενίου/Οξειδίου του Γραφενίου και πολυμερών.....	44
3.2.1 Σύνθετα υλικά πλήρωσης πολυμερικής μήτρας με Γραφένιο (graphene-filled polymer composites).....	44
3.2.1.1 Μέθοδοι σύνθεσης.....	45
3.2.1.2 Ιδιότητες.....	47
3.2.1.3 Εφαρμογές.....	49
3.2.2 Στρωματικά φιλμ Γραφενίου-πολυμερούς (layered graphene-polymer films).....	50
3.2.3 Γραφενικά νανοφύλλα ενεργοποιημένα με πολυμερή (polymer-functionalized graphene nanosheets).....	51
3.3 Σύνθετα υλικά Γραφενίου/Οξειδίου του Γραφενίου και ανόργανων δομών.....	51
3.3.1 Μέθοδοι σύνθεσης.....	51
3.3.1.1 Ex situ υβριδοποίηση.....	52
3.3.1.2 In situ κρυστάλλωση.....	53
3.3.2 Ιδιότητες-Εφαρμογές.....	56
3.3.2.1 Οπτοηλεκτρονικές συσκευές.....	56
3.3.2.2 Εφαρμογές στην αποθήκευση ενέργειας.....	57

3.3.2.3 Λοιπές Εφαρμογές.....	60
3.4 Νανοςύνθετο Υλικό Οξειδίου του Γραφενίου και Μαγνητίτη.....	61
3.4.1 Γενικά για το Μαγνητίτη.....	61
3.4.1.1 Μέθοδοι Παραγωγής.....	62
3.4.1.2 Ιδιότητες-Εφαρμογές.....	65
3.4.2 Γενικά για το νανοςύνθετο GO/Fe ₃ O ₄ NPs.....	67
3.4.2.1 Μέθοδοι Παραγωγής.....	67
3.4.2.2 Ιδιότητες-Εφαρμογές.....	71
<u>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</u>	75
Κεφάλαιο 4: Σύνθεση νανοςύνθετων υλικών Οξειδίου του Γραφενίου και Μαγνητίτη.....	76
4.1 Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου (GO).....	76
4.2 Σύνθεση GO/Fe ₃ O ₄ NPs.....	78
4.3 Σύνθεση Αναγμένου GO (reduced GO-rGO)/Fe ₃ O ₄ NPs.....	79
4.4 Μηχανισμοί διεργασιών.....	80
4.4.1 Μηχανισμός οξειδωσης γραφίτη-Παραγωγής GO.....	80
4.4.2 Μηχανισμός σύνθεσης του νανοςύνθετου GO (rGO)/Fe ₃ O ₄ NPs.....	81
4.5 Ονοματολογία δειγμάτων και απόδοση πειραμάτων.....	84
4.6 Τεχνικές χαρακτηρισμού.....	86
4.6.1 Περίθλαση ακτίνων-X (X-Ray Diffraction-XRD).....	86
4.6.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου (Fourier Transform IR Spectroscopy).....	87
4.6.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (Field Emission Scanning Electron Microscopy-FESEM).....	89
4.6.4 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy).....	90

4.6.5 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis-TGA).....	91
Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα-Ανάλυση.....	93
5.1 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).....	93
5.1.1 Διαγράμματα Οξειδίου-Αναγμένου Οξειδίου του Γραφενίου (GO-rGO).....	93
5.1.2 Διαγράμματα νανοσύνθετου υλικού (GO-rGO)/Fe ₃ O ₄ NPs.....	96
5.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR).....	99
5.2.1 FTIR φάσματα Οξειδίου-Αναγμένου Οξειδίου του Γραφενίου (GO-rGO).....	99
5.2.2 FTIR φάσματα νανοσύνθετου υλικού (GO-rGO)/Fe ₃ O ₄ NPs.....	101
5.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM).....	104
5.3.1 Απεικονίσεις Οξειδίου-Αναγμένου Οξειδίου του Γραφενίου (GO-rGO).....	104
5.3.2 Απεικονίσεις νανοσύνθετου υλικού (GO-rGO)/Fe ₃ O ₄ NPs.....	106
5.4 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).....	113
5.4.1 Διαγράμματα Οξειδίου-Αναγμένου Οξειδίου του Γραφενίου (GO-rGO).....	113
5.4.2 Διαγράμματα νανοσύνθετου υλικού (GO-rGO)/Fe ₃ O ₄ NPs.....	115
5.5 Φασματοσκοπία Raman.....	118
5.5.1 Διαγράμματα γραφίτη, Οξειδίου-Αναγμένου Οξειδίου του Γραφενίου (GO-rGO).....	120
5.5.2 Διαγράμματα νανοσύνθετου υλικού (GO-rGO)/Fe ₃ O ₄ NPs.....	123
5.6 Μαγνήτιση νανοσύνθετων υλικών (GO-rGO)/Fe ₃ O ₄ NPs.....	126

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα.....	129
Βιβλιογραφία.....	133

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αποσκοπεί στη σύνθεση και το χαρακτηρισμό νανοσύνθετου υλικού αποτελούμενου από οξειδίο του γραφενίου (Graphene Oxide-GO) και νανοσωματίδια (Nanoparticles-NPs) μαγνητίτη.

Το γραφένιο είναι μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα η οποία αποτελείται από ένα επίπεδο, πάχους ενός ατόμου, στρώμα sp^2 ατόμων άνθρακα, τα οποία είναι πυκνά διατεταγμένα σε δισδιάστατο (2D) κυψελλοειδές πλέγμα. Έχει εξαιρετικές ιδιότητες και μεγάλη ειδική επιφάνεια, χαρακτηριστικά τα οποία πηγάζουν από τη δισδιάστατη δομή του και το καθιστούν ιδανικό για πλήθος εφαρμογών, όπως στο πεδίο της οπτοηλεκτρονικής, της κατάλυσης και της βιοιατρικής. Το οξειδίο του γραφενίου διατηρεί την στρωματική, δισδιάστατη δομή, με κύρια διαφορά την ύπαρξη διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου συνδεδεμένων με το υπάρχον εξαγωνικό πλέγμα. Διατηρεί σε ένα ποσοστό τις καλές ιδιότητες του γραφενίου, το πιο ελκυστικό όμως χαρακτηριστικό του είναι η χημική δραστηριότητα του. Αποτέλεσμα αυτής είναι αφενός η δυνατότητα αναγωγής και παραγωγής καθαρού γραφενίου, αφετέρου η δυνατότητα τροποποίησης /ενεργοποίησης του, προκειμένου να επιτευχθούν επιθυμητές τελικές ιδιότητες και δομικά χαρακτηριστικά.

Τα νανοσωματίδια μαγνητίτη (Fe_3O_4) είναι σιδηριμαγνητικά υλικά, τα οποία εμφανίζουν υπερπαραμαγνητικές ιδιότητες σε θερμοκρασία δωματίου για μεγέθη κάτω από 10 nm, καθώς και καλές ηλεκτρικές ιδιότητες και βιοσυμβατότητα. Η ενσωμάτωση τους σε νανοσύνθετα υλικά με το δραστικό οξειδίο του γραφενίου έχει ως αποτέλεσμα, λόγω και των φαινομένων συνέργειας, την εμφάνιση νέων και βελτιωμένων ιδιοτήτων. Πέραν αυτών, το κυριότερο χαρακτηριστικό των υλικών αυτών είναι η δυνατότητα μαγνητικού διαχωρισμού καθώς και η ομοιόμορφη τελική δομή, αφού κάθε φάση λειτουργεί αποτρεπτικά στη δημιουργία συσσωματώσεων της άλλης. Ως εκ τούτου, τα νανοσύνθετα αυτά είναι υποψήφια για εφαρμογές στην τεχνολογία απορρόφησης, στη βιοιατρική, στην αποθήκευση ενέργειας και σαν ηλεκτροχημικοί αισθητήρες.

Στην παρούσα ερευνητική διαδικασία, η σύνθεση των νανοσύνθετων υλικών περιλαμβάνει αρχικά το στάδιο παρασκευής του GO και εν συνεχεία το στάδιο ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων στα νανοφύλλα. Το GO παράχθηκε

μέσω οξείδωσης γραφίτη, με χρήση ισχυρών οξειδωτικών αντιδραστηρίων (modified Hummers method). Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων έγινε με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής αυτό-συναρμολόγησης (self assembly) πάνω στα νανοφύλλα του GO. Πιο συγκεκριμένα, το GO ενεργοποιήθηκε με τις επιφανειοδραστικές ουσίες CTAB και PSS και εν συνεχεία διαλύθηκε σε αιθυλενογλυκόλη (EG). Ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων έγινε με διαλυτοθερμική (solvothermal) μέθοδο σε μέσο πολυόλης. Στο διάλυμα ενεργοποιημένου GO-EG προστέθηκε η πρόδρομη ουσία σιδήρου $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και τα σταθεροποιητικά αντιδραστήρια NaAc και PEG και το εναιώρημα σφραγίστηκε σε αυτόκλειστο και θερμάνθηκε στους 200°C . Τα νανοσωματίδια σχηματίστηκαν in situ με συγκατακρήμνιση των ιόντων Fe^{3+} και Fe^{2+} , τα οποία παρήχθησαν λόγω μερικής αναγωγής των πρώτων παρουσία της EG.

Επιπλέον παράμετροι που εισήχθησαν στη συνθετική οδό ήταν η χρήση μεταβλητής ποσότητας πρόδρομου αντιδραστηρίου σιδήρου και η χρήση φάσης αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (reduced graphene oxide-rGO). Το rGO σχηματίστηκε μέσω θερμικής αναγωγής με χρήση φλόγιστρου σε κενό. Η διαδικασία αυτή συντελεί στην απομάκρυνση μέρους των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου και στην περαιτέρω αποφλοίωση του GO.

Ο χαρακτηρισμός των προϊόντων έγινε με διάφορες ενόργανες χημικές μεθόδους ανάλυσης, όπως Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD), Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Εκπομπής Πεδίου (FESEM), Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TG) και Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy). Οι αναλύσεις με τις παραπάνω μεθόδους πιστοποίησαν την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων μαγνητίτη στα νανοφύλλα του GO και του rGO για όλες τις ποσότητες σιδήρου που χρησιμοποιήθηκαν. Επιπρόσθετα, ελήφθησαν πληροφορίες αναφορικά με τη δομή, τη μορφολογία, την κατανομή και το μέγεθος των νανοσωματιδίων, τη χημική δομή και τη θερμική σταθερότητα των τελικών υλικών, σε συνάρτηση και με το ποσοστό σιδήρου και την αξιοποίηση του rGO. Τέλος, τα νανოსύνθετα υλικά επιδεικνύουν υψηλή μαγνητική ευαισθησία κατά την επιβολή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Abstract

This Master Thesis aims towards the synthesis and characterization of nanocomposite materials consisting of graphene oxide (GO) and magnetite nanoparticles (NPs).

Graphene is an allotropic form of carbon which consists of a flat, one atom thick layer of sp^2 carbon atoms, which are densely arranged in a two dimensional (2D) honeycomb grid. It has excellent properties and high specific surface, characteristics that stem from the two-dimensional structure and make it ideal for numerous applications, such as in the field of optoelectronics, catalysis and biomedicine. Graphene oxide maintains the layered, two-dimensional structure, with the main difference being the presence of various oxygen functional groups linked to the existing hexagonal lattice. GO maintains to some extent the good properties of graphene, but the most attractive feature is its chemical activity. As a result, reduction procedure, in order to produce pristine graphene, and functionalization, in order to achieve desired final properties and structural characteristics, are both highly effective.

Magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) are ferrimagnetic materials which exhibit superparamagnetic properties at room temperature for sizes below 10 nm, and also have good electrical properties and biocompatibility. The integration into nanocomposite materials with the active graphene oxide results to the emergence of new and improved properties due to synergy effects. In addition, the important characteristic of these materials is the possibility of magnetic separation and the uniform final structure, because each phase is a deterrent to the creation of aggregates of the other. Therefore, the nanocomposites are candidates for applications in absorption, biomedicine, energy storage and as electrochemical sensors.

In the current research, the composition of the nanocomposite material comprises initially the step of preparing the GO and then the step of incorporating nanoparticles in GO nanosheets. The GO was produced by oxidation of graphite using strong oxidizing agents (modified Hummers method). The incorporation of nanoparticles was accomplished by the method of the electrostatic self-assembly onto GO. More specifically, GO was functionalized by surfactants CTAB and PSS and then was dissolved in

ethylene glycol (EG). Magnetite nanoparticles were formed via a polyol-medium solvothermal method. Iron precursor $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and the stabilizing reagents NaAc and PEG were added to the solution of functionalized GO-EG and the suspension was sealed in an autoclave and heated at 200°C . The nanoparticles formed in situ by coprecipitation of Fe^{3+} and Fe^{2+} ions, which are produced due to partial reduction of the first ones in the presence of EG.

Additional parameters that were introduced in the synthetic route were the use of variable quantity of iron precursor reagent and the use of reduced graphene oxide (rGO) phase. rGO was produced by heat reduction in vacuum using a torch. This procedure contributes to the removal of some oxygen functional groups and to further exfoliation of GO.

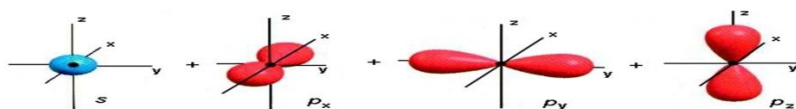
The final products were characterized by various instrumental chemical methods of analysis, such as X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), Thermogravimetric analysis (TG) and Raman Spectroscopy. The results of the above methods confirmed the successful incorporation of magnetite nanoparticles in GO and rGO nanosheets, regardless of the amount of iron used. In addition, further data concerning the structure, morphology, distribution and size of the nanoparticles, chemical structure and thermal stability of the final materials were obtained, in conjunction with the amount of iron and the utilization of rGO phase. Finally, the nanocomposite materials exhibit high magnetic susceptibility when an external magnetic field is imposed.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στο Γραφένιο

1.1 Γενικά για τον Άνθρακα

Το στοιχείο άνθρακας (C) είναι ένα αμέταλλο στοιχείο, το οποίο είναι το 19^ο σε σειρά αφθονίας, κατά βάρος, στο φλοιό της γης. Είναι το έκτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και έχει το μικρότερο ατομικό αριθμό από κάθε άλλο στοιχείο της στήλης IV του περιοδικού πίνακα. Κάθε άτομο άνθρακα έχει έξι ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα $1s^2$, $2s^2$ και $2p^2$ ατομικά τροχιακά. Το $1s^2$ τροχιακό περιέχει δύο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια, ενώ τέσσερα λιγότερο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα $2s^2$ και $2p^2$ τροχιακά σθένους. Τα ηλεκτρόνια σθένους στην κρυσταλλική φάση δημιουργούν τα τροχιακά $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Εφόσον η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα ανώτερα ενεργειακά επίπεδα $2p$ και τα κατώτερα $2s$ είναι μικρή σε σύγκριση με την ενέργεια σύνδεσης για χημικούς δεσμούς, οι κυματοσυναρτήσεις για αυτά τα τέσσερα ηλεκτρόνια επικαλύπτονται, αλλάζοντας με τον τρόπο αυτό την κατανομή των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών, προκειμένου να αυξηθεί η ενέργεια δέσμωσης του ατόμου C με τα γειτονικά του άτομα. Η γενική ανάμειξη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών ονομάζεται υβριδισμός, ενώ η ανάμειξη ενός μονού $2s$ ηλεκτρονίου με ένα, δύο ή τρία $2p$ ηλεκτρόνια ονομάζεται sp^n υβριδισμός, με $n=1,2,3$. [1]



Σχήμα 1.1: Απεικόνιση των s και p τροχιακών της στοιβάδας σθένους του άνθρακα

Ειδικότερα, στην περίπτωση του sp^3 υβριδισμού, έχουμε την ύπαρξη τεσσάρων ισοδύναμων υβριδικών τροχιακών, τα οποία προσανατολίζονται τετραεδρικά γύρω από το άτομο του άνθρακα και σχηματίζουν τέσσερις ισοδύναμους τετραεδρικούς σ ομοιοπολικούς δεσμούς μέσω επικάλυψης με τροχιακά άλλων ατόμων. Αντίστοιχα, ο δεύτερος τύπος (sp^2) υβριδισμού των ηλεκτρονίων σθένους του άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία τριών sp^2 υβριδικών τροχιακών και ενός μη υβριδικού $2p$ τροχιακού. Τα sp^2 τροχιακά είναι ισοδύναμα, συνεπίπεδα, προσανατολισμένα σε γωνία 120° μεταξύ τους και σχηματίζουν σ δεσμούς μέσω επικάλυψης με τροχιακά άλλων ατόμων ενώ

τα εναπομείναντα $2p$ τροχιακά σχηματίζουν π δεσμό σε επίπεδο κάθετο με τους σ δεσμούς. Τέλος, στον τρίτο τύπο (sp) υβριδισμού, σχηματίζονται δύο ισοδύναμα, γραμμικά τροχιακά, ενώ παραμένουν δύο μη υβριδικά p τροχιακά. Τα υβριδικά τροχιακά σχηματίζουν ομοίως σ δεσμούς με επικάλυψη, ενώ τα δύο p τροχιακά σχηματίζουν π δεσμούς σε επίπεδα κάθετα με τους σ .

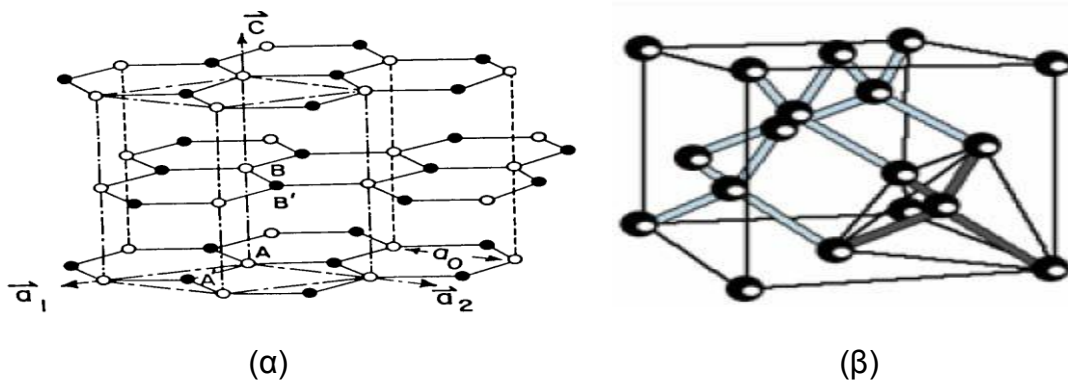
Από τα ανωτέρω συμπεραίνουμε λοιπόν ότι οι διαφορετικοί τύποι δεσμών συνδέονται με ορισμένες δομικές διατάξεις, δηλαδή ο δεσμός sp προκαλεί δομές αλυσίδας, ο sp^2 δεσμός επίπεδες δομές και ο sp^3 τετραεδρικές δομές. [2]

1.2 Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα

Οι ανωτέρω τρεις πιθανοί υβριδισμοί που μπορούν να προκύψουν στον άνθρακα, δίνουν στο χημικό αυτό στοιχείο την ικανότητα να σχηματίζει δεσμούς με διάφορους τρόπους τόσο με άλλα άτομα άνθρακα, όσο και με άλλα στοιχεία και γι' αυτό είναι το βασικότερο στοιχείο οργανικών ενώσεων στη γη. Η χημική αυτή ευχέρεια του άνθρακα έχει επίσης ως αποτέλεσμα, όσον αφορά τη στερεή κατάστασή του, την εμφάνιση ποικιλίας δομικών μορφών, που καλούνται αλλοτροπικές μορφές, οι κυριότερες των οποίων είναι το διαμάντι, ο γραφίτης, τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο. Οι δύο πρώτες αποτελούν φυσικές κρυσταλλικές μορφές, ενώ οι υπόλοιπες ανακαλύφθηκαν πρόσφατα και παράγονται κυρίως εργαστηριακά. [2]

Οι δεσμοί C-C στο γραφίτη εμφανίζουν sp^2 υβριδισμό στον οποίο τα τρία sp^2 τροχιακά, μέσω επικάλυψης με αντίστοιχα τροχιακά γειτονικών ατόμων άνθρακα, σχηματίζουν τρεις σ δεσμούς σε τριγωνική διάταξη εντός του ίδιου επιπέδου. Το απομένον p_z τροχιακό είναι απεντοπισμένο και επικαλύπτεται σε διεύθυνση κάθετη με το επίπεδο υβριδίωσης με παρόμοιο τροχιακό γειτονικού ατόμου σχηματίζοντας π δεσμό, με αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση της σύνδεσης των ατόμων άνθρακα, μέσω δημιουργίας ισχυρού διπλού δεσμού. Συνεπώς ο γραφίτης έχει δισδιάστατη κρυσταλλική δομή, η ιδανική μορφή της οποίας (Σχήμα 1.2) αποτελείται από στρώματα ατόμων άνθρακα διατεταγμένων σε ένα ανοιχτό κυψελοειδές δίκτυο. Τα επίπεδα στρώματα γραφίτη συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς van der Waals, ενώ εντός των επιπέδων επικρατούν οι ομοιοπολικοί δεσμοί. Αυτό έχει ως

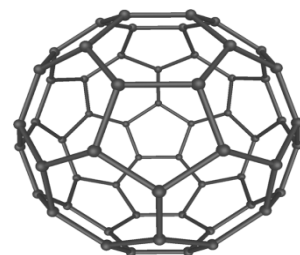
αποτέλεσμα αφενός την εισχώρηση διαφόρων ομάδων προσμίξεων στο κενό χώρο μεταξύ των επιπέδων (και όχι ως υποκαταστάτες εντός του πλέγματος), δημιουργώντας τον εμφωλιασμένο γραφίτη, αφετέρου την ύπαρξη μεγάλης ανισοτροπίας. Χαρακτηριστικό είναι ότι ο γραφίτης εμφανίζει καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα εντός των στρωμάτων, λόγω των ομοιοπολικών δεσμών, ενώ είναι κακός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού κάθετα στα επίπεδα, λόγω των ασθενών δεσμών van der Waals που επικρατούν στη διεύθυνση αυτή.



Σχήμα 1.2: Η κρυσταλλική δομή (α) του γραφίτη και (β) του διαμαντιού

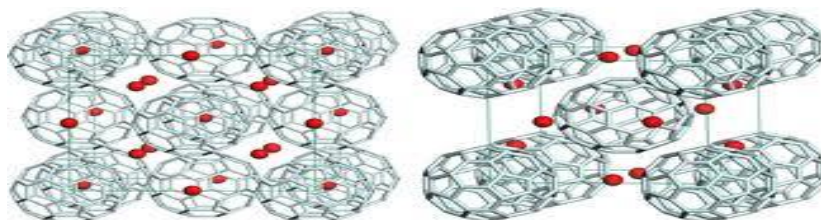
Η κύρια διαφορά μεταξύ διαμαντιού και γραφίτη έγκειται στον υβριδισμό των ατόμων άνθρακα. Τα άτομα άνθρακα στο διαμάντι εμφανίζουν υβριδισμό sp^3 , στον οποίο οι τέσσερις σ δεσμοί προσανατολίζονται προς τις γωνίες κανονικού τετραέδρου, με αποτέλεσμα να έχει τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή (Σχήμα 1.2). Το τρισδιάστατο πλέγμα που προκύπτει είναι εξαιρετικά άκαμπτο και είναι μια αιτία για τη σκληρότητα του διαμαντιού. Η κρυσταλλική δομή του διαμαντιού είναι εδροκεντρωμένη κυβική, η συνοχή της οποίας σε συνδυασμό με την ισχύ των ομοιοπολικών δεσμών προσδίδουν στο διαμάντι τις χαρακτηριστικές του ιδιότητες, που είναι η υψηλή σκληρότητα, υψηλή θερμοκρασία εξάχνωσης, πολύ υψηλό σημείο τήξης, ελαττωμένη χημική δραστηριότητα και μονωτικές ιδιότητες, καθότι τα ηλεκτρόνια αποδίδονται στους δεσμούς μέσα στο δίκτυο sp^3 . [3, 4]

Τα μόριο του φουλερενίου (C_{60}) ανακαλύφθηκε το 1985 από τους Curl, Kroto και Smalley στο φάσμα μάζας γραφίτη, ο οποίος είχε υποστεί εξάχνωση με δέσμη μέσα σε φέρον αέριο. [5] Η ονομασία του (fullerene) προέρχεται από την στενή



Σχήμα 1.3: Ένα μοριακό μοντέλο του φουλερενίου

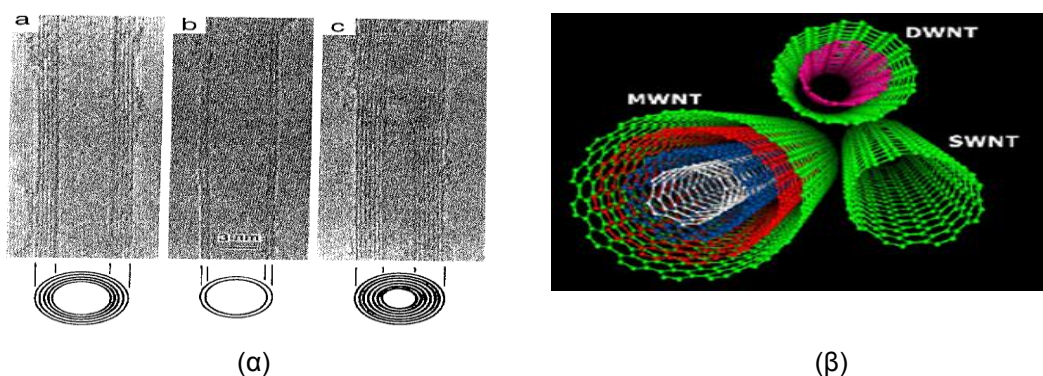
ομοιότητα του με τις γεωδαιτικές δομές που σχεδιάστηκαν από τον R. Buckminster Fuller. Είναι συμμετρικό μόριο και τα άτομα του άνθρακα είναι ισοδύναμα μεταξύ τους, καταλαμβάνοντας τις 60 κορυφές ενός περικεκομένου εικοσαέδρου, το οποίο αποτελείται από 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα (Σχήμα 1.3). Κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με άλλα τρία με δύο μακρύτερους δεσμούς (-145 pm) και έναν πιο μικρό δεσμό (-140 pm). Βιβλιογραφικά αναφέρονται κατά σύμβαση ως ένας απλός και δύο απλοί δεσμοί, αν και η κλίμακα μεγέθους τους είναι ενδιάμεσα σε έναν απλό sp^3 δεσμό και έναν καθαρά αρωματικό διπλό δεσμό, αρκετά κοντά στη τιμή του απλού δεσμού C-C στο γραφικό επίπεδο. Οι διπλοί δεσμοί βρίσκονται μεταξύ δύο εξαγώνων, ενώ οι απλοί δεσμοί συνδέουν εξάγωνα με πεντάγωνα. Η ανισοτροπία των δεσμών στο μόριο (C_{60}), λόγω του ότι στα πεντάγωνα έχουμε μόνο απλούς δεσμούς ενώ στα εξάγωνα εναλλαγή απλών-διπλών δεσμών, έχει ως αποτέλεσμα να επικρατεί τελικά το sp^2 δίκτυο με απεντοπισμένα π ηλεκτρόνια με παράλληλη ύπαρξη μικρού χαρακτήρα sp^3 , λόγω καμπυλότητας των δεσμών C-C. Η κρυσταλλική δομή του στερεού C_{60} σε θερμοκρασία δωματίου είναι εδροκεντρωμένη κυβική με σταθερά πλέγματος 14,17Å, διαφουλερενική απόσταση 10,02Å και πυκνότητα μάζας 1,72 g/cm³. Κάτω από τη θερμοκρασία των 260 K, λόγω μείωσης της δυνατότητας σχετικής περιστροφικής κίνησης των μορίων, εμφανίζεται ένας μετασχηματισμός φάσης σε απλή κυβική δομή. Τέλος, η δυνατότητα ντοπαρίσματος του στερεού C_{60} λόγω της ύπαρξης κενών οκταεδρικών και τετραεδρικών θέσεων (Σχήμα 1.4), όπως για παράδειγμα με αλκαλικά μέταλλα, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση σημαντικών ιδιοτήτων στερεάς κατάστασης, όπως η αγωγιμότητα και η υπεραγωγιμότητα. [2, 6]



Σχήμα 1.4: Η κρυσταλλική δομή του C_{60} με εμφανείς τις τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις παρεμβολής.

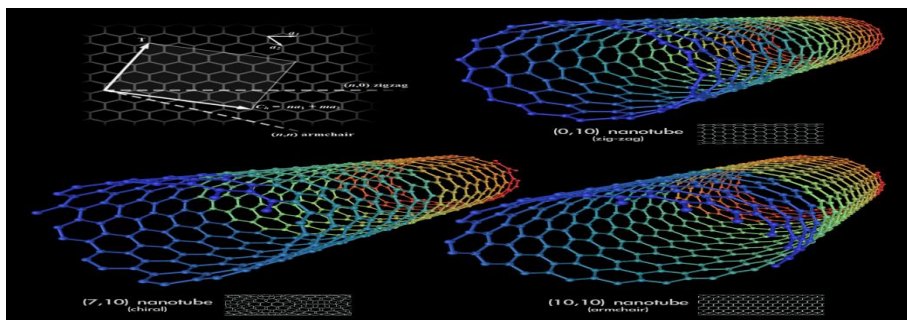
Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι μοναδικές νανοδομές που μπορούν να θεωρηθούν σαν πρωτότυπα μιας διάστασης (1D) κβαντικά “καλώδια”. Η δομική μονάδα των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT-Multiple Wall Carbon Nanotubes) είναι ο μεγάλου μήκους,

αποτελούμενος μόνο από άτομα άνθρακα, κυλινδρικός νανοσωλήνας μονού τοιχώματος (SWCNT-Single Wall Carbon Nanotubes), με πάχος τοιχώματος ένα άτομο, δεκάδες άτομα στη περιφέρεια και τυπική διάμετρο 1,4nm [7]. Αν και από τη δεκαετία του 1970 είχαν παρασκευασθεί συνθετικά νημάτια άνθρακα, η συστηματική μελέτη του υλικού εναπόθεσης σε πειράματα εξάτμισης ηλεκτροδίων γραφίτη μέσω ηλεκτρικού τόξου από τον Iijima (Σχήμα 1.5) [8], με τη βοήθεια υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου διέλευσης δέσμης, οδήγησε στην ανακάλυψη των νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος και συναφώς στην εκτόξευση του πεδίου έρευνας των νανοσωλήνων.



Σχήμα 1.5: α) Η απεικόνιση από τον Iijima το 1991 των νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος μέσω TEM. β) Μοριακά μοντέλα νανοσωλήνων μονού, διπλού και πολλαπλών τοιχωμάτων.

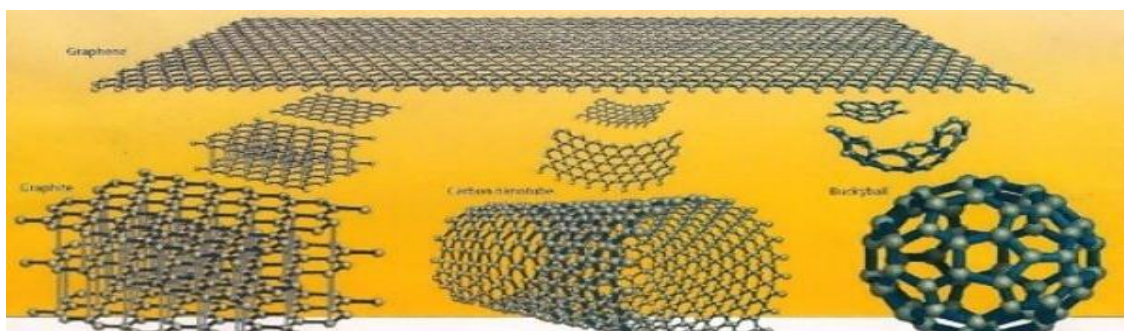
Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος έχουν διάμετρο 0,6 έως 2,0 nm ενώ οι πολλαπλών τοιχωμάτων αποτελούνται από ομοαξονικούς κυλίνδρους με μήκος δέκατα του μm και διάμετρο 2-100nm. Οι νανοσωλήνες μπορούν να θεωρηθούν σαν συνεχείς, κενοί κύλινδροι, οι οποίοι έχουν προκύψει από ιδεατή αναδίπλωση φύλλων γραφίτη εξαγωνικής δομής, ενώ τα άκρα κλείνουν και με τη συμμετοχή πενταγώνων. Η δομή ενός νανοσωλήνα γίνεται κατανοητή με τη χρήση του χειρικού διανύσματος C_h , που ορίζεται ως το διάνυσμα πάνω σε ένα γραφικό φύλλο που ορίζει τα δύο σημεία ένωσης κατά την αναδίπλωσή του για τον σχηματισμό κυλίνδρου. Έτσι, ανάλογα με τη γωνία μεταξύ του χειρικού διανύσματος και του zig zag άξονα του φύλλου, προκύπτουν οι τρεις τύποι νανοσωλήνων: zig zag για γωνία 0° , armchair για γωνία 30° και chiral σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση (Σχήμα 1.6).



Σχήμα 1.6: Απεικόνιση χειρικού διανύσματος και νανοσωλήνων zig-zag, armchair και chiral. Οι νανοσωλήνες έχουν καλές ηλεκτρικές ιδιότητες, εμφανίζοντας αγωγή ή ημιαγωγή συμπεριφορά και υπεραγωγιμότητα σε θερμοκρασίες κάτω του 1 K, ενώ παράλληλα εμφανίζουν καλή μηχανική και χημική συμπεριφορά [6-8].

1.3 Το Γραφένιο

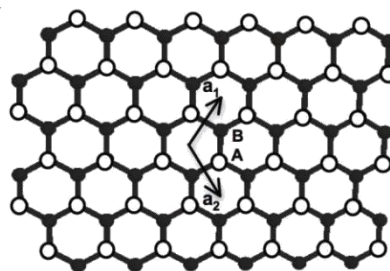
Το γραφένιο είναι μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα, η οποία αποτελείται από ένα επίπεδο, πάχους ενός ατόμου, στρώμα ατόμων άνθρακα, τα οποία είναι πυκνά διατεταγμένα σε ένα δισδιάστατο (2D) κυψελλοειδές πλέγμα. Αποτελεί τη βασική δομική μονάδα του γραφίτη, ο οποίος σχηματίζεται από τη στοίβαξη φύλλων γραφενίου, καθώς και τη γενέτειρα των υπολοίπων γραφιτικών μορφών (Σχήμα 1.7) [9].



Σχήμα 1.7: Η γενέτειρα των γραφιτικών δομών. Το 2D γραφένιο αποτελεί το δομικό υλικό για άλλες αλλοτροπικές μορφές άνθρακα διαφορετικής διαστασιολογίας. Μπορεί να περιτυλιχτεί σε 0D φουλερένια, να περιστραφεί σε 1D νανοσωλήνες άνθρακα και να στοιβαχτεί σε 3D γραφίτη.

Τα άτομα του άνθρακα στο γραφένιο εμφανίζουν sp^2 υβριδισμό. Οι sp^2 αλληλεπιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία τριών σ δεσμών, οι οποίοι είναι οι ισχυρότεροι τύποι ομοιοπολικών δεσμών. Οι δεσμοί αυτοί έχουν τα ηλεκτρόνιά τους εντοπισμένα πάνω στο επίπεδο σύνδεσης των ατόμων άνθρακα και είναι υπεύθυνοι για την αντοχή και τις μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου. Τα $2p_z$ ηλεκτρόνια είναι ασθενώς συνδεδεμένα στον πυρήνα και ως

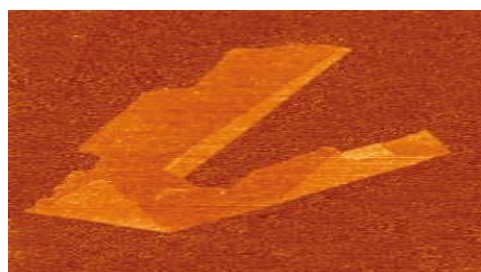
εκ τούτου σχετικά απεντοπισμένα. Αυτά τα απεντοπισμένα ηλεκτρόνια είναι υπεύθυνα για τις ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου. Η δομή του γραφενίου είναι κυψελοειδής και αναπτύσσεται στις δύο διαστάσεις. Το μήκος δεσμού μεταξύ ατόμων άνθρακα είναι περίπου $a_{c-c}=1,42 \text{ \AA}$ και είναι μια μέση τιμή μεταξύ των μηκών του απλού και του διπλού



Σχήμα 1.8: Η κυψελοειδής δομή του γραφενίου με τα δύο τριγωνικά υποπλέγματα A και B.

ομοιοπολικού δεσμού, όπως στην περίπτωση του βενζολίου. Η ανωτέρω δομή κρυσταλλογραφικά αποτελείται από δύο ισοδύναμα τριγωνικά πλέγματα Bravais με συμμετρία αναστροφής, τα οποία συνδέονται με σ δεσμούς (Σχήμα 1.8). Γενικά, το κυψελοειδές πλέγμα του γραφενίου χαρακτηρίζεται ως τύπου τριγωνικού Bravais με βάση δύο ατόμων (A και B) τα οποία συνεισφέρουν στις ηλεκτρικές ιδιότητες δύο ηλεκτρόνια ανά κυψελίδα [10, 11]. Το γραφένιο έχει αποδειχτεί πειραματικά μέσω προσομοίωσης Monte Carlo και παρατηρήσεων ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης δέσμης (TEM) ότι περιέχει εγγενείς πτυχώσεις και αυλακώσεις τάξης μεγέθους 8-10 nm εγκάρσια και 0.7-1 nm στο ύψος, οι οποίες, όταν είναι μεγαλύτερες από 2-3 nm προκαλούν τοπικές διαφοροποιήσεις στην αγωγιμότητα. Πέρα από τις ανωτέρω εγγενείς αλλοιώσεις, το γραφένιο στον τρισδιάστατο χώρο εμπεριέχει και άλλου είδους ατέλειες, όπως τοπολογικά σφάλματα (πεντάγωνα, επτάγωνα και συνδυασμούς αυτών), κενά, απορροφημένα άτομα, ρωγμές και τυχόν ακαθαρσίες [11].

Θεωρητικά, το γραφένιο (ή δισδιάστατος γραφίτης) μελετάται εδώ και περίπου 60 χρόνια. Παρόλο που θεωρούνταν ενιαίο και αναπόσπαστο τμήμα τρισδιάστατων υλικών, το γραφένιο περιγραφόταν αρχικά ως ακαδημαϊκό υλικό,



Σχήμα 1.9: Απεικόνιση του γραφενίου μέσω μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM). [12] Το μέγεθος της πτύχωσης (4Å) υποδηλώνει ότι πρόκειται για μονό στρώμα.

δεδομένου ότι θεωρούνταν εξαιρετικά ασταθές και αδύνατο να υπάρχει σε ελεύθερη κατάσταση, σε σχέση με άλλες καμπύλες δομές όπως τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες. Κι αυτό διότι οι δισδιάστατοι κρύσταλλοι θεωρούνταν θερμοδυναμικά ασταθείς, μια κατάσταση θερμοδυναμικής μετάβασης, αφού μια αποκλίνουσα

συνεισφορά των θερμικών διακυμάνσεων, θα οδηγούσε σε μετατοπίσεις ατόμων σε αποστάσεις συγκρίσιμες με τις διατομικές, σε οποιαδήποτε πεπερασμένη θερμοκρασία, με αποτέλεσμα την τήξη αυτών, και μάλιστα όσο μικρότερο το πάχος τόσο μικρότερη η θερμοκρασία τήξης [9]. Όλα αυτά ίσχυαν μέχρι το 2004, όταν οι Geim και Novoselov, μέσω μικρομηχανικής αποφλοίωσης κατάφεραν να απομονώσουν υψηλής ποιότητας, συνεχείς δισδιάστατους κρυστάλλους γραφενίου σε ελεύθερη κατάσταση είτε επί μη κρυσταλλικών υποστρωμάτων, είτε σε υγρό αιώρημα, είτε ως μεμβράνες [12]. Η ανωτέρω εργασία τους είχε ως αποτέλεσμα την βράβευση τους με το Νόμπελ Φυσικής το 2010.

1.3.1 Μέθοδοι Παραγωγής του Γραφενίου

Ακολουθως γίνεται αναφορά και σύντομη περιγραφή των κυριότερων μεθόδων παραγωγής του γραφενίου, των ιδιοτήτων των τελικών παραγώγων καθώς και των πλεονεκτημάτων-μειονεκτημάτων κάθε συνθετικής διαδικασίας.

1.3.1.1 Μηχανική αποφλοίωση γραφίτη

Είναι μια απλή, χαμηλού κόστους μέθοδος στην οποία όμως οφείλεται η τεράστια ανάπτυξη του ενδιαφέροντος για το γραφένιο, καθώς μέσω αυτής απομονώθηκε για πρώτη φορά γραφένιο από γραφίτη το 2004. Συνίσταται εν γένει στην τριβή μιας καθαρής επιφάνειας ενός στρωματικού κρυστάλλου έναντι μιας άλλης στερεής επιφάνειας, πάνω στην οποία εναποτίθενται φολίδες στις οποίες εμπεριέχονται και αρκετά μονά κρυσταλλικά στρώματα. Στην ανωτέρω περίπτωση χρησιμοποιήθηκε κολλητική ταινία (Scotch Tape). Με τον τρόπο αυτό υπερνικούνται οι ασθενείς δυνάμεις Van der Waals ενέργειας περίπου 2 eV/nm^2 μεταξύ των στρωμάτων του γραφίτη και απομονώνονται νιφάδες μονοστρωματικού γραφενίου. Τα προϊόντα της ανωτέρω διαδικασίας είναι υψηλής καθαρότητας, βαθμού κρυσταλλικότητας και θερμοδυναμικά σταθερά σε θερμοκρασία δωματίου [12, 13].



Σχήμα 1.10: Μηχανική αποφλοίωση γραφίτη (Scotch-tape method)

Τα κυριότερα μειονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι ότι το παραγόμενο μονοστρωματικό γραφένιο αποτελεί μειονότητα μεταξύ νιφάδων πάχους δεκάδων μικρομέτρων, έχει ακανόνιστο σχήμα και μη ελεγχόμενο αζιμουθιακό προσανατολισμό. Επιπλέον, δεν έχει καθαρά ταυτοποιηθεί με την ηλεκτρονική

μικροσκοπία διέλευσης δέσμης (TEM), είναι πλήρως διαπερατό στο ορατό φως και συνεπώς μη ανιχνεύσιμο εύκολα από το οπτικό μικροσκόπιο, ενώ η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και μεν επιτρέπει την ταυτοποίηση δισδιάστατων κρυστάλλων αλλά με χαμηλή διεκπεραιωτικότητα και πρακτικά είναι αδύνατος ο εντοπισμός μονοστρωμάτων με τυχαία σάρωση. Συνεπώς τα τελικά προϊόντα της μεθόδου αυτής θεωρούνται υλικά για θεμελιώδη μελέτη και όχι για πρακτική εφαρμογή, λαμβάνοντας υπόψη τις υψηλές απαιτήσεις των σύγχρονων εφαρμογών, όπως δομικά συνεκτικό γραφένιο με μοναδικό αζιμουθιακό προσανατολισμό για τις περιπτώσεις χρήσης σε εφαρμογές που εκμεταλλεύονται τις ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου [12, 14].

1.3.1.2 Χημική εναπόθεση ατμών (CVD-Chemical Vapor Deposition)-Θερμική αποσύνθεση καρβιδίων

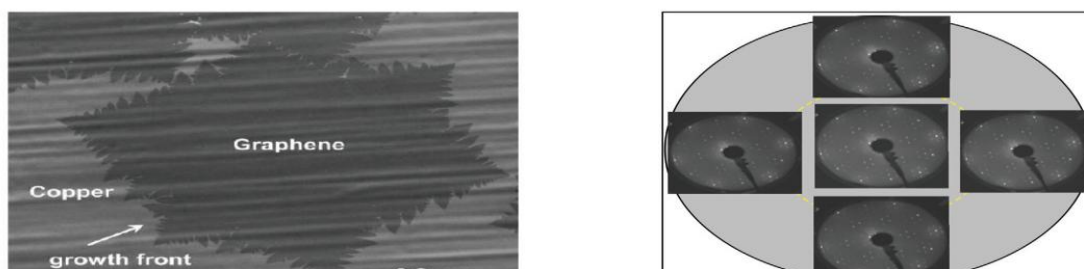
Γραφένιο και γραφένιο ολιγάριθμων στρωμάτων παράγεται με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών. Βασική αρχή της μεθόδου αυτής είναι η θερμική αποικοδόμηση αερίων που περιέχουν άνθρακα πάνω σε καταλυτικές επιφάνειες μετάλλων και/ή η θερμική αποικοδόμηση καρβιδίων, δηλαδή η επιφανειακή συγκέντρωση διαλυτοποιημένου άνθρακα στο κυρίως τμήμα των μετάλλων αυτών. Ανάλογα με τη διαλυτότητα του άνθρακα στα μέταλλα αυτά, μία εκ των ανωτέρω δύο ή και οι δύο ταυτόχρονα είναι η κυρίαρχη μέθοδος ανάπτυξης του γραφενίου. Το τελικό προϊόν της ανωτέρω διαδικασίας ονομάζεται και επιταξιακό γραφένιο [11, 14].

Ένα παράδειγμα συνύπαρξης της χημικής εναπόθεσης ατμών και της διαδικασίας επιφανειακής συγκέντρωσης είναι η γραφίτοποίηση του νικελίου (Ni) σε μείγμα μεθανίου-υδρογόνου ($\text{CH}_4\text{-H}_2$) σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από $1000\text{ }^\circ\text{C}$, όπου η παραγωγή των ειδών άνθρακα στην επιφάνεια του Ni από την αποικοδόμηση του -CH_4 δημιουργεί μια τάση συγκέντρωσης μεταξύ της επιφάνειας και του κυρίως τμήματος, με αποτέλεσμα τη διάχυση ατόμων στο μέταλλο και τη δημιουργία στερεού διαλύματος. Μετά το σημείο κορεσμού, σχηματίζεται γραφίτης στην επιφάνεια, ενώ μετά την ψύξη τα άτομα C που είχαν διαχυθεί στο μέταλλο κατακρημνίζονται και συγκεντρώνονται στην επιφάνεια αυτού σχηματίζοντας στρώματα γραφενίου. Η ανωτέρω διαδικασία είναι δύσκολο να ελεγχθεί συνολικά, ειδικά σε περιπτώσεις πολυκρυσταλλικών υποστρωμάτων, όπου τα όρια των κόκκων συμπεριφέρονται διαφορετικά από

τους κόκκους. Επιπλέον, το τελικό πάχος και η ποιότητα του γραφενίου εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης και την επιφανειακή επεξεργασία του υποστρώματος (π.χ ανόπτηση με H_2).

Περίπτωση μηχανισμού μόνο με εναπόθεση ατμών είναι η χρήση υποστρώματος χαλκού (Cu) όπου λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του C, το γραφένιο αναπτύσσεται μόνο λόγω αποικοδόμησης των αερίων και η διαδικασία είναι αυτό-τερματιζόμενη σε πάχη ενός μόνο στρώματος και συνεπώς αυστηρά ελεγχόμενη. Επίσης, ενδεικτικά αναφέρεται ως περίπτωση ανάπτυξης γραφενικής δομής μόνο με θερμική αποικοδόμηση καρβιδίων υποστρώματος, η χρήση υποστρώματος εξαγωγικών κρυστάλλων SiC, όπου σε συνθήκες ανόπτησης τα επάνω στρώματα SiC αποικοδομούνται θερμικά, τα άτομα του Si υποχωρούν και τα εναπομείναντα άτομα C αναδιατάσσονται και σχηματίζουν επιταξιακό γραφένιο υψηλής κρυσταλλικότητας, αζιμουθιακού προσανατολισμού και δομικής συνοχής, ιδιότητες οι οποίες εξαρτώνται κυρίως από την κρυσταλλική διαμόρφωση του επιλεγμένου υποστρώματος [14].

Τέλος, το επιταξιακό γραφένιο μεταφέρεται με διάφορες τεχνικές σε άλλα υποστρώματα, όπως πολυκαρβονικά (PC), προκειμένου να αξιοποιηθούν οι ιδιότητες του, κυρίως οπτικές και ηλεκτρικές. Συμπερασματικά, με τις ανωτέρω διαδικασίες παράγεται μονο-πολυστρωματικό γραφένιο σχετικά απλά ακόμα και σε μεγάλη κλίμακα, επάνω σε συγκεκριμένα υποστρώματα και με επιθυμητές γεωμετρίες και ιδιότητες με κατάλληλη επιλογή καταλύτη και συνθηκών παραγωγής (θερμοκρασία, ρυθμός ψύξης) [14, 15].



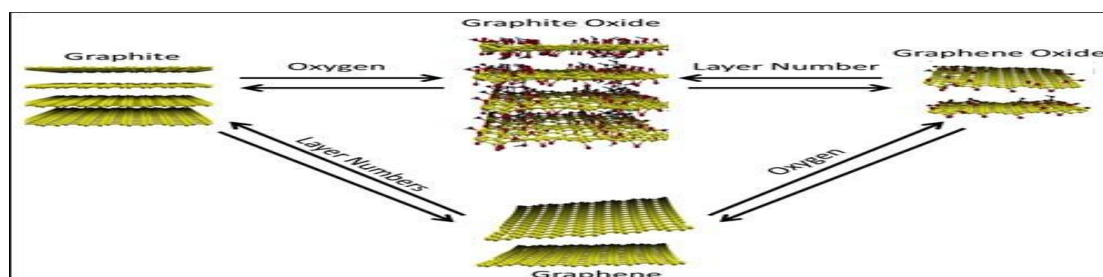
Σχήμα 1.11: Απεικόνιση μονοκρυσταλλού γραφενίου με τη μέθοδο CVD σε υπόστρωμα Cu (αριστερά) και απεικόνιση LEED γραφενίου σε υπόστρωμα SiC (δεξιά) όπου διαφαίνεται ο υψηλός προσανατολισμός των κρυστάλλων.

1.3.1.3 Χημικές και Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι

Οι χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν εν γένει τη δημιουργία κολλοειδών διαλυμάτων του οξειδίου του γραφενίου (Graphene Oxide-GO) σε διάφορους

διαλύτες και από εκεί μέσω κατάλληλης αναγωγής και αποφλοίωσης του GO να παραχθεί γραφένιο [16].

Το οξείδιο του γραφενίου, στο οποίο θα γίνει εκτενέστερη αναφορά σε επόμενο κεφάλαιο, είναι προϊόν χημικής ενεργοποίησης του γραφίτη, κατόπιν αντίδρασής του με ισχυρά οξειδωτικά μέσα με μια από τις τρεις καταγεγραμμένες μεθόδους [17-19]. Αποτέλεσμα της οξείδωσης είναι η διατάραξη του γραφιτικού δικτύου των sp^2 συνδεδεμένων ατόμων C και σύνδεση σε αυτά οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων, κυρίως υδροξυλίων, καρβοξυλίων, καρβονυλίων και εποξειδικών ομάδων. Το παραγόμενο οξείδιο του γραφίτη αποτελείται από διαδοχικά στρώματα οξειδίου του γραφενίου, είναι πλέον υδροφιλικό και μπορεί να σχηματίσει σταθερά κολλοειδή διαλύματα με διάφορους οργανικούς πολικούς διαλύτες, όπως DMF, NMP και THF [20]. Τα μόρια του διαλύτη εισχωρούν ανάμεσα στα επίπεδα του οξειδίου του γραφενίου απομακρύνοντας τα και εν συνεχεία η επιβολή υπερήχων ή ανάμειξης συντελεί στην πλήρη αποφλοίωση τους. Τέλος, προκειμένου να αποκατασταθεί το γραφιτικό δίκτυο και να παραχθούν νανοφύλλα γραφενίου ακολουθεί αναγωγή με διάφορα αντιδραστήρια, όπως υδραζίνη, ή με θερμική ή φωτοκαταλυτική επεξεργασία της διασποράς του οξειδίου του γραφενίου.



Σχήμα 1.12: Απεικόνιση της χημικής συνθετικής οδού γραφενικών στρωμάτων, κατόπιν αποφλοίωσης και αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου

Η ανωτέρω μέθοδος έχει το πλεονέκτημα της απλότητας και του χαμηλού κόστους, αλλά το κυριότερο μειονέκτημά της είναι ότι το τελικό προϊόν διαφέρει σε μεγάλο βαθμό από το μονοστρωματικό γραφένιο, αφού αφενός η αναγωγή δεν είναι ποτέ πλήρης, αφετέρου είναι δύσκολη η πλήρης αποκατάσταση του διαταραγμένου sp^2 δικτύου [16].

Τέλος, έχει αναφερθεί και η παραγωγή ενεργοποιημένων φύλλων γραφενίου μέσω ηλεκτροχημικής διαδικασίας, στην οποία χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια γραφίτη και κατόπιν επιβολής τάσης συλλέγονται οι μαύρες

επικαθήσεις από τη διάβρωση της ανόδου, οι οποίες είναι φύλλα γραφενίου ενεργοποιημένα από μόρια του ηλεκτρολύτη [15, 21].

1.3.1.4 Τομή (unzipping) νανοσωλήνων άνθρακα

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη μετατροπή νανοσωλήνων μονού (SWCNT) ή πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT) σε νανολωρίδες (nanoribbons) γραφενίου. Η μετατροπή γίνεται με διαμήκη τομή (unzipping) των νανοσωλήνων, η οποία γίνεται χημικά ή ηλεκτροχημικά. Η πρώτη προσέγγιση [22] συνίσταται στην έκθεση διασποράς νανοσωλήνων σε ισχυρά οξειδωτικά μέσα, όπως θειικό οξύ (H_2SO_4) και υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$), με αποτέλεσμα την διαμήκη θραύση των δεσμών και την παραγωγή νανολωρίδων (nanoribbons) γραφενίου με υψηλό όμως ποσοστό οξείδωσης. Τα μειονεκτήματα αυτής της διαδικασίας είναι η υποβάθμιση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων, λόγω της οξείδωσης και η δυσκολία ελέγχου του πάχους των παραγόμενων νανολωρίδων. Εναλλακτικά, έχει προταθεί και ηλεκτροχημική τεχνική για την τομή των νανοσωλήνων [23], η οποία λόγω των ελεγχόμενων συνθηκών επιβολής τάσης καθιστά ευκολότερο τον έλεγχο της οξείδωσης και των ελαττωματικών σημείων και παρέχει δυνατότητα για ακριβέστερη τομή. Το κυριότερο μειονέκτημά της είναι η υποβάθμιση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος λόγω εισχώρησης ιόντων και μορίων του διαλύτη στο πλέγμα, είτε μέσω εμφωλιασμού είτε σε ελαττωματικά σημεία. Συνίσταται στην επιβολή ανοδικής τάσης σε ηλεκτρολυτικό σύστημα H_2SO_4 με χρήση ηλεκτροδίου εργασίας από νανοσωλήνες, συλλογή των οξειδωμένων νανολωρίδων γραφενίου και τελικά αναγωγή προκειμένου να απομακρυνθούν οι οξυγονούχες ατέλειες.

1.3.1.5 Λοιπές μέθοδοι

Πέραν των ανωτέρω πλέον διαδεδομένων μεθόδων παραγωγής, έχουν αναφερθεί και άλλες συνθετικές οδοί, όπως σύνθεση σε αέρια φάση νανοπεταλίων γραφενίου σε αντιδραστήρα πλάσματος με μικροκύματα χωρίς τη χρήση υποστρώματος και μέθοδος εξάτμισης γραφίτη με δημιουργία ηλεκτρικού τόξου [11].

1.4 Ιδιότητες-Εφαρμογές του Γραφενίου

Το γραφένιο είναι ένα υλικό που επιδεικνύει εξαιρετικές ιδιότητες και έχει συγκεντρώσει το επιστημονικό ενδιαφέρον στο πεδίο της επιστήμης υλικών και

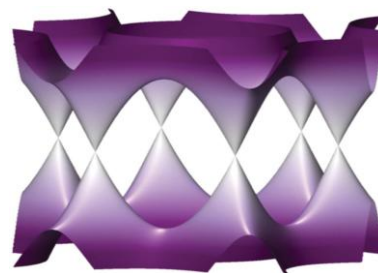
της φυσικής συμπεκνωμένης ύλης. Οι συναρπαστικές μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές, οπτικές ιδιότητες καθώς και ελαστικότητα του, η χημική σταθερότητα, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η ανοιχτή πορώδης δομή το καθιστούν ιδανικό για εφαρμογές στη νανοηλεκτρονική, αισθητήρες, καταλύτες, μπαταρίες, υπερπυκνωτές, τρανζίστορ και σαν δομικό συστατικό νανοςύνθετων υλικών με πλήθος εφαρμογών [14, 24, 25]. Ακολούθως περιγράφονται οι κυριότερες ιδιότητες και εφαρμογές του.

1.4.1 Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Οι γραφενικοί κρύσταλλοι επιδεικνύουν εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες γίνονται φανερές σε ένα έντονο αμφιπολικό φαινόμενο ηλεκτρικού πεδίου, στο οποίο οι φορείς του φορτίου εναλλάσσονται συνεχώς μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών σε υψηλές συγκεντρώσεις n έως 10^{13} cm^{-2} και κινητικότητες μ οι οποίες υπερβαίνουν την τιμή των $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπλέον οι διαπιστωμένες κινητικότητες μ εξαρτώνται ελάχιστα από τη θερμοκρασία, που σημαίνει ότι ακόμα και στους 300 K επηρεάζονται από σκεδάσεις λόγω ακαθαρσιών, και συναφώς μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά ακόμα και έως $100.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [9].

Το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, οι οποίες αποτελούνται από τις π δεσμικές και π^* αντι-δεσμικές καταστάσεις. Οι ανωτέρω ζώνες εφάπτονται σε έξι σημεία, τα σημεία Dirac, της ζώνης Brillouin, η οποία περιγράφεται από το προσεγγιστικό μοντέλο ισχυρού δεσμού (tight binding model) και αποτελεί την ηλεκτρονιακή δομή και την ενεργειακή κατανομή συναρτήσει κυματοδιανυσμάτων γύρω από την κυψελίδα [26]. Δύο από τα έξι σημεία, K και K', είναι ανεξάρτητα. Αυτό είναι αποτέλεσμα της εξαγωνικής συμμετρίας του πλέγματος του γραφενίου (όπως περιγράφηκε ανωτέρω). Τα σημεία K και K' διασφαλίζουν ένα συνεχές ηλεκτρονιακό φάσμα χωρίς κενά με γραμμική σχέση διασποράς. Η γραμμική αυτή σχέση έχει ως αποτέλεσμα ότι οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας περιγράφονται από την ίδια κυματοσυνάρτηση χωρικών διανυσμάτων, συνεπώς τα ηλεκτρόνια και οι οπές συνδέονται με σύζευξη φόρτισης. Η σύζευξη αυτή υποδηλώνει ότι τα ημισωματίδια (quasiparticles) του γραφενίου υπακούουν σε χειρική συμμετρία, παρόμοια με εκείνη των σχετικιστικών σωματιδίων και αντι-σωματιδίων στην κβαντική ηλεκτροδυναμική

[27]. Οι φορείς φορτίου λοιπόν υπακούουν στην εξίσωση Dirac και όχι του Schrodinger, και συμπεριφέρονται σαν σχετικιστικά σωματίδια, σαν ηλεκτρόνια δηλαδή που έχουν χάσει την σχετική τους μάζα, τα οποία κινούνται με μια ταχύτητα ανεξάρτητη της ενέργειας έως και 300 φορές μικρότερη από την ταχύτητα του φωτός.



Σχήμα 1.13: Πρώτη ζώνη Brillouin του γραφενίου και σημεία Dirac.

Η ανωτέρω περιγραφείσα συμπεριφορά των φορέων φορτίου, σε συνδυασμό με την υψηλή κρυσταλλική ποιότητα του γραφενίου, που επιτρέπει την κίνηση των φορέων χωρίς σκεδάσεις σε μεγάλες αποστάσεις, και με την διατήρηση των κβαντικών φαινομένων ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, δίνουν στο γραφένιο εκπληκτικές ηλεκτρικές ιδιότητες. Επιπλέον κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν κάποια φαινόμενα που είναι αποτέλεσμα της σχετικιστικής κίνησης των ηλεκτρονίων στο πλέγμα του γραφενίου, όπως το γεγονός ότι η επιβολή φόρτισης-παραμόρφωσης στο ελατό γραφένιο μπορεί να προκαλέσει τοπικά μετρήσιμα πεδία, τα οποία δύναται να αλλάξουν την ηλεκτρονιακή δομή [27], και το κβαντικό φαινόμενο Hall, το οποίο παρατηρείται στο γραφένιο ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου [9].

Οι πιθανές εφαρμογές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του γραφενίου είναι ποικίλλες και πολλά υποσχόμενες. Μια από αυτές είναι σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (field effect transistors). Λόγω της μοναδικής ηλεκτρονιακής δομής, οι φορείς στο γραφένιο είναι διπολικοί, με τα ηλεκτρόνια και τις οπές να εναλλάσσονται συνεχώς κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου από πύλη. Οι εμπειρικές τιμές κινητικότητας μ των φορέων του γραφενίου σε φαινόμενα πεδίου είναι μία τάξη μεγέθους υψηλότερες από ότι στο πυρίτιο, ακόμα και στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Αυτό μεταφράζεται σε βαλλιστική μεταφορά στην κλίμακα μικρόμετρου, ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος, δημιουργώντας εξαιρετικές προοπτικές στο πεδίο της μικροηλεκτρονικής. Η υψηλή τιμή της ταχύτητας Fermi και οι χαμηλές αντίστασης επαφές χωρίς φράγμα Schottky θα ενισχύσουν περισσότερο στη μείωση του χρόνου μεταστροφής. Οι σχετικά χαμηλοί δείκτες $I_{on}-I_{off}$ (περίπου 100) δεν επηρεάζουν τις εφαρμογές σε υψηλές συχνότητες της τάξεως των THz, και συνεπώς είναι εφικτή η χρήση του γραφενίου στην ηλεκτρονική υψηλών συχνοτήτων. Τέλος, έχουν αναπτυχθεί διάφορες οδοί για τη δημιουργία και έλεγχο ενός ενεργειακού

διακένου με σκοπό την αύξηση των ανωτέρω δεικτών, όπως η χρήση νανοδομών γραφενίου χαμηλής διάστασης και η χρήση χημικά τροποποιημένου γραφενίου ή διστρωματικού γραφενίου.

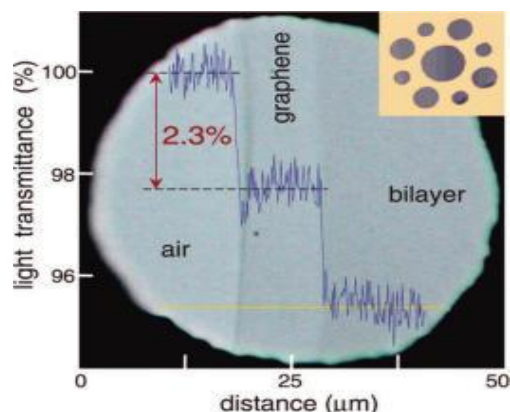
Λόγω της μεταβολής της αγωγιμότητας του γραφενίου ως συνάρτηση της έκτασης της επιφανειακής απορρόφησης, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, και του χαμηλού θορύβου Johnson, έχει αποδειχθεί μέσω πειραματικής και θεωρητικής έρευνας ότι το γραφένιο είναι υποψήφιο υλικό για ανίχνευση ποικιλίας μορίων, όπως μόρια αερίων και βιομόρια. Η μεταφορά φορτίου μεταξύ των απορροφημένων μορίων και του γραφενίου έχει προταθεί ως κύρια αιτία για τη χημική ανταπόκριση. Η περιοχή απορρόφησης των μορίων ανταλλάσσει φορείς με το γραφένιο με αποτέλεσμα τη μετατόπιση της στάθμης Fermi του, τη μεταβολή της συγκέντρωσης φορέων και της ηλεκτρικής αντίστασης του γραφενίου. Ανάλογα με το ρυθμό μεταφοράς φορτίου και της μετατόπισης των σημείων Dirac, προσεγγίζεται ο αριθμός των απορροφημένων μορίων.

Ακόμα μια πιθανή εφαρμογή του γραφενίου είναι στο πεδίο αποθήκευσης ενέργειας, είτε σε μπαταρίες είτε σε ηλεκτροχημικούς υπερπυκνωτές. Ο γραφίτης, το πιο διαδεδομένο υλικό για αρνητικά ηλεκτρόδια μπαταριών λιθίου, έχει μέγιστη δυνατότητα εισχώρησης λιθίου 372 mAhg^{-1} , που αντιστοιχεί στη δημιουργία του συνθέτου εμφωλιασμένου γραφίτη με στοιχειομετρία LiC_6 . Ωστόσο, έχει βρεθεί ότι το γραφένιο δεσμεύει ιόντα λιθίου και στις δύο πλευρές του, με αποτέλεσμα τη στοιχειομετρία Li_2C_6 , και έχει δυνατότητα εισχώρησης σε νανοπετάλια οξειδίου του γραφενίου της τάξης των 540 mAhg^{-1} . Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι έχει μελετηθεί η χρήση γραφενικών υλικών σε εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου, κελιών καυσίμου και ηλιακών κελιών με θετικά αποτελέσματα [9, 11, 27, 28].

1.4.2 Οπτικές Ιδιότητες

Πέρα από τις εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες, και παρά το γεγονός ότι το γραφένιο έχει πάχος ενός ατόμου, έχει μοναδικές και ρυθμιζόμενες οπτικές ιδιότητες σε μεγάλο εύρος μηκών κύματος. Στην περιοχή του υπέρυθρου ο συντελεστής απορρόφησης είναι ακριβώς $\alpha = 2.3\%$ (όπου $\alpha = e^2/hc$ η σταθερά λεπτής υφής), και η διόρθωση στον αριθμό αυτό για την ορατή περιοχή του

φάσματος είναι λιγότερο από 3%. Ένας τόσο σημαντικός συντελεστής απορρόφησης καθιστά δυνατή την παρατήρηση του γραφενίου ακόμα και με γυμνό μάτι, ενώ σε υψηλότερες συχνότητες η απορρόφηση γίνεται ακόμα μεγαλύτερη. Επιπλέον, η οπτική εκπομπή και ανάκλαση είναι αντίστοιχα $T=(1+1/2\pi\alpha)^{-2}$ και $R=1/4\pi^2\alpha^2T$. Η έκφραση των ανωτέρω μεγεθών με όρους θεμελιωδών σταθερών, οι οποίες δεν εξαρτώνται από παραμέτρους του υλικού, είναι αποτέλεσμα της δομής και των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων, και συνεπώς καθορίζονται και αυτές από κβαντομηχανικά φαινόμενα.



Σχήμα 1.14: Μονό-και-διστρωματικό δείγμα επί πορώδους μεμβράνης. Η οπτική απορρόφηση μετράται 2.3% ανά στρώμα. [29]

Μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση των φορέων, είναι δυνατή η μετακίνηση της στάθμης Fermi και επακόλουθα η μεταβολή της οπτικής απορρόφησης-εκπομπής του γραφενίου (Pauli Blocking). Επειδή η πυκνότητα των επιτρεπτών ενεργειακών καταστάσεων είναι μικρή (τουλάχιστον στην περιοχή των σημείων Dirac), ακόμα και η εφαρμογή ηλεκτροστατικής πύλης μεταβάλλει τη στάθμη Fermi κατά μερικές εκατοντάδες meV, και έτσι επιτυγχάνεται μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων στο ορατό πεδίο του φάσματος. Γίνεται αντιληπτό ότι με την παραπάνω διαδικασία είναι δυνατός ο έλεγχος των οπτικών ιδιοτήτων ακόμα και σε περιπτώσεις πολυστρωματικού γραφενίου και συνεπώς η εφαρμογή σε φωτοοπτικές συσκευές με χρήση στις επικοινωνίες, σε αισθητήρες διάγνωσης και άλλες [11, 27].

Ένα άλλο πεδίο που θα επωφεληθεί από την παραγωγή γραφενίου μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών είναι η παρασκευή διαφανών αγωγίμων επικαλύψεων (transparent conductive coating). Το γραφένιο απορροφά μεγάλο ποσοστό του φωτός (2,3%), το οποίο όμως είναι σημαντικά χαμηλότερο από έναν τυπικό συντελεστή απορρόφησης μιας κλασσικής επικάλυψης. Σε συνδυασμό όμως με την χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση, τη χημική σταθερότητα και τη μηχανική αντοχή, ο ανωτέρω συντελεστής καθιστά το γραφένιο υλικό κατάλληλο για εφαρμογές σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Επιπλέον οι επικαλύψεις γραφενίου δεν έχουν τα μειονεκτήματα των κλασσικών επικαλύψεων μετάλλων ή οξειδίων των μετάλλων, όπως η ακριβή και

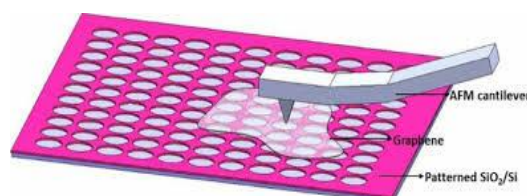
πολύπλοκη διαδικασία σύνθεσης, η χημική αστάθεια και η μη ομοιόμορφη απορρόφηση σε όλο το ορατό φάσμα.

1.4.3 Θερμικές Ιδιότητες

Οι θερμικές ιδιότητες του γραφενίου είναι εξίσου εξαιρετικές. Έχει πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα, έως και 5.000 W/mK, είκοσι φορές υψηλότερη από αυτή του χαλκού και μπορεί να διατηρήσει καλύτερη θερμική επαφή με το SiO₂ από άλλα υλικά άνθρακα. Η ηλεκτρονιακή συνεισφορά στη θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι αμελητέα, εφόσον η πυκνότητα καταστάσεων είναι χαμηλή. Οφείλεται κυρίως σε μεταφορά φωνονίων, αγωγή διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες και βαλλιστική αγωγή σε επαρκώς χαμηλή θερμοκρασία. Τα χαρακτηριστικά του αυτά το καθιστούν κατάλληλο για μελλοντικές εφαρμογές στη μικροηλεκτρονική και σε δομές θερμικής διαχείρισης. Επιπλέον, ο συντελεστής θερμικής διαστολής είναι μεγάλος και αρνητικός, $-6 \times 10^{-6}/\text{K}$, δηλαδή 5-10 φορές μεγαλύτερος από αυτόν του κοινού γραφίτη. Η υψηλή αυτή τιμή, η οποία θα παίξει σημαντικό ρόλο στο πεδίο εφαρμογών θερμικής καταπόνησης του γραφενίου, πηγάζει από τα επαρκή εκτός άξονα φωνόνια και είναι αποτέλεσμα του δισδιάστατου χαρακτήρα του γραφενίου [11, 30].

1.4.4 Μηχανικές Ιδιότητες

Λόγω του ισχυρού δικτύου sp^2 δεσμών που αναπτύσσονται στο πλέγμα του, το καθαρό γραφένιο είναι το πιο ισχυρό υλικό που έχει μελετηθεί. Οι μηχανικές ιδιότητες του μονοστρωματικού γραφενίου, συμπεριλαμβανομένων της ονομαστικής αντοχής και του μέτρου του Young, έχουν μελετηθεί με μεθόδους αριθμητικής προσομοίωσης, όπως η μοριακή δυναμική [11]. Το μέτρο του Young ολιγοστρωματικού γραφενίου έχει μελετηθεί πειραματικά με μετρήσεις δύναμης-μετατόπισης, μέσω μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, σε λωρίδα γραφενίου τοποθετημένη σε αυλάκια και βρέθηκε ίσο με 0,5 TPa, ενώ οι ισοδύναμες σταθερές ελατηρίου υπολογίστηκαν στο εύρος 1-5 N/m [31]. Πρόσφατα, αναφέρθηκε, μέσω



Σχήμα 1.15: Απεικόνιση της διάταξης μέτρησης των μηχανικών ιδιοτήτων του γραφενίου με τη μέθοδο της νανοδιείσδυσης σε μικροσκόπιο ατομικής δύναμης.

μετρήσεων με τη μέθοδο της νανοδιείσδυσης, ότι το χωρίς ελαττώματα γραφένιο έχει μέτρο του Young ίσο με 1 TPa και ονομαστική αντοχή 130 GPa, τιμή πολύ κοντά στο θεωρητικό όριο, ενώ παράλληλα διαπιστώθηκε ότι μπορεί να επιμηκυνθεί έως και 20% του αρχικού μήκους του [32]. Οι ανωτέρω τιμές, σε συνδυασμό με την εξάρτηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων από τη παραμόρφωση, όπως προαναφέρθηκε, υποδεικνύουν μελλοντικές εφαρμογές σε πιεζοηλεκτρικά υλικά, αισθητήρες παραμόρφωσης και εύκαμπτη ηλεκτρονική. Επίσης, οι καλές μηχανικές ιδιότητες καθιστούν το γραφένιο ιδανικό υλικό για νανο-μηχανικές εφαρμογές, όπως ανίχνευση μάζας με απaráμιλλη ευαισθησία, και εφαρμογές μοριακού φράγματος, σαν μια πολύ λεπτή, ανθεκτική μεμβράνη, αδιαπέραστη από μόρια αερίων, όπως το ήλιο (nanoballoons) [30].

Πέραν των ανωτέρω, αξίζει να αναφερθεί η χρήση του γραφενίου ως υπόστρωμα (support) για τη μελέτη βιολογικών και άλλων δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης δέσμης (TEM), επισημαίνοντας ότι ήδη είναι διαθέσιμες στην αγορά μεμβράνες γραφενίου για τέτοια χρήση. Η μηχανική του αντοχή παρέχει στιβαρότητα, ευκολία στη παρατήρηση του δείγματος και υψηλό κατώφλι ζημιάς λόγω υψηλής ακτινοβολίας. Η υψηλή του αγωγιμότητα εξαλείφει το πρόβλημα φόρτισης του υποστρώματος, ενώ το πάχος ενός μόνο ατόμου διασφαλίζει την υψηλότερη δυνατή ανάλυση. Τέλος, ο υψηλός κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός του γραφενίου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ελάχιστων σημείων διάθλασης [27].

Τέλος, άλλη μια πιθανή εφαρμογή του γραφενίου θα είναι σε σύνθετα υλικά. Στη περίπτωση αυτή αξιοποιούνται σε πλήρη έκταση οι ιδιότητες του γραφενίου, το οποίο χρησιμοποιείται είτε από απευθείας χημική αποφλοίωση, είτε μέσω αναγωγής από οξειδίο του γραφενίου είτε υπό τη μορφή νιφάδων (flakes). Το γραφένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενίσχυση σε σύνθετα υψηλής απόδοσης. Το εξαιρετικά χαμηλό πάχος του εξασφαλίζει ότι δεν θα αποσχιστεί, δίνοντας έτσι τη μέγιστη δυνατή αντοχή σε άξονα εκτός επιπέδου, ενώ ο υψηλός λόγος διαστάσεων το καθιστά ιδανικό για χρήση ως αναστολέα στη διάδοση ρωγμών. Επιπλέον, οι δυνάμεις συνάφειας μεταξύ μήτρας και γραφενίου ισχυροποιούνται με κατάλληλη χημική τροποποίηση του τελευταίου, τη στιγμή που είναι δυνατή η συνεχής επισκόπηση της παραμόρφωσης του με αναλυτικές μεθόδους, όπως η φασματοσκοπία Raman. [11].

Κεφάλαιο 2: Το Οξείδιο του Γραφενίου

2.1 Εισαγωγή-Γενικά

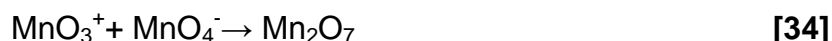
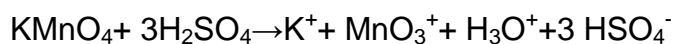
Το οξείδιο του γραφίτη (graphite oxide) έχει παρόμοια στρωματική δομή με το γραφίτη, με τη διαφορά ότι τα άτομα άνθρακα σε αυτό είναι συνδεδεμένα με χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, οι οποίες όχι μόνο οδηγούν στην αύξηση της εσωτερικής απόστασης μεταξύ των γραφιτικών επιπέδων, αλλά επιπλέον τα καθιστούν υδροφιλικά. Σαν αποτέλεσμα, τα οξειδωμένα γραφιτικά επίπεδα, μπορούν να απολεπισθούν σε υδατικά διαλύματα σε συνθήκες ήπιας επιβολής υπερήχων. Αν τα απολεπισμένα στρώματα περιέχουν ένα ή μερικά επίπεδα που περιέχουν άτομα άνθρακα, όπως το γραφένιο, τότε ονομάζονται οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide-GO). Η πιο ελκυστική ιδιότητα του GO είναι ότι μπορεί μερικώς να αναχθεί σε στρώματα γραφενίου μέσω απομάκρυνσης των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου, αποκαθιστώντας έτσι μια συζυγή δομή. Τα αναγμένα στρώματα του GO (reduced graphene oxide-rGO), όπως προαναφέρθηκε σε ανωτέρω κεφάλαιο, θεωρούνται χημικά παραγμένο γραφένιο. Βέβαια, οι αποκλίσεις στη τελική δομή, λόγω παραμενουσών ομάδων και ελαττωμάτων, καθιστούν την παραγωγή γραφενίου με τον ανωτέρω τρόπο ως μια δύσκολη διαδικασία, με αποτέλεσμα μεγάλες αποκλίσεις, σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους παραγωγής, κυρίως επειδή οι ισχυρές οξειδωτικές συνθήκες δημιουργούν αρκετά ελαττώματα στο sp^2 κρυσταλλικό πλέγμα, οι οποίες είναι αδύνατον να απαλειφθούν με τις συνήθεις χημικές διαδικασίες. Τα κύρια χαρακτηριστικά του GO είναι ότι παράγεται μέσω απλών και φτηνών χημικών μεθόδων χρησιμοποιώντας μη ακριβό γραφίτη ως πρώτη ύλη, ενώ παράλληλα λόγω της υδροφιλικότητας του σχηματίζει σταθερά κολλοειδή διαλύματα, όπως προαναφέρθηκε [20], που ευνοούν την παραγωγή μακροσκοπικών δομών μέσω φτηνών διαδικασιών διαλυμάτων. [33] Τέλος, αναφέρεται ότι οι ενεργές ομάδες οξυγόνου του GO το καθιστούν υποψήφιο υλικό για πλήθος εφαρμογών μέσω χημικής ενεργοποίησης (chemical functionalization), διαδικασία στην οποία γίνεται αναφορά παρακάτω. Οι ανωτέρω εφαρμογές συνίσταται σε νανοσύνθετα υλικά, υλικά σχετικά με την ενέργεια, αισθητήρες, τρανζίστορ και βιοιατρικά υλικά. [34]

2.2 Μέθοδοι Παραγωγής του Οξειδίου του Γραφενίου

Παρά την καινοτομία του γραφενίου σαν ένα υλικό υψηλού ενδιαφέροντος και δυνατοτήτων, το GO έχει ιστορία που εκτείνεται αρκετές δεκαετίες πριν σε μελέτες αναφορικά με τη χημεία του γραφίτη. Το πρώτο γνωστό παράδειγμα είναι το 1859 όταν ο Βρετανός χημικός B.C Brodie, ο οποίος μελετώντας τη δομή και τη χημική δραστικότητα του γραφίτη, εκτέλεσε αντίδραση οξειδωσης αυτού, με προσθήκη χλωρικού καλίου (KClO_3) σε πολτοειδές διάλυμα γραφίτη μέσα σε ατμίζον νιτρικό οξύ (HNO_3) [17]. Παρατήρησε ότι το παραγόμενο υλικό αποτελούνταν από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, με αποτέλεσμα την αύξηση του συνολικού βάρους του γραφίτη, ενώ με συνεχόμενες οξειδωτικές διαδικασίες διαπίστωσε αύξηση του περιεχομένου σε οξυγόνο, φτάνοντας σε ένα όριο μετά την τέταρτη επανάληψη. Διατύπωσε μια μοριακή φόρμουλα, βάσει της σύστασης, του προϊόντος ως $\text{C}_{2.19}\text{H}_{0.80}\text{O}_{1.00}$, η οποία κατόπιν θέρμανσης στους 220°C μεταβαλλόταν σε $\text{C}_{5.59}\text{H}_{0.48}\text{O}_{1.00}$, γεγονός που ερμηνεύθηκε ως απώλεια καρβονικού οξέος και «καρβοξυλικού οξειδίου». Σαράντα χρόνια αργότερα, ο L. Staudenmaier τροποποίησε τη διαδικασία του Brodie χρησιμοποιώντας και θειικό οξύ (H_2SO_4) και προσθέτοντας το χλωρικό κάλιο σε δόσεις, επιτυγχάνοντας έτσι με μια μόνο αντίδραση το τελικό ποσοστό οξειδωσης ($\text{C}:\text{O}\sim 2:1$) [18]. Περίπου εξήντα χρόνια μετά οι Hummers και Offeman ανέπτυξαν μια εναλλακτική μέθοδο οξειδωσης του γραφίτη με χρήση υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4) και πυκνού θειικού οξέος, επιτυγχάνοντας παρόμοια επίπεδα οξειδωσης. [19] Αν και έχουν αναπτυχθεί ελαφρώς τροποποιημένες μεθοδολογίες, οι ανωτέρω τρεις αποτελούν τις κύριες συνθετικές οδούς για την παραγωγή του GO. Επιπλέον, είναι πολύ σημαντικό ότι έχει διαπιστωθεί ποικιλία στα προϊόντα των αντιδράσεων, η οποία εξαρτάται κυρίως από τα οξειδωτικά μέσα, τις συνθήκες της αντίδρασης και την πρώτη ύλη του γραφίτη.

Το νιτρικό οξύ είναι ένα κοινό οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει ισχυρά τους αρωματικούς δακτυλίους άνθρακα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφόρων ειδών που περιέχουν οξυγόνο, όπως καρβοξύλια, κετόνες και λακτόνες, με παράλληλη απελευθέρωση NO_2 και/ή N_2O_4 . Παρόμοια, το χλωρικό κάλιο είναι μια *in situ* πηγή διοξυγόνων, τα οποία λειτουργούν σαν αντιδρώντα στοιχεία. Οι ανωτέρω συνθήκες αποτελούσαν και αποτελούν μέχρι

σήμερα ορισμένες από τις ισχυρότερες μεθοδολογίες οξειδωσης του γραφίτη. Η μέθοδος του Hummers χρησιμοποιεί το υπερμαγγανικό, το οποίο είναι κοινό οξειδωτικό, αλλά στην πραγματικότητα το ενεργό είδος είναι το επτοξειδίο του μαγγανίου (II) (Mn_2O_7), ένα σκούρο κόκκινο έλαιο, που παράγεται από την αντίδραση του υπερμαγγανικού με το θειικό οξύ, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Η πιο κοινή πηγή γραφίτη για τις αντιδράσεις οξειδωσης, είναι ο γραφίτης με τη μορφή νιφάδων (flakes), ένα φυσικό ορυκτό που καθαρίζεται για να απομακρυνθεί η ετεροατομική παρεμβολή. Συνεπώς, περιέχει ικανό αριθμό εντοπισμένων ατελειών στην π -δομή, που εξυπηρετούν σαν σημεία εκκίνησης της οξειδωσης. Εφόσον οι παρατηρήσεις των Tromel και Russ στο συρένιο εφαρμοστούν στο γραφίτη, θεωρούμε ότι η οξειδωση δεν είναι σε αρωματικούς δακτυλίους αλλά σε απομονωμένα αλκένια. Η πολυπλοκότητα του γραφίτη με τη μορφή νιφάδων με εγγενή ελαττώματα κάνει τη διαδικασία αποσαφήνισης των μηχανισμών οξειδωσης απαιτητική και δύσκολη [34].

2.3 Δομή και Ιδιότητες

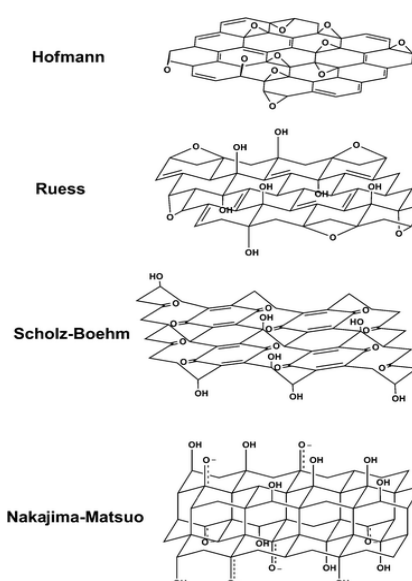
Ακολούθως γίνεται συνοπτική αναφορά των έως σήμερα μοντέλων που έχουν προταθεί για την περιγραφή των χαρακτηριστικών της δομής του GO καθώς και περιγραφή των βασικών ιδιοτήτων, σε σχέση και με το γραφένιο.

2.3.1 Χαρακτηριστικά της Δομής του Οξειδίου του Γραφενίου

Πέρα από τους οξειδωτικούς μηχανισμούς, η ακριβής χημική δομή του GO έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτενούς μελέτης και έχουν διατυπωθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής. Κι αυτό διότι το υλικό είναι αρκετά πολύπλοκο, εμφανίζοντας διαφορές ακόμα και μεταξύ δειγμάτων, λόγω της μερικώς άμορφης δομής του, τύπου berthollide (μη στοιχειομετρική ατομική σύσταση) και της έλλειψης αναλυτικών τεχνικών για το χαρακτηρισμό τέτοιων υλικών.

Πολλά από τα πρόσφατα μοντέλα που έχουν προταθεί εμπεριέχουν επαναλαμβανόμενα πλέγματα που αποτελούνται από διακριτές επαναλαμβανόμενες μονάδες. Αρχικά, η δομή των Hofmann και Holst αποτελείται από εποξυ-ομάδες διεσπαρμένες κατά πλάτος στα βασικά επίπεδα

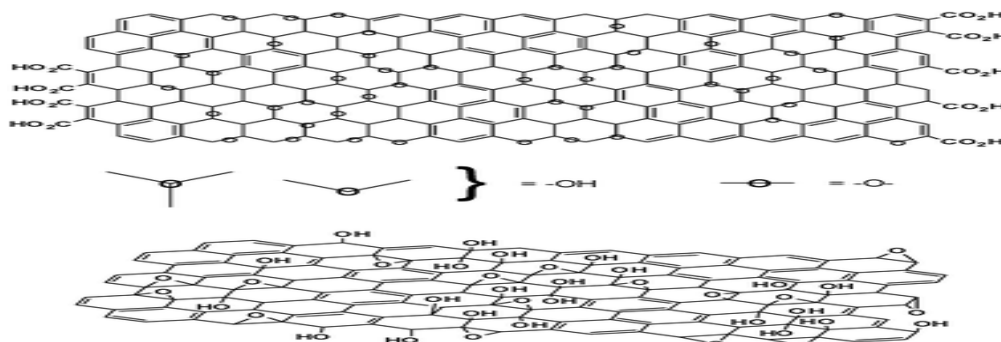
του γραφίτη, με φόρμουλα C_2O . Ο Ruess πρότεινε μια παραλλαγή του μοντέλου, η οποία εμπεριείχε και υδροξυλομάδες στα βασικά επίπεδα, προκειμένου να αιτιολογήσει την περιεκτικότητα σε υδρογόνο του GO. Επιπλέον, μετέβαλλε τη δομή των επιπέδων σε sp^3 υβριδικό σύστημα, αντί για sp^2 . Το 1969 οι Scholz και Boehm πρότειναν μοντέλο χωρίς καθόλου εποξειδικές και αιθερο-ομάδες. Ένα άλλο σημαντικό μοντέλο προτάθηκε από τους Nakajima και Matsuo και βασίστηκε στη παραδοχή ενός πλαισίου πλέγματος συγγενούς με τα πολυδικαρβονικά μονοφθοριούχα $(C_2F)_n$, που σχηματίζει σύνθετο εμφωλιασμένου γραφίτη.



Σχήμα 2.1: Σύνοψη των παλαιότερων κύριων δομικών μοντέλων του GO. [36]

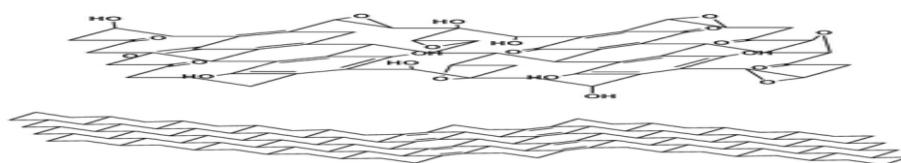
Τα νεότερα μοντέλα έχουν απορρίψει τη θεωρία του πλέγματος και των επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων και επικεντρώνονται σε μια μη στοιχειομετρική, άμορφη εναλλακτική λύση. Το πιο γνωστό από τα ανωτέρω μοντέλα είναι αυτό των Lef και Klinowski. Χρησιμοποιώντας για πρώτη φορά, δεδομένου ότι τα έως τότε μοντέλα βασιζόνταν στη χημική σύσταση, στη δραστηκότητα και στην περίθλαση ακτίνων Χ, φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού στερεάς κατάστασης (Solid State Nuclear Magnetic Resonance-SSNMR), απομόνωσαν συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά. Με τη μέθοδο CP/MAS (Cross Polarization/Magic Angle Spinning) και βασιζόμενοι στο μοντέλο του Mermoux, βάσει του οποίου όλοι οι άνθρακες στο GO είναι τεταρτοταγείς, απέδειξαν ότι οι άνθρακες των κυρίων επιπέδων είναι συνδεδεμένοι με χαρακτηριστικές ομάδες υδροξυλίων, σχηματίζοντας τριτογενείς αλκοόλες, εποξειδία (1,2-αιθερο) καθώς και πλήθος αλκενίων. Επιπλέον, είναι παρούσες και καρβονυλικές ομάδες, κυρίως ως καρβοξύλια στις άκρες των επιπέδων αλλά και ως οργανικά ελαττώματα εντός αυτών. Διαπιστώθηκε επίσης η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των χαρακτηριστικών ομάδων, κάτι που συμβάλλει στη δομή στοίβαξης του GO. Αναφορικά με την κατανομή των χαρακτηριστικών ομάδων και πιο συγκεκριμένα αναφορικά με τη διασπορά των αλκενίων, δεν κατέστη δυνατή η αποσαφήνιση από τους ανωτέρω μελετητές, παρά τα πειράματα που εκτέλεσαν

με μαλεϊκό ανυδρίτη και οξείδιο του δευτερίου και το χαρακτηρισμό των αποτελεσμάτων με NMR. Απέδειξαν όμως την ύπαρξη εμφωλιασμένων μορίων νερού, που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τις ομάδες των πεταλίων του GO, πέρα από τους ανωτέρω δεσμούς μεταξύ των πεταλίων. Επιπλέον απέδειξαν ότι οι κυρίαρχες ομάδες είναι οι τριτοταγείς αλκοόλες και οι αιθέρες. Τα συμπεράσματα του μοντέλου αυτού αποτέλεσαν το εφαλτήριο για την περαιτέρω μελέτη της δομής του GO.



Σχήμα 2.2: Παραλλαγές του μοντέλου των Lef και Klinowski οι οποίες επιδεικνύουν ασάφεια αναφορικά με την παρουσία (επάνω) ή όχι (κάτω) καρβοξυλικών οξέων στην περιφέρεια των βασικών επιπέδων του GO. [34]

Με σκοπό την αποσαφήνιση της δομής του GO, ο Lef προχώρησε σε νέα πειράματα αντιδράσεων με δραστικά είδη, από τα οποία προέκυψε ότι οι διπλοί δεσμοί άνθρακα ήταν είτε αρωματικοί είτε συζευγμένοι, διότι διαφορετικά δεν θα άντεχαν στις ισχυρές οξειδωτικές συνθήκες παραγωγής με τη μέθοδο Hummers. Έκτοτε, έχουν προταθεί διάφορες τροποποιήσεις στο βασικό μοντέλο των Lef και Klinowski, με τη βασικότερη να είναι αυτή του Dekany. Ο τελευταίος εκσυγχρόνισε τα μοντέλα του Ruess και Scholz και Boehm υποστηρίζοντας ένα μοντέλο που αποτελείται από δύο περιοχές: trans-συνδεδεμένα κυκλοεξυλο-είδη, διεσπαρμένα σε τριτογενείς αλκοόλες και 1,3-αιθέρες και ένα συζευγμένο δίκτυο από κετόνες και κινουειδείς δομές. Δεν υπάρχουν καρβοξύλια στο μοντέλο αυτό, ενώ περαιτέρω οξείδωση καταστρέφει τόσο τα αλκένια των κινονών μέσω μετατροπής τους σε 1,2-αιθέρες όσο και αρωματικές δομές που αντέχουν τις οξειδωτικές συνθήκες παραγωγής. [34]



Σχήμα 2.3: Το μοντέλο περιγραφής του GO, όπως διατυπώθηκε από τους Dekany et al. [34]

Γενικά, πέρα από τα ανωτέρω μοντέλα, η ραγδαία αύξηση του επιστημονικού ενδιαφέροντος για το γραφένιο και το οξειδίο αυτού είχε ως αποτέλεσμα την εκτεταμένη μελέτη των χαρακτηριστικών της δομής του GO. Έτσι, συνοπτικά αναφέρεται ότι τα φύλλα GO με υψηλό αριθμό οξυγονούχων ομάδων απαρτίζονται από μερικώς τετραεδρικά συνδεδεμένα sp^3 άτομα άνθρακα τα οποία είναι μετατοπισμένα ελαφρώς πάνω ή κάτω από το γραφενικό επίπεδο. Λόγω της παραμόρφωσης της δομής και της παρουσίας ομοιοπολικά συνδεδεμένων χαρακτηριστικών ομάδων, τα φύλλα GO είναι ατομικά «τραχιά». Ο Mkhoyan εξέτασε την κατανομή του οξυγόνου σε ένα μονό στρώμα GO κάνοντας χρήση υψηλής ανάλυσης απεικόνισης δακτυλιοειδούς σκοτεινού πεδίου (high resolution annular dark field imaging-ADF) σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης διέλευσης δέσμης (scanning transmission electron microscope-STEM), με τα αποτελέσματα να καταδεικνύουν διακύμανση του βαθμού οξειδωσης στην κλίμακα του νανόμετρου, προτείνοντας την ύπαρξη sp^2 και sp^3 συμπλεγμάτων άνθρακα μεγέθους μερικών νανομέτρων. Η παρατήρηση της επιφάνειας του GO με μικροσκοπία σάρωσης σήραγγας (scanning tunneling microscopy-STM) έχει καταδείξει την ύπαρξη ελαττωματικών περιοχών λόγω της ύπαρξης του οξυγόνου, ενώ άλλες περιοχές είναι σχεδόν άθικτες. Συμπερασματικά, το GO μπορεί να περιγραφεί ως μια τυχαία κατανομή οξειδωμένων περιοχών, με χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου, σε συνδυασμό με μη οξειδωμένες περιοχές όπου τα περισσότερα άτομα άνθρακα διατηρούν τον sp^2 υβριδισμό [33].

Τέλος, σημειώνεται ότι η ποικιλία στο βαθμό οξειδωσης, που οφείλεται στα διαφορετικά αρχικά υλικά (γραφίτης) ή στο πρωτόκολλο οξειδωσης, προκαλεί μεταβολές στην τελική δομή και στις ιδιότητες του GO, καθιστώντας έτσι τον όρο οξειδίο του γραφενίου ρευστό και υποκείμενο σε παρερμηνείες. Παρά την θεωρητική πρόβλεψη ότι η μερική οξειδωση ευνοείται θερμοδυναμικά σε σχέση με την ολική, η ακριβής ταυτότητα και κατανομή των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου εξαρτάται κυρίως από την έκταση της κάλυψης. [34]

2.3.2 Ιδιότητες του Οξειδίου του Γραφενίου

Το οξειδίο του γραφενίου (GO) έχει παρεμφερή στρωματική δομή με το γραφένιο με κυριότερη διαφορά την ύπαρξη οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων συνδεδεμένων με τους άνθρακες των γραφενικών επιπέδων, κάτι που

όπως προαναφέρθηκε, έχει ως αποτέλεσμα τη διατάραξη του sp^2 δικτύου και συνεπώς την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του, πάντα σε σχέση με το γραφένιο. Μία μέθοδος επαναφοράς των ιδιοτήτων είναι η αναγωγή του GO σε γραφένιο. Ακολούθως γίνεται συνοπτική αναφορά στις βασικές ιδιότητες του GO, ενώ σε επόμενο υποκεφάλαιο γίνεται εκτεταμένη περιγραφή των διαδικασιών αναγωγής και ενεργοποίησης του, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των χημικών ιδιοτήτων του GO και αποτελούν την κυριότερη αιτία για τις βασικές εφαρμογές του, μέσω παραγωγής νέων υλικών βασιζόμενων στο γραφένιο. [38, 39]

2.3.2.1 Γενικά

Το GO διατηρώντας την στρωματική δομή του γραφενίου έχει καλές επιφανειακές ιδιότητες, υψηλή ειδική επιφάνεια και υψηλό λόγο αναλογίας διαστάσεων. [38] Επιπρόσθετα, λόγω της παρουσίας των χαρακτηριστικών ομάδων είναι πλέον υδροφιλικό και μπορεί να σχηματίσει σταθερά κολλοειδή διαλύματα με διάφορους οργανικούς πολικούς διαλύτες, όπως DMF, NMP και THF [20] και μη πολικούς διαλύτες όπως το νερό. Είναι υγροσκοπικό, με τα μόρια του νερού που έχουν απορροφηθεί να παραμένουν μεταξύ των γραφενικών επιπέδων ακόμα και μετά από παρατεταμένη ξήρανση. Όπως προαναφέρθηκε, τα μόρια νερού εμφωλιάζονται μεταξύ των επιπέδων του GO και σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τις ομάδες των πεταλίων του GO, επηρεάζοντας γενικά τις ιδιότητες του, όπως για παράδειγμα ότι τα φύλλα του GO διογκώνονται, ενώ το μέτρο αντοχής σε εφελκυσμό ελαττώνεται. [40, 41]

Όσον αφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητες, η υψηλή αγωγιμότητα του γραφενίου σχετίζεται άμεσα με το μεγάλης έκτασης συζευγμένο δίκτυο του γραφενικού πλέγματος. Στο GO όμως η ενσωμάτωση των χαρακτηριστικών ομάδων σπάει την συζευγμένη δομή και περιορίζει χωρικά τα π ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα τη μείωση τόσο της συγκέντρωσης όσο και της κινητικότητας των φορέων. Αν και υπάρχουν συζευγμένες περιοχές στο GO, η μεγάλης έκτασης (>μm) αγωγιμότητα παρεμποδίζεται από την έλλειψη οδών διαφυγής μεταξύ των sp^2 συμπλεγμάτων άνθρακα, ώστε να μπορεί να υλοποιηθεί η κλασική μεταφορά φορέων. Συνεπώς, τα φύλλα-ταινίες GO συμπεριφέρονται ως μονωτές, παρουσιάζοντας μια αντίσταση ανά φύλλο της τάξης των 10^{12} Ω/sq ή και μεγαλύτερη. Οι συνδεδεμένες ομάδες και τα ελαττώματα του πλέγματος μεταβάλλουν την ηλεκτρονική δομή του γραφενίου και λειτουργούν ως ισχυρά

κέντρα σκέδασης που επηρεάζουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων [33]. Παρά ταύτα, κυρίως σε μελέτες πολύ λεπτών υμενίων επί εύκαμπτων υποστρωμάτων για εφαρμογές ως διαφανή και αγώγιμα φιλμ, έχουν διαπιστωθεί καλά αποτελέσματα, κυρίως μέσω ελέγχου του πάχους των υμενίων. Πιο συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ηλεκτρική αντίσταση φύλλου GO 100-200 nm ίση με 276-2024 Ω/sq σε ποσοστό διαφάνειας 23-77% [42].

Οι μηχανικές ιδιότητες του GO, αν και υποδεέστερες του γραφενίου παραμένουν καλές. Διαπιστώθηκε υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό ελεύθερων φύλλων GO ίση με 42GPa [40], ενώ σε μελέτη μέτρησης μηχανικών ιδιοτήτων ελεύθερων φύλλων πάχους 50-60 nm, που παρήχθησαν με τη μέθοδο της ηλεκτροφορετικής απόθεσης (electrophoretic deposition-EPD), υπολογίστηκε μέτρο ελαστικότητας ίσο με 695 ± 53 - 697 ± 15 GPa [43]. Επιπλέον, στην ανωτέρω μελέτη αγωγιμότητας [42] το μέτρο ελαστικότητας των αντίστοιχων φιλμ βρέθηκε ίσο με 324-529 GPa.

2.3.3 Χημική δραστηριότητα - Αναγωγή και ενεργοποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου

Την τελευταία δεκαετία το χημικά τροποποιημένο γραφένιο (chemically modified graphene-CMG) έχει μελετηθεί αρκετά στο πλαίσιο εφαρμογών σε νανοσύνθετα υλικά, αισθητήρες, τρανζίστορ, βιοιατρικά υλικά και άλλες λόγω των εκπληκτικών ιδιοτήτων του. Οι χαρακτηριστικές ομάδες του GO το καθιστούν ιδανικό υποψήφιο υλικό για τις ανωτέρω εφαρμογές μέσω χημικής ενεργοποίησης (chemical functionalisation) ή αναγωγής (reduction), αξιοποιώντας έτσι την υψηλή χημική δραστηριότητά του. Κρίνεται σκόπιμο στο σημείο αυτό και πριν την περιγραφή των ανωτέρω χημικών διεργασιών, να τονιστεί η διαφορά μεταξύ οξειδίου του γραφίτη (graphite oxide) και οξειδίου του γραφενίου (graphene oxide-GO). Το οξείδιο του γραφίτη διατηρεί τη δομή στοίβαξης του γραφίτη, με μεγαλύτερη όμως απόσταση μεταξύ των επιπέδων (6 - 12\AA), λόγω του εμφωλιασμού των μορίων του νερού. Το οξείδιο του γραφενίου είναι απολεπισμένο σε ένα ή λίγα στρώματα μέσω μηχανικών ή θερμικών μεθόδων όπως με επιβολή υπερήχων ή ανάδευσης σε νερό. Το μέσο μέγεθος δεν είναι πλέον της τάξης των μm, αλλά οι διαστάσεις μειώνονται σε μερικές εκατοντάδες nm και το τελικό προϊόν περιέχει σημαντικά μεγαλύτερη κατανομή μεγεθών.

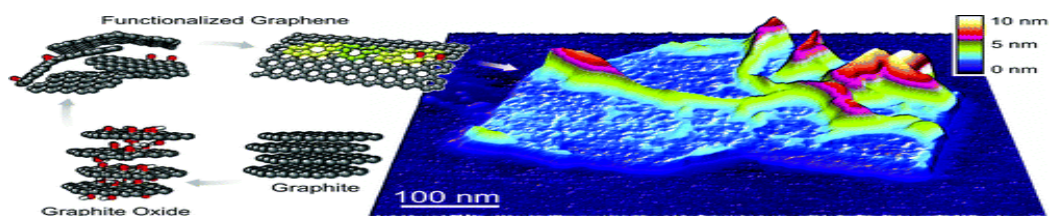
2.3.3.1 Αναγωγή του Οξειδίου του Γραφενίου

Η διεργασία αναγωγής είναι μία από τις σημαντικότερες αντιδράσεις του GO λόγω των πολλών ομοιοτήτων μεταξύ του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (reduced graphene oxide-rGO) και του καθαρού γραφενίου (pristine graphene), αλλά και του γεγονότος ότι αποτελεί υποσχόμενη συνθετική οδό υλικών «τύπου» γραφενίου σε μεγάλες ποσότητες με μεγάλο πεδίο εφαρμογών. Αντικειμενικός σκοπός κάθε πρωτοκόλλου αναγωγής είναι η παραγωγή υλικών που ομοιάζουν με το καθαρό (pristine) γραφένιο. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό, οι κύριοι στόχοι μιας αναγωγικής διαδικασίας είναι η απομάκρυνση των χαρακτηριστικών οξυγονούχων ομάδων και η αποκατάσταση των πλεγματικών ελαττωμάτων. Όσον αφορά τον πρώτο στόχο, πρέπει να εξετάζεται κατά πόσο μετά την απομάκρυνση, αποκαθίσταται το μεγάλο εύρους συζευγμένο δίκτυο, ώστε να δημιουργούνται οι απαραίτητοι «οδοί» για τη μεταφορά των φορέων. Όσο αφορά το δεύτερο στόχο, επιτυγχάνεται είτε με γραφίτοποίηση σε υψηλή θερμοκρασία είτε με επιταξιακή ανάπτυξη ή CVD με παροχή πηγής άνθρακα.

Οι μέθοδοι αναγωγής επιτυγχάνονται μέσω θερμικών και χημικών οδών. Όλες οδηγούν σε προϊόντα που ομοιάζουν με το καθαρό γραφένιο σε μεγάλο ποσοστό, ειδικότερα όσον αφορά τις ιδιότητες και την επιφανειακή μορφολογία [34]. Τα κριτήρια που είτε παρατηρούνται απευθείας είτε μετρώνται και καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της αναγωγής είναι τα οπτικά χαρακτηριστικά, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και ο λόγος ατόμων C/O. Όσον αφορά τα οπτικά χαρακτηριστικά, εφόσον η αναγωγή αυξάνει την αγωγιμότητα του GO, βελτιώνεται η αντανάκλαση του προσπίπτοντος φωτός και το rGO έχει μια μεταλλική στιλπνότητα σε σχέση με το πρόδρομο GO, το οποίο έχει χρώμα καφέ και είναι ημιδιαφανές. Σχετικά με την ηλεκτρική αγωγιμότητα, εφόσον με την αναγωγή αποκαθίσταται η ηλεκτρονιακή δομή, άμεσο αποτέλεσμα είναι η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, η οποία μετράται είτε για σκόνη, είτε για ένα φύλλο rGO είτε για λεπτό φιλμ λίγων φύλλων. Τέλος, σε σχέση με τον λόγο ατόμων C/O, αυτός αυξάνεται σε 12:1, σε σχέση με τη τιμή 4:1 έως 2:1 του GO.

Θερμική αναγωγή: Η πρώτη μέθοδος είναι η θερμική αναγωγή και η διαδικασία ονομάζεται θερμική ανόπτηση. Στα αρχικά στάδια της έρευνας για το γραφένιο, χρησιμοποιήθηκε ταχεία θέρμανση (>2000°C) για την αποφλοιώση του οξειδίου του γραφίτη προκειμένου να παραχθεί γραφένιο. Ο μηχανισμός

της αποφλοιώσης συνίσταται κυρίως στην απότομη εκτόνωση αερίων CO και CO₂ που αναπτύχθηκαν μεταξύ των γραφενικών φύλλων κατά τη διάρκεια της ταχείας θέρμανσης του οξειδίου του γραφίτη. Η απότομη αύξηση της θερμοκρασίας συντελεί στην αποδόμηση των οξυγονούχων ομάδων, που είναι συνδεδεμένες στα γραφιτικά επίπεδα, σε αέρια, τα οποία δημιουργούν υψηλή πίεση μεταξύ των στοιβαγμένων στρωμάτων, η οποία βάσει της εξίσωσης κατάστασης είναι 40 MPa στους 300 °C και 130 MPa στους 1000 °C. Τα απολεπισμένα στρώματα ονομάζονται χημικά προερχόμενο γραφένιο, καθόσον η διαδικασία ταχείας θέρμανσης όχι μόνο αποφλοιώνει το GO, αλλά παράλληλα ανάγει τα ενεργοποιημένα φύλλα γραφενίου, αποσυνθέτοντας τις οξυγονούχες ομάδες. Από τα ανωτέρω γίνεται αντιληπτό ότι η θερμική διαδικασία μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή γραφενίου, με το μειονέκτημα όμως ότι το τελικό προϊόν αποτελείται από μικρού μεγέθους, με πτυχώσεις φύλλα (Σχήμα 2.4), λόγω της ταυτόχρονης απομάκρυνσης ατόμων άνθρακα από τα γραφιτικά επίπεδα. Μερικές επιπλέον αρνητικές επιδράσεις της θερμικής απολέπισης είναι οι δομικές βλάβες που προκαλούνται λόγω της απελευθέρωσης του διοξειδίου καθώς και τα ελαττώματα στο πλέγμα σε όλο το μήκος των γραφενικών φύλλων εξαιτίας της απώλειας μάζας κατά τη διαδικασία θέρμανσης. Τα ελαττώματα αυτά επηρεάζουν άμεσα, όπως προαναφέρθηκε, τις ηλεκτρικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Γίνεται αντιληπτό λοιπόν ότι με την αναγωγή του GO γενικά πραγματοποιείται μερική αποκατάσταση του γραφενικού πλέγματος και των ηλεκτρικών ιδιοτήτων [33], παρά το ότι έχουν μετρηθεί καλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας (1000-2300 Sm⁻¹), οι οποίες αποδεικνύουν πλήρη αναγωγή και αποκατάσταση της ηλεκτρονιακής δομής [34].



Σχήμα 2.4: Μοντέλο περιγραφής της διαδικασίας θερμικής αναγωγής του GO και τρισδιάστατη απεικόνιση μέσω μικροσκοπία ατομικής δύναμης AFM ενός φύλλου γραφενίου προϊόν θερμικής αναγωγής, στην οποία αποτυπώνονται οι επιφανειακές πτυχώσεις [44].

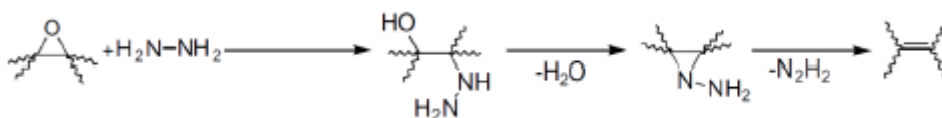
Στη διαδικασία θερμικής αναγωγής, η θερμοκρασία έχει μεγάλη επίδραση στο τελικό προϊόν και έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης. Ο Schniepp και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι για θέρμανση σε θερμοκρασία

μικρότερη των 500 °C ο τελικός λόγος C/O ήταν 7, ενώ στους 750 °C ξεπερνούσε το 13 [33, 44]. Επιπλέον, έχει δείχτει ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του αναγμένου με θερμική ανόπτωση GO αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτωσης, με ενδεικτικές τιμές 50 S/cm στους 500 °C, 100 S/cm στους 700 °C και 550 S/cm στους 1100 °C. [33, 45]. Πέρα από τη θερμοκρασία, σημαντικό ρόλο παίζει και η ατμόσφαιρα ανόπτωσης. Εφόσον η έγκαυση του οξυγόνου αυξάνεται δραματικά σε υψηλές θερμοκρασίες, πρέπει να εξαλειφθεί η παρουσία αέριου οξυγόνου κατά την ανόπτωση. Ως αποτέλεσμα, η θερμική αναγωγή πρέπει να εκτελείται είτε σε κενό, είτε σε αδρανές αέριο είτε σε αναγωγική ατμόσφαιρα [33]. Οι Becerril et al. έδειξαν μέσω αναγωγής φιλμ GO στους 1000° C, ότι είναι απαραίτητη η ύπαρξη καλού κενού ($<10^{-5}$ Torr), διαφορετικά τα φιλμ χάνονται λόγω αντίδρασης με το υπόλοιπο οξυγόνο του συστήματος [33, 46]. Η ίδια συνθήκη πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και στην περίπτωση αδρανούς ατμόσφαιρας. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται αέριο υδρογόνο για να καταναλώσει τυχόν οξυγόνο, το οποίο παράλληλα, λόγω της υψηλής αναγωγικής του δράσης σε υψηλές θερμοκρασίες, συνεισφέρει και στην ταπείνωση της θερμοκρασίας ανόπτωσης. Επιπλέον, έχει αναφερθεί και αποκατάσταση των ελαττωμάτων του πλέγματος που προαναφέρθηκαν, με έκθεση του rGO σε πηγή άνθρακα όπως αιθυλένιο σε υψηλή θερμοκρασία (800°C) [33, 47].

Τέλος, η θερμική αναγωγή μπορεί να επιτευχθεί και με άλλες πηγές θερμότητας, όπως η ακτινοβολία με μικροκύματα και η φωτοακτινοβολία. Το κυριότερο πλεονέκτημα της πρώτης είναι ότι θερμαίνει τα εκάστοτε δείγματα ομοιόμορφα και γρήγορα ενώ της δεύτερης ότι είναι επαρκής η φωτεινή ενέργεια ακόμα και μιας λάμπας xenon από κοντινή απόσταση για την επίτευξη υψηλού βαθμού αναγωγής.

Χημική αναγωγή: Η δεύτερη μέθοδος είναι η χημική αναγωγή του GO, η οποία εκτελείται με ποικίλους τρόπους. Αρχικά, η αναγωγή μπορεί να γίνει με χρήση χημικών αντιδραστηρίων, είτε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είτε με ήπια θέρμανση. Με τον τρόπο αυτό η αναγωγή του GO γίνεται απλούστερη και ευκολότερα εφαρμόσιμη για τη μαζική παραγωγή γραφενίου, σε σχέση με τη θερμική αναγωγή. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της μεθόδου αυτής είναι ότι η χημική απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων είναι επιλεκτική διαδικασία και εξαρτάται από το αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται.

Η υδραζίνη έχει αποδειχτεί ότι είναι αποτελεσματικό αντιδραστήριο για την αναγωγή του GO. Η αναγωγή με χρήση της υδραζίνης και των παραγώγων της, όπως η ένυδρη υδραζίνη και η διμεθυλοϋδραζίνη, επιτυγχάνεται με προσθήκη υγρών αντιδραστηρίων σε υδατικό διάλυμα GO, που έχει σαν αποτέλεσμα τη συσσώρευση φύλλων γραφενίου λόγω της αύξησης της υδροφοβικότητας, εξαιτίας της μείωσης της πολικότητας στην επιφάνεια των φύλλων GO. Μετά την ξήρανση, λαμβάνεται ηλεκτρικά αγώγιμο ίζημα μαύρης σκόνης με λόγο C/O περίπου 10. Με σκοπό την άμεση εφαρμογή του προϊόντος γραφενίου, προστίθενται διαλυτά πολυμερή ή επιφανειοδραστικές ουσίες, προκειμένου να διατηρηθούν κατά την αναγωγή τα υδατικά κολλοειδή διαλύματα του GO και τελικά να απομονωθούν μακροσκοπικές δομές μέσω απλών διαδικασιών, όπως η διήθηση [33]. Ο μηχανισμός της αναγωγής με υδραζίνη προτάθηκε από τον Stankovich (Σχήμα 2.5). [48]. Η αντίδραση αναγωγής ξεκινά με το άνοιγμα του δακτυλίου των εποξειδικών ομάδων από την υδραζίνη προς σχηματισμό αλκοολών υδραζίνης, οι οποίες αντιδρούν περαιτέρω για να σχηματιστούν ημίσεια τμήματα αμινο-αζιριδίνης, τα οποία υφίστανται θερμική αποβολή των δι-ιμιδίων για να σχηματιστεί τελικά διπλός δεσμός και συνεπώς να αποκατασταθεί το γραφενικό δίκτυο [33]. Το κυριότερο μειονέκτημα των χημικών μεθόδων και κυρίως της χρήσης υδραζίνης, είναι η ένταξη ετεροατομικών ακαθαρσιών στο πλέγμα. Ενώ το άζωτο είναι αποτελεσματικό στην απομάκρυνση οξυγόνου, παραμένει ομοιοπολικά συνδεδεμένο στην επιφάνεια του GO με τη μορφή υδραζονών, αμινών ή άλλων δομών, οι οποίες επηρεάζουν την ηλεκτρονιακή δομή του γραφενίου [34].

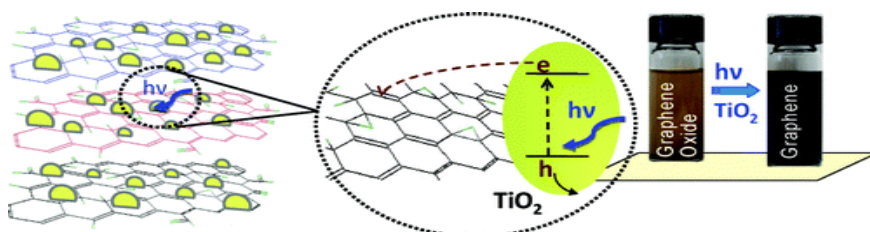


Σχήμα 2.5: Προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση αναγωγής των εποξειδικών ομάδων με υδραζίνη [48]

Αν και τα υδρίδια των μετάλλων, όπως το υδρίδιο του νατρίου, το υδρίδιο λιθίου αλουμινίου (LAH) ή το βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4) είναι καλοί αναγωγικοί παράγοντες, δυστυχώς έχουν από ελάχιστη έως πολύ ισχυρή αντιδραστικότητα με το νερό, που είναι ο κύριος διαλύτης για την απολέπιση και την διασπορά του GO. Πρόσφατα αποδείχθηκε ότι το NaBH_4 είναι πιο αποτελεσματικό από την υδραζίνη για την αναγωγή του GO, διότι παρά το

γεγονός ότι υδρολύεται αργά στο νερό, η χρήση του είναι κινητικά αργή με αποτέλεσμα οι νεοσχηματιζόμενες ομάδες του διαλύματος να συνεχίζουν την αποτελεσματική αναγωγή του GO. Το NaBH_4 είναι αποτελεσματικό για την αναγωγή των ομάδων C=O και έχει μειωμένη αποτελεσματικότητα στις εποξειδικές ομάδες και στα καρβοξυλικά οξέα, συνεπώς οι αλκοόλες παραμένουν μετά την αναγωγή. Ένας τρόπος που έχει προταθεί από τους Gao et al. για την εξάλειψη των αλκοολών, είναι η αφυδάτωση μετά τη αναγωγή με το NaBH_4 με χρήση θειικού οξέος στους 180°C , με το τελικό προϊόν να έχει λόγο C/O περίπου 8,6. Το κύριο πλεονέκτημα χρήσης του βοροϋδριδίου είναι η ένταξη ελάχιστων ή καθόλου ακαθαρσιών στο πλέγμα. Ένα ακόμα αποτελεσματικό αντιδραστήριο αναγωγής του GO είναι το ασκορβικό οξύ (Vitamin C), με το οποίο επιτυγχάνεται υψηλός λόγος C/O (12.5) και καλή αγωγιμότητα (77 S/cm), με τα επιπλέον πλεονεκτήματα της μη τοξικότητας σε σχέση με την υδραζίνη και της υψηλότερης χημικής σταθερότητας έναντι του NaBH_4 . Τέλος, και το υδροϊωδικό (HI) οξύ έχει καλά αποτελέσματα αγωγιμότητας και λόγου C/O του τελικού προϊόντος, εμφανίζοντας επιπλέον μεγάλη ευκαμψία και αντοχή σε εφελκυσμό.

Η χημική αναγωγή του GO μπορεί να επιτευχθεί και μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων με τη χρήση φωτοκαταλύτη όπως το TiO_2 . Πρόσφατα, οι Williams et al. [33, 49] ανέφεραν την επιτυχή αναγωγή του GO σε κολλοειδή κατάσταση με τη βοήθεια σωματιδίων TiO_2 υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας. Το χρώμα του κολλοειδούς διαλύματος μεταβάλλεται κατά την αναγωγή από καφέ σε μαύρο, μεταβολή ενδεικτική της αποκατάστασης του συζευγμένου δικτύου των γραφικών επιπέδων. Ο μηχανισμός της μεθόδου έγκειται στο διαχωρισμό φορτίων που συμβαίνει στην επιφάνεια των σωματιδίων. Παρουσία της αιθανόλης ως διαλύτη, οι σπές σαρώνονται προς σχηματισμό αιθοξυ-ριζών, επιτρέποντας στα ηλεκτρόνια να συγκεντρωθούν εντός των σωματιδίων TiO_2 και να αλληλεπιδράσουν με το GO, ανάγοντας τις οξυγονούχες ομάδες.



Σχήμα 2.6: Σχηματική αναπαράσταση της αναγωγής του GO με απορρόφηση ηλεκτρονίων από εναιωρήματα TiO_2 τα οποία έχουν απορροφήσει UV ακτινοβολία [49]

Μια άλλη χημική μέθοδος που είναι υποσχόμενη στο πεδίο αναγωγής του GO είναι η ηλεκτροχημική. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε φύλλα ή λεπτά φιλμ GO σε κοινό ηλεκτροχημικό κελί, σε θερμοκρασία δωματίου με χρήση υδατικού ρυθμιστικού διαλύματος. Η αναγωγή δεν απαιτεί συνήθως κάποιο ειδικό χημικό αντιδραστήριο και συντελείται χάρη στην ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ του GO και των ηλεκτροδίων. Το κυριότερο προτέρημα της είναι η αποφυγή χρήσης επικίνδυνων αναγωγικών αντιδραστηρίων, όπως η υδραζίνη, και η εξάλειψη τυχόν παραπροϊόντων, ενώ το μειονέκτημα είναι η δυσκολία για ηλεκτροχημική παραγωγή γραφενίου σε ευρεία παρασκευαστική κλίμακα. Μετά την εναπόθεση λεπτού φιλμ GO σε κατάλληλο υπόστρωμα, (γυαλί, πλαστικό κλπ) τοποθετείται ένα αδρανές ηλεκτρόδιο έναντι του φιλμ και η αναγωγή ξεκινά με τη φόρτιση του ηλεκτροχημικού κελιού. Οι Ramesha et al. βρήκαν ότι εφαρμόζοντας κυκλική βολταμετρία σάρωσης στο εύρος 0~-0,1 V, σε σχέση με ένα διαβρεγμένο ηλεκτρόδιο καλομέλινα, σε ηλεκτρόδιο GO εμβαπτισμένο σε διάλυμα KNO_3 0,1M, η αναγωγή ξεκίνησε στα -0,6V φτάνοντας στο μέγιστο στα -0,87V. Επισημαίνεται ότι η αναγωγή με την παραπάνω μέθοδο επιτυγχάνεται με μια μόνο σάρωση και αποτελεί μια μη αναστρέψιμη διαδικασία στο ανωτέρω εύρος τάσης. Επιπλέον μελέτες έδειξαν ότι το απαιτούμενο δυναμικό ελέγχεται από την τιμή του pH του διαλύματος και πιο συγκεκριμένα ότι χαμηλή τιμή του pH ευνοεί την αναγωγή, φτάνοντας στο συμπέρασμα ότι τα κατιόντα υδρογόνου συμμετέχουν στην αντίδραση.

Ακόμα μία μέθοδος χημικής αναγωγής είναι η διαλυτο-θερμική κατεργασία (solvothermal). Αυτή λαμβάνει χώρα σε σφραγισμένο δοχείο αυτόκλειστου, έτσι ώστε ο διαλύτης να έρθει σε μια θερμοκρασία υψηλότερη του σημείου βρασμού μέσω της αύξησης της πίεσης λόγω της ταυτόχρονης θέρμανσης. Σε υδροθερμικές κατεργασίες, το υπερθερμασμένο νερό παίζει το ρόλο του αναγωγικού παράγοντα και προσφέρει μια πράσινη εναλλακτική στους οργανικούς διαλύτες. Επιπλέον, οι φυσιοχημικές του ιδιότητες μπορούν να μεταβληθούν αρκετά με τις αλλαγές στην πίεση και τη θερμοκρασία, γεγονός που ευνοεί την κατάλυση από ποικιλία ετερολυτικών (ιοντικών) αντιδράσεων διάσπασης δεσμού στο νερό [33]. Οι Zhou et al. πρότειναν μια υδροθερμική μέθοδο με χρήση μόνο νερού για την κατεργασία διαλυμάτων GO. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το νερό όχι μόνο απομάκρυνε τις χαρακτηριστικές ομάδες, αλλά συνέβαλλε στην αποκατάσταση των αρωματικών δομών στο

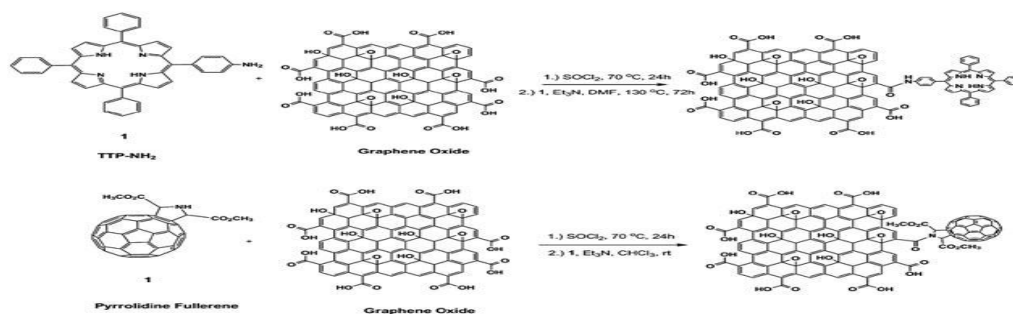
γραφητικό πλέγμα. Αναφορικά με την επίδραση του pH δείχτηκε ότι ένα βασικό διάλυμα (pH=11) αποδίδει σταθερό διάλυμα rGO ενώ ένα όξινο διάλυμα (pH=3) οδηγεί σε συσσωμάτωση των φύλλων rGO. Αυτή η διαδικασία αναγωγής εκτιμάται ότι είναι ανάλογη με την καταλυόμενη από κατιόντα υδρογόνου αφυδάτωση των αλκοολών, όπου το νερό δρα σαν πηγή κατιόντων υδρογόνου για την πρωτονίωση των υδροξυλομάδων [33, 50]. Πέρα από τα ανωτέρω, έχουν προταθεί διάφορες μεθοδολογίες για την υπόψη μέθοδο, οι κυριότερες παραλλαγές των οποίων εστιάζονται στη χρήση άλλων διαλυτών, όπως NN-διμεθυλοφορμαμίδιο και N-Μεθυλο-2-πυρρολιδινόνη [33].

2.3.3.2 Ενεργοποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου

Η ενεργοποίηση του οξειδίου του γραφενίου συνίσταται, σε αντίθεση με την αναγωγή, στη προσθήκη άλλων ομάδων μέσω διαφόρων χημικών αντιδράσεων που προβλέπουν ομοιοπολική και μη πρόσδεση στο τελικό προϊόν, το οποίο ονομάζεται χημικά τροποποιημένο γραφένιο. Τέτοιες προσεγγίσεις προσδίδουν επιπλέον λειτουργικότητα στις ήδη υπάρχουσες χαρακτηριστικές ομάδες και παίζουν σημαντικό ρόλο τόσο στην αξιοποίηση των τελικών προϊόντων σε πλήθος εφαρμογών, όπως βιοαισθητήρες, υπερπυκνωτές, πλατφόρμες μεταφοράς φαρμάκων, ευέλικτα ηλεκτρόδια, και πολυμερικά νανοσύνθετα, όσο και στη συμπεριφορά του GO κατά την απολέπιση [34]. Αυτό διότι, συχνά απαιτείται η επιφανειακή ενεργοποίηση του GO, πριν την αναγωγή του, ώστε να εξασφαλίζεται σταθερή διασπορά σε οργανικούς διαλύτες. Η χημική ενεργοποίηση του γραφενίου επιτυγχάνεται με δύο προσεγγίσεις, την ομοιοπολική και τη μη ομοιοπολική [51].

Ομοιοπολική ενεργοποίηση: Στην ομοιοπολική ενεργοποίηση οι οξυγονούχες χαρακτηριστικές ομάδες του GO, αξιοποιούνται για να μεταβάλλουν την επιφανειακή δραστηριότητα του. Η δομική μεταβολή μπορεί να λάβει χώρα στο τέλος των φύλλων και/ή επί της επιφανείας. Η επιφανειακή ενεργοποίηση συνδέεται με επανυβριδοποίηση ενός ή περισσότερων sp^2 ατόμων άνθρακα του πλέγματος σε διαμόρφωση sp^3 , η οποία συνοδεύεται από ταυτόχρονη απώλεια της ηλεκτρονικής σύζευξης. Όσον αφορά τις αντιδράσεις που αξιοποιούν τις καρβοξυλομάδες, αυτές συνίστανται κυρίως σε αντιδράσεις ανάπτυξης μικρών μορίων της οργανικής χημείας, με χρήση θειονυλοχλωρίδιου ($SOCl_2$), 1-αιθυλο-3-(3-διμεθυλαμινοπροπυλο)-καρβοδιιμίδιου (EDC), N, N'-

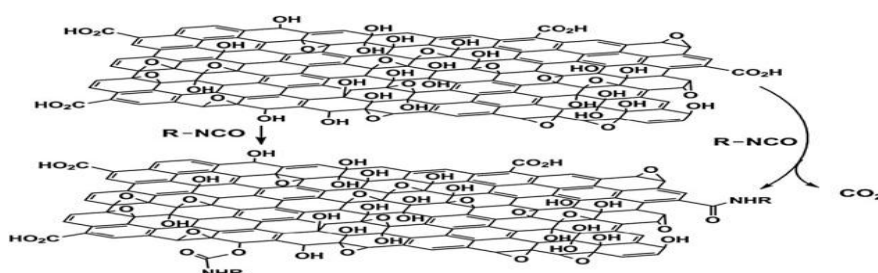
δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμιδίου (DCC) και άλλων. Η μεταγενέστερη προσθήκη νουκλεοφιλικών ειδών, όπως οι αμίνες ή τα υδροξύλια, έχει ως αποτέλεσμα τη παραγωγή ομοιοπολικά συνδεδεμένων χαρακτηριστικών ομάδων σε πετάλια GO μέσω σχηματισμού αμιδίων ή εστέρων. Η εισαγωγή υποκατεστημένων αμινών είναι από τις πιο κοινές μεθόδους ομοιοπολικής ενεργοποίησης και τα τελικά προϊόντα έχουν ερευνηθεί για διάφορες εφαρμογές όπως στην οπτοηλεκτρονική, βιοσυσκευές, μέσα μεταφοράς φαρμάκων και πολυμερικά σύνθετα. Σαν παράδειγμα της χρηστικότητας της ανωτέρω διαδικασίας ενεργοποίησης, έχει δειχτεί ότι η προσθήκη μακρών, αλειφατικών ομάδων αμινών αυξάνει την ικανότητα διασποράς του χημικά τροποποιημένου GO σε οργανικούς διαλύτες. Παρόμοια, πρωτοταγείς αμίνες ενεργοποιημένες με πορφυρίνη και ξεχωριστά δευτεροταγείς αμίνες ενεργοποιημένες με φουλερένια έχουν συνδεθεί σε πετάλια GO (Σχήμα 2.7), αποδίδοντας υλικά με αξιοποιήσιμη μη γραμμική οπτική συμπεριφορά.



Σχήμα 2.7: Ενεργοποίηση των καρβοξυλικών ομάδων του GO και απεικόνιση της ομοιοπολικής σύνδεσης πορφυρινών και φουλερενίων [34]

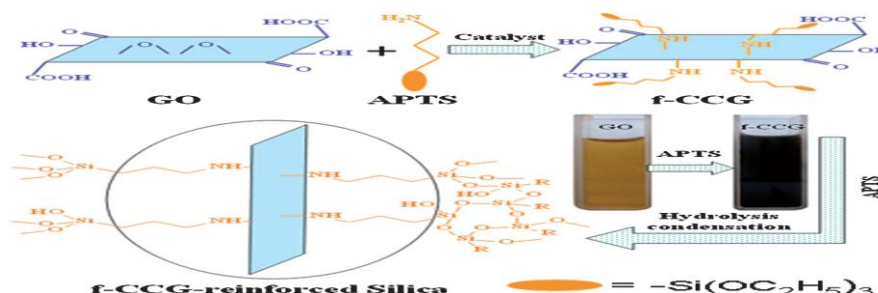
Πέρα από τα μικρά μόρια, στην επιφάνεια του GO, έχουν προσδεθεί και πολυμερή, μέσω των προσεγγίσεων grafting onto και grafting from. Η προσθήκη αλειφατικής διαμίνης σε EDC ενεργοποιημένο GO παρήγαγε πετάλια GO ενεργοποιημένα από αμίνες στις καρβοξυλικές ομάδες. Εν συνεχεία, η πρόσδεση (α-βρωμοϊσοβουτυρύλο βρωμίδιου) στην τερματική αμίνη και στις υδροξυλομάδες των βασικών επιπέδων και η μετέπειτα ανάπτυξη των πολυμερών, οδήγησε σε τροποποιημένο GO με αυξημένη ικανότητα διασποράς σε οργανικούς διαλύτες. Τέλος, πέρα από την αμιδοποίηση/εστεροποίηση των καρβοξυλίων, είναι δυνατή η μετατροπή τους σε άλλα ενεργά είδη [34]. Οι Stankovich et al. [34, 52] έδειξαν ότι η δημιουργία αμιδίων και καρβαμιδικών εστέρων από τα καρβοξύλια και τα υδροξύλια αντίστοιχα, μπορεί να γίνει και με την προσθήκη ισοκυανικών παραγώγων, που

περιέχουν πλήθος αλειφατικών και αρωματικών ομάδων, χάρη στα οποία γίνεται μια αντίδραση συμπίκνωσης (Σχήμα 2.8), με το τελικό προϊόν να είναι καλά διαλυτό σε απρωτικούς οργανικούς διαλύτες.



Σχήμα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση της κατεργασίας του GO με ισοκυανικά παράγωγα από τους Stankovich et al. [52]

Η ενεργοποίηση των υδροξυλομάδων επιτυγχάνεται σχετικά εύκολα με αντιδράσεις διάνοιξης δακτυλίων κάτω από διάφορες συνθήκες. Ένας πιθανός μηχανισμός για αυτή την αντίδραση εμπεριέχει νουκλεοφιλική προσβολή του α -άνθρακα από την αμίνη. Είναι δυνατή η ταυτόχρονη εκδήλωση πολλαπλών αντιδράσεων, όπως για παράδειγμα η αντίδραση των αμινών και με τα καρβοξύλια, που περιγράφηκε ανωτέρω. Οι Wang et al. πραγματοποίησαν την διάνοιξη δακτυλίου με προσθήκη δεκαοκτυλαμίνης σε μια διασπορά GO, αποδίδοντας έτσι κolloειδή εναιωρήματα τροποποιημένου GO σε οργανικούς διαλύτες [34]. Επιπρόσθετα, οι αντιδράσεις των εποξυ-ομάδων του GO, έχουν αξιοποιηθεί για τη σταθεροποίηση διασπορών τροποποιημένου GO σε στερεά κατάσταση, όπως η ομοιοπολική προσθήκη 3-αμινοπροπυλοτριαιθοξυσιλάνιου (APTS) (Σχήμα 2.9). Οι μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών από μονόλιθους πυριτίου και ενεργοποιημένου από σιλάνιο GO, ενισχύονται από την προσθήκη του τελευταίου, λόγω των πιθανών ομοιοπολικών δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ της μήτρας πυριτίου και των ομάδων σιλανίου [34, 53].

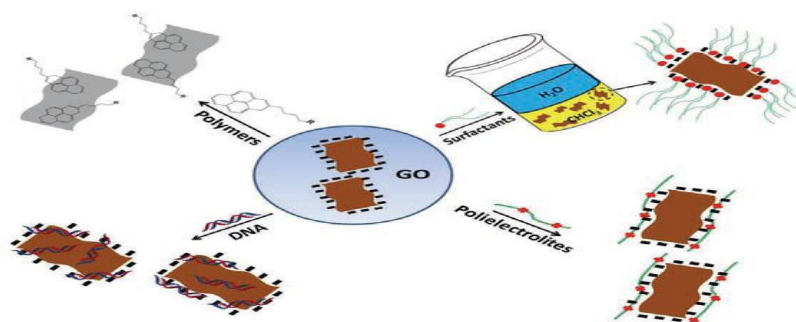


Σχήμα 2.9: Απεικόνιση της αντίδρασης μεταξύ GO και αμινοπροπυλοτριαιθοξυσιλάνιου (APTS), και ενσωμάτωση των τροποποιημένων φύλλων σε μήτρα οξειδίου του πυριτίου. [53]

Ένα ακόμα παράδειγμα δραστηριότητας των εποξειδικών ομάδων είναι η χρήση

πολυμερών και δει της πολυαλληλαμίνης, η οποία έχει μια κύρια αλειφατική αλυσίδα με ομάδες αμινών συνδεδεμένες με αυτή. Το συγκεκριμένο πολυμερές χρησιμοποιήθηκε για να διασταυρώσει (cross-link) φύλλα GO μέσω των εποξειδικών ομάδων. Η χημική αυτή διασταύρωση είχε ως αποτέλεσμα τη μηχανική ενίσχυση υλικών τύπου «χαρτιού».

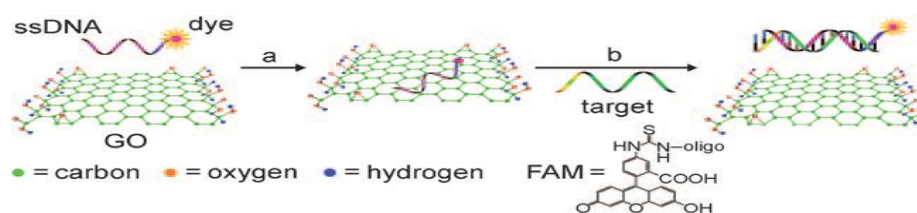
Μη Ομοιοπολική ενεργοποίηση: Η μη ομοιοπολική ενεργοποίηση εμπεριέχει υδροφοβικές, van der Waals και ηλεκτροστατικές δυνάμεις/επιδράσεις και απαιτεί τη φυσική απορρόφηση των κατάλληλων μορίων στην επιφάνεια του GO. Επιτυγχάνεται μέσω πολυμερικής περιτύλιξης, απορρόφησης επιφανειοδραστικών ουσιών ή μικρών αρωματικών μορίων και αλληλεπίδραση με πορφυρίνες ή βιομόρια όπως το δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ (DNA) και πεπτίδια. Είναι μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική για την επιφανειακή ενεργοποίηση νανουλικών βασισμένων στον άνθρακα, έχει αξιοποιηθεί στα φουλερένια και στους νανοσωλήνες άνθρακα και εκτιμάται ότι θα εφαρμοστεί και στο γραφένιο και το οξειδίο του [51]. Είναι ευκολότερη να επιτευχθεί, καθότι δεν απαιτείται η μεταβολή της χημικής δομής και παρέχει εύκολες οδούς για ρύθμιση των οπτικών/ηλεκτρονικών ιδιοτήτων και της διαλυτότητας των νανοφύλλων [54]. Το sp^2 δίκτυο του GO, όπου αυτό εξακολουθεί να υφίσταται και δεν έχει οξειδωθεί ή εμπλέκεται σε δεσμούς υδρογόνου, παρέχει π-π αλληλεπιδράσεις με συζευγμένα πολυμερή και αρωματικές ενώσεις, τα οποία μπορούν να σταθεροποιήσουν το ανηγμένο GO που έχει προέλθει από αναγωγή, και να παράγουν λειτουργικά σύνθετα υλικά.



Σχήμα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση των μεθόδων μη-ομοιοπολικής ενεργοποίησης του GO μέσω επιφανειοδραστικών, πολυηλεκτρολύτων, πολυμερών και DNA. [55]

Το πρώτο παράδειγμα μη ομοιοπολικής ενεργοποίησης ήταν η *in situ* αναγωγή του GO με υδραζίνη, παρουσία PSS, στην οποία ο υδροφοβικός σκελετός του PSS σταθεροποιεί το rGO, ενώ παράλληλα οι υδροφιλικές σουλφονικές πλευρικές ομάδες βοηθούν στη διατήρηση της καλής διασποράς

στο νερό [54, 57]. Ένα επιπλέον παράδειγμα είναι η περίπτωση του TSCuPc, οι σουλφονικές ομάδες του οποίου εντάσσουν αρνητικά φορτία στα φύλλα του αναγμένου GO και σταθεροποιούν τη διασπορά, με αποτέλεσμα την παραγωγή μονών φύλλων rGO ενεργοποιημένων με TSCuPc. Κατόπιν μελέτης με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) δείχτηκε ότι το πάχος του TSCuPc επί των φύλλων rGO ήταν περίπου 1,9 nm, ενώ παράλληλα αποδείχτηκε η σύζευξη των αρωματικών μορίων μέσω αλληλεπιδράσεων π - π [56, 58]. Επιπλέον, έχει επιτευχθεί μη ομοιοπολική ενεργοποίηση πεταλίων GO με χρωματικά χαρακτηρισμένα μόρια DNA ή πρωτεΐνες, η οποία αποτελεί εφαλτήριο για την εφαρμογή του υλικού ως πλατφόρμα ευαίσθητης και επιλεκτικής ανίχνευσης DNA και/ή πρωτεϊνών. Ο φθορισμός της χρώσης πάνω στο rGO αποσβέστηκε στο υπόστρωμα. Παρουσία κάποιου στόχου, η σύνδεση μεταξύ των χρωματισμένων μορίων DNA και του μορίου στόχου θα μεταβάλλει τη διαμόρφωση των πρώτων και θα διαταράξει την αλληλεπίδρασή τους με το rGO, με αποτέλεσμα την απελευθέρωσή τους από το rGO, αποκαθιστώντας τον φθορισμό της χρώσης (Σχήμα 2.11) [56, 59]. Επίσης, αξιοποιώντας μη ομοιοπολικές συνδέσεις έχει παρασκευαστεί υβριδικό υλικό GO-υδροχλωριδίου της δοξορουβικίνης (DXR), με μηχανισμό αλληλεπιδράσεων π - π , υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των κινονών της DXR και του sp^2 δικτύου του GO, καθώς και δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ομάδων $-OH$, CO_2H του GO και των ομάδων $-OH$, $-NH_2$ της DXR.



Σχήμα 2.11: Σχηματική αναπαράσταση της στοχο-επαγόμενης αλλαγής του φθορισμού του σύμπλοκου DNA-FAM-GO. FAM είναι η φθορίζουσα χρωστική φλουορεσκεΐνης. [59]

Τέλος, αναφέρεται ότι και το rGO υπόκειται σε μη ομοιοπολική ενεργοποίηση. Ειδικότερα, μέσω αλληλεπιδράσεων π - π επιτυγχάνεται η προσρόφηση πυρενίου και παραγώγων του, τετρακυανοκινιδιμεθάνιου (TCNQ), σουλφονωμένης πολυ(ανιλίνης) (SPANI), παράγωγων περυλένιου και άλλων αρωματικών ειδών, ενώ μέσω van der Waals επιτυγχάνεται η σύνδεση με ηλεκτροστατικά ουδέτερα αλειφατικά συμπολυμερή. Στη περίπτωση του PSS αξιοποιούνται και τα δύο ανωτέρω είδη αλληλεπιδράσεων [34].

Κεφάλαιο 3: Νανοσύνθετο Υλικό από Οξειδίο του Γραφενίου και Μαγνητίτη

3.1 Γενικά για τα σύνθετα υλικά του Οξειδίου του Γραφενίου

Διάφορα σύνθετα υλικά από πολυμερή και νανοσωματίδια έχουν αναπτυχθεί αξιοποιώντας τις εξαιρετικές ιδιότητες του γραφενίου, όπως οι ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες και η μεγάλη ειδική επιφάνεια ($2620 \text{ m}^2/\text{g}$). Η χημική οξείδωση του γραφίτη προς το οξείδιό του έδωσε μια απλή οδό για την παραγωγή του GO, rGO και γραφενίου σε μεγάλες ποσότητες, παρέχοντας παράλληλα τη δυνατότητα για μελέτη αυτής της επίπεδης δομής άνθρακα, σαν συστατικό υλικό συνθέτων υλικών μαζί με πολυμερή και νανοσωματίδια.

Το γραφένιο και τα παράγωγά του, όπως το GO, έχουν αποδειχθεί ότι έχουν υψηλές δυνατότητες για διάφορες εφαρμογές, σαν πληρωτικά υλικά σε σύνθετα υλικά με πολυμερικές μήτρες. Οι καλές ιδιότητες του, σε συνδυασμό με τον υψηλό λόγο αναλογίας διαστάσεων και την μεγάλη ειδική επιφάνεια, το καθιστούν κατάλληλο υλικό ενίσχυσης. Η ενίσχυση συνθέτων υλικών με γραφένιο και τα παράγωγά του, προσφέρει εξαιρετικές ιδιότητες για την εφαρμογή σε πεδία όπως η ηλεκτρονική, η αεροδιαστημική και η «πράσινη» ενέργεια. Προκειμένου όμως να επιτευχθεί η κατασκευή συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας-γραφενίου/GO πρέπει να ξεπεραστούν κάποιες προκλήσεις, όπως η ενεργοποίηση των γραφενικών φύλλων, η ομογενής διασπορά των υλικών με ελάχιστη επαναστοίβαξη, η επιτυχής ανάμειξη των υλικών και η κατανόηση των δυνάμεων συνάφειας και της διεπιφανειακής δομής. Επιπλέον, η απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της διαλυτότητας στο νερό ή σε άλλους οργανικούς διαλύτες, εκτός αν σταθεροποιηθεί με άλλα πολυμερή ή επιφανειοδραστικές ουσίες. Προκύπτει λοιπόν η απαίτηση για επιφανειακή ενεργοποίηση του rGO, ώστε να αυξηθεί η ικανότητα διασποράς σε οργανικούς διαλύτες και να βελτιωθεί η συμβατότητα με πολυμερικές μήτρες, μέσω αύξησης της διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης [56]. Επιπλέον, ένα σημαντικό χαρακτηριστικό αυτών των νανοσύνθετων υλικών είναι η βελτίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων με πολύ χαμηλό περιεχόμενο σε γραφένιο [51].

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν καταβληθεί σημαντικές προσπάθειες για τη σύνθεση ανόργανων δομών με ελεγχόμενο σχήμα, μέγεθος,

κρυσταλλικότητα και λειτουργία. Προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητές τους, αξιοποιώντας τα φαινόμενα συνέργειας κάθε συστατικού, γίνεται προσπάθεια κατασκευής συνθέτων υλικών γραφενίου και παραγώγων του με ανόργανες δομές, οι οποίες εμπεριέχουν μέταλλα όπως Au, Ag, Pd, Pt, Ni, Cu, Ru και Rh, οξειδία όπως TiO₂, ZnO, SnO₂, MnO₂, Co₃O₄, Fe₃O₄, NiO, Cu₂O, RuO₂, και SiO₂ και χαλκογενίδια όπως CdS και CdSe [54]. Ως εκ τούτου, πολλοί τύποι δεύτερης φάσης μπορούν να εναποτεθούν σε φύλλα γραφενίου ή παραγώγων του με τη μορφή νανοσωματιδίων, ώστε να τους προσδώσουν νέα λειτουργικότητα, με στόχο την εφαρμογή στην κατάλυση, στην αποθήκευση ενέργειας, στην φωτοκατάλυση, σε αισθητήρες και στην οπτοηλεκτρονική [56].

3.2 Σύνθετα υλικά Γραφενίου/Οξειδίου του Γραφενίου και πολυμερών

Τα σύνθετα υλικά γραφενίου/GO και πολυμερών, ανάλογα με την τρισδιάστατη διάταξη και το είδος της αλληλεπίδρασης μεταξύ των γραφενικών φύλλων και του πολυμερούς, διακρίνονται σε τρεις τύπους: σύνθετα πλήρωσης πολυμερικής μήτρας με γραφένιο (graphene-filled polymer composites), στρωματικά φιλμ γραφενίου-πολυμερούς (layered graphene-polymer films) και γραφενικά νανοφύλλα ενεργοποιημένα με πολυμερή (polymer-functionalized graphene nanosheets). Ακολουθώς περιγράφονται οι μέθοδοι παρασκευής, οι ιδιότητες και οι εφαρμογές των ανωτέρω υλικών ανά κατηγορία.

3.2.1 Σύνθετα υλικά πλήρωσης πολυμερικής μήτρας με Γραφένιο (graphene-filled polymer composites)

Υλικά με βάση τον άνθρακα, όπως οι ίνες άνθρακα και οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), είναι συμβατικά υλικά πληρώσεως για την ενίσχυση των ηλεκτρικών, μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων της πολυμερικής μήτρας. Υλικά πληρώσεως με βάση το γραφένιο και τα παράγωγά του αναμένονται να τα αντικαταστήσουν ή να τα συμπληρώσουν. Σημαντικοί παράγοντες για τη μείωση της περιεκτικότητας του γραφενίου πλήρωσης και την επίτευξη βέλτιστων ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών, είναι η ικανότητα διασποράς και σύνδεσης με την πολυμερική μήτρα. Τα σύνθετα υλικά πλήρωσης πολυμερικής μήτρας με γραφένιο και/ή παράγωγά του παρασκευάζονται με ανάμειξη διαλυμάτων, ανάμειξη τήγματος και *in situ* πολυμερισμό.

3.2.1.1 Μέθοδοι σύνθεσης

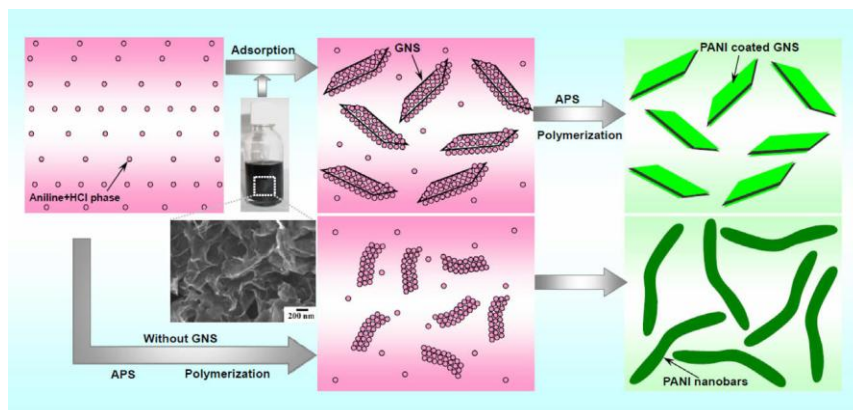
Η πιο κοινή μέθοδος παρασκευής είναι η ανάμιξη διαλυμάτων. Η συμβατότητα στους εκάστοτε διαλύτες του πολυμερούς και του πληρωτικού υλικού είναι κρίσιμοι παράγοντες για την επίτευξη καλής κατανομής. Λόγω των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου το GO μπορεί να αναμιγνύεται άμεσα με υδατοδιαλυτά πολυμερή, όπως πολυ(βινυλική αλκοόλη) (PVA), σε διάφορες συγκεντρώσεις. Ωστόσο, το GO δεν διαλύεται σε μη πολικούς διαλύτες, ενώ και άλλες μορφές γραφενίου όπως το rGO έχουν περιορισμένη διαλυτότητα σε αμφοτέρους τους οργανικούς και ανόργανους διαλύτες. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, έχει χρησιμοποιηθεί επεξεργασία με υπερήχους για να παραχθούν μετασταθείς διασπορές των παραγώγων γραφενίου, τα οποία στη συνέχεια αναμιγνύονται με διαλύματα πολυμερών, όπως πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA), πολυανιλίνη (PANI), πολυκαπρολακτόνη (PCL) και πολυουρεθάνη (PU). Ωστόσο, στην ανωτέρω προσέγγιση, η επαναστοίβαξη, η συσσώρευση και αναδίπλωση των γραφενικών φύλλων είναι αναπόφευκτες κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, με αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής επιφάνειας των δισδιάστατων πληρωτικών [54]. Έτσι, απαιτείται η ενεργοποίηση της επιφάνειας των γραφενικών φύλλων πριν την ανάμιξη των διαλυμάτων. Εν συνεχεία, η τεχνική αυτή περιλαμβάνει τη διαλυτοποίηση του πολυμερούς σε κατάλληλους διαλύτες και εν συνεχεία ανάμιξη με το διάλυμα του εναιωρήματος του διεσπαρμένου γραφενίου. Τα πολικά πολυμερή όπως το PMMA, το PAA, το PAN και οι πολυεστέρες έχουν επιτυχώς αναμειχθεί με GO σε ανάμιξη διαλύματος, όπου η επιφάνεια του GO είχε ενεργοποιηθεί με ισοκυανικά, αλκυλαμίνη, αλκυλο χλωροσιλάνια. Για παράδειγμα, εστεροποιημένο GO αναμείχτηκε με PVA διαλυμένο σε DMSO για να κατασκευαστεί το νανοσύνθετο PVA-GO. Για να ομογενοποιηθεί η διασπορά των γραφενικών φύλλων, χρησιμοποιήθηκε επιβολή υπερήχων. Κατά τη διάρκεια της ανάμιξης, το πολυμερές επικαλύπτει την επιφάνεια κάθε επιμέρους φύλλου και αλληλοσυνδέει κάθε φύλλο μετά την αφαίρεση των διαλυτών. Η ανάμιξη διαλυμάτων φύλλων GO και rGO τείνει προς συσσωμάτωση κατά τη διάρκεια της αργής εξάτμισης του διαλύτη, με αποτέλεσμα την ανομοιογενή κατανομή των φύλλων στη πολυμερική μήτρα. Η κατανομή μπορεί να διαχειριστεί με έλεγχο του χρόνου εξάτμισης χρησιμοποιώντας την τεχνική spin coating (περιστροφική επικάλυψη) ή drop casting (χύτευση με πτώση).

Διάφορα πολυμερικά σύνθετα, όπως γραφένιο-PVA, GO-PVA, γραφένιο-PVC, PVA-GO με στρωματική επικάλυψη και PVDF-θερμικά αναγμένου rGO έχουν παρασκευαστεί χρησιμοποιώντας αυτήν την τεχνική [56].

Η τεχνική ανάμιξης τήγματος χρησιμοποιεί υψηλή θερμοκρασία τήξης και δυνάμεις διάτμησης για να διασπαρθεί η φάση ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα. Η υψηλή θερμοκρασία υγροποιεί τη φάση του πολυμερούς και επιτρέπει την εύκολη διασπορά ή παρεμβολή του GO και των αναγμένων γραφενικών φύλλων. Η ανάμιξη του τήγματος είναι λιγότερο αποτελεσματική στη διασπορά γραφενικών φύλλων σε σύγκριση με την τεχνική ανάμιξης διαλυμάτων, λόγω του υψηλότερου ιξώδους του σύνθετου σε αυξημένη φόρτωση φύλλων. Η διαδικασία μπορεί να εφαρμοστεί τόσο για πολικά όσο και για μη-πολικά πολυμερή. Μεγάλη ποικιλία συνθέτων υλικών με ενίσχυση γραφενίου έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο αυτή, όπως γραφένιο-πολυπροπυλένιο (PP), GO-πολυ(αιθυλένιο-2,6-ναφθαλικό) (PEN), γραφένιο-πολυανθρακικά και PET-rGO. Η χαμηλή διεκπεραιωτική ικανότητα του χημικά ή θερμικά αναγμένου GO περιορίζει τη χρήση του στην τεχνική αυτή, λόγω αδυναμίας επίτευξη ομοιογενούς διασποράς σε τήγματα πολυμερικών μητρών, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις μη πολικών πολυμερών [56]. Ένα επιπλέον ελάττωμα της τεχνικής, είναι ότι οι υψηλές διατμητικές τάσεις που επιβάλλονται μπορεί μερικές φορές να οδηγήσουν σε θραύση του πληρωτικού υλικού [54].

Η τεχνική του *in situ* πολυμερισμού ξεκινά με τη διασπορά του GO ή rGO σε μονομερή και εν συνεχεία ακολουθεί ο πολυμερισμός των μονομερών. Όπως και στην τεχνική ανάμιξης διαλυμάτων, τα ενεργοποιημένα φύλλα γραφενίου και GO βελτιώνουν την αρχική διασπορά στο υγρό μονομερές και ακολούθως στα σύνθετα. Η τεχνική επιτρέπει την ομοιοπολική σύνδεση μεταξύ των ενεργοποιημένων φύλλων και της πολυμερικής μήτρας μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης [56]. Τυπικά παραδείγματα συνθέτων υλικών παρασκευασμένα με αυτή την τεχνική είναι με εποξειδική ρητίνη και πολυανιλίνη (PANI). Σε μια τυπική διαδικασία για την παρασκευή σύνθετου γραφενίου-πολυανιλίνης (PANI), μετά την ανάμιξη του γραφενίου με αυτήν υπό επιβολή υψηλών δυνάμεων διάτμησης, προστίθεται ένας παράγοντας σκλήρυνσης για να ξεκινήσει ο πολυμερισμός [54]. Επιπλέον, επειδή ο πολυμερισμός για την πολυανιλίνη είναι μια οξειδωτική διαδικασία, χρησιμοποιείται ένας οξειδωτικός παράγοντας, όπως υπερθετικό αμμώνιο, για να διευκολύνει τον πολυμερισμό

(Σχήμα 3.1) [54, 60]. Πέραν των ανωτέρω, το γραφένιο και τα παράγωγά του έχουν ενσωματωθεί επιτυχώς και σε άλλες πολυμερικές μήτρες, όπως η σιλικόνη και το συμπολυμερές πολυ(χλωριούχου βινυλίου/ οξικού βινυλίου) μέσω της τεχνικής του *in situ* πολυμερισμού.



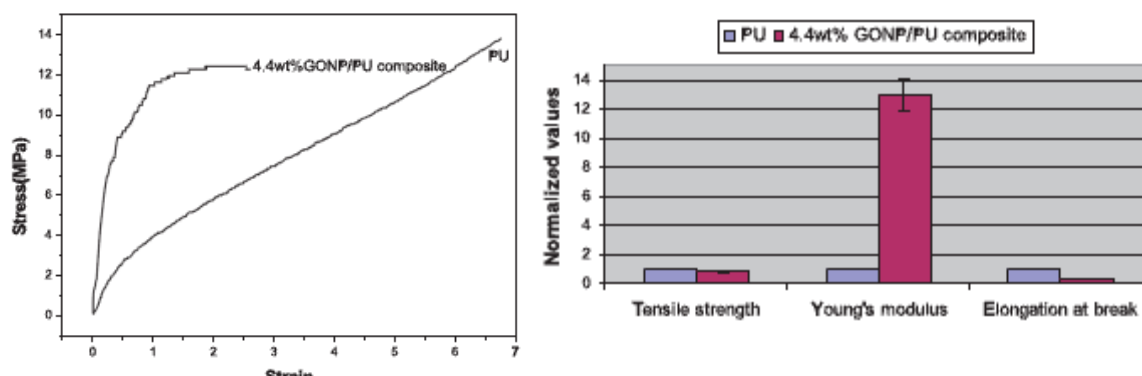
Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του νανοσύνθετου γραφενίου (GNS) /πολυανιλίνης (PANI) με την τεχνική του *in situ* πολυμερισμού [60].

3.2.1.2 Ιδιότητες

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα έχει βελτιωθεί σημαντικά σε σύνθετα υλικά γραφενίου-πολυμερικής μήτρας. Έχουν επιτευχθεί πολύ χαμηλά κατώφλια διαφυγής σε διάφορους τύπους μονωτικών μητρών, όπως για παράδειγμα 0,15% κατ' όγκο πλήρωση rGO σε συμπολυμερές πολυ(βινυλοχλωρίδιου/οξικού βινυλίου), 0,47% κατ'όγκο πλήρωση σε σύνθετο υλικό PET-γραφενίου και 0,1% κατ' όγκο πλήρωση σε σύνθετο υλικό PS-ενεργοποιημένων φύλλων γραφενίου. Η αποτελεσματική ενίσχυση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων στα ανωτέρω υλικά οφείλεται στη μεγάλη ειδική επιφάνεια και στην π-συζευγμένη δισδιάστατη αγωγή επιφάνεια των γραφενικών φύλλων, στην ομοιογενή διασπορά τους στη μήτρα του πολυμερούς και την αλληλεπίδραση πληρωτικού υλικού-μήτρας, που προκαλείται από τις επιφανειακές χαρακτηριστικές ομάδες.

Εκτός από την ηλεκτρική αγωγιμότητα, το γραφένιο ως πληρωτικό υλικό μπορεί να βελτιώσει τη μηχανική αντοχή του πολυμερούς, δεδομένου ότι το μονοστρωματικό γραφένιο είναι ένα από τα ισχυρότερα υλικά, με μέτρο του Young 1.0 TPa και αντοχή σε θραύση 42 N·m⁻¹. Δυστυχώς, στο φυσικά αναμειγμένο σύνθετο, είναι αναπόφευκτη η σχετική κίνηση μεταξύ του υλικού πληρώσεως και της μήτρας υπό την επίδραση της εξωτερικής τάσης, γεγονός που περιορίζει τη μέγιστη δυνατή επιτεύξιμη αντοχή. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος, είναι απαραίτητο να προσαρμοστεί χημικά η διεπιφάνεια

πληρωτικού/μήτρας, ώστε να διευκολυνθεί η αποτελεσματική μεταφορά του φορτίου [54]. Για παράδειγμα, πληρωτικό GO συνδέθηκε ομοιοπολικά με μήτρα ισοκυανικής πολυουρεθάνης μέσω αντίδρασης των οξυγονοομάδων του GO και των ισοκυανικών ομάδων στο τέλος των αλυσίδων της πολυουρεθάνης. Αυτή η χημική σύνδεση οδήγησε στην αύξηση του μέτρου του Young και της σκληρότητας κατά ~900% και ~327% αντίστοιχα (Σχήμα 3.2) [54, 61].

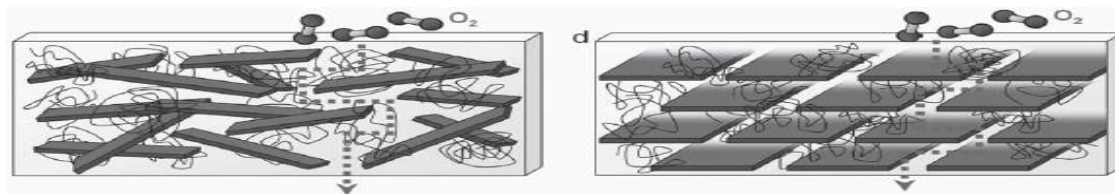


Σχήμα 3.2: Ενδεικτικά διαγράμματα βελτίωσης των μηχανικών ιδιοτήτων του συνθέτου υλικού GO-πολυμερικής μήτρας ισοκυανικής πολυουρεθάνης (PU). Αριστερά, τυπική καμπύλη τάσης παραμόρφωσης της πολυουρεθάνης και του σύνθετου με 4,4% κ.β. πλήρωση GO και δεξιά, συγκριτικό ραβδόγραμμα μηχανικών ιδιοτήτων των δύο ανωτέρω υλικών [61].

Η θερμική σταθερότητα είναι μια άλλη σημαντική ιδιότητα για λειτουργικά πολυμερή, η οποία μπορεί να βελτιωθεί με την ενσωμάτωση υλικών με ανώτερες θερμικές ιδιότητες, όπως το γραφένιο και τα παράγωγά του. Για παράδειγμα, σύνθετο υλικό ενεργοποιημένου γραφενίου-PMMA εμφανίζει αύξηση 30°C στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g με ποσοστό πλήρωσης 0,05% κ.β., ενώ η T_g αντίστοιχου συνθέτου με μήτρα πολυ(ακρυλονιτρίλιου) (PAN) αυξάνεται περισσότερο από 40°C με ποσοστό πλήρωσης 1% κ.β., η οποία ξεπερνά όλα τα υπόλοιπα πληρωτικά υλικά που έχουν βάση τον άνθρακα. Η υψηλότερη αυτή απόδοση των ενεργοποιημένων γραφενικών φύλλων, προκύπτει από την παρουσία μεγαλύτερης ποσότητας μονοστρωματικών γραφενικών φύλλων με πτυχώσεις στη μορφολογία και με ενεργοποιημένες επιφάνειες, το οποίο ωφελεί την ισχυρή αλληλεπίδραση πληρωτικού-μήτρας. Επιπλέον, τα πληρωτικά υλικά που βασίζονται στο γραφένιο ενισχύουν τη θερμική αγωγιμότητα των πολυμερικών μητρών, λαμβάνοντας υπόψη ότι η θερμική αγωγιμότητα του μονοστρωματικού γραφενίου είναι της τάξης των $5000 \text{ W}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου. Για παράδειγμα, εποξειδική ρητίνη με ενσωματωμένα ολιγοστρωματικά φύλλα

γραφενίου (~25% κ.ο, αριθμός στρωμάτων ~4) εμφάνισε αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα περισσότερες από 30 φορές για $k= 6.44 \text{ W}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$ [54].

Η ενσωμάτωση του γραφενίου και του GO ως πληρωτικά υλικά μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στη μείωση της διαπερατότητας αερίων διαμέσου ενός σύνθετου πολυμερικής μήτρας. Ένα δίκτυο διαφυγής από γραφενικά φύλλα μπορεί να παρέχει μια «ελικοειδή διαδρομή» (Σχήμα 3.3), που αναστέλλει την μοριακή διάχυση μέσω της μήτρας, με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της διαπερατότητας. Ο προσανατολισμός των φύλλων ενισχύει περαιτέρω τις ιδιότητες φράγματος σε διεύθυνση κάθετη προς την ευθυγράμμιση τους, ενώ φύλλα με υψηλό λόγο αναλογίας διαστάσεων συσχετίζονται με αυξημένη αντίσταση φραγμού. Η συγκριτική μελέτη του ενεργοποιημένου με ισοκυανικά φαινύλια GO και του θερμικά αναγμένου GO σαν πληρωτικά σε πολυουρεθάνες, κατέδειξε ότι το πρώτο παρουσιάζει ανώτερες ιδιότητες φράγματος, επιδεικνύοντας μείωση έως και 99% στη διαπερατότητα σε άζωτο για 3,7% κ.β. πλήρωση, έναντι 81% μείωσης για το ίδιο ποσοστό. Οι ιδιότητες φραγμού είναι καλύτερες για το ενεργοποιημένο GO λόγω ευθυγράμμισης του πληρωτικού υλικού και υψηλότερου λόγου αναλογίας διαστάσεων [62].



Σχήμα 3.3: Σχηματικές αναπαραστάσεις της ελικοειδούς διαδρομής των μορίων του οξυγόνου διαμέσου ενός σύνθετου υλικού γραφενίου/πολυουρετανίου με διάταξη φύλλων σύμφωνα με τα μοντέλα των Nielsen και Cussler αντίστοιχα. [63].

3.2.1.3 Εφαρμογές

Η ενίσχυση του γραφενίου και του GO σε πολυμερικές μήτρες, έχει δείξει πολύ συναρπαστικά αποτελέσματα αναφορικά με τη βελτίωση των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος. Τα αποτελέσματα αυτά ανοίγουν νέο δρόμο για την ανάπτυξη πολυμερικών σύνθετων υψηλής αντοχής και χαμηλού βάρους για την αυτοκινητοβιομηχανία και την αεροδιαστημική, καθώς και συνθέτων για εφαρμογή στην θερμική διαχείριση, ως θερμικά αγωγή υποστήριξη στην ηλεκτρονική βιομηχανία. Επιπλέον, τα σύνθετα πολυμερικής μήτρας με πληρωτικά υλικά βασισμένα στο γραφένιο μπορούν να βρουν εφαρμογή στη συσκευασία τροφίμων, φάρμακων, ηλεκτρονικών και ποτών λόγω της χαμηλής

διαπερατότητας σε μόρια αερίων όπως N_2 , O_2 , υγρασία και CO_2 . Ωστόσο, δεν είναι ακόμα δυνατή η εμπορευματοποίηση των υλικών αυτών λόγω των προκλήσεων που πρέπει να αντιμετωπιστούν αναφορικά με τη μαζική παραγωγή χαμηλού κόστους, υψηλής ποιότητας γραφενίου και τον έλεγχο της διασποράς στις πολυμερικές μήτρες [54].

Λίγες εφαρμογές σύνθετων υλικών γραφενίου/πολυμερών έχουν επιτευχθεί στην αποθήκευση ενέργειας, σαν ηλεκτρικά αγώγιμα πολυμερή και σαν αντιστατικά επιχρίσματα. Αντιθέτως, έχουν μελετηθεί εκτενώς νανοσύνθετα γραφενίου/πολυανιλίνης, τα οποία έχουν εμφανίσει ειδική χωρητικότητα έως 1046 F/g και καλή κυκλική σταθερότητα, χαρακτηριστικά τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την κατασκευή ευέλικτων ηλεκτροδίων υπερπυκνωτών. Επιπλέον, η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ακόμα και μονωτικών πολυμερών, βρίσκει εφαρμογή σε ηλεκτρονικές συσκευές [56].

3.2.2 Στρωματικά φιλμ Γραφενίου-πολυμερούς (layered graphene-polymer films)

Σε αντίθεση με τα σύνθετα υλικά πλήρωσης πολυμερικής μήτρας με γραφένιο, όπου τα πληρωτικά γραφενίου είναι τυχαία κατανεμημένα στην πολυμερική μήτρα, τα παράγωγα του γραφενίου έχουν επίσης συνδυαστεί με πολυμερή σε σύνθετες στρωματικές δομές, οι οποίες κατασκευάζονται για συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως μεμβράνες για κατευθυντική επιβολή φορτίου και λεπτά υμένα για εφαρμογές φωτοβολταϊκών. Για παράδειγμα, για την εναπόθεση φύλλων GO σε φιλμ του πολυηλεκτρολύτη πολυ(υδροχλωρική αλλυλαμίνη) (PAH) και σε πολυ (σουλφονικό νάτριο-4-στυρένιο) (PSS) πολλαπλών στρωμάτων, χρησιμοποιήθηκε η σύνδεση στρώμα με στρώμα [layer-by-layer (LbL)] μέσω της τεχνικής Langmuir-Blodgett (LB). Η προκύπτουσα σύμμεικτη μεμβράνη εμφανίζει ενισχυμένο κατευθυντικά μέτρο ελαστικότητας έως και 1,5 έως 20 GPa, με 8% κ.ο. πλήρωση από γραφένιο. Οι σύνθετες μεμβράνες για εφαρμογή στα φωτοβολταϊκά κατασκευάζονται με τη διαδοχική περιστροφική επικάλυψη των διαμορφώσεων της συσκευής από λειτουργικά συστατικά. Για παράδειγμα, μείγματα από φιλμ GO και πολυ(3-hexylthiophene) (P3HT)/φαινολικού-C61-βουτυρικού οξέως (PCBM) εναποτίθενται με διαδοχικά στρώματα σε υπόστρωμα ITO, όπου η στρώση GO ενεργεί ως τομέας μεταφοράς των οπών στη φωτοβολταϊκή συσκευή.

3.2.3 Γραφενικά νανοφύλλα ενεργοποιημένα με πολυμερή (polymer-functionalized graphene nanosheets)

Αντί να χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά για ενίσχυση των ιδιοτήτων των πολυμερών, τα παράγωγα του γραφενίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δισδιάστατες πλατφόρμες για τη σύνδεση πολυμερών μέσω ομοιοπολικών και μη ομοιοπολικών ενεργοποιήσεων. Η επικάλυψη του πολυμερούς, από την άλλη πλευρά, βελτιώνει τη διαλυτότητα των παραγώγων γραφενίου, και προσφέρει πρόσθετη λειτουργικότητα στα προκύπτοντα υβριδικά νανοφύλλα. Οι μέθοδοι παρασκευής, οι ιδιότητες και οι εφαρμογές των ομοιοπολικών και μη ενεργοποιημένων φύλλων γραφενίου περιγράφηκαν εκτενώς σε ανωτέρω υποκεφάλαιο (2.3.3.2 Ενεργοποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου) [54].

3.3 Σύνθετα υλικά Γραφενίου/Οξειδίου του Γραφενίου και ανόργανων δομών

Η διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων σε φύλλα γραφενίου παρέχει ενδεχομένως ένα νέο τρόπο για να αναπτυχθούν καταλυτικά, μαγνητικά και οπτοηλεκτρονικά υλικά. Στη διάρκεια των τελευταίων ετών, η δυνατότητα βέλτιστου συνδυασμού του γραφενίου και των παραγώγων του με μεταλλικά νανοσωματίδια, προκειμένου να παραχθούν νανοςύνθετα με πολλά υποσχόμενες εφαρμογές όπως χημικοί αισθητήρες, συστήματα ενέργειας και αποθήκευσης υδρογόνου και καταλύτες, μεταξύ άλλων, έχει μονοπωλήσει το ενδιαφέρον των ερευνητών. Το πλεονέκτημα είναι ότι μπορούμε να προσθέσουμε συγκεκριμένες ιδιότητες, οι οποίες συνδέονται με τα ανόργανα νανοσωματίδια, όπως μαγνητικές, οπτικές, ηλεκτρικές, καταλυτικές και άλλες. Ακολούθως θα γίνει συνοπτική αναφορά στις μεθόδους παρασκευής, τις ιδιότητες και τις εφαρμογές των ανωτέρω υλικών.

3.3.1 Μέθοδοι σύνθεσης

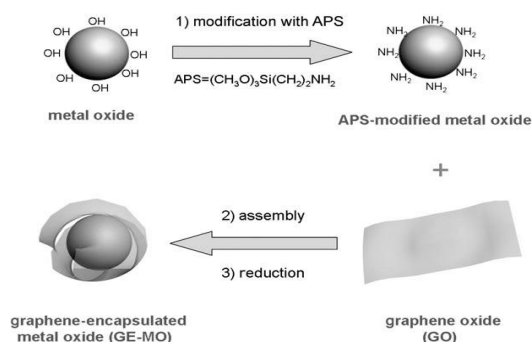
Αρχικά, πρέπει να τονιστεί ότι μερικά σημαντικά ζητήματα πρέπει να αντιμετωπιστούν στη διαδικασία σύνθεσης συνθέτων υλικών γραφενίου-NPs. Αυτά περιλαμβάνουν: (1) το διαχωρισμό των επιμέρους καθαρών φύλλων γραφενίου (2) τη μη-ομοιόμορφη διασπορά των NPs στα γραφενικά φύλλα (3) το μηχανισμό σύνδεσης των NPs σε δισδιάστατες δομές (4) το ρόλο των

χαρακτηριστικών ομάδων των GO/rGO στο σχηματισμό υβριδικών δομών (5) την αλληλεπίδραση μεταξύ των NPs και του γραφενίου και την επίδρασή της στις τελικές ιδιότητες και (6) την επίδραση του μέγεθος των γραφενικών φύλλων και της παρουσίας ελαττωμάτων [56]. Έχουν αναπτυχθεί πολλές διαφορετικές μέθοδοι σύνθεσης για την παρασκευή συνθέτων υλικών γραφενίου-NPs, οι οποίες γενικά ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, την *ex situ* υβριδοποίηση και την *in situ* κρυστάλλωση [54].

3.3.1.1 *Ex situ* υβριδοποίηση

Η *ex situ* υβριδοποίηση περιλαμβάνει την ανάμιξη των γραφενικών φύλλων και των προ-συντιθέμενων ή εμπορικά διαθέσιμων νανοκρυστάλλων σε διαλύματα. Ως εκ τούτου, επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο των διαστάσεων και των ιδιοτήτων της επιφάνειας των NPs, αφού δεν υπάρχει καμία επίδραση από το GO/rGO και τις χημικές ουσίες αναγωγής. Ωστόσο, η διαδικασία σύνθεσης περιλαμβάνει μία χημική/θερμική αναγωγή, η οποία μπορεί να μεταβάλλει τις επιφανειακές ιδιότητες των NPs και να βλάψει το γραφενικό πλέγμα. Πριν την ανάμιξη, απαιτείται συνήθως η επιφανειακή τροποποίηση των νανοκρυστάλλων ή/και των φύλλων γραφενίου, έτσι ώστε να μπορούν να συνδέονται είτε μέσω μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων είτε μέσω χημικών δεσμών. Για παράδειγμα, τροποποιημένα νανοσωματίδια χρυσού (Au) με 2-μερκαπτοπυριδίνη ή νανοσωματίδια CdS καλυμμένα με βενζυλομερκαπτάνη έχουν επιτυχώς συνδεθεί με την επιφάνεια GO ή rGO μέσω π - π στοίβαξης. Εναλλακτικά, φύλλα rGO μπορούν να τροποποιηθούν με κολλώδη πολυμερή ώστε να επιτευχθεί αγκίστρωση των NPs, όπως για παράδειγμα στη περίπτωση του συνθέτου υλικού από επικαλυμμένο με Nafion rGO και σωματίδια TiO_2 [54].

Τα φύλλα GO/rGO, εκτός από την χρήση τους ως πλατφόρμες απορρόφησης NPs, μπορούν να τυλιχτούν γύρω από νανοσωματίδια οξειδίων για συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (Li-ion batteries). Όπως αναφέρθηκε, τα θετικά φορτισμένα και τροποποιημένα με



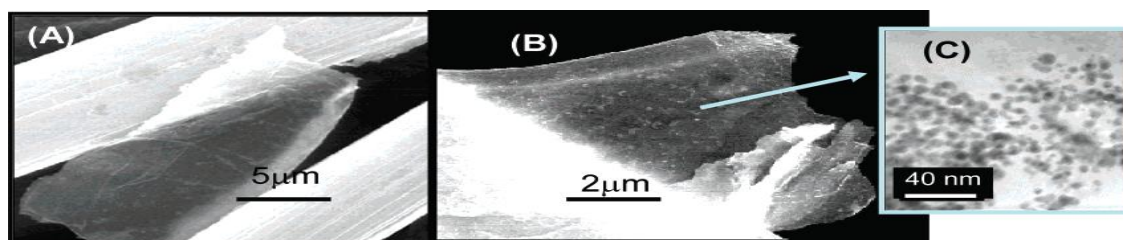
Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου παρασκευής έγκλειστων σε φύλλα GO NPs οξειδίων [64].

αμινοπροπυλοτριμεθοξυσιλάνιο-(APS) νανοσωματίδια SiO_2 ή Co_3O_4 (Σχήμα 3.4) εγκλείστηκαν σε αρνητικά φορτισμένα φύλλα GO μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης. Το GO μπορεί εν συνέχεια να αναχθεί *in situ* σε rGO χωρίς να καταστραφούν οι δομές των εγκλειστων στα φύλλα σωματιδίων [64].

3.3.1.2 *In situ* κρυστάλλωση

Παρότι η *ex situ* υβριδοποίηση παρέχει τη δυνατότητα επιλογής νανοδομών με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά, παρουσιάζει τα μειονεκτήματα της χαμηλής πυκνότητας και της μη-ομοιόμορφης κάλυψης των επιφανειών του GO/rGO. Αντίθετα, η *in situ* κρυστάλλωση μπορεί να οδηγήσει σε ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας από νανοκρυστάλλους, λόγω πυρηνοποίησης των NPs *in situ*, με παράλληλο έλεγχο των θέσεων πυρηνοποίησης επί του GO/rGO μέσω ενεργοποίησης της επιφάνειας [54]. Οι χαρακτηριστικές ομάδες του GO, αξιοποιούνται ως θέσεις πυρηνοποίησης στην επιφάνειά του, με σκοπό τον έλεγχο του μεγέθους, τη μορφολογία και την κρυσταλλικότητα των προς ανάπτυξη NPs. Επιπλέον, τα ελαττώματα του πλέγματος σε δισδιάστατους κρυστάλλους είναι θερμοδυναμικά ασταθείς περιοχές υψηλής ενέργειας που ευνοούν την πυρηνοποίηση νανοσωματιδίων [56].

Η πιο κοινή και διαδεδομένη μέθοδος *in situ* κρυστάλλωσης είναι η χημική αναγωγή. Πρόδρομες ουσίες ευγενών μετάλλων, όπως HAuCl_4 , AgNO_3 , K_2PtCl_4 και H_2PdCl_6 , μπορούν να αναχθούν *in situ* από διάφορους αναγωγικούς παράγοντες όπως αμίνες, NaBH_4 και ασκορβικό οξύ [54]. Για παράδειγμα, σύνθετα υλικά γραφενίου-Au NPs μπορούν να παραχθούν με αναγωγή του HAuCl_4 από NaBH_4 σε διάλυμα rGO-οκταδεκυλαμίνης(ODA) [65].



Σχήμα 3.5: Εικόνες SEM του γραφενικού φύλλου εναποτεθειμένο σε ίνες άνθρακα (A) πριν και (B) μετά την τροποποίηση με νανοσωματίδια χρυσού και (C) υψηλής ανάλυσης απεικόνιση TEM του δείγματος στο (B) [65].

Ωστόσο, δεδομένου ότι το rGO περιέχει λιγότερες ομάδες οξυγόνου, αντιμετωπίζει περιορισμούς σε διαδικασίες που βασίζονται σε υδατικά διαλύματα. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, τροποποιήθηκαν φύλλα rGO με 3,4,9,10- τετρακαρβοξυλικό οξύ περυλενίου (PTCA) και

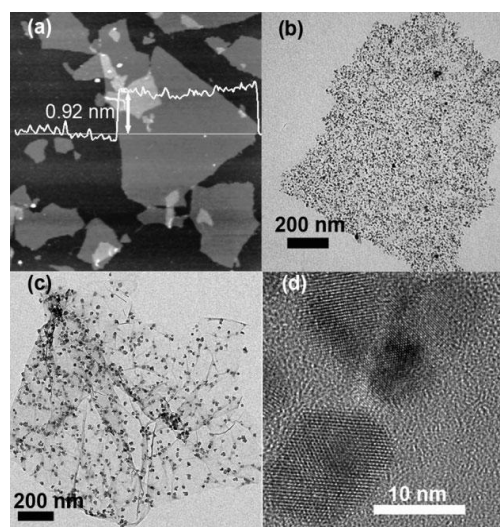
αξιοποιήθηκαν ως πλατφόρμες για την *in situ* αναγωγή του HAuCl_4 με ιοντικό υγρό που περιείχε αμινομάδες. Με τη μέθοδο χημικής αναγωγής έχουν συντεθεί και ανισοτροπικές μεταλλικές δομές πάνω σε GO ή rGO, όπως για παράδειγμα νανοράβδοι Au με χρήση της επιφανειοδραστικής ουσίας βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο (CTAB), το οποίο κατευθύνει το σχήμα, ούτως ώστε να διευκολυνθεί η ανάπτυξη μόνο σε μια διάσταση. Επιπρόσθετα, πάνω στις επιφάνειες GO/rGO εκτός από μέταλλα, μπορούν επίσης να σχηματιστούν οξειδία μετάλλων, όπως RuO_2 , SnO_2 και MnO_2 μέσω της *in situ* αναγωγής/οξειδωσης. Για παράδειγμα, GO/ RuCl_3 θερμάνθηκε με καυτό σίδηρο συγκόλλησης σε ατμόσφαιρα N_2 και ανάχθηκε *in situ* σε σύνθετο rGO/ RuO_2 NPs, ενώ η αντίδραση KMnO_4 με $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ παρουσία φύλλων GO οδήγησε στην κατασκευή συνθέτου GO/ MnO_2 NPs. Τέλος, εναλλακτικά μπορεί να εφαρμοστεί φωτοχημική αναγωγή ή ακτινοβολία μικροκυμάτων για τη σύνθεση υλικών γραφενίου/μεταλλικών νανοδομών, με κυριότερο μειονέκτημα της δεύτερης την αδυναμία αποτελεσματικού ελέγχου της ομοιόμορφης κατανομής μεγέθους και της επιφανειακής κάλυψης.

Μία ακόμα μέθοδος *in situ* κρυστάλλωσης είναι η ηλεκτρολυτική απόθεση, ο μηχανισμός λειτουργίας της οποίας έγκειται στο γεγονός ότι η στάθμη Fermi του GO είναι υψηλότερη (λιγότερο αρνητική) από το δυναμικό αναγωγής του Au ή του Pt, με συνέπεια να λειτουργεί ως κάθοδος που προσφέρει ηλεκτρόνια για την πυρηνοποίηση των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Έτσι, είναι δυνατή η αξιοποίηση του GO σαν πλατφόρμα για την ανάπτυξη νανοδομών Ag μέσω ηλεκτρολυτικής απόθεσης, με θέρμανση φιλμ GO τροποποιημένων με APTES, που έχουν εναποτεθεί σε υποστρώματα Si/SiO_x εντός διαλύματος AgNO_3 . Εκτός από το GO, και τα φύλλα rGO μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό Ag NPs, τονίζοντας όμως ότι ο επαρκής αριθμός χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου στο GO παρέχει περισσότερες θέσεις για την πυρηνοποίηση του μετάλλου, οδηγώντας έτσι σε σχηματισμό μικρότερων Ag NPs με υψηλότερη πυκνότητα, σε σχέση με την αντίστοιχη χρήση του rGO.

Η μέθοδος sol-gel είναι μια συχνή προσέγγιση για την προετοιμασία δομών οξειδίων των μετάλλων και επικαλύψεων φιλμ, κάνοντας χρήση πρόδρομων ουσιών μεταλλικών αλκοξειδίων ή χλωρίδιων, οι οποίες υποβάλλονται σε μια σειρά αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης. Έχει χρησιμοποιηθεί για την *in situ* παρασκευή νανοδομών TiO_2 , Fe_3O_4 και

SiO₂ πάνω σε φύλλα γραφενίου ή rGO. Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής έγκειται στο γεγονός ότι οι επιφανειακές ομάδες OH⁻ των φύλλων GO/rGO δρουν ως θέσεις πυρηνοποίησης για την υδρόλυση, ώστε οι προκύπτουσες νανοδομές οξειδίων των μετάλλων να είναι χημικά συνδεδεμένες με τις επιφάνειες των GO/rGO.

Η υδροθερμική (hydrothermal) μέθοδος in situ κρυστάλλωσης είναι ένα ισχυρό εργαλείο για τη σύνθεση ανόργανων νανοκρυστάλλων. Η υδροθερμική διαδικασία σε ένα δοχείο μπορεί να αποδώσει νανοδομές με υψηλή κρυσταλλικότητα χωρίς να απαιτείται μετέπειτα ανόπτηση ή πύρωση, ενώ συγχρόνως επιτυγχάνεται και η αναγωγή του GO σε rGO. Συνήθως, με τη μέθοδο αυτή έχουν συντεθεί σύνθετα υλικά TiO₂-rGO και CdS-rGO [54]. Σε ένα παράδειγμα αυτής της διαδικασίας για τη παραγωγή συνθέτου CdS-rGO, το μίγμα του GO και του Cd(CH₃COO)₂ σε διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO), θερμαίνεται σε ένα αυτόκλειστο στους 180°C για 12 ώρες. Έτσι επιτυγχάνεται η ταυτόχρονη αναγωγή του GO προς rGO και ο σχηματισμός των CdS NPs, με το DMSO να ενεργεί τόσο ως διαλύτης όσο και ως πηγή θείου [54, 66].



Σχήμα 3.6: a) AFM απεικόνιση φύλλων GO b) TEM απεικόνιση του συνθέτου CdS-rGO με πυκνή και c) αραιή κάλυψη και d) TEM απεικόνιση κρυσταλλού CdS επί γραφενικού φύλλου [66].

Η ηλεκτροχημική εναπόθεση ανόργανων κρυστάλλων σε υποστρώματα γραφενίου είναι άμεση διαδικασία, χωρίς να απαιτείται η μεταφορά των σύνθετων υλικών, και συνεπώς είναι μια ελκυστική προσέγγιση για εφαρμογές λεπτών φιλμ. Νανοδομές ZnO, Cu₂O και CdSe έχουν εναποτεθεί επιτυχώς στο rGO με αυτή τη μέθοδο, όπως για παράδειγμα, νανοράβδοι ZnO στην επιφάνεια λεπτών φιλμ rGO, που έχουν εναποτεθεί με spin-coating σε χαλαζία, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη υδατικό διάλυμα ZnCl₂ και KCl κορεσμένο σε οξυγόνο.

Η θερμική εξάχνωση έχει αξιοποιηθεί για την εναπόθεση Au NPS σε καθαρό γραφένιο. Στη διαδικασία αυτή έχει βρεθεί ότι το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνει και η πυκνότητα εναπόθεσης μειώνεται με

την αύξηση του αριθμού στρωμάτων του γραφενίου. Αυτό το ενδιαφέρον φαινόμενο έχει αποδοθεί σε δύο παράγοντες. Πρώτον, ο συντελεστής διάχυσης των προς εναπόθεση ατόμων Au ποικίλλει για διαφορετικές επιφάνειες. Δεύτερον, η επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια του γραφενίου εξαρτάται από τον αριθμό στρωμάτων, κάτι το οποίο ελέγχει την αλληλεπίδραση μεταξύ του γραφενίου και των εξαχνωμένων ατόμων Au, και με τη σειρά τους επηρεάζονται η επιφανειακή απορρόφηση-εκρόφηση και η διάχυση των ατόμων Au στην επιφάνεια του γραφενίου.

Σε αντίθεση με την τυχαία στοίβαξη των υβριδικών νανοφύλλων που βασίζονται στο γραφένιο, έχει αναπτυχθεί μια μέθοδος παρασκευής συνθέτων υλικών διατεταγμένων μεταλλικών οξειδίων-υβριδίων του γραφενίου με τη τεχνική της αυτό-συναρμολόγησης (self assembly) και την υποβοήθηση κάποιας επιφανειοδραστικής ουσίας. Στη μέθοδο αυτή, αρχικά αναμείχθηκαν ανιονικά τασιενεργά με φύλλα rGO, τα οποία προσδέθηκαν στις υδρόφοβες περιοχές των επιφανειοδραστικών μικκυλίων. Κατόπιν τούτου, εισήχθησαν μεταλλικά κατιόντα, τα οποία συνδέθηκαν με τα συναρμολογημένα στο rGO επιφανειοδραστικά, για να αποδοθεί τελικά μια διατεταγμένη συνολικά δομή. Εν συνεχεία έλαβε χώρα η *in situ* κρυστάλλωση, μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής ή υδρόλυσης, με τελικό προϊόν εναλλασσόμενα στρώματα rGO/μεταλλικών οξειδίων, π.χ. NiO, SnO₂, και MnO₂ [54].

3.3.2 Ιδιότητες-Εφαρμογές

3.3.2.1 Οπτοηλεκτρονικές συσκευές

Προκειμένου να επεκταθούν οι εφαρμογές στην ηλεκτρονική των υλικών που βασίζονται στο γραφένιο στο πεδίο της οπτοηλεκτρονικής είναι αναγκαία η ενσωμάτωση ημιαγώγιμων νανοσωματιδίων με διεγερμένες καταστάσεις, έτσι ώστε οι οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών να μπορούν να μεταβάλλονται σε μεγάλο εύρος του φάσματος.

Το απαιτούμενο γεγονός για τη δημιουργία φωτορεύματος είναι ο σχηματισμός φωτοπαραγόμενων εξιτονίων σε ημιαγώγιμα νανοσωματιδία. Για την ενίσχυση του φωτορεύματος είναι απαραίτητη η επιβράδυνση του ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων-οπών. Το γραφένιο, λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητάς του, μπορεί να λειτουργήσει σαν αποτελεσματική μήτρα μεταφοράς ηλεκτρονίων που επιβραδύνει τις αντιδράσεις ανασυνδυασμού. Η

δημιουργία φωτορεύματος σε σύνθετα υλικά γραφενίου/ημιαγωγίων NPs διαφαίνεται ότι θα βρει εφαρμογή σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Αρκετά ημιαγωγά νανοσωματίδια όπως CdS, CdSe, ZnO, TiO₂, TSCuPc και Co₃O₄ έχουν αγκιστρωθεί στο γραφένιο για εφαρμογή σε φωτοβολταϊκά και οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Για παράδειγμα, το σύνθετο υλικό rGO/CdSe NPs παρουσίασε βελτιωμένη φωτοαπόκριση σε γρήγορο χρόνο κάτω από την επίδραση ορατού φωτός. Η φωτοευαισθησία των σύνθετων CdSe έδειξε βελτίωση της τάξης του 1700%, ενώ η φωτοαγωγιμότητα του συνθέτου μπορεί να είναι μέχρι 10 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από εκείνη των εγγενών ταινιών CdSe. Οι έως τώρα οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές έχουν επικεντρωθεί στο φάσμα από το υπεριώδες έως το ορατό φως. Αν το φάσμα αυτό επεκταθεί, τα υλικά αυτά δύνανται να βρουν εφαρμογή σε επίπεδες ενεργά οπτικές πηγές, ρυθμιστές και διακόπτες σε μήκη κύματος τηλεπικοινωνιών.

3.3.2.2 Εφαρμογές στην αποθήκευση ενέργειας

Οι μοναδικές ιδιότητες του γραφενίου, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, ο υψηλός λόγος επιφάνειας προς όγκο και η χημική σταθερότητα το καθιστούν ιδανικό υλικό για την κατασκευή σύνθετων με νανοσωματιδίων μετάλλων και οξειδίων αυτών για εφαρμογές στην αποθήκευση ενέργειας. Σε τέτοια υλικά, το γραφένιο λειτουργεί υποστηρικτικά για τα νανοσωματίδια και αποτρέπει τη διαστολή-συστολή του όγκου τους κατά τη διάρκεια της φόρτισης/αποφόρτισης.

Μπαταρίες ιόντων λιθίου: Μια κύρια εφαρμογή είναι σε μπαταρίες ιόντων λιθίου (Lithium Ion Batteries-LIBs). Διάφορα υλικά ηλεκτροδίων με βάση οξείδια μετάλλων μετάπτωσης προτείνονται για τις μπαταρίες ιόντων λιθίου για την επίτευξη υψηλότερων ειδικών χωρητικότητων. Τα οξείδια αυτά έχουν υψηλή θεωρητική χωρητικότητα αλλά εξαιρετικά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, κάτι που περιορίζει την εφαρμογή τους. Για παράδειγμα, η ειδική χωρητικότητα του SnO₂, της τάξης των 780 mAh/g, επηρεάζεται από τη μεταβολή φάσης και την κωνιορτοποίηση στις οποίες υπόκειται λόγω εισαγωγής και εξαγωγής ιόντων λιθίου, κατά τη διάρκεια των κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης. Επιπλέον, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν χαμηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα και μείωση στην κυκλική απόδοση. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιούνται διάφορα αγωγά πρόσθετα άνθρακα, όπως ο γραφίτοποιημένος άνθρακας, ως υλικά ανόδου, ο οποίος όμως εμφανίζει χαμηλή χωρητικότητα (372 mAh/g), λόγω περιορισμένου

χώρου αποθήκευσης ιόντων Li μέσα στα sp^2 εξάεδρα άνθρακα. Η χρήση της στρωματικής δομής του γραφενίου προσφέρει τη δυνατότητα αύξησης της παρεμβολής Li κατά τη διαδικασία φόρτισης/εκφόρτισης [56].

Παρά το γεγονός ότι το γραφένιο και τα παράγωγά του, δεν μπορούν να φιλοξενήσουν αποτελεσματικά Li μέσω παρεμβολής όπως ο γραφίτης, είναι σε θέση όμως να αποθηκεύουν Li μέσω επιφανειακής απορρόφησης και δημιουργίας δεσμών με τις χαρακτηριστικές ομάδες [54]. Οι Yoo et al., ανέφεραν ενισχυμένη χωρητικότητα ηλεκτροδίων άνθρακα μέσω της αλληλεπίδρασης των νανοφύλλων γραφενίου με φουλερένια και νανοσωλήνες, η οποία διευκολύνει την παρεμβολή ιόντων λιθίου σε χώρο της τάξης των νανο ($r \sim 0,06$ nm). Υψηλή αναστρέψιμη χωρητικότητα (794-1054 mAh/g) και κυκλική σταθερότητα καταδείχθηκε επίσης σε άτακτα γραφενικά φύλλα, λόγω της παρουσίας των ακμών και των κενών ελαττωματικών θέσεων των φύλλων γραφενίου, οι οποίες παρέχουν πρόσθετες θέσεις αναστρέψιμης αποθήκευσης ιόντων Li. Συνοψίζοντας, η προσθήκη γραφενικών υλικών σε οξειδία μετάλλων μετάπτωσης ενισχύει την ειδική χωρητικότητα σε υψηλό ρυθμό εκκένωσης και βελτιώνει την ηλεκτροχημική σταθερότητα για μεγαλύτερους κύκλους. Η βελτίωση αυτή αποδόθηκε στην εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα, τη θερμική και χημική σταθερότητα, την ευκαμψία των γραφενικών φύλλων και την παρεμπόδιση της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων, λόγω της ομοιόμορφης κατανομής επί των γραφενικών φύλλων. Τα εύκαμπτα φύλλα γραφενίου μπορούν να υποστηρίξουν μεγάλη αύξηση του όγκου του οξειδίου του μετάλλου και εμποδίζουν την κονιορτοποίηση των ηλεκτροδίων, ενώ η μεγάλη επιφάνεια τους διευκολύνει την παρεμβολή των ιόντων Li.

Επιπρόσθετα, και τα έγκλειστα NPs οξειδίων των μετάλλων σε γραφενικά φύλλα εμφανίζουν καλές ιδιότητες, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το σύνθετο με έγκλειστα NPs Co_3O_4 που διατηρεί χωρητικότητα 1054 mAh/g μετά από 130 κύκλους φόρτισης. Τέλος, η τριμερής προσέγγιση αυτο-συναρμολόγησης (self assembly) με τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών, έχει αξιοποιηθεί για τη σύνθεση ελεγχόμενων και διατεταγμένων νανοςύνθετων οξειδίων μετάλλων (SnO_2 , SiO_2 , NiO , MnO_2)/γραφενίου για ηλεκτρόδια LIB.

Υπερπυκνωτές: Οι υπερπυκνωτές (Supercapacitors) είναι συσκευές αποθήκευσης στατικής ηλεκτρικής ενέργειας για εφαρμογές σύντομων κύκλων φορτίου. Η ενέργεια αποθηκεύεται σε αυτούς είτε μέσω της προσρόφησης

ιόντων λόγω ηλεκτροστατικής έλξης στη διεπιφάνεια ηλεκτρόδιου-ηλεκτρολύτη (electrical double layer capacitors, EDLC) είτε λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτρόδιου, μέσω γρήγορων φαραντικών (Faradic) οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (pseudocapacitors). Διάφορα υλικά με βάση τον άνθρακα, όπως ίνες άνθρακα και CNT's έχουν χρησιμοποιηθεί σαν υλικά ηλεκτροδίων για υπερπυκνωτές EDLC, ενώ υλικά όπως RuO_2 , MnO_2 και πολυμερή είναι υποσχόμενα για ψευδοπυκνωτές.

Δεδομένου ότι οι υπερπυκνωτές αποθηκεύουν φορτίο ηλεκτροστατικά μέσω προσρόφησης ιόντων σε ηλεκτρόδια, γίνεται αντιληπτό ότι αυτά πρέπει να έχουν υψηλή ειδική επιφάνεια και ειδική χωρητικότητα. Με γνώμονα τα ανωτέρω, το γραφένιο και το rGO είναι υποψήφια υλικά για ηλεκτρόδια υπερπυκνωτών [56]. Οι Ruoff et al., ενσωμάτωσαν για πρώτη φορά χημικά τροποποιημένο γραφένιο σε υπερπυκνωτή, ο οποίος είχε ειδικές χωρητικότητες 135 F/g και 99 F/g σε υδατικό διάλυμα KOH και οργανικούς ηλεκτρολύτες αντίστοιχα. Η χωρητικότητα (191 F/g) αυξήθηκε με χρήση μικροκυμάτων για να διασταλούν τα φύλλα του GO και να αναχθεί σε rGO [67]. Το μειονέκτημα της συσσώρευσης και επαναστοίβαξης των φύλλων γραφενίου/rGO και συναφώς της μείωσης της ειδικής επιφάνειας αντιμετωπίζεται με την προσθήκη NPs. Επιπλέον, η χρήση NPs βελτιώνει, λόγω συνέργειας, την ηλεκτροχημική απόδοση. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι σύνθετο υλικό RuO_2 /γραφενίου επέδειξε υψηλή ειδική χωρητικότητα (570 F/g) για ποσοστό βάρους 38,3% Ru, με εξαιρετική ηλεκτροχημική σταθερότητα (συγκέντρωση 97,9% μετά 1000 κύκλους) και υψηλή πυκνότητα ενέργειας (20.1Wh / kg) σε υψηλή πυκνότητα ισχύος (10 kW/kg). Μία ακόμα λύση είναι η χρήση CNTs σαν μέσο διαχωρισμού μεταξύ των γραφενικών φύλλων, διατηρώντας την ηλεκτρική αγωγιμότητα [54].

Κελιά καυσίμου: Τα κελιά καυσίμου είναι από τις πλέον υποσχόμενες πηγές ισχύος για κινητές και σταθερές εφαρμογές λόγω της υψηλής ενεργειακής απόδοσης και της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας. Τα σύνθετα υλικά γραφενίου/NPs ερευνώνται για εφαρμογή τους στα κελιά καυσίμου, προς αντικατάσταση των υλικών με βάση Pt, τα οποία καθιστούν τα κελιά αναποτελεσματικά λόγω παρεμπόδισης της οξείδωσης των καυσίμων. Έχει κατασκευαστεί, χρησιμοποιώντας χαρτί Toray, κελί καυσίμου τύπου PEM (proton exchange membrane) με κάθοδο σύνθετο rGO/Pt και άνοδο Pt-

δισπαρμένη σε αιθάλη. Το τελικό κελί καυσίμου παρουσίασε μέγιστη ισχύ 161 mW/cm², σε σχέση με την τιμή 96 mW/cm² της μη υποστηριζόμενης καθόδου Pt για PEM. Ο ρόλος του γραφενίου ως υποστηρικτικού μέσου, μεγιστοποίησε όχι μόνο τη διαθέσιμη επιφάνεια ηλεκτροκαταλύτη για μεταφορά ηλεκτρονίων, αλλά παρείχε και καλύτερη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων σε αυτόν.

3.3.2.3 Λοιπές Εφαρμογές

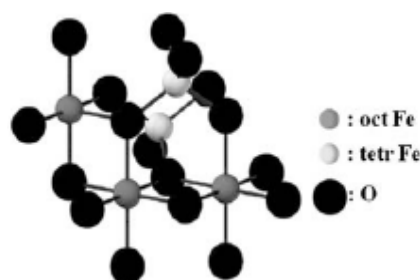
Βιολογικές εφαρμογές: Αναφορικά με τις βιολογικές εφαρμογές των GO/rGO, έχει αναφερθεί η παρασκευή βιοσυσκευής μονού βακτηρίου από rGO, αισθητήρας DNA και χημικό τρανζίστορ DNA/πρωτεΐνης και πολυηλεκτρολύτη. Επιπλέον, έχει δειχθεί ότι τα φύλλα GO είναι βιοσυμβατά, χωρίς εμφανή τοξικότητα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μεταφορά φαρμάκων. Επ' αυτού, σύνθετα υλικά γραφενίου/μαγνητικών NPs έχουν χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές μεταφοράς φαρμάκων και μαγνητικής τομογραφίας (MRI). Η καμπύλη μαγνήτισης του σύνθετου GO/Fe₃O₄ μετρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και έδειξε μαγνητικό βρόγχο υστέρησης με καμπύλη τύπου "S" με μηδενική τιμή παραμένουσας μαγνήτισης. Αυτό υποδηλώνει ότι το υλικό GO/Fe₃O₄ επιδεικνύει υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά [56].

Φασματοσκοπία Raman: Είναι από τις πιο ισχυρές μικροαναλυτικές τεχνικές με δυνατότητες χημικής εξειδίκευσης και ανάλυσης μορίου. Το φάσμα Raman ενισχύεται αρκετά με χρήση υποστρώματος γραφενίου, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα λήψης σημάτων από πολύ λίγα μόρια. Αυτή η ενίσχυση αποδόθηκε στη μεταφορά φορτίου μεταξύ γραφενίου και μορίων, τα οποία οδηγούν σε μια χημική απορρόφηση [55]. Επιπλέον, ο συνδυασμός της απόσβεσης φθορισμού του γραφενίου και η ενίσχυση του ηλεκτρομαγνητικού μηχανισμού από ευγενή μέταλλα αναμένεται να οδηγήσει σε περαιτέρω ενίσχυση του σήματος Raman. Αυτό έχει καταδειχθεί σε υποστρώματα Raman από σύνθετα γραφενίου/Au NPs και γραφενίου/φιλμ Au, όπου τα υποστρώματα έχουν καλύτερη ενίσχυση σε σύγκριση με τα αρχικά υλικά. Στην περίπτωση των υποστρωμάτων αυτών, η φόρτωση και η πυκνότητα των NPs, είναι σημαντικοί παράγοντες για την ενίσχυση των σημάτων. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι τα σήματα Raman του γραφενίου (GO-rGO) ενισχύονται αρκετά από τη προσδεμένη μεταλλική νανοδομή.

3.4 Νανοσύνθετο Υλικό Οξειδίου του Γραφενίου και Μαγνητίτη

3.4.1 Γενικά για το Μαγνητίτη

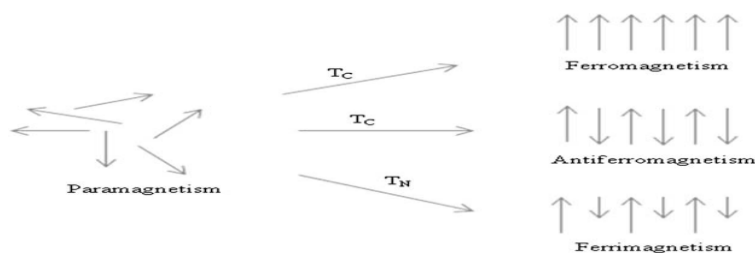
Τα οξείδια του σιδήρου υπάρχουν σε πολλές μορφές στη φύση, με το μαγνητίτη (Fe_3O_4), το μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και τον αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) να είναι οι πιο κοινές. Ο μαγνητίτης είναι ένα μαύρο, σιδηριμαγνητικό ορυκτό που περιέχει τόσο δισθενή (Fe^{II}) όσο και τρισθενή (Fe^{III}) σίδηρο. Άλλα ονόματα για το μαγνητίτη είναι το μαύρο οξείδιο του σιδήρου, μαγνητικό σιδηρομέταλλευμα και οξείδιο σιδήρου $^{\text{II,III}}$. Η χημική του φόρμουλα είναι $\text{X}[\text{XY}]\text{O}_4$, όπου $\text{X} = \text{Fe}^{\text{III}}$ και $\text{Y} = \text{Fe}^{\text{II}}$, ενώ η κρυσταλλική δομή του είναι εκείνη του αντίστροφου σπινελίου. Η μοναδιαία κυψελίδα του είναι κυβική εδροκεντρωμένη, βασισμένη σε 32 ιόντα O^{2-} τα οποία είναι πυκνά στοιβαγμένα κατά μήκος της κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης



Σχήμα 3.7: Η κρυσταλλική δομή του μαγνητίτη [68].

[111]. Το μήκος έδρας της κυψελίδας είναι $a = 0.839 \text{ nm}$. Διαφέρει από τα άλλα οξείδια του σιδήρου, διότι περιέχει τόσο δισθενή όσο και τρισθενή σίδηρο σε τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις παρεμβολής (sites T) (Σχήμα 3.7) [68].

Το άτομο του σιδήρου έχει μια ισχυρή μαγνητική ροπή λόγω των τεσσάρων ασύζευκτων ηλεκτρονίων στα 3d τροχιακά του. Οι κρύσταλλοι ατόμων σιδήρου επιδεικνύουν διαφορετικές μαγνητικές καταστάσεις (Σχήμα 3.8). Στη παραμαγνητική κατάσταση, ο κρύσταλλος έχει μηδενική καθαρή μαγνητική ροπή, αφού οι ατομικές μαγνητικές ροπές είναι τυχαία ευθυγραμμισμένες μεταξύ τους και μόνο με εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, κάποιες ροπές ευθυγραμμίζονται και ο κρύσταλλος αποκτά μικρή μαγνητική ροπή. Σε σιδηρομαγνητικό κρύσταλλο, όλες οι μεμονωμένες ροπές ευθυγραμμίζονται και χωρίς εξωτερικό πεδίο. Ένας σιδηριμαγνητικός κρύσταλλος έχει μια μαγνητική ροπή από δύο τύπους ατόμων με ροπές διαφορετικών δυνάμεων, που διατάσσονται αντιπαράλληλα. Αν οι αντιπαράλληλες μαγνητικές ροπές έχουν ίδιο μέγεθος, τότε ο κρύσταλλος είναι αντισιδηρομαγνητικός και δε διαθέτει μαγνητική ροπή. Σε σιδηρομαγνητικά υλικά, η μαγνήτιση M είναι το διανυσματικό άθροισμα των μαγνητικών ροπών των ατόμων ανά μονάδα όγκου. Το μέγεθος του M είναι μικρότερο από το συνολικό άθροισμα, επειδή το υλικό αποτελείται από πεδία με διαφορετικά συνολικά διανύσματα μαγνήτισης.



Σχήμα 3.8: Ευθυγράμμιση μεμονωμένων ατομικών μαγνητικών ροπών ανά κατάσταση μαγνήτισης [69].

Η κατάταξη των υλικών γίνεται με βάση τη μαγνητική επιδεκτικότητά τους, που είναι ο λόγος της μαγνήτισης M προς την ένταση του εξωτερικού πεδίου H . Στα σιδηρι/σιδηρομαγνητικά υλικά οι μαγνητικές ροπές ευθυγραμμίζονται με την ένταση H , δίνοντας διακριτές μαγνητικές καταστάσεις. Ο μαγνητίτης είναι σιδηριμαγνητικός σε θερμοκρασία δωματίου με θερμοκρασία Curie 850K . Σωματίδια μαγνητίτη $<6\text{ nm}$ είναι υπερπαραμαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου, επειδή συμπεριφέρονται σαν ένα χωρικό πεδίο, αν και οι μαγνητικές ιδιότητες τους εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται στη σύνθεσή τους. Οι μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων μαγνητίτη, εξαρτώνται ισχυρά από τις αλλαγές στη μορφολογία κρυστάλλου. Η τελευταία επηρεάζει και την απομαγνητότητα με τη σειρά: σφαίρες $<$ κύβοι $<$ οκτάεδρα, σύμφωνα με την αύξηση του αριθμού των μαγνητικών αξόνων κατά ακολουθία της ίδιας σειράς. Τέλος, η μηδενική παραμένουσα μαγνήτιση μετά την αφαίρεση του εξωτερικού πεδίου, επιτρέπει στα σωματίδια αυτά να διατηρούν την κολλοειδή τους κατάσταση χωρίς συσσωματώσεις [69, 70].

3.4.1.1 Μέθοδοι Παραγωγής

Μέθοδοι Αέριας Φάσης: Αυτές οι μέθοδοι εξαρτώνται από τη θερμική αποικοδόμηση (πυρόλυση), την αναγωγή, την υδρόλυση, την οξείδωση και άλλες αντιδράσεις που συντελούν στην κατακρήμνιση στερεών προϊόντων από αέρια φάση. Η πιο διαδεδομένη είναι η μέθοδος CVD, στην οποία οι αντιδράσεις των αέριων πρόδρομων ουσιών λαμβάνουν χώρα σε θάλαμο αντίδρασης σε υψηλή θερμοκρασία ($>900^\circ\text{C}$) υπό κενό και τα προϊόντα συλλέγονται σαν νανοσωματίδια ή συμπλέγματα. Η μετέπειτα κατεργασία των κόνεων με υψηλής καθαρότητας αέρα δίνει τη δυνατότητα τροποποιήσεων στη δομή και τη σύνθεση, όπως καθαρισμό και κρυστάλλωση των νανοσωματιδίων και μετατροπή στο επιθυμητό μέγεθος, σύσταση και μορφολογία.

Η χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων ουσιών επιτρέπει την εκτέλεση της αντίδρασης σε χαμηλότερη θερμοκρασία και πίεση. Λεπτά φιλμ οξειδίου του σιδήρου έχουν παρασκευαστεί με αποικοδόμηση ακετυλακετονικού συμπλόκου στους 400-500°C και τριφθορο-ακετυλακετονικού σιδήρου στους 300°C σε οξυγόνο. Επιπλέον, αποτελεσματική για οργανομεταλλικές πρόδρομες ουσίες είναι και η πυρόλυση με laser, η οποία συνίσταται στη θέρμανση ροής αερίων με laser CO₂ για να εκκινήσει η αντίδραση, έως τη δημιουργία κρίσιμου αριθμού πυρήνων οι οποίοι αναπτύσσονται προς σχηματισμό σωματιδίων. Το σύμπλοκο πεντακαρβονυλικού σιδήρου (Iron pentacarbonyl) χρησιμοποιείται για παράδειγμα στην πυρόλυση με laser, με αιθυλένιο σαν αέριο μεταφοράς, με τα τελικά προϊόντα να έχουν μέση διάμετρο 14nm σιδήρου και 4nm οξειδίου περιφερειακά. Γενικά, για λήψη καθαρών προϊόντων πρέπει να ελέγχονται μεταβλητές όπως η συγκέντρωση οξυγόνου, οι ακαθαρσίες της αέριας φάσης και ο χρόνος θέρμανσης.

Μέθοδοι Υγρής Φάσης: Οι μέθοδοι αυτές έχουν καλύτερη τελική απόδοση και δίνουν την δυνατότητα επιφανειακής τροποποίησης. Τα νανοσωματίδια παράγονται από αυτές τις μεθόδους μέσω συγκαταβύθισης σε υδατική ή άλλη φάση. Έχει δειχθεί ότι σφαιρικά σωματίδια μαγνητίτη με μέσες διαμέτρους 30 έως 100 nm μπορούν να ληφθούν με την αντίδραση ενός άλατος Fe(II), μίας βάσης και ενός ήπιου οξειδωτικού (νιτρικά ιόντα) σε υδατικά διαλύματα. Στοιχειομετρικά μίγματα υδροξειδίων δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου μπορούν επίσης να αντιδράσουν σε υδατικά μέσα για να αποδοθούν ομοιογενή σφαιρικά σωματίδια μαγνητίτη. Η φάση και το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτάται από την συγκέντρωση των κατιόντων, τα παρόντα αντίθετα ιόντα, το pH του διαλύματος και την ιοντική ισχύ. Λόγω του υψηλού λόγου επιφάνειας/όγκου, τα νανοσωματίδια που σχηματίζονται με συγκαταβύθιση τείνουν να συσσωματώνονται στο διάλυμα, ώστε να μειώσουν την επιφανειακή τους ενέργεια. Το εναιώρημα των νανοσωματιδίων μπορεί να σταθεροποιηθεί με προσθήκη ανιονικών επιφανειοδραστικών ως παράγοντες διασποράς. Η φύση των αντιθέτων ιόντων, το pH και η ιοντική ισχύς χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για να σταθεροποιήσουν τα φορτισμένα σωματίδια μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Σταθεροποίηση μπορεί

επίσης να επιτευχθεί με επικάλυψη των επιφανειών με πρωτεΐνες, άμυλα, μη-ιονικά καθαριστικά ή πολυηλεκτρολύτες.

Τέλος, υψηλής ποιότητας μονοκρυσταλλικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου παράγονται και με θερμική αποσύνθεση οργανομεταλλικών προδρόμων ουσιών σε οργανικούς διαλύτες που περιέχουν σταθεροποιητικά επιφανειοδραστικά όπως ολεϋλαμίνη και ελαϊκό οξύ. Πρόδρομες ουσίες που έχουν αξιοποιηθεί είναι μεταξύ άλλων ακετυλοακετονικός σίδηρος, καρβοξυλικός σίδηρος και καρβονύλια σιδήρου. Υψηλής ποιότητας νανοσωματίδια μαγνητίτη με διαμέτρους 3-20 nm συντέθηκαν μέσω θερμικής αποσύνθεσης του ακετυλακετονικού Fe(III) σε φαινολικό/βενζολικό αιθέρα και 2-πυρρολιδόνη. Ωστόσο, η παρουσία υπολειμμάτων επιφανειοδραστικών ουσιών και τοξικών διαλυτών δυσκολεύουν τη μεταγενέστερη επιφανειακή τροποποίηση και επηρεάζουν τη βιοσυμβατότητα του προϊόντος.

Μέθοδοι Δύο Φάσεων: Μικρο-γαλακτώματα νερού-σε-έλαιο, που αποτελούνται από διασπορά νανοσταγονιδίων νερού σε φάση ελαίου που σταθεροποιούνται με επιφανειοδραστικά μόρια στη μέση επιφάνεια νερού/ελαίου, έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου. Μια μέθοδος εφαρμογής είναι η διάλυση δύο αντιδρώντων A και B σε υδατικές φάσεις δύο πανομοιότυπων μικρο-γαλακτώματων νερού-σε-έλαιο ώστε να σχηματιστεί ίζημα AB κατόπιν ανάμιξης. Το ίζημα περιορίζεται στο εσωτερικό των σταγονιδίων, περιορίζοντας έτσι το μέγεθος και το σχήμα του σωματιδίου που σχηματίζεται.

Η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί για σύνθεση οξειδίου του σιδήρου, νανοσωματιδίων σιδήρου, πολυμερικών νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου και νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου επικαλυμμένων με πυριτία. Κάποια τασιενεργά που χρησιμοποιούνται είναι το δωδεκυλοθειϊκό νάτριο (SDS), το CTAB και η πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP). Σημαντικά μειονεκτήματα των μεθόδων μικρογαλακτώματος είναι η δυσκολία για scale-up και οι ανεπιθύμητες επιδράσεις των υπολειμματικών επιφανειοδραστικών στις τελικές ιδιότητες.

Μέθοδοι Sol-Gel: Οι μέθοδοι sol-gel αναφέρονται στην υδρόλυση και συμπύκνωση μεταλλικών αλκοξειδίων ή πρόδρομων αλκοξειδίων, που οδηγούν σε διασπορές σωματιδίων οξειδίου σε sol, το οποίο με ξήρανση γίνεται gel μέσω αφαίρεσης διαλύτη ή χημικής αντίδρασης. Οι ρυθμοί υδρόλυσης και συμπύκνωσης είναι σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν τις

ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Τα μικρότερα μεγέθη σωματιδίων λαμβάνονται σε πιο αργή και ελεγχόμενη υδρόλυση. Το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτάται επίσης από τη σύνθεση διαλύματος, το pH και τη θερμοκρασία. Η μαγνητική διάταξη στο σύστημα sol-gel εξαρτάται από τις φάσεις που σχηματίζονται, το κλάσμα όγκου των σωματιδίων και την κατανομή μεγέθους και τη διασπορά τους.

Με τη μέθοδο αυτή έχουν παρασκευασθεί σύνθετα οξειδίου του σιδήρου/ aerogel πυριτίου, τα οποία βρέθηκαν να είναι 2-3 τάξεις μεγέθους περισσότερο ενεργά από ό, τι τα συμβατικά οξειδία σιδήρου. Επίσης διαλύθηκαν σε αλκοολικό υδατικό μέσο και τα πηκτώματα θερμάνθηκαν ώστε να παραχθούν τα τελικά υλικά. Άλλες πρόδρομες ενώσεις οξειδίου μετάλλου είναι διαλύματα TEOS και Fe (III), ο νιτρικός σίδηρος Fe(III) και ο χλωριούχος σίδηρος Fe(III). Τα μειονεκτήματα των μεθόδων sol-gel είναι η μόλυνση από παραπροϊόντα των αντιδράσεων και η ανάγκη κατεργασίας των προϊόντων.

Υδροθερμικές μέθοδοι υψηλής πίεσης: Βασίζονται στην ικανότητα του νερού να υδρολύεται σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες και να αφυδατώνει μεταλλικά άλατα. Επιτυγχάνονται υπερκορεσμένα διαλύματα, λόγω της χαμηλής διαλυτότητας των μεταλλικών υδροξειδίων και οξειδίων και έτσι λαμβάνονται υψηλής ποιότητας κρύσταλλοι. Η πίεση, η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης και το σύστημα πρόδρομης ουσίας-προϊόντος επηρεάζουν το ρυθμό πυρήνωσης και ανάπτυξης και ρυθμίζονται αναλόγως.

Η υδροθερμική σύνθεση οξειδίων του σιδήρου μπορεί επίσης να εκτελεστεί με συνεχή ροή διαλυμάτων, τα οποία υπόκεινται σε θέρμανση λόγω επαφής με υπερ-κρίσιμο νερό. Με τη τελευταία μέθοδο παράχθηκαν νανοσωματίδια μαγνητίτη χρησιμοποιώντας θειικό δισθενή σίδηρο με προσθήκη ουρίας. Η συνεχής υδροθερμική τεχνική προσφέρει τη δυνατότητα έλεγχου του μεγέθους και της μορφολογίας, κρατώντας μικρούς χρόνους παραμονής και αποτελεσματικές διαδικασίες ανάμειξης. Ωστόσο, η επιφανειακή επεξεργασία των σωματιδίων δεν επιτυγχάνεται *in situ*.

3.4.1.2 Ιδιότητες-Εφαρμογές

Οι κυριότερες ιδιότητες του μαγνητίτη είναι οι μαγνητικές, που περιγράφηκαν ανωτέρω, και οι ηλεκτρικές, καθότι αποτελεί ημιαγωγό. Οι

εφαρμογές του είναι πολλές και απαιτούν νανουκικά με συγκεκριμένα μεγέθη, σχήματα, επιφανειακά χαρακτηριστικά και μαγνητικές ιδιότητες.

Σε εφαρμογές αποθήκευσης δεδομένων, τα σωματίδια πρέπει να έχουν σταθερή, εναλλασσόμενη μαγνητική κατάσταση που δεν επηρεάζεται από διακυμάνσεις της θερμοκρασίας. Για τη βέλτιστη απόδοση, τα σωματίδια θα πρέπει να παρουσιάζουν υψηλό συνεκτικό πεδίο και υψηλή παραμένουσα μαγνήτιση, θα πρέπει να είναι ομοιόμορφα μικρά και ανθεκτικά στην διάβρωση, τη τριβή και τις αλλαγές θερμοκρασίας.

Η χρήση του μαγνητίτη σε σιδηρομαγνητικά υγρά προτάθηκε αρχικά για σφραγίδες υψηλής απόδοσης σε διαστημικές εφαρμογές. Τα υγρά αυτά περιέχουν υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια διασκορπισμένα σε υδατικά ή οργανικά μέσα. Δεν έχουν καθαρή μαγνητική ροπή, εκτός αν εφαρμοστεί εξωτερικό πεδίο, συνεπώς ένας εξωτερικός μαγνήτης είναι σε θέση να παγιδεύει το υγρό σε συγκεκριμένη θέση και να ενεργεί ως σφραγίδα. Το μαγνητικό τους πεδίο εξαρτάται από την οπτική ανισοτροπία, κάτι που δύναται να αξιοποιηθεί σε οπτικούς διακόπτες και ρυθμιζόμενες εσχάρες περίθλασης. Επί του παρόντος αξιοποιούνται σε σφράγιση μονάδων δίσκων H/Y και σε περιβάλλοντα δόνησης αντί συμβατικών σφραγίδων. Σημαντικός παράγοντας για τη βελτίωση της απόδοσης τους είναι τα μικρά και ομοιόμορφα σωματίδια.

Ο μαγνητίτης έχει βιοϊατρικές εφαρμογές, λόγω της βιοσυμβατότητας του και της χαμηλής τοξικότητας στο ανθρώπινο σώμα. Η κυριότερη εφαρμογή είναι το πεδίο της βιοανάλυσης όπου οι μαγνητικές ιδιότητες έχουν αξιοποιηθεί για τον *in vitro* χειρισμό νανοσωματιδίων μαγνητίτη με εξωτερικό πεδίο. Επίσης ο μαγνητίτης έχει χρησιμοποιηθεί *in vivo* σαν παράγοντας αντίθεσης στη μαγνητική τομογραφία (MRI) για μοριακή και κυτταρική απεικόνιση. Τα υπερπαραμαγνητικά σωματίδια μαγνητίτη χρησιμοποιούνται ως πυρήνας σε αυτούς τους παράγοντες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για διάκριση των υγιών ιστών. Μαγνητικά σωματίδια με επικάλυψη πολυμερούς χρησιμοποιούνται σε διαχωρισμό κυττάρων, αναλύσεις τροφίμων και περιβάλλοντος, βιολογική και βιοχημική σύνθεση, επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων και βιοεπιστήμες.

Ο μαγνητίτης χρησιμοποιείται ως καταλύτης σε βιομηχανικά σημαντικές αντιδράσεις όπως η σύνθεση NH_3 , η αποθείωση φυσικού αερίου, η αφυδρογόνωση αιθυλοβενζολίου προς στυρόλιο, η οξειδωση αλκοολών και η μεγάλης κλίμακας παρασκευή βουταδιενίου. Επιπλέον, ως ημιαγωγός καταλύει

αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής. Τέλος, χρησιμοποιείται σε συνθετικές βαφές, κεραμικά και πορσελάνες διότι έχει επιθυμητά χαρακτηριστικά όπως χρώματα με καθαρές αποχρώσεις και υψηλή αντοχή [69].

3.4.2 Γενικά για το νανοσύνθετο GO/Fe₃O₄ NPs

Η ενσωμάτωση των μαγνητικών νανοσωματιδίων και του GO σε νανοσύνθετα αποτελεί τα τελευταία χρόνια αντικείμενο έρευνας λόγω των νέων ή/και βελτιωμένων λειτουργιών τους, οι οποίες δεν μπορούν να επιτευχθούν από κάθε συστατικό μόνο του, και ως εκ τούτου αποτελεί πολλά υποσχόμενο υλικό για ποικιλία εφαρμογών στην κατάλυση, στην επιφανειακά ενισχυμένη φασματοσκοπία Raman, στη βιοϊατρική, στη περιβαλλοντολογία, σε μπαταρίες λιθίου, αισθητήρες και άλλα. Εκτιμάται ότι τα υβριδικά υλικά των μαγνητικών NPs και του GO θα έχουν καλύτερη λειτουργικότητα και επιδόσεις σε αυτές τις εφαρμογές [71]. Κι αυτό διότι λόγω φαινομένων συνέργειας επιτυγχάνονται βελτιωμένα χαρακτηριστικά των τελικών υλικών. Ειδικότερα, τα μαγνητικά σωματίδια σε τέτοιο σύνθετο υλικό χρησιμεύουν ως σταθεροποιητής έναντι της συσσωμάτωσης των μεμονωμένων γραφενικών φύλλων, λόγω της ισχυρής αλληλεπίδραση van der Waals [72]. Επιπλέον, η ενσωμάτωση των NPs στο GO δύναται να συνδυάσει την υψηλή ικανότητα απορρόφησης του τελευταίου και γενικότερα τις ιδιότητές του και την ευκολία διαχωρισμού των NPs. Τέλος, η παρουσία του GO αποτρέπει αποτελεσματικά τη συσσωμάτωση των NPs και επιτρέπει τη καλή διασπορά και το ομοιόμορφο μέγεθος τους [39].

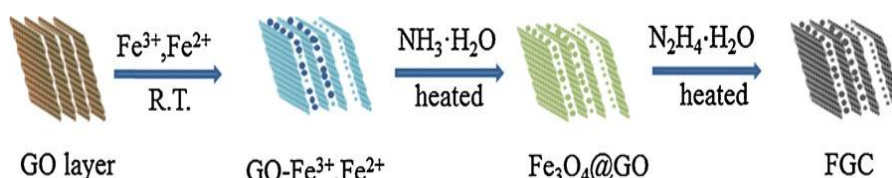
3.4.2.1 Μέθοδοι Παραγωγής

Μέχρι σήμερα έχουν αναφερθεί αρκετές προτεινόμενες μέθοδοι παραγωγής του συνθέτου GO(rGO)/ Fe₃O₄ NPs, οι οποίες περιλαμβάνουν τον *in situ* σχηματισμό μέσω χημικής αναγωγής, τη διαλυτοθερμική (solvothermal), την υδροθερμική, την ηχοχημική μέθοδο, τη μέθοδο *self-assembly* και την *ex situ* υβριδοποίηση. Τα κύρια στάδια κάθε διαδικασίας είναι η παραγωγή του GO με κάποια από τις προαναφερθείσες μεθόδους και εν συνεχεία η τοποθέτηση στα γραφενικά φύλλα των NPs, αξιοποιώντας τις μεθόδους σύνθεσης αυτών.

Μέθοδος *in situ* σχηματισμού: Αυτή περιλαμβάνει χημική αναγωγή με χρήση ισχυρών αναγωγικών μέσων, τα οποία συμβάλλουν τόσο στο σχηματισμό των NPs μέσω μερικής αναγωγής των ιόντων Fe³⁺ των πρόδρομων ουσιών σε Fe²⁺, όσο και στην μερική ή πλήρη αναγωγή του GO. Ο

μηχανισμός της μεθόδου έγκειται στη χημική συγκαταβύθιση των ιόντων Fe^{3+} και Fe^{2+} σε αλκαλικό διάλυμα, παρουσία του GO και με χρήση μέτριας θέρμανσης. Το υψηλό pH είναι απαραίτητος παράγοντας για τη συγκαταβύθιση των ιόντων και συνεπώς τον σχηματισμό των Fe_3O_4 NPs [73].

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι έχει επιτευχθεί η σύνθεση του υλικού με ανάμειξη και ανάδευση υδατικού διαλύματος GO και υδατικού διαλύματος $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ και $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ με αναλογία ιόντων Fe^{3+} και Fe^{2+} 2:1, υπό ροή αζώτου, για να αποφευχθεί τυχόν οξειδωση των τελικών σωματιδίων. Η ανάδευση συνεισφέρει στο να ολοκληρωθεί η αντίδραση ανταλλαγής ιόντων. Εν συνεχεία προστέθηκε στάγδην διάλυμα αμμωνίας μέχρι το pH του διαλύματος να γίνει 10, προκειμένου να σχηματιστούν τα NPs μετά από θερμική κατεργασία του διαλύματος στους $80^\circ C$ παρουσία ένυδρης υδραζίνης για να αναχθεί το GO σε rGO [71].



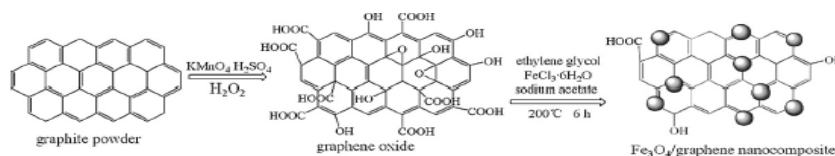
Σχήμα 3.9: Συνθετική οδός νανოსύνθετου υλικού (rGO)/ Fe_3O_4 NPs με τη μέθοδο του in situ σχηματισμού με χημική αναγωγή. [71].

Επιπλέον, έχουν αναφερθεί διάφορες παραλλαγές που αναφέρονται στην αναγωγή του GO πριν τον in situ σχηματισμό και τη χρήση άλλων πρόδρομων ουσιών όπως $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [73] ή $FeCl_3$ [39], την ταυτόχρονη αναγωγή του GO και των ιόντων Fe^{3+} , προκειμένου συγκαταβυθιστούν προς μαγνητιότητα, με χρήση $NaBH_4$ [25], την ένωση ρύθμισης του pH όπως $NaOH$ [39], ή NH_4OH [74, 75], τη μη αναγωγή του GO [74, 76] και την επιβαλλόμενη θερμοκρασία ($90^\circ C$) [77]. Σε κάθε περίπτωση, τα ιόντα Fe^{3+} και Fe^{2+} σε διάλυμα, τείνουν να προσδεθούν σε ορισμένες θέσεις των νανοφύλλων GO, οι οποίες έχουν υψηλή πυκνότητα αρνητικών φορτίων, λόγω των άφθονων οξυγονομάδων στην επιφάνεια τους. Το GO, λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας, παρέχει επαρκή επιφάνεια επαφής, που παίζει το ρόλο πυρήνων για την ανάπτυξη των νανოსωματιδίων μαγνητιότητα [74].

Διαλυτοθερμική (solvothermal) και υδροθερμική μέθοδος: Η πρώτη μέθοδος περιλαμβάνει τη διάλυση του GO σε κάποιο οργανικό διαλύτη και εν συνεχεία θέρμανση του διαλύματος σε υψηλή θερμοκρασία, κυρίως σε αυτόκλειστο, παρουσία κάποιας πρόδρομης ουσίας σιδήρου και ενός ισχυρού

αναγωγικού. Τα ιόντα σιδήρου, που προκύπτουν από τη θερμική αποικοδόμηση της πρόδρομης, απορροφούνται χημικά στις χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου, οι οποίες παίζουν το ρόλο των θέσεων αγκίστρωσης και πυρηνοποίησης, για την *in situ* αναγωγή και τον τελικό σχηματισμό των Fe₃O₄ NPs [78]. Επιπλέον, οι ομάδες οξυγόνου του GO μπορούν να απομακρυνθούν κατά τη διαδικασία, με συνέπεια την ταυτόχρονη αναγωγή του GO και το σχηματισμό των NPs, με αποτέλεσμα την σύνθεση rGO/Fe₃O₄ NPs [79].

Σε μια τυπική εφαρμογή της μεθόδου [24, 78], GO διαλύεται σε EG και αποφλοιώνεται με υπερήχους. Εν συνεχεία προστίθεται η πρόδρομη ουσία FeCl₃·6H₂O και ο αναγωγικός παράγοντας NaAc και κατόπιν ανάδευσης, το διάλυμα μεταφέρεται σε αυτόκλειστο, όπου θερμαίνεται στους 200°C για 6 ώρες.



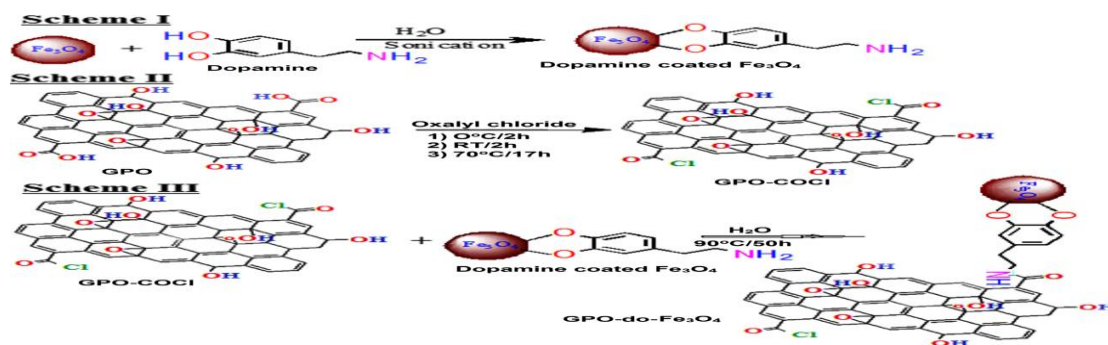
Σχήμα 3.10: Τυπική συνθετική οδός (rGO)/Fe₃O₄ NPs με τη solvothermal μέθοδο. [78].

Τα ανωτέρω έχουν εφαρμοστεί και με χρήση διαλύματος GO σε EG και κιτρικό νάτριο και εν συνεχεία ανάμειξη με διάλυμα της πρόδρομης με ουρία σαν αναγωγικό παράγοντα [80], διαλύτη DMF και χρήση Fe(acac)₃ σαν πρόδρομη ουσία και αναγωγικό παράγοντα [79, 81], διεθυλενογλυκόλη σαν αρχικό διαλύτη [82] και NaOH σαν αναγωγικό παράγοντα [83].

Μια εναλλακτική της ανωτέρω μεθόδου είναι η υδροθερμική, με τη διαφορά ότι ο αρχικός διαλύτης του GO είναι το νερό και συνεπώς απαιτείται προσθήκη επιπλέον ουσίας για αύξηση του pH, όπως για παράδειγμα χρήση πρόδρομης FeSO₄·7H₂O, αναγωγικού παράγοντα NaOH και αύξηση του pH με N₂H₄·H₂O [84] ή χρήση ασκορβικού οξέως για την αναγωγή [85].

Ex situ υβριδοποίηση: Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την τοποθέτηση προσυντεθεμένων NPs μαγνητίτη σε GO. Συνίσταται κυρίως στην επιφανειακή τροποποίηση του GO όσο και των NPs με επιφανειοδραστικές ή άλλες ουσίες προκειμένου να επιτευχθεί η σύνδεση, συνήθως ομοιοπολική, των δύο μερών. Σε ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα, τα NPs αρχικά σχηματίστηκαν με συγκαταβύθιση ιόντων Fe σε διάλυμα αμμωνίας με υδροθερμική μέθοδο. Τόσο τα σωματίδια όσο και το GO ενεργοποιήθηκαν επιφανειακά με ντοπαμίνη και ακυλοχλωρίδιο αντίστοιχα. Τέλος, με ανάμειξη υδατικού διαλύματος των ανωτέρω σωματιδίων και του ενεργοποιημένου GO και ανάδευση υπό

θέρμανση στους 90 °C για 50 h επετεύχθη η σύνθεση του GO/ Fe₃O₄ NPs μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης των επιμέρους τμημάτων [86]. Επιπλέον, η μέθοδος έχει εφαρμοστεί και με τροποποίηση των NPs με TEOS και APTES και του GO με NHS και EDC και ομοίως ομοιοπολική σύνδεση [87] ή εναλλακτικά με ενεργοποιημένο με ακυλοχλωρίδιο GO και ομοιοπολική σύνδεση με τα NPs σε διάλυμα DMF, ως συνδετικό μέσο [38].



Σχήμα 3.11: Ex situ υβριδοποίηση προς σχηματισμό νανοσυνθέτου rGO/Fe₃O₄ NPs [90].

Ηχοχημική μέθοδος: Με τη μέθοδο αυτή, η παρασκευή του σύνθετου rGO-Fe₃O₄ γίνεται με την υποβοηθούμενη από υπερήχους συγκαταβύθιση χλωριδίων του σιδήρου (II) και (III) σε υψηλό pH παρουσία του GO, πρόκειται δηλαδή για in situ διαδικασία [88]. Ο μηχανισμός έγκειται στο ότι όταν το διάλυμα της προδρόμου ουσίας εκτίθεται σε υπερήχους, οι εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις που δημιουργούνται κατά την ακουστική σπηλαίωση, παρέχουν ενέργεια για την πυρηνοποίηση, ενώ παράλληλα η θερμοκρασία και η διοχέτευση αερίων στην επιφάνεια των πυρήνων μειώνουν την μεσο-επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια μεταξύ πυρήνων-διαλύματος, με συνέπεια την αναστολή της ανάπτυξης των NPs. Έτσι, επιτυγχάνεται ταχεία πυρηνοποίηση με βραδεία ανάπτυξη, που οδηγεί σε μικρότερα μεγέθη σωματιδίων. Επιπλέον, η κατάρρευση των φυσαλίδων οδηγεί πίδακες υγρού υψηλής ταχύτητας στην επιφάνεια, προωθώντας την προσκόλληση των NPs στο GO [89].

Μέθοδος self-assembly: Με τη μέθοδο αυτή τα σύνθετα GO-Fe₃O₄ παρασκευάστηκαν με την εναπόθεση προσυντεθειμένων μονοδιασπειρόμενων NPs σε φύλλα GO. Το GO απολεπίστηκε σε διάλυμα DMF και εν συνεχεία προστέθηκε στάγδην διάλυμα NPs σε χλωροφόρμιο, για να ακολουθήσει επιβολή υπερήχων για 3 ώρες. Έτσι επιτυγχάνεται, όπως προαναφέρθηκε (Παρ. 3.3.1.2), παρασκευή διατεταγμένων συνθέτων υλικών, με το τελικό προϊόν να απαρτίζεται από εναλλασσόμενα στρώματα rGO/ Fe₃O₄ NPs [90].

3.4.2.2 Ιδιότητες-Εφαρμογές

Τεχνολογία απορρόφησης: Αυτό το πεδίο πιθανών εφαρμογών των νανοσυνθέτων υλικών rGO/Fe₃O₄ NPs αφορά κυρίως το περιβάλλον και περιλαμβάνει την απομάκρυνση από τα λύματα επικίνδυνων ουσιών όπως χρωστικές, τοξικές και ανθυγιεινές οργανικές ουσίες, βαρέα μέταλλα, ραδιονουκλεΐδια και υπολείμματα τοξικών φυτοφαρμάκων από τα τρόφιμα.

Ο κύριος λόγος για την ανωτέρω εφαρμογή είναι οι γνωστές ιδιότητες κάθε υλικού στο τομέα της προσρόφησης, σε συνδυασμό με τα βελτιωμένα χαρακτηριστικά του τελικού νανοσύνθετου, που εξαλείφουν τυχόν ελαττώματα και δυσχέρειες στη τελική εφαρμογή. Έτσι, από τη μία πλευρά το GO έχει ένα μεγάλο απεντοπισμένο σύστημα π ηλεκτρονίων και μπορεί να αλληλεπιδρά με ενώσεις που περιέχουν βενζολικούς δακτυλίους μέσω ισχυρής αλληλεπίδρασης π-π στοίβαξης και έτσι μπορεί να αξιοποιηθεί ως προσροφητικό για αρωματικές ενώσεις. Από την άλλη πλευρά, οι χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου του GO έχουν ισχυρές ικανότητες συμπλοκοποίησης με ιόντα μετάλλων, και ως εκ τούτου, είναι κατάλληλο για την απομάκρυνση ραδιονουκλεϊδίων και ιόντων βαρέων μετάλλων. Επιπλέον, η ενσωμάτωση των Fe₃O₄ NPs αποτρέπει τη συσσωμάτωση των φύλλων του GO λόγω αλληλεπιδράσεων van der Waals. Επιπρόσθετα, τα νανოსωματίδια μαγνητίτη μπορούν επίσης να προσροφούν μολυντές λόγω των επιφανειακών ιδιοτήτων, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της μικρής αντίστασης διάχυσης [82]. Ωστόσο, τα σωματίδια Fe που παρασκευάζονται με τις συνήθεις μεθόδους αναγωγής έχουν σχετικά χαμηλή δραστηριότητα και απαιτούν παρατεταμένο χρόνο αντίδρασης, καθώς τείνουν να σχηματίζουν συσσωματώματα, τα οποία μειώνουν σημαντικά την δυνατότητα προσρόφησης τους. Το GO λοιπόν λειτουργεί ως πλατφόρμα για τα NPs, καθώς αποτρέπει τη συσσωμάτωση και μειώνει το μέγεθος τους, ενισχύοντας έτσι την αποδοτικότητα τους [76]. Επιπλέον, συνδυάζεται η υψηλή ικανότητα απορρόφησης του GO και η ευκολία διαχωρισμού των NPs [39].

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι έχει επιτευχθεί με χρήση του ανωτέρω σύνθετου η προσρόφηση και απομάκρυνση από υδατικό διάλυμα χρωστικών ουσιών μέσω π-π, ηλεκτροστατικής και van der Waals αλληλεπίδρασης όπως του Methylene blue [24, 76], της φουξίνης με ίδιο μηχανισμό [73], του Methylene Blue και του Congo Red [71]. Επιπλέον, μέσω π-π αλληλεπίδρασης και δεσμών υδρογόνου έχει απομακρυνθεί από υδατικό διάλυμα ανιλίνη και

παράγωγά της, που είναι τοξικά παράγωγα από φυτοφάρμακα, βαφές και ελαστικά [78], αντιβιοτικά φθοροκινολονών, που δε μεταβολίζονται και βρίσκονται συχνά σε μεγάλες ποσότητες σε λύματα [80] καθώς και της καρκινογόνου ουσίας Bisphenol A, που είναι παραπροϊόν της βιομηχανίας πλαστικών-ρητινών [39]. Τέλος, έχει καταστεί δυνατή η προσρόφηση



Σχήμα 3.12: Φωτογραφία του διαλύματος φουξίνης (δεξιά) και του διαλύματος μετά την προσρόφηση από GO/Fe₃O₄ και τον μαγνητικό διαχωρισμό [73].

του τοξικού ραδιονουκλεϊδικού στοιχείου Ευρώπιου Eu(III) από υδατικό διάλυμα [76] καθώς και απομάκρυνση του τοξικού εντομοκτόνου isocarbophos με τη μεθοδο του μαγνητικού διαχωρισμού στερεάς κατάστασης [82].

Μπαταρίες λιθίου και υπερπυκνωτές: Οι καλές ηλεκτρικές ιδιότητες τόσο του γραφενίου όσο και των νανοσωματιδίων μαγνητίτη κάνουν το σύνθετο υλικό κατάλληλο για ηλεκτρικές εφαρμογές όπως άνοδοι σε μπαταρίες ιόντων λιθίου και ηλεκτρόδια σε υπερπυκνωτές. Εδώ χρησιμοποιείται το rGO λόγω της αποκατασταθείσας αγωγιμότητας σε σχέση με το GO.

Η εφαρμογή του γραφενίου σε LIBs είναι αποτελεσματική λόγω του ότι η δυνατότητα πρόσδεσης ιόντων λιθίου και στις δύο πλευρές του γραφενικού φύλλου δίνει μια θεωρητική χωρητικότητα έως και 744 mAhg⁻¹. Η απώλεια όμως του εμβαδού επιφάνειας λόγω της στοίβαξης των φύλλων οδηγεί στην αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του. Τα μεταλλικά οξειδία, όπως το Fe₃O₄, μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως υλικά ανόδου για LIBs, λόγω της υψηλής χωρητικότητας τους, με προβλήματα όμως, που εστιάζονται στην έλλειψη κυκλικής σταθερότητας λόγω μεταβολών στον όγκο τους, κατά την είσοδο των ιόντων Li, και λόγω συσσωματώσεων. Το σύνθετο υλικό έχει μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας, ανώτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα και μηχανική ευκαμψία, ενώ τα Fe₃O₄ NPs βελτιώνουν σημαντικά την ηλεκτροχημική δραστηριότητα [88]. Επιπλέον, το rGO λειτουργεί σαν αγωγή πλατφόρμα ομοιόμορφης κατανομής των NPs, η πρόσδεση των οποίων αυξάνει την ειδική επιφάνεια και μειώνει τις μεταβολές όγκου. Έτσι, έχουν κατασκευασθεί άνοδοι για LIBs με πολύ καλά χαρακτηριστικά, όπως χωρητικότητα 930 mAhg⁻¹ και αντιστρεπτή χωρητικότητα 675 mAhg⁻¹ με απόδοση 97% μετά από 50 κύκλους φόρτισης-αποφόρτισης [85] 750 mAhg⁻¹ μετά από 40 κύκλους [83] και με ηλεκτροχημική σταθερότητα σε διαδικασία φόρτισης-αποφόρτισης για 120

κύκλους [88]. Επιπλέον, τα ηλεκτρόδια αυτά από νανοσύνθετα αξιοποιούνται και σε υπερπυκνωτές λόγω πολύ υψηλής αγωγιμότητας, αφού το rGO με την υψηλή ειδική επιφάνεια λειτουργεί σαν αγωγίμο δίκτυο, συνεισφέροντας στη ήδη καλή αγωγιμότητα των NPs, όπως για παράδειγμα, ένα τέτοιο ηλεκτρόδιο παρουσίασε υψηλή ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης, της τάξης των $220,1 \text{ Fg}^{-1}$ στα $0,5 \text{ Ag}^{-1}$, η οποία παρέμεινε σταθερή μετά από 3000 κύκλους φόρτισης/αποφόρτισης. Η βελτίωση των ηλεκτροχημικών επιδόσεων αποδίδεται στη χημική αλληλεπίδραση μεταξύ rGO και Fe_3O_4 , στη χαμηλή συσσωμάτωση και στο μικρότερο μέγεθος σωματιδίων [84].

Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες: Η εφαρμογή αυτή συνίσταται στην κατασκευή ηλεκτροδίων για ηλεκτροχημικούς αισθητήρες ανίχνευσης και μέτρησης ουσιών, μέσω ηλεκτροκατάλυσης των αντίστοιχων αντιδράσεων οξειδωσης/αναγωγής. Το υπόστρωμα γραφενίου ενισχύει την κατάλυση αντιδράσεων των NPs λόγω αγωγιμότητας και συμβάλλει στην ομοιόμορφη κατανομή και μέγεθος αυτών [77]. Επιπλέον, είναι δυνατή και η κατασκευή βιο-αισθητήρων, λόγω της βιοσυμβατότητας των NPs [89]. Έτσι, έχουν κατασκευαστεί αισθητήρες με καλή ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά και χαμηλό όριο ανίχνευσης για H_2O_2 [89], Bisphenol A [75], ασκορβικό οξύ, ντοπαμίνη, ουρικό οξύ, γαλακτικό οξύ [77].

Βιοιατρικές εφαρμογές: Το κύριο πλεονέκτημα του GO είναι ότι λόγω οξυγονομάδων δίνει σταθερές διασπορές σε φυσιολογικά περιβάλλοντα, ενώ η βιοσυμβατότητα και η χαμηλή τοξικότητα το καθιστούν ελπιδοφόρο για υλικό μεταφοράς φαρμάκων. Τα μειονεκτήματά του όμως συνίστανται στη χαμηλή απόδοση, τη συσσώρευση σε φυσιολογικούς ιστούς και την έλλειψη παρακολούθησης σε πραγματικό χρόνο της κατανομής του φαρμάκου στον ιστό-στόχο. Η ακινητοποίηση των Fe_3O_4 NPs, που ήδη έχουν εφαρμογή στην τεχνική MRI, στο GO, θα αναπτύξει ένα νέο νανομεταφορέα με διπλά λειτουργικά χαρακτηριστικά. Στο πλαίσιο αυτό, η ενίσχυση ιδιοτήτων των Fe_3O_4 από την MRI μπορεί να αξιοποιηθεί σε συνδυασμό με την μεταφορά φαρμάκου από το GO, για την αξιολόγηση σε πραγματικό χρόνο της διανομής του φαρμάκου, ώστε να απεικονίζεται ο όγκος και να μεγιστοποιείται το θεραπευτικό αποτέλεσμα. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην θεραπεία του καρκίνου, αφού η υποθεραπευτική δοσολογία εγκυμονεί κίνδυνο υποτροπής του όγκου και μπορεί να αναπτύξει και ανοχή στο φάρμακο [74].

Απορρόφηση αερίων: Λόγω του υψηλού πορώδους του νανοσύνθετου, είναι δυνατή η αξιοποίηση του σε εφαρμογές ρόφησης αερίων, όπως για παράδειγμα για H₂, για το οποίο μελέτη έδειξε ότι υλικό με ειδική επιφάνεια 418-901m²g⁻¹ παρουσίασε πρόσληψη υδρογόνου 0,88-1,44% κατά βάρος [79].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 4: Σύνθεση νανოსύνθετων υλικών Οξειδίου του Γραφενίου και Μαγνητίτη.

Η διαδικασία σύνθεσης του νανოსύνθετου υλικού περιλαμβάνει δύο στάδια, τη σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου (GO) και εν συνεχεία την ενσωμάτωση των νανოსωματιδίων μαγνητίτη στα νανοφύλλα.

4.1 Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου (GO)

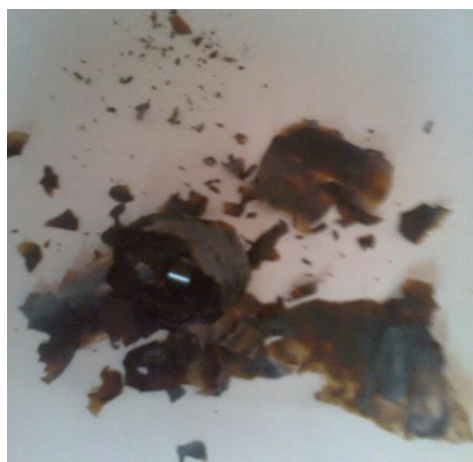
Το GO παρασκευάστηκε από σκόνη καθαρού γραφίτη Alfa Aesar~200 mesh σύμφωνα με τη τροποποιημένη μέθοδο του Hummers [91]. Συγκεκριμένα, 0,5 g σκόνης γραφίτη προστέθηκαν σε κρύο διάλυμα 40 mL πυκνού θειικού οξέως (H_2SO_4 , 98%) και 0,375 g νιτρικού νάτριου ($NaNO_3$) υπό έντονη ανάδευση για 1 ώρα, σε ένα λουτρό πάγου. Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης προστέθηκαν σε δόσεις 2,25 g υπερμαγγανικού καλίου ($KMnO_4$), με το λουτρό πάγου να παραμένει για ακόμα 2 ώρες, ώστε να ψύχει το μείγμα κάτω από τους $10^\circ C$. Στο διάστημα αυτό εκτελέστηκε συνεχής παρακολούθηση της θερμοκρασίας μέσω θερμομέτρου. Ο πάγος είναι ένα μέτρο ασφαλείας, προκειμένου να αποφευχθεί η πιθανότητα έκρηξης λόγω της αντίδρασης των πολύ ισχυρών οξειδωτικών H_2SO_4 και $KMnO_4$. Το μείγμα πήρε μια πράσινη καφέ απόχρωση και παρέμεινε σε ανάδευση για 5 ημέρες, προκειμένου να διασφαλιστεί η πλήρης οξείδωση του γραφίτη.

Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης προστέθηκαν στο μείγμα, που είχε πάρει ένα κεραμιδί χρώμα, 70 mL αραιού υδατικού διαλύματος 5% H_2SO_4 προκειμένου να διασπάσει το σχηματισμένο ίζημα αλάτων λόγω της οξείδωσης. Το μείγμα θερμάνθηκε στους $98^\circ C$ με τη βοήθεια θερμαινόμενης πλάκας για 1 ώρα με ανάδευση και πήρε ένα γκρι-μαύρο χρώμα. Επειδή η προσθήκη H_2SO_4 είναι εξώθερμη αντίδραση, η θερμοκρασία ανεβαίνει στους $60^\circ C$. Για το λόγο αυτό η θέρμανση στους $98^\circ C$ έγινε μετά την ολοκλήρωση της εξώθερμης αντίδρασης. Μετά την απομάκρυνση της θέρμανσης και την πτώση της θερμοκρασίας στους $60^\circ C$ προστέθηκαν στο



Σχήμα 4.1: Φωτογραφία του σταδίου ανάδευσης και θέρμανσης του μείγματος, κατόπιν προσθήκης υδατικού διαλύματος 5% H_2SO_4

μείγμα 2 mL υπεροξειδίου H_2O_2 30% και η ανάδευση συνεχίστηκε για ακόμα 2 ώρες, οπότε το μείγμα πήρε ένα φωτεινό κίτρινο χρώμα, ενδεικτικό του υψηλού βαθμού οξειδωσης του γραφίτη. Εν συνεχεία, με σκοπό να απομακρυνθούν τόσο τα υπολείμματα $KMnO_4$ όσο και τα υπολείμματα οξέων παραγώγων του, όπως το Mn_2O_7 , ακολουθήθηκε η ακόλουθη διαδικασία. Το μίγμα φυγοκεντρήθηκε για 10 λεπτά στις 4000rpm, προκειμένου να φύγει ο αρχικός διαλύτης, πλύθηκε με 600 mL υδατικού διαλύματος από 3% H_2SO_4 και 0.5% H_2O_2 και κατόπιν τέθηκε σε λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά ώστε να απολεπιστεί το οξείδιο του γραφίτη σε νανοφύλλα GO. Η διαδικασία επαναλήφθηκε έως ότου το διήθημα να είναι διαυγές και το ίζημα να μην έχει λευκό άλας, το οποίο αντιστοιχεί κατά μέσο όρο, για το σύνολο των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν, σε 7 φορές. Το H_2SO_4 και το H_2O_2 προκαλούν αναγωγή του $KMnO_4$ και του Mn_2O_7 σε $MnSO_4$, το οποίο είναι διαλυτό και άχρωμο, ενώ παράλληλα διασπούν τα άλατα-παράγωγα της αρχικής οξειδωσης. Στη συνέχεια, το μίγμα πλένεται και καθαρίζεται με 150 mL υδατικού διαλύματος 3% HCl για 2-3 φορές με ανάμειξη και φυγοκέντρηση, ώστε να εξουδετερωθούν τυχόν μεταλλικά ιόντα. Στη συνέχεια, πλένεται με αποσταγμένο νερό έως ότου αυξηθεί το όξινο, λόγω του HCl, pH έως την τιμή 7 (κατά μέσο όρο 4 φορές) και συνεπώς να απομακρυνθούν τυχόν εναπομείναντα όξινα μέρη. Τέλος, πλένεται με ακετόνη και ξηραίνεται στους $60^\circ C$ σε φούρνο υπό κενό για 12h. Μετά την ξήρανση, το GO λαμβάνεται υπό τη μορφή φλοιού και ακολουθεί λειοτρίβηση, ζύγιση και συλλογή του προϊόντος.



Σχήμα 4.2: Φωτογραφία του προϊόντος ξήρανσης σε φούρνο κενού (αριστερά) και του τελικού προϊόντος GO κατόπιν λειοτρίβησης (δεξιά)

4.2 Σύνθεση GO/Fe₃O₄ NPs

Το νανοσύνθετο υλικό κατασκευάστηκε με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής αυτό-συναρμολόγησης (self assembly) των NPs πάνω στα νανοφύλλα του GO [92]. Αρχικά, 30 mg GO, που παρασκευάστηκαν με τη προηγούμενη μέθοδο, διαλύθηκαν ομοιογενώς σε 40 mL υδατικού διαλύματος βρωμιούχου κετυλοτριμεθυλαμμώνιου (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) 1% κ.β. με χρήση υπερήχων για 30 λεπτά. Το CTAB είναι ένας κατιονικός πολυηλεκτρολύτης που λειτουργεί κυρίως σαν επιφανειοδραστική ουσία. Στη συνέχεια ακολουθεί φυγοκέντρηση 4 λεπτών στις 6000 rpm για την απομάκρυνση του διαλύτη και πλύσιμο με αποσταγμένο νερό και ομοίως φυγοκέντρηση. Μετά, το GO διαλύθηκε σε 40 mL υδατικού διαλύματος του ανιονικού πολυηλεκτρολύτη πολυ(νάτριο 4-στυρολοσουλφονικού) [poly(sodium 4-styrenesulfonate), PSS] με ανάδευση και ταυτόχρονη επιβολή υπερήχων για 30 λεπτά και το διάλυμα αποθηκεύτηκε για 12 ώρες. Η περίσσεια PSS απομακρύνθηκε με διαδοχικές φυγοκεντρήσεις 6 λεπτών στις 6000 rpm (κατά μ.ο 4) και στη συνέχεια το GO διαλύθηκε σε 40 mL αιθυλενογλυκόλης (EG) με χρήση υπερήχων για 30 λεπτά. Επισημαίνεται στο σημείο αυτό ότι η επιβολή υπερήχων συμβάλλει σημαντικά στην αποφλοίωση του GO.



Σχήμα 4.3: Φωτογραφία της φυγόκεντρος (αριστερά) και της διάταξης επιβολής υπερήχων με ταυτόχρονη ανάδευση (δεξιά)

Η κατασκευή του συνθέτου υλικού έγινε με μέθοδο solvothermal με μέσο πολυόλης, σε αντιστοιχία με τη μέθοδο σύνθεσης υλικού με CNTs [92, 93]. Τυπικά, 0,2 g FeCl₃·6H₂O διαλύθηκαν σε 40 mL διαλύματος EG/ενεργοποιημένου GO με υπερήχους μέχρι να σχηματιστεί σταθερό διάλυμα. Μετά από αυτό, 3,6 g NaAc και 1,0 g PEG προστέθηκαν με συνεχή ανάδευση για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, το εναιώρημα σφραγίστηκε σε ένα Teflon αυτόκλειστου από ανοξείδωτο χάλυβα (χωρητικότητα 200 mL) και θερμάνθηκε

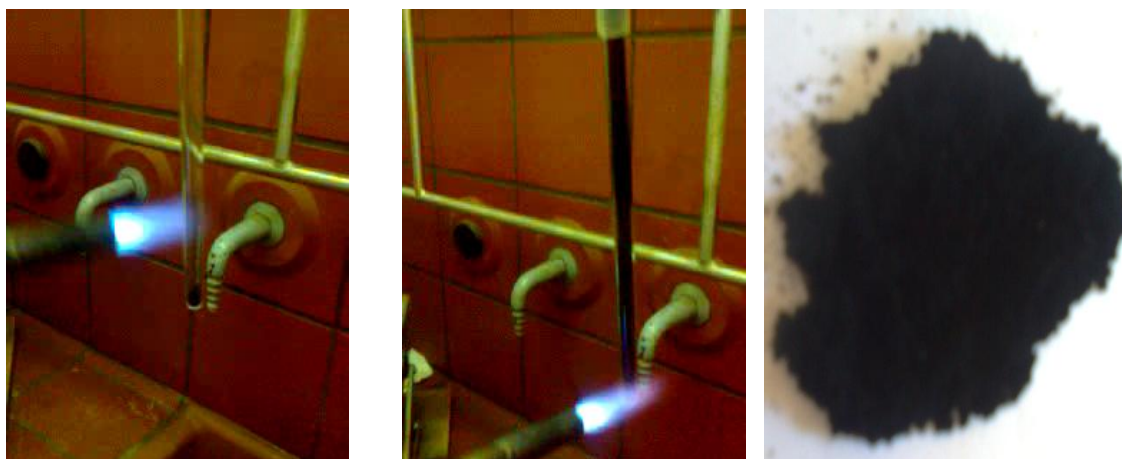
στους 200°C για 12 ώρες, και επακολούθησε φυσική ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, λαμβάνεται με διήθηση ένα μαύρο ίζημα, το οποίο πλένεται με ακετόνη και ξεραίνεται σε πυριαντήριο στους 60°C για 12 ώρες, με το τελικό προϊόν να είναι υπό τη μορφή σκόνης.



Σχήμα 4.4: Φωτογραφία του αυτόκλειστου με διάταξη θερμοστοιχείου για έλεγχο της θερμοκρασίας (αριστερά), του τελικού προϊόντος GO/Fe₃O₄ NPs (μέση) και rGO/Fe₃O₄ NPs (δεξιά)

4.3 Σύνθεση αναγμένου GO (reduced GO-rGO)/Fe₃O₄ NPs

Με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης που έχει η απομάκρυνση με αναγωγή των ομάδων οξυγόνου από το GO, στην κατανομή και το μέγεθος των νανοσωματιδίων, αλλά και στη δομή και τις ιδιότητες του νανοςύνθετου γενικότερα, παρασκευάστηκε σύνθετο υλικό αναγμένου οξειδίου του γραφενίου με Fe₃O₄ NPs. Η διαφορά με την ανωτέρω περιγραφείσα συνθετική οδό είναι ότι παρεμβάλλεται η θερμική αναγωγή του GO πριν την εφαρμογή της διαδικασίας σύνθεσης του νανοςύνθετου. Αρχικά, συγκεκριμένη ποσότητα GO τοποθετείται σε σωλήνα χαλαζία, ο οποίος συνδέεται με τη διάταξη κενού. Κατόπιν επιβολής του απαραίτητου κενού (σε κάποιες περιπτώσεις δυναμικά και στις υπόλοιπες στατικά), με τη βοήθεια φλόγιστρου θερμάνθηκε ο σωλήνας χαλαζία. Η επιβολή της θέρμανσης δεν έγινε απότομα, αλλά σταδιακά, με γρήγορη μετακίνηση του φλόγιστρου σε όλο το μήκος του σωλήνα, προς αποφυγή δυσμενών συνεπειών για το υλικό. Σε μικρό χρονικό διάστημα (της τάξεως των 4 sec) παρατηρείται διεύρυνση (expansion) των νανοφύλλων του GO λόγω απότομης αποτόνωσης αερίων CO και CO₂ που αναπτύχθηκαν μεταξύ των γραφενικών φύλλων. Τα αέρια αυτά, που είναι συνέπεια της αποδόμησης των οξυγονούχων ομάδων, δημιουργούν υψηλή πίεση μεταξύ των στοιβαγμένων στρωμάτων. Το τελικό προϊόν έχει τη μορφή ελαφρών πεταλιών. Το rGO είναι αρκετά πιο σκούρο, ενδεικτικό της επιτευχθείσας αναγωγής.

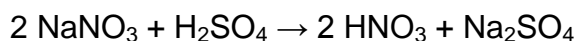


Σχήμα 4.5: Φωτογραφία της διαδικασίας θέρμανσης του GO κατά τη θερμική αναγωγή (αριστερά), της διεύρυνσης (expansion) των φύλλων GO (μέση) και του τελικού rGO (δεξιά)

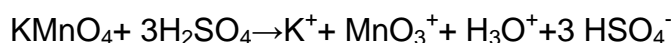
4.4 Μηχανισμοί διεργασιών

4.4.1 Μηχανισμός οξειδωσης γραφίτη-Παραγωγής GO

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η πολυπλοκότητα του γραφίτη με τη μορφή νιφάδων με εγγενή ελαττώματα κάνει την διαδικασία αποσαφήνισης των μηχανισμών οξειδωσης απαιτητική και δύσκολη. Επιπλέον, είναι πολύ σημαντικό ότι έχει διαπιστωθεί ποικιλία στα προϊόντα των αντιδράσεων, η οποία εξαρτάται κυρίως από τα οξειδωτικά μέσα, τις συνθήκες της αντίδρασης και την πρώτη ύλη του γραφίτη. Παρά ταύτα, διατυπώνονται ορισμένες γενικές αρχές, βάσει των οξειδωτικών μέσων που χρησιμοποιούνται. Οι συνθήκες της μεθόδου Hummers αποτελούσαν και αποτελούν ορισμένες από τις ισχυρότερες οξειδωτικές συνθήκες αντίδρασης. Το νιτρικό οξύ, που προκύπτει από την αντίδραση του άλατος NaNO_3 με το H_2SO_4 , σύμφωνα με την αντίδραση:



είναι ένα κοινό οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει ισχυρά τους αρωματικούς δακτυλίους άνθρακα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφόρων ειδών που περιέχουν οξυγόνο, όπως καρβοξύλια και κετόνες. Το KMnO_4 είναι κοινό οξειδωτικό, αλλά στην πραγματικότητα το ενεργό είδος είναι το επτοξείδιο του μαγγανίου (Mn_2O_7), ένα σκούρο κόκκινο έλαιο που παράγεται από την αντίδραση του KMnO_4 με το H_2SO_4 , σύμφωνα με τη ακόλουθη αντίδραση:



Ο γραφίτης περιέχει ικανό αριθμό εντοπισμένων ατελειών στην π -δομή του, ενώ αν οι παρατηρήσεις των Tromel και Russ στο συρρένιο εφαρμοστούν στο

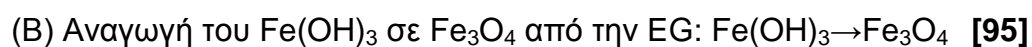
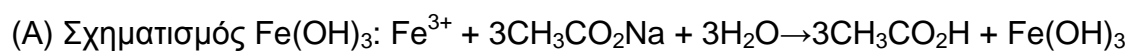
γραφίτη, θεωρούμε ότι η οξείδωση από το Mn_2O_7 δεν είναι σε αρωματικούς δακτυλίους αλλά κυρίως σε απομονωμένα αλκένια (ελαττώματα στα άκρα). Τέλος, και το H_2SO_4 είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο, ιδιαίτερα αν είναι πυκνό [34].

Πρόσφατα δημοσιεύτηκε ένας προτεινόμενος μηχανισμός για την οξείδωση του γραφίτη [94], βασισμένος σε προσομοίωση μοριακής δυναμικής φύλλων γραφενίου με δύο εγγενή ελαττώματα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης, μετά την αντίδραση με τα οξειδωτικά, ο γραφίτης μετατρέπεται σε ένωση παρεμβολής γραφίτη (GIC) με H_2SO_4 , το οποίο κάνει το γραφίτη πιο δραστικό στην οξείδωση αλλά χωρίς να μεταβάλλεται η δομή του γραφενίου. Η οξείδωση εκκινεί από τις ενεργές θέσεις του γραφενίου, δηλαδή τις άκρες και τις ατέλειες και έτσι παράγεται ένας μεγάλος αριθμός φαινολικών ομάδων πρώτα στα ενεργά σημεία και μετά επί του βασικού επιπέδου των φύλλων γραφενίου λόγω ισχυρής οξείδωσης. Ταυτόχρονα, οι διπλοί δεσμοί που συνδέονται με αυτά τα χημικά σημεία αντίδρασης μετατρέπονται σε απλούς δεσμούς. Καθώς η οξείδωση προχωρά, αφενός ένα μέρος των φαινολικών ομάδων συμπυκνώνονται για να σχηματίσουν C-O-C δεσμούς (αιθέρας), αφετέρου ένα μικρό ποσοστό αυτών που βρίσκονται σε ακμές ή ελαττώματα οξειδώνεται σε δυο γειτονικές κετόνες, δηλαδή οι φαινολικές ομάδες οξειδώνονται προς κινόνες. Στη συνέχεια, οι κετόνες μετατρέπονται σε -COOH. Αν οι γειτονικές ομάδες των -COOH είναι καρβοξύλια ή καρβονύλια, τότε λόγω της ηλεκτρονιοφιλικής επίδρασης και του ανιονικού μηχανισμού, οι ομάδες COOH αποκαρβοξυλιώνονται και διασπάται εύκολα ο δεσμός C-C μεταξύ τους. Εάν υπάρχουν τρεις άνθρακες που συνδέονται με υδρογόνο στα άκρα ενός βενζολικού δακτυλίου κατά την οξείδωση, τότε ένα μεθυλένιο (-CH₂) μπορεί να σχηματιστεί. Τέλος, υπάρχουν ακόμα κετόνες και ομάδες κινονών. Ως εκ τούτου, η ποσότητα των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου, εκτός των φαινολικών ομάδων, αυξάνεται καθώς η οξείδωση προχωρά.

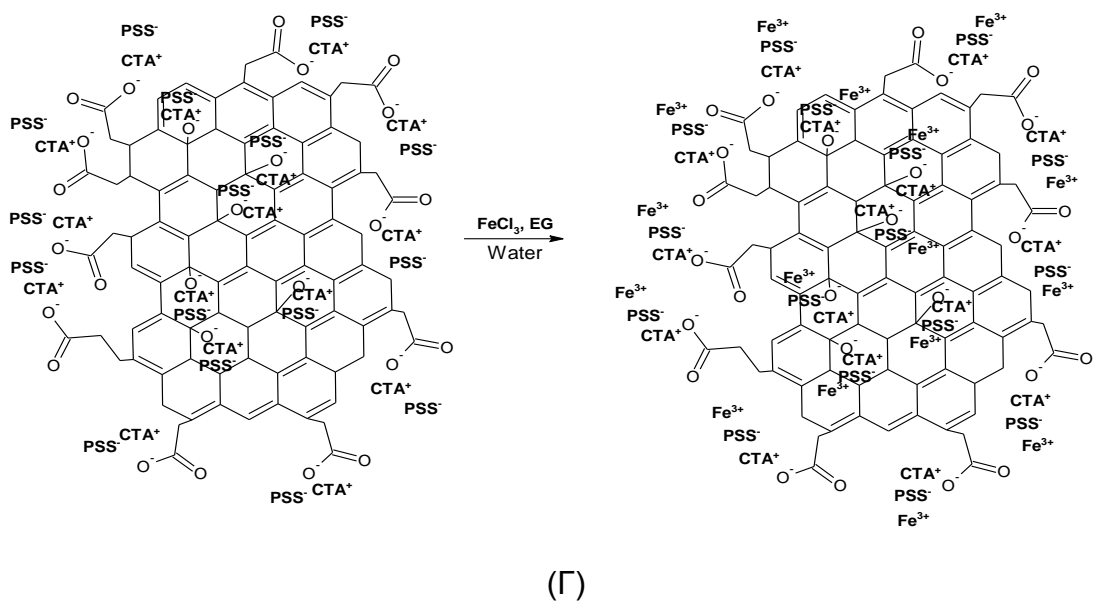
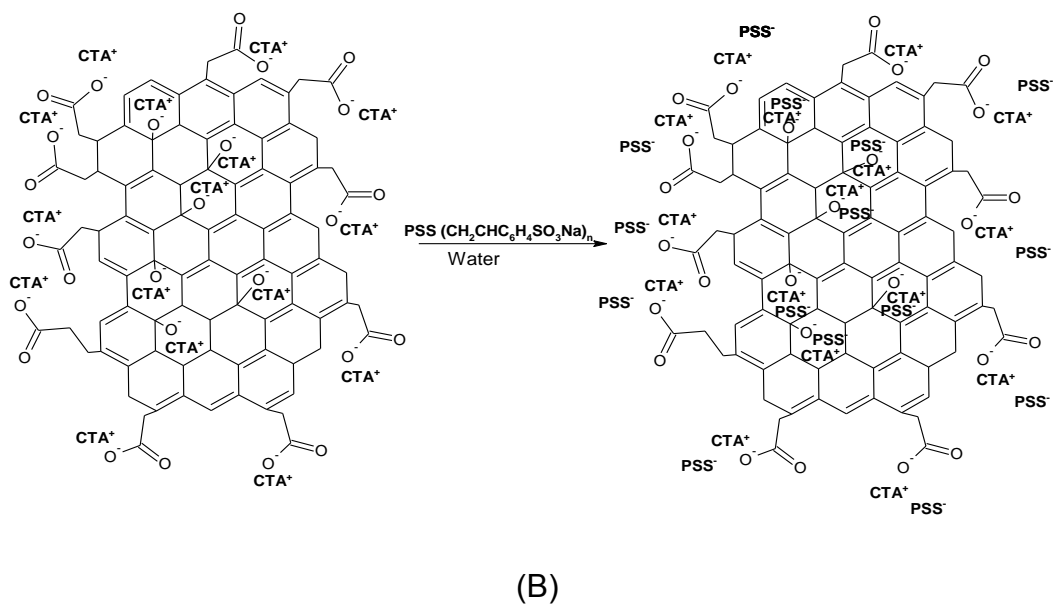
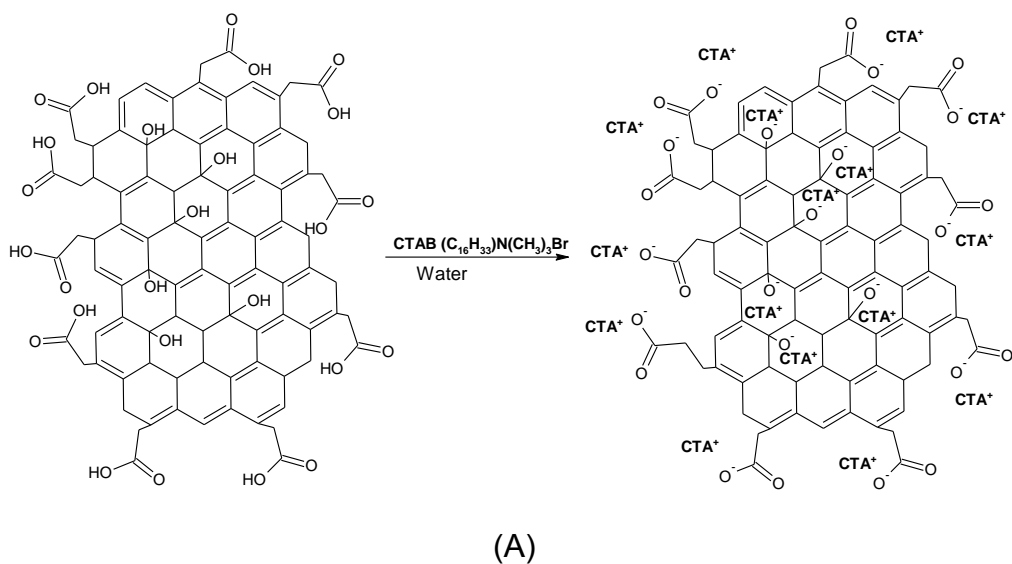
4.4.2 Μηχανισμός σύνθεσης του νανοσύνθετου GO(rGO)/Fe₃O₄ NPs

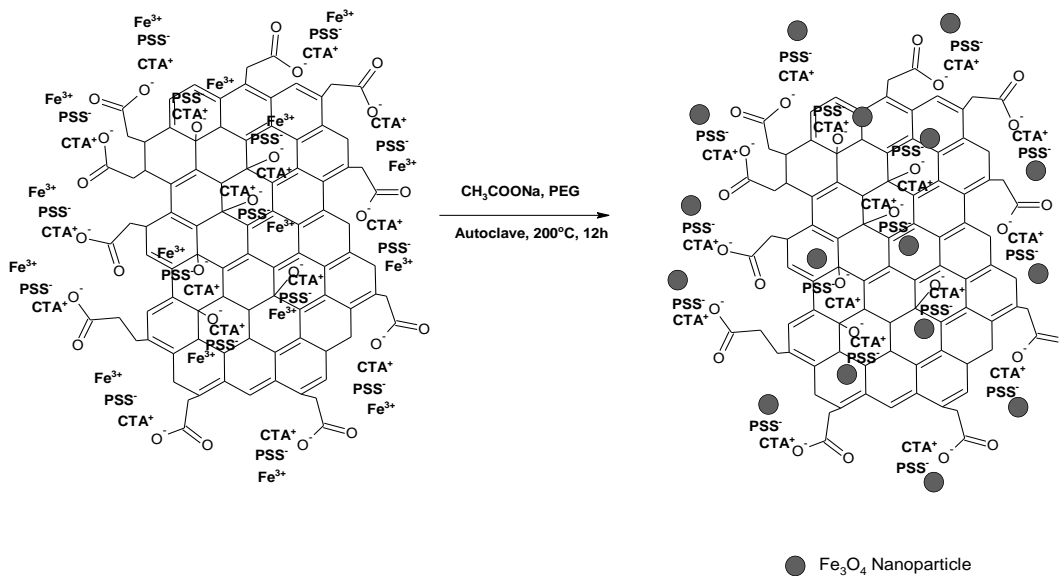
Ο μηχανισμός σύνθεσης του νανοσύνθετου GO(rGO)/Fe₃O₄ NPs απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 4.6. Πρώτον, θετικά φορτισμένα μόρια CTAB συνδέονται σταθερά με τις επιφάνειες του GO, ως ηλεκτροστατική άγκυρα για μακροϊόντα (Σχ.4.6A), και στη συνέχεια απορροφάται ο ανιονικός πολυηλεκτρολύτης PSS για να σχηματιστεί ένα συμπαγές στρώμα πολυμερούς

(Σχ.4.6B). Λόγω της υψηλής πυκνότητας των σουλφονικών ομάδων του αρνητικά φορτισμένου πολυηλεκτρολύτη PSS, τα θετικά ιόντα Fe^{3+} στο διάλυμα θα πρέπει πρώτα τυχαία να συνδεθούν και να αλληλεπιδράσουν με τις σουλφονικές ομάδες μέσω ηλεκτροστατικής έλξης (Σχ.4.6Γ) και μετά να αναχθούν μερικώς *in situ* σε ιόντα Fe^{2+} . Εν συνέχεια συγκατακρημνίζονται σε Fe_3O_4 κατά τη διάρκεια της solvothermal μεθόδου (Σχ.4.6Δ). Η διαδικασία φόρτωσης των νανοσωματιδίων δεν είναι απότομη, αλλά συνήθως εξαρτάται από την ενεργοποίηση του GO. Τα θετικά μεταλλικά ιόντα μπορούν να προσροφώνται κατά προτίμηση σε ορισμένες τοποθεσίες λόγω ατελειών των φύλλων GO, οι οποίες λειτουργούν ως προτιμητέες θέσεις πυρηνοποίησης για το σχηματισμό μεγαλύτερων κρυστάλλων. Η ύπαρξη επαρκούς αριθμού χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου, όπως υδροξύλια και καρβοξύλια, είναι σημαντικός παράγοντας για την επιλεκτική πυρηνοποίηση των σωματιδίων. Το GO καλύφθηκε με ένα αρνητικά φορτισμένο πολυ ηλεκτρολύτη με την τεχνική της πολυμερικής περιτύλιξης, κάτι που μπορεί να εξασφαλίσει ομοιογενή και υψηλής πυκνότητας κάλυψη των αρνητικών φορτίων στις επιφάνειές του. Αυτό επιτρέπει τη δημιουργία ενός πυκνού συγκροτήματος από θετικά φορτισμένα ιόντα, ούτως ώστε το συγκρότημα αυτό να ολοκληρωθεί στη βάση της ηλεκτροστατικής έλξης. Στη συνέχεια, η συμπαγής στρώση περιτυλίξεως των μαγνητικών Fe_3O_4 NPs συντέθηκε με solvothermal μέθοδο στην επιφάνεια του GO [92]. Η γήρανση στους 200°C για 12 ώρες οδηγεί στο σχηματισμό μαγνητίτη. Η πιθανή διαδικασία αντιδράσεως μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



Η αιθυλενογλυκόλη (EG) παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των νανοσωματιδίων. Είναι ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο με σχετικά υψηλό σημείο ζέσεως και χρησιμοποιείται ευρέως στη διεργασία πολυόλης για παραγωγή μονής διασποράς νανοσωματιδίων μεταλλικών οξειδίων. Ωστόσο, τα μαγνητικά σωματίδια με δομή σπινελίου έχουν μια ισχυρή τάση να συσσωματώνονται κατά τη διάρκεια του σχηματισμού τους στη διαδικασία υγρής φάσης. Για να ληφθούν σωματίδια Fe_3O_4 χαμηλής διασποράς, η συνθετική διαδρομή που χρησιμοποιήσαμε έχει τρία νέα κρίσιμα χαρακτηριστικά.





(Δ)

Σχήμα 4.6: Γραφική απεικόνιση των σταδίων του μηχανισμού ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων μαγνητίτη στο GO.

Πρώτον, το οξικό νάτριο (CH_3COONa - NaAc) προστέθηκε για ηλεκτροστατική σταθεροποίηση ώστε να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των σωματιδίων. Επίσης, ο ρόλος του είναι διπλός, διότι η προσθήκη του φαίνεται να βοηθά στην αναγωγή του FeCl_3 σε Fe_3O_4 μέσω της EG. Πειράματα ελέγχου έδειξαν ότι τα ιόντα Fe^{3+} δεν θα μπορούσαν να αναχθούν μόνο με EG υπό τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης. Δεύτερον, η πολυαιθυλενογλυκόλη προστίθεται σαν επιφανειοδραστική ουσία και ως ένα πρόσθετο αποτρεπτικό μέτρο κατά της συσσωμάτωσης των σωματιδίων. Το τρίτο χαρακτηριστικό είναι η αυξημένη θερμοκρασία της αντίδρασης (200°C), η οποία είναι αναγκαία για την παραγωγή Fe_3O_4 . Τέλος, με τη μέθοδο αυτή, λόγω της εμφάνισης πολλών κέντρων πυρηνοποίησης και της επακόλουθης αργής ανάπτυξης των NPs, επιτυγχάνεται η σύνθεση νανοσωματιδίων χαμηλής διασποράς, ομοιόμορφης δηλαδή κατανομής των επιμέρους μεγεθών [93].

4.5 Ονοματολογία δειγμάτων και απόδοση πειραμάτων

Τα δείγματα που συντέθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας κωδικοποιήθηκαν ως εξής: α) τα δείγματα οξειδίου του γραφενίου ως «GrO». Κάποια πειράματα εκτελέστηκαν με διπλάσιες ποσότητες, σε σχέση με τις καθορισθείσες στη παράγραφο 4.1.1, προκειμένου να παραχθεί αρκετή ποσότητα υλικού τόσο για τα επόμενα στάδια όσο και για τις τεχνικές χαρακτηρισμού. Στις περιπτώσεις αυτές, επειδή οι τελικές φυγοκεντρήσεις

καθαρισμού με το υδατικό διάλυμα 3% H₂SO₄ και 0.5% H₂O₂ έγιναν σε δύο φιάλες και ομοίως ξηράνθηκαν, τα δείγματα κωδικοποιούνται με Α ή Β β) στα νανοσύνθετα που συντέθηκαν προστίθεται στο τέλος το «NPA», ενώ ανάλογα με την ποσότητα πρόδρομης ένωσης σιδήρου, σε σχέση με αυτήν της παραγράφου 4.1.2, μπαίνει και δεκαδικό πρόθεμα, για παράδειγμα για μισή ποσότητα προστίθεται το «0.5NPA» και γ) τα δείγματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου ως «GrOR» και τα αντίστοιχα νανοσύνθετα ομοίως με «NPA». Στους πίνακες που ακολουθούν καταγράφονται οι αποδόσεις κάθε πειράματος. Οι χαμηλές αποδόσεις της αναγωγής του GO οφείλονται σε μεγάλο βαθμό στην απώλεια βάρους λόγω απομάκρυνσης των ομάδων οξυγόνου.

Δείγματα	Ποσότητα Γραφίτη (g)	Ποσότητα GO (g)- Απόδοση (-%)
GrO 01	0,5	0,3703 - 74%
GrO 02A	1	0,3175 (A)+ 0.3814 (B) = 0.7 - 70%
GrO 02B		
GrO 03A	1	0,3042 (A)+ 0.4780 (B) = 0.7822 - 78,22%
GrO 03B		
GrO 04A	1	0,3668 (A)+ 0.3738 (B) = 0.7406 - 74,06%
GrO 04B		

Πίνακας 4.1: Πίνακας αποδόσεων πειραμάτων σύνθεσης GO

Δείγματα	Ποσότητα GO (mg)	Ποσότητα rGO (mg)- Απόδοση (-%)
GrO 01R	34,4	20 - 58,8%
GrO 03A R	100	48,7 - 48,7%
GrO 03B R	100	47,9 - 47,9%
GrO 04A R	100	55,8 - 55,8%
GrO 04B R	100	51,5 - 51,5%

Πίνακας 4.2: Πίνακας αποδόσεων κατά την αναγωγή του GO σε rGO

Δείγματα	Ποσότητα GO/rGO (mg)	Ποσότητα FeCl ₃ ·6H ₂ O (g)	Απόδοση
GrO 01NPA	30	0.2	0.1637
GrO 01R NPA	15	0.1	0.0455
GrO 03A NPA	30	0.2	0.1152
GrO 04A 0.5 NPA	30	0.1	0.0949
GrO 04A 0.25 NPA	30	0.5	0.068
GrO 01 0.5 NPA	30	0.1	0.0988
GrO 04AR 0.25 NPA	30	0.5	0.0721
GrO 04AR 0.5 NPA	30	0,1	0.0875

Πίνακας 4.3: Πίνακας αποδόσεων κατά τη σύνθεση GO(rGO)/Fe₃O₄ NPs

4.6 Τεχνικές χαρακτηρισμού

Για τη μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων τόσο των τελικών προϊόντων GO(rGO)/Fe₃O₄ NPs, όσο και των ενδιάμεσων GO και rGO, χρησιμοποιούνται πλήθος πειραματικών τεχνικών χαρακτηρισμού, κυρίως φασματοσκοπικές και μικροσκοπίας, μεταξύ των οποίων είναι και η φασματοσκοπία Raman, η περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM), η φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) και η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA). Ακολούθως γίνεται συνοπτική περιγραφή των αρχών λειτουργίας και του γενικού θεωρητικού υπόβαθρου των ανωτέρω τεχνικών.

4.6.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction-XRD)

Η αλληλουχία των φαινομένων διάχυσης και εποικοδομητικής συμβολής των ακτίνων Χ οδηγεί στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ. Το φαινόμενο διάχυσης των ακτίνων Χ συμβαίνει όταν αυτές αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια των ατόμων ενός υλικού, τα οποία εν συνεχεία συμπεριφέρονται ως σημειακές πηγές δευτερογενούς ακτινοβολίας Χ, οι οποίες ακτινοβολούν προς όλες τις κατευθύνσεις και χωρίς αλλαγή του μήκους κύματος. Η διαχεόμενη ακτινοβολία Χ από τα ηλεκτρόνια που εκπέμπουν τη δευτερογενή ακτινοβολία συνεχίζοντας τη πορεία της μέσα στο κρύσταλλο αλληλεπιδρά με τα περιοδικά διατεταγμένα άτομα και παρουσιάζονται φαινόμενα συμβολής, η οποία αν είναι εποικοδομητική ή μη ενισχυτική προκύπτει αντίστοιχα ενίσχυση ή απόσβεση των ακτίνων Χ. Γίνεται αντιληπτό ότι μια κρυσταλλική ουσία, λόγω της περιοδικότητας των ατόμων της εκπέμπει δευτερογενή ακτινοβολία σε συγκεκριμένες διευθύνσεις, δηλαδή περιθλά τις ακτίνες Χ σύμφωνα με τη συνθήκη του Bragg. Αντιθέτως, μια άμορφη ουσία διαχέει ή σκεδάζει τις ακτίνες Χ ομοιόμορφα στο χώρο. Η συνθήκη του Bragg εκφράζεται από τη σχέση:

$$2d\eta\mu\theta=n\lambda$$

όπου θ η γωνία πρόσπτωσης, d η απόσταση μεταξύ των δύο πλεγματικών επιπέδων και $n=1,2,\dots$ η τάξη περίθλασης. Επομένως περίθλαση συμβαίνει μόνο αν σε ένα κρύσταλλο η διαφορά πορείας μεταξύ των ακτίνων που ανακλώνται από τα διαδοχικά επίπεδα είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ της ακτινοβολίας.

Στην ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X, μιας μη καταστροφικής μεθόδου, το δοκίμιο τοποθετείται σε κατάλληλο δειγματοφορέα στο κέντρο του γωνιομέτρου, το οποίο περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα στο επίπεδο ανάκλασης των ακτίνων X. Δέχεται μονοχρωματική ακτινοβολία, μέσω μονοχρωμάτων, η οποία περιθλάται μόνο όποτε προσπίπτει σε συγκεκριμένη οικογένεια παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων, σύμφωνα με τη συνθήκη του Bragg. Περιστρέφεται και ο ανιχνευτής, κατά γωνία 2θ και αυτός, ώστε να ανιχνεύει ανά πάσα στιγμή τις ανακλώμενες ακτίνες. Από την καταγραφή της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της γωνίας 2θ , προκύπτει το διάγραμμα περίθλαση ακτίνων-X (XRD Diagram). Σε κάθε κορυφή του ικανοποιείται η συνθήκη για την αντίστοιχη γωνία 2θ για συγκεκριμένη οικογένεια επιπέδων. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X ενός υλικού το χαρακτηρίζει μονοσήμαντα, διότι καθορίζεται από ικανό αριθμό παραμέτρων.

Από τη συνθήκη του Bragg για κάθε κορυφή του διαγράμματος μπορεί να υπολογιστεί η απόσταση d των πλεγματικών επιπέδων, ενώ υπολογίζεται το μέγεθος μικρών κρυστάλλων από το πάχος B της καμπύλης ανάκλασης στη μέση της αντίστοιχης έντασης με βάση τη σχέση του Scherrer: $t = 0.89\lambda/B\cos\theta_B$. Τονίζεται ότι ο υπολογισμός του μεγέθους με βάση τη σχέση αυτή περιέχει σφάλμα, διότι η τιμή που λαμβάνεται ανταποκρίνεται στο μέσο, και όχι στο μέγιστο μέγεθος κόκκων και γι' αυτό εμφανίζεται απόκλιση τιμών [96].

Πιο συγκεκριμένα, για τα δείγματα GO και rGO χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων X D5000 της Siemens στο οποίο η ακτινοβολία προέρχονταν από λυχνία χαλκού με $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$, σε περιοχή σάρωσης $2\theta=0-45^\circ$, με βήμα $0.02^\circ/3s$, ενώ για τα δείγματα GO-rGO/NPs περιθλασίμετρο ακτίνων X Brucker Advance D8 με $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ και σάρωση δειγμάτων σε περιοχή $2\theta=9-70^\circ$, με βήμα $0.04^\circ/0.8s$.

4.6.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (Fourier Transform IR Spectroscopy)

Ένα υπέρυθρο φάσμα αντιπροσωπεύει ένα δακτυλικό αποτύπωμα ενός δείγματος με κορυφές απορρόφησης που αντιστοιχούν στις συχνότητες των δονήσεων μεταξύ των δεσμών των ατόμων που απαρτίζουν το υλικό. Επειδή κάθε διαφορετικό υλικό είναι ένας μοναδικός συνδυασμός των ατόμων, δεν υπάρχουν δύο ενώσεις που παράγουν ακριβώς το ίδιο υπέρυθρο φάσμα. Ως εκ τούτου, η υπέρυθρη φασματοσκοπία μπορεί να οδηγήσει σε μια θετική

ταυτοποίηση (ποιοτική ανάλυση) του κάθε είδους του υλικού. Επιπλέον, το μέγεθος των κορυφών στο φάσμα είναι μια άμεση ένδειξη της ποσότητας του υλικού που είναι παρόν. Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) αναπτύχθηκε προκειμένου να ξεπεραστούν περιορισμοί όπως η αργή διαδικασία της σάρωσης, προκειμένου να μετρώνται όλες οι υπέρυθρες συχνότητες ταυτόχρονα. Αυτό επιτεύχθη με μια απλή οπτική συσκευή, το συμβολόμετρο, το οποίο παράγει ένα μοναδικό τύπο του σήματος το οποίο έχει όλες τις υπέρυθρες συχνότητες. Το σήμα μπορεί να μετρηθεί πολύ γρήγορα, και έτσι ο χρόνος ανά δείγμα μειώνεται σε λίγα δευτερόλεπτα. Επειδή ο αναλυτής απαιτεί ένα φάσμα συχνοτήτων προκειμένου να προβεί σε αναγνώριση, το μετρούμενο σήμα παρεμβολής δεν μπορεί να ερμηνευθεί άμεσα. Ένα μέσο "αποκωδικοποίησης" των μεμονωμένων συχνοτήτων είναι η γνωστή μαθηματική τεχνική που ονομάζεται μετασχηματισμός Fourier [97].

Τα επιμέρους τμήματα ενός αναλυτή είναι η πηγή της ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο, το δείγμα, ο ανιχνευτής και ο Η/Υ που επεξεργάζεται τα δεδομένα μέσω μετασχηματισμού Fourier και αποδίδει το φάσμα απορρόφησης. Στην περιοχή υπερύθρου του φάσματος (IR) συμβαίνουν απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις ή κάμψεις των δεσμών των μορίων για ενώσεις με μόνιμη διπολική ροπή, που μεταβάλλεται κατά την παραμόρφωση του μορίου και απορροφούν ισχυρά στην περιοχή υπερύθρου. Εκτός από τις δονήσεις και τις κάμψεις υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking) ή στρεβλώνεται (twisting) κ.λπ. Για την ερμηνεία των φασμάτων IR λαμβάνονται υπόψη ότι οι απορροφήσεις χαρακτηριστικών ή δραστικών ομάδων εμφανίζονται συνήθως στην περιοχή $4000-1500\text{ cm}^{-1}$, οι απορροφήσεις σκελετού εμφανίζονται στην περιοχή κάτω των 1500 cm^{-1} (περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων) Οι χαρακτηριστικές ομάδες δίνουν μία ή περισσότερες απορροφήσεις, που εξαρτώνται από τη φύση και τη θέση τους στο μόριο, ή και δυσδιάκριτες ασθενείς απορροφήσεις [98].

Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν δισκία KBr σε φασματομέτρο FTIR JASCO 4200, ενώ η σάρωση των δειγμάτων έγινε σε περιοχή $350-4000\text{ cm}^{-1}$.

4.6.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (Field Emission Scanning Electron Microscopy-FESEM)

Το FESEM είναι μικροσκόπιο που λειτουργεί με ηλεκτρόνια αντί φωτός. Αυτά τα ηλεκτρόνια ελευθερώνονται από μια πηγή εκπομπής πεδίου. Το αντικείμενο σαρώνεται από τα ηλεκτρόνια σύμφωνα με ένα σχέδιο zig-zag. Χρησιμοποιείται για να απεικονίσει πολύ μικρές τοπογραφικές λεπτομέρειες της επιφάνειας αντικειμένων. Με την τεχνική αυτή μπορούν να παρατηρηθούν δομές μεγέθους έως και 1 nm. Τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται από μια πηγή εκπομπής πεδίου και επιταχύνονται σε υψηλό ηλεκτρικό πεδίο. Εντός της στήλης υψηλού κενού τα λεγόμενα πρωτογενή ηλεκτρόνια εστιάζονται και εκτρέπονται από ηλεκτρονικούς φακούς για να παράγουν μια στενή δέσμη σάρωσης που βομβαρδίζει το δείγμα. Ως αποτέλεσμα, εκπέμπονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια από κάθε σημείο σάρωσης του αντικείμενου. Η γωνία και η ταχύτητα αυτών των δευτερογενών ηλεκτρονίων σχετίζεται με την επιφανειακή δομή του αντικείμενου. Ένας ανιχνευτής δεσμεύει τα δευτερογενή ηλεκτρόνια και παράγει ένα ηλεκτρονικό σήμα. Αυτό το σήμα ενισχύεται και μετατρέπεται σε εικόνα σάρωσης που αναπαράγεται σε μια οθόνη ή σε μια ψηφιακή εικόνα που μπορεί να αποθηκευτεί για περαιτέρω επεξεργασία. Για να παρατηρηθεί ένα αντικείμενο πρέπει πρώτα να καταστεί ηλεκτρικά αγώγιμο. Αυτό γίνεται με επικάλυψη των δειγμάτων με ένα εξαιρετικά λεπτό στρώμα (1,5 - 3,0 nm) από χρυσό. Επιπλέον, τα αντικείμενα δεν θα πρέπει να μεταβάλλουν το κενό, για παράδειγμα με την απώλεια μορίων νερού ή αερίων.

Σε τυποποιημένα ηλεκτρονικά μικροσκόπια τα ηλεκτρόνια παράγονται κυρίως με θέρμανση νήματος βολφραμίου σε θερμοκρασία 2800°C. Σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM) γίνεται χωρίς θέρμανση αλλά χρησιμοποιείται η λεγόμενη «εν ψυχρώ» πηγή. Μια εξαιρετικά λεπτή και αιχμηρή βελόνα βολφραμίου διαμέτρου 10^{-7} - 10^{-8} m λειτουργεί ως κάθοδος μπροστά από την πρωτεύουσα και δευτερεύουσα άνοδο. Η τάση μεταξύ καθόδου και ανόδου είναι της τάξης των 0,5 έως 30 kV. Επειδή η δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται από την πηγή είναι περίπου 1000 φορές μικρότερη από ό, τι σε ένα πρότυπο μικροσκόπιο, η ποιότητα της εικόνας είναι σημαντικά καλύτερη. Για τη λειτουργία απαιτείται υψηλό κενό (10^{-8} Torr) στη στήλη του μικροσκοπίου. Τα επιμέρους τμήματα είναι οι συμπυκνωτές φακοί, το ρεύμα στους οποίους προσδιορίζει τη διάμετρο της δέσμης, τα πηνία σάρωσης, που

εκτρέπουν την ακτίνα ηλεκτρονίων πάνω στο αντικείμενο σε μοτίβο zig zag, ο αντικειμενικός φακός που εστιάζει τη δέσμη ηλεκτρονίων στο αντικείμενο και τα πηνία stigmator που χρησιμοποιούνται για τη διόρθωση των ανωμαλιών στην x και y εκτροπή της δέσμης [99]. Για την παρατήρηση των δειγμάτων της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, τα οποία επιχρυσώθηκαν αναλόγως, χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έντασης πεδίου NOVA NanoSEM της FEI, τάσης λειτουργίας 10 kV.

4.6.4 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία Raman στηρίζεται στο φαινόμενο διάχυσης μιας ακτίνας φωτός καθώς περνάει μέσα από μια διαφανή ουσία. Εάν χρησιμοποιηθεί ακτίνα μονοχρωματικής ακτινοβολίας, τότε η ενέργεια που διαχέεται αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου (98%) από ακτινοβολία συχνότητας παρόμοιας με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (διάχυση Rayleigh), αλλά ένα μέρος της αποτελείται από μερικές διακεκριμένες συχνότητες άνω και κάτω από τη συχνότητα της προσπίπτουσας. Η διάχυση αυτή ονομάζεται Raman. Σήμερα στη φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιούνται ακτίνες λέιζερ με πολύ στενή περιοχή συχνοτήτων. Η ακτίνα αυτή υπόκειται σε δύο είδη διάχυσης όταν περάσει μέσα από το δείγμα. Οι φασματικές γραμμές των οποίων η συχνότητα είναι μικρότερη της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας καλούνται γραμμές Stokes (Stokes lines) και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση, ενώ οι φασματικές γραμμές με συχνότητα μεγαλύτερη καλούνται γραμμές anti-Stokes (anti-Stokes lines), και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις. Στη δεύτερη αυτή περίπτωση η περίσσεια ενέργειας μεταφέρεται στα φωτόνια καθώς τα μόρια επανέρχονται στην αρχική θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Η εξήγηση του φαινομένου Raman, κατά την κβαντομηχανική, είναι ότι όταν ακτινοβολία (φωτόνια) συχνότητας ν και ενέργειας h προσπέσει πάνω σε μόρια μιας ένωσης τότε αυτά υπόκεινται σε ελαστικές διαθλάσεις και ένας ανιχνευτής, σε ορθή γωνία ως προς την κατεύθυνση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μπορεί να δεχθεί διαθλώμενα φωτόνια ενέργειας $h\nu$ και συχνότητας ν . Εάν όμως υπάρξει ανταλλαγή ενέργειας κατά τη διάρκεια των “ανελαστικών” συγκρούσεων μεταξύ φωτονίων και μορίων, πράγμα που συμβαίνει στην πραγματικότητα, τότε τα

μόρια κερδίζουν ή χάνουν ποσότητα ενέργειας. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο επιτρεπόμενων καταστάσεων αντιπροσωπεύει αλλαγές στη δονητική και/ή περιστροφική ενέργεια του μορίου. Στην περίπτωση του φαινομένου Raman οι κβαντικές ενεργειακές μεταβολές οφείλονται στη δυνατότητα πόλωσης του χημικού μορίου, δηλαδή την ικανότητα ενός ατόμου ή μορίου να υποστεί διαχωρισμό κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο.

Η φασματοσκοπία Raman είναι κυρίως φασματοσκοπία εκπομπής και το φασματόμετρο που χρησιμοποιείται είναι σχεδόν παρόμοιο με αυτό της ορατής περιοχής του φωτός, με βασική διαφορά την πηγή της ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία που διαχέεται από το δείγμα κατευθύνεται με καθρέπτες σε ένα φασματόμετρο που λειτουργεί στην περιοχή του ορατού. Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από ένα πρίσμα χαλαζία ή φράγμα περίθλασης, όπως στο φασματόμετρο IR. Η ακτινοβολία, στην περίπτωση των λέιζερ ανιχνεύεται με ένα φωτοηλεκτρικό ανιχνευτή, του οποίου τα σήματα μετά από ενίσχυση καταγράφονται σε Η/Υ όπου μπορούν να επεξεργασθούν και να ερμηνευθούν με σύγκριση. Με το φάσμα Raman λαμβάνονται πληροφορίες για τη δομή των χημικών μορίων [100]. Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε φασματοσκόπιο microRaman της εταιρίας Renishaw Ramanscope 1000® σε εύρος συχνοτήτων $180-4000\text{ cm}^{-1}$, με μονοχρωματική δέσμη Laser He-Ne στα $632,8\text{ nm}$. Η ενέργεια στην πηγή είναι 19 mWatt και η ενέργεια στο δείγμα είναι $4,9\text{ mWatt}$.

4.6.5 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis-TGA)

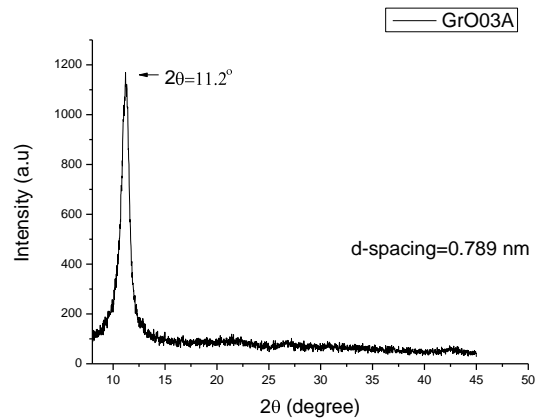
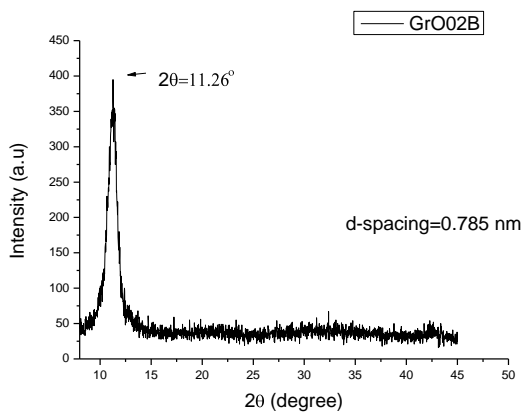
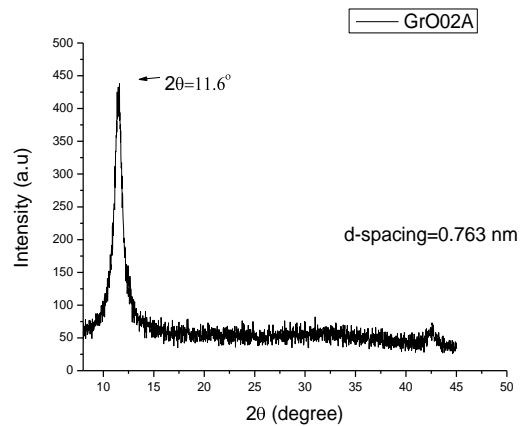
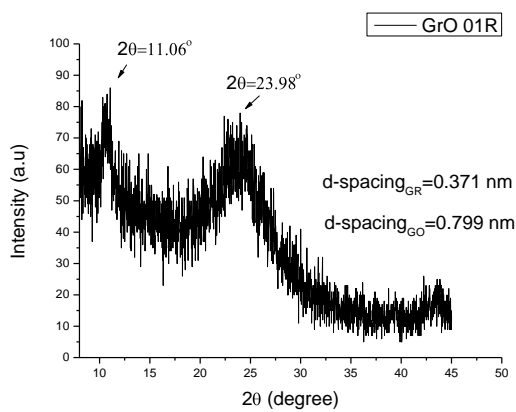
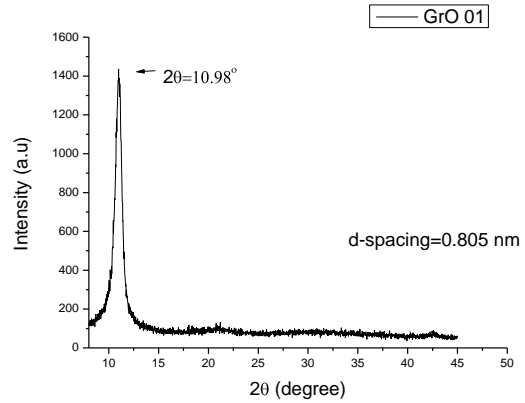
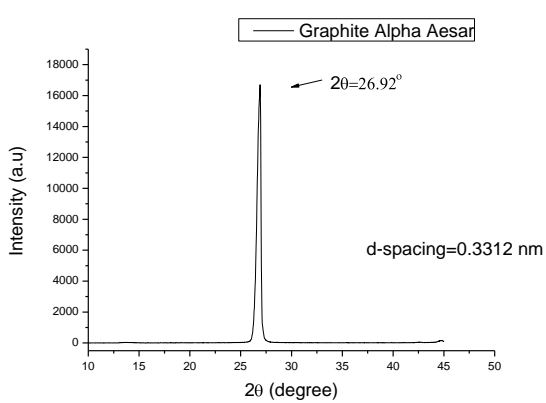
Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) είναι μια μέθοδος θερμικής ανάλυσης στην οποία μετρώνται οι μεταβολές στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών ως συνάρτηση της αύξησης της θερμοκρασίας (με σταθερό ρυθμό θέρμανσης), ή ως μία συνάρτηση του χρόνου (με σταθερή θερμοκρασία και / ή σταθερή απώλεια μάζας). Παρέχει πληροφορίες σχετικά με φυσικά φαινόμενα, όπως μεταβάσεις φάσης δεύτερης τάξης (εξάτμιση, εξάχνωση, απορρόφηση κλπ) και για χημικά φαινόμενα όπως χημιαπορρόφηση, αποδιαλυτοποίηση, αποσύνθεση και αντιδράσεις στερεού-αερίου. Κοινές εφαρμογές του TGA είναι ο χαρακτηρισμός υλικών μέσω της ανάλυσης των χαρακτηριστικών προτύπων αποσύνθεσης, οι μελέτες των μηχανισμών υποβάθμισης και της κινητικής της αντίδρασης και ο προσδιορισμός του οργανικού περιεχομένου σε ένα δείγμα.

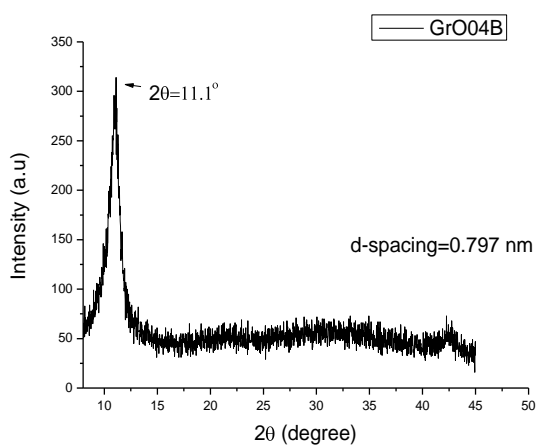
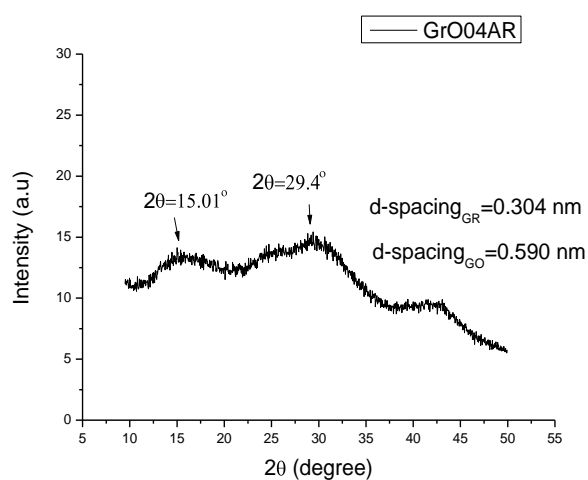
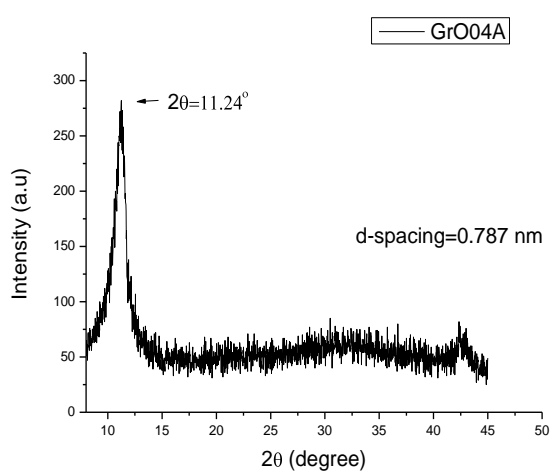
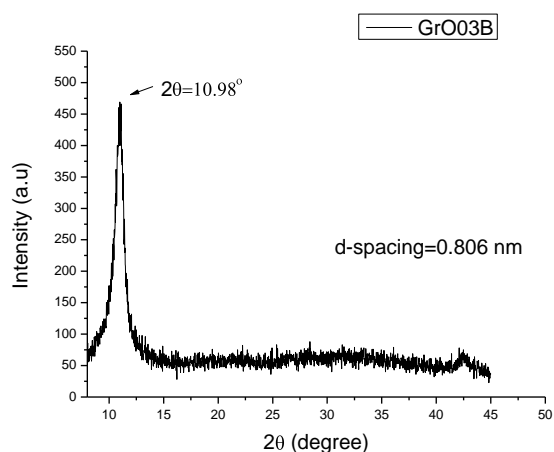
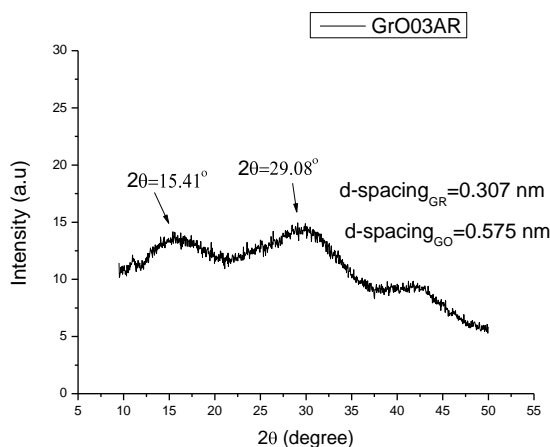
Στηρίζεται στον υψηλό βαθμό ακρίβειας σε τρεις μετρήσεις: της μεταβολής της μάζας, της θερμοκρασίας και της αλλαγής της θερμοκρασίας. Ως εκ τούτου, οι βασικές απαιτήσεις είναι μια ζυγαριά ακριβείας με δειγματοφορέα και ένας προγραμματιζόμενος κλίβανος. Ο κλίβανος μπορεί να προγραμματιστεί είτε για σταθερό ρυθμό θέρμανσης είτε για θέρμανση ώστε να αποκτηθεί μια σταθερή απώλεια μάζας με το χρόνο. Ανεξάρτητα από αυτό, το δείγμα τοποθετείται σε ένα μικρό, ηλεκτρικά θερμαινόμενο κλίβανο εφοδιασμένο με ένα θερμοστοιχείο που παίρνει ακριβείς μετρήσεις της θερμοκρασίας. Ένα δείγμα αναφοράς μπορεί να τοποθετηθεί σε άλλη ισορροπία σε ένα ξεχωριστό θάλαμο. Η ατμόσφαιρα στο θάλαμο του δείγματος μπορεί να καθαρίζεται με ένα αδρανές αέριο για την αποφυγή οξειδωσης. Για τη μέτρηση μικρότερων δειγμάτων της τάξης του ενός μικρογραμμαρίου, χρησιμοποιείται μικροζυγός από κρύσταλλο χαλαζία. Το όργανο TGA ζυγίζει συνεχώς ένα δείγμα καθώς αυτό θερμαίνεται σε θερμοκρασίες μέχρι 2000°C. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, τα διάφορα συστατικά του δείγματος αποσυντίθενται και το ποσοστό βάρους κάθε μεταβολής της μάζας μπορεί να μετρηθεί. Τα αποτελέσματα παρίστανται γραφικά με τη θερμοκρασία επί του Χ-άξονα και την απώλεια μάζας επί του Υ-άξονα. Γνωρίζοντας τη μάζα του υλικού έναρξης και της συνολικής μάζας των εγκλεισμάτων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η στοιχειομετρική αναλογία για τον υπολογισμό της επί τοις εκατό μάζας της ουσίας σε ένα δείγμα. Τέλος, χρησιμοποιείται για να αξιολογηθεί η θερμική σταθερότητα ενός υλικού [101]. Οι μετρήσεις TGA των δειγμάτων έγιναν στο θερμοζυγό TGA/SDTA851e. Για όλα τα δείγματα που ήταν ή περιείχαν rGO οι μετρήσεις έγιναν σε εύρος 0-800°C, με ρυθμό θέρμανσης 10 °C και ροή αέρα 50ml/min. Σε δείγματα που ήταν ή περιείχαν GO, προκειμένου να αποφευχθεί η ταχεία διεύρυνση των φύλλων, παρόμοια με το μηχανισμό της θερμικής αναγωγής, οι μετρήσεις έγιναν σε εύρος 0-800°C, με χαμηλό ρυθμό θέρμανσης 1°C και ροή αέρα 50 ml/min.

Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα-Ανάλυση

5.1 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

5.1.1 Διαγράμματα Οξειδίου-Αναγμένου Οξειδίου του Γραφενίου (GO-rGO)





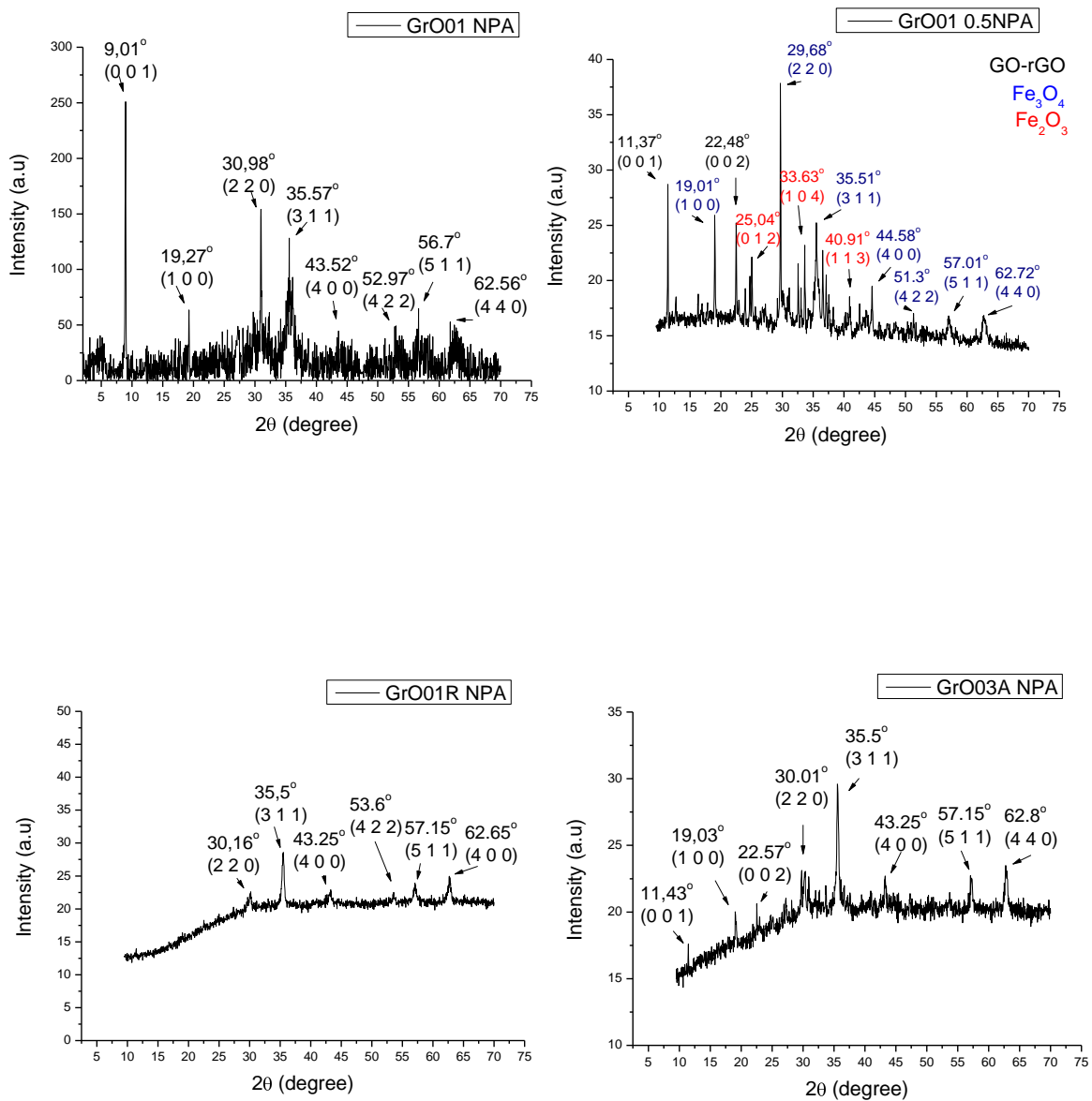
Αρχικά παρατηρούμε ότι η κορυφή περίθλασης του γραφίτη υπό μορφή σκόνης που χρησιμοποιήθηκε σαν πρώτη ύλη παρασκευής του GO, μέσω οξείδωσης, είναι στις $2\theta=26.92^\circ$, που αντιστοιχεί στην ανάκλαση από τα επίπεδα (0 0 2). Μέσω της συνθήκης του Bragg υπολογίζεται η απόσταση των επιπέδων ($d\text{-spacing}$) που αντιστοιχεί και στην ενδοστρωματική απόσταση των

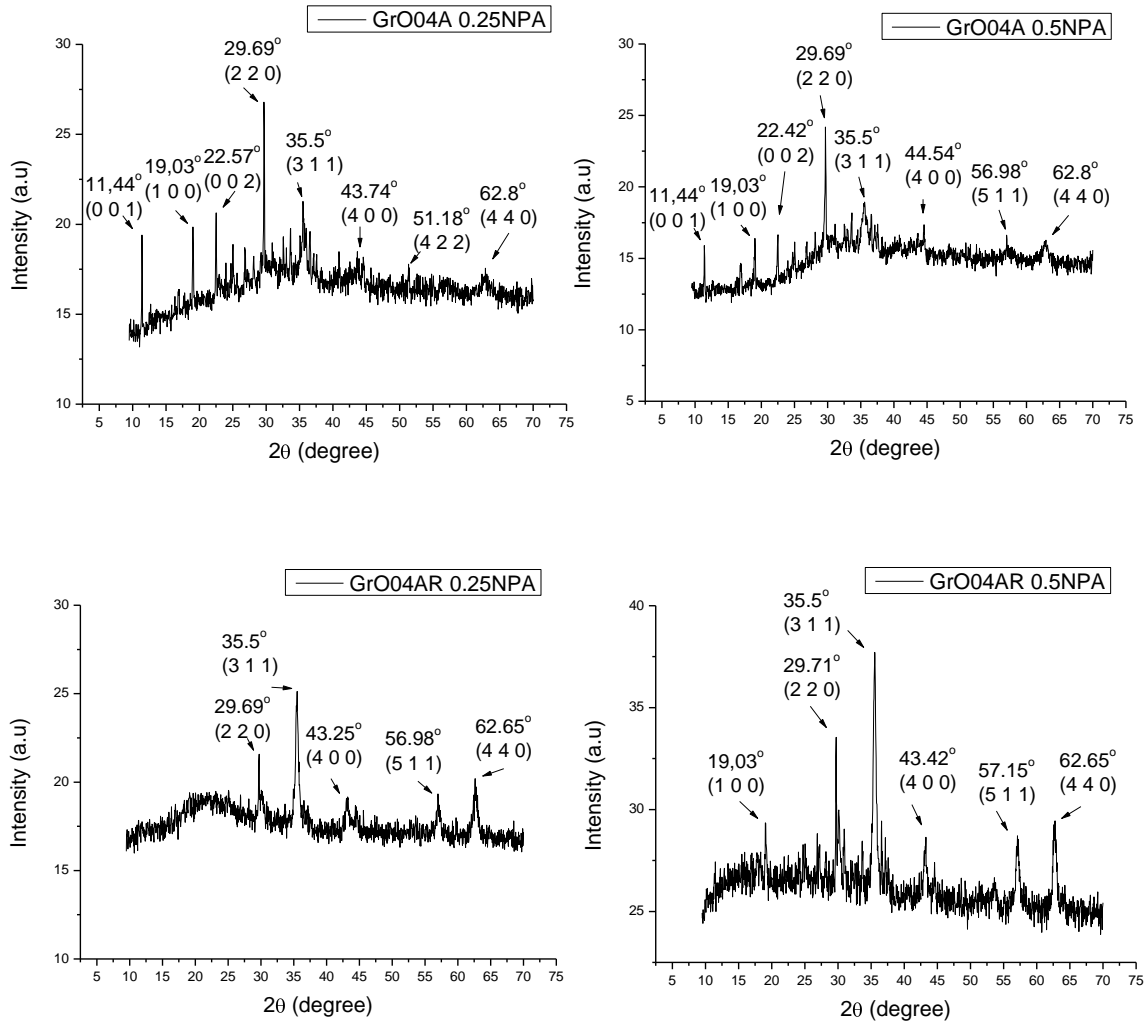
επιπέδων του γραφίτη και είναι ίση με 0.3312 nm. Αναφορικά με το GO, παρατηρούνται έντονες κορυφές περίθλασης πλησίον των $2\theta=11^\circ$ που αντιστοιχούν στην ανάκλαση από τα επίπεδα (0 0 1), καθώς και πάρα πολύ ασθενείς κορυφές στις $2\theta=42^\circ$ που αντιστοιχούν στην ανάκλαση από τα επίπεδα (1 0 0), σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία [24, 39, 71, 82, 89] (ενδεικτικά). Οι κορυφές αυτές περίθλασης υποδεικνύουν ότι το στοίβαγμα τύπου AB του γραφίτη υφίσταται και στα γραφενικά φύλλα του GO, επομένως μιλάμε για ολιγοστρωματικό GO [39]. Επιπλέον, οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε αρκετά μεγαλύτερες ενδοστρωματικές αποστάσεις, σε σχέση με το καθαρό γραφίτη. Ενδεικτικά αναφέρονται για το GrO01 κορυφή περίθλασης $2\theta=10.98^\circ$ που αντιστοιχεί σε $d\text{-spacing}=0.805$ nm, για το GrO03A κορυφή περίθλασης $2\theta=11.2^\circ$ που αντιστοιχεί σε $d\text{-spacing}=0.789$ nm και για το GrO04A κορυφή περίθλασης $2\theta=11.24^\circ$ που αντιστοιχεί σε $d\text{-spacing}=0.787$ nm. Αυτό οφείλεται στην χαλαρή και πιο αραιή στοίβαξη του GO, εξαιτίας της παρουσίας πολλών εμφωλιασμένων χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου και εξαιτίας των ελαττωμάτων που προκαλούνται από την οξειδωση [89]. Επιπλέον, η σύνδεση των ομάδων και στις δύο πλευρές των γραφενικών φύλλων προσδίδει μια επιφανειακή τραχύτητα σε ατομική κλίμακα [24].

Αναφορικά με το rGO, παρατηρούμε ότι αφενός μεν η κορυφή του GO μειώνεται σε ένταση, αφετέρου μεταφέρεται σε μεγαλύτερες γωνίες περίθλασης, πλησίον του $2\theta=15^\circ$ για τα GrO03AR και GrO04AR, ενώ παραμένει στις 11° για το GrO01R. Επιπλέον, παρατηρούμε την εμφάνιση νέας πολύ ασθενούς κορυφής περίθλασης στο εύρος $2\theta=24^\circ\text{-}29^\circ$ που αντιστοιχεί σε μικρότερα $d\text{-spacing}$, ενώ η κορυφή στις 42° εξαφανίζεται τελείως. Η εμφάνιση της νέας κορυφής αποδίδεται στην (0 0 2) ανάκλαση του rGO, και αποδεικνύει τη μερική αναγωγή του GO σε γραφένιο κατά τη θερμική ανόπτηση, δεδομένου ότι και η απώλεια των οξυγονομαδών έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του $d\text{-spacing}$ [73, 75, 80, 88, 89]. Η κορυφή αυτή είναι πολύ ευρεία, υποδεικνύοντας ότι τα ελεύθερα γραφενικά νανοφύλλα είναι πολύ ασθενώς διατεταγμένα κατά μήκος της κατεύθυνσης στοίβαξης [39]. Επιπλέον, αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι το στρωματικό rGO έχει διογκωθεί σε μεγάλο βαθμό και παρουσιάζει περισσότερο άτακτη στοίβαξη και λιγότερα συσσωματωμένα γραφενικά φύλλα [71] και παράλληλα αποτελεί ένδειξη μερικής αποκατάστασης της γραφιτικής δομής των νανοφύλλων [24]. Η ύπαρξη της αρχικής κορυφής

στη περίπτωση του GrO01R υποδηλώνει ότι δεν έχουν αναχθεί και συναφώς μετατραπεί σε rGO όλα τα νανοφύλλα του GO, εφόσον η κορυφή παρέμεινε στις ίδιες μοίρες αλλά με πολύ χαμηλή ένταση [85], ενώ στη περίπτωση των GrO03AR και GrO04AR, όπου η κορυφή μειώθηκε πολύ σε ένταση και μετατοπίστηκε σε μεγαλύτερες γωνίες, ότι η αναγωγή σε μικρό ποσοστό νανοφύλλων ήταν μικρής έκτασης.

5.1.2 Διαγράμματα νανοςύνθετου υλικού (GO-rGO)/Fe₃O₄ NPs





Αναφορικά με τα διαγράμματα των υλικών (GO-rGO)/Fe₃O₄ NPs, αρχικά παρατηρούμε, σε σχέση και με τα αντίστοιχα διαγράμματα της φάσης του GO/rGO, την εμφάνιση των κορυφών στις γωνίες 2θ με τιμές 19.03°, 29.69°, 35.5°, 42.9°, 53.6°, 57.15°, 62.8° που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (1 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), (4 4 0) που αποδίδονται στη κρυσταλλική κυβική εδροκεντρωμένη δομή αντίστροφου σπινελίου του Fe₃O₄. Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται στην πλειοψηφία τους σε όλα τα δείγματα (για παράδειγμα στο GrO04AR 0.25NPA, δεν είναι τόσο διακριτές οι κορυφές στις 19.03° και 53.6°) και σε πολύ κοντινό εύρος τιμής. Συνεπώς τα νανοσωματίδια μαγνητίτη σχηματίστηκαν επιτυχώς στην επιφάνεια των γραφενικών φύλλων. Επιπλέον, οι κορυφές περίθλασης είναι σχετικά ευρείες, γεγονός που υποδηλώνει το μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων [24, 71, 74, 75, 81, 83, 88, 89]. Από την εξίσωση του Scherrer υπολογίζεται το μέγεθος των

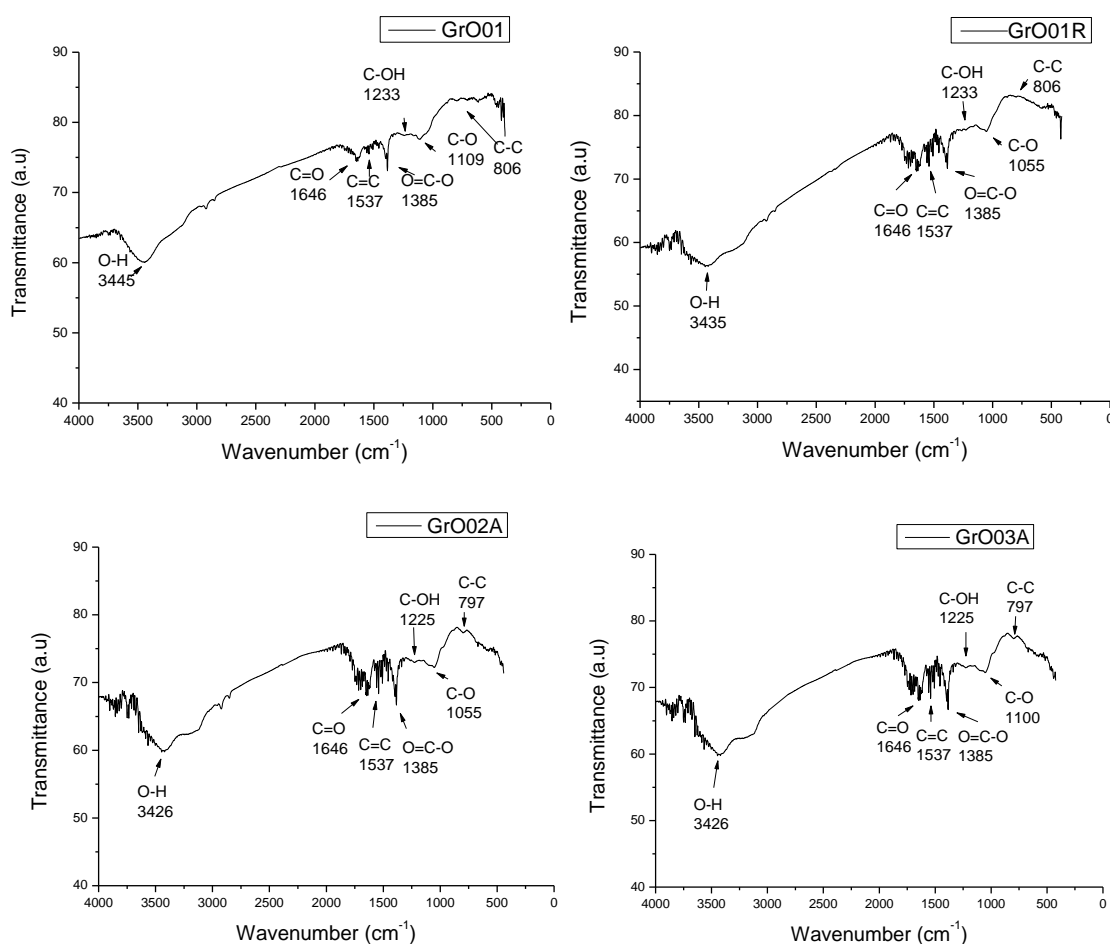
νανοσωματιδίων για την περίπτωση της κορυφής των 35.5° του GrO01R NPA ίσο με 35 nm και για την περίπτωση της κορυφής των 35.5° του GrO04AR 0.5NPA ίσο με 30.3 nm. Επισημαίνεται ότι ο υπολογισμός αυτός υπόκειται σε σφάλμα, καθώς υπολογίζει το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων, ενώ ασφαλείς μετρήσεις γίνονται με τη βοήθεια ηλεκτρονιικού μικροσκοπίου σε επόμενη ενότητα. Εξαιρέση από τα ανωτέρω αποτελεί το δείγμα GrO01 0.5NPA, στο οποίο πέρα από τις κορυφές του μαγνητίτη εμφανίζονται και οι κορυφές 25.04° , 33.63° , 40.91° που αποδίδονται στα κρυσταλλικά επίπεδα (0 1 2), (1 0 4), (1 1 3) της κυβικής δομής του μαγκεμίτη Fe_2O_3 [76, 79]. Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται λόγω της οξειδωσης του μαγνητίτη που τον μετασχηματίζει σε μαγκεμίτη [68]. Τα νανοσωματίδια του μαγνητίτη είναι ευαίσθητα στις ατμοσφαιρικές συνθήκες, για το λόγο αυτό στη πειραματική διαδικασία, οι επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν, πέρα από τις λοιπές λειτουργίες, αποτελούν και ένα φράγμα για την περαιτέρω οξειδωση των NPs. Το φράγμα αυτό συχνά δεν είναι επαρκές για τα πολύ δραστικά αυτά σωματίδια, για αυτό το λόγο στη συγκεκριμένη περίπτωση η οξειδωση πιθανώς έλαβε χώρα στη διαδικασία κάθαρσης και ξήρανσης του υλικού μετά την απομάκρυνση από το αυτόκλειστο. Παρά ταύτα, και ο μαγκεμίτης είναι σιδηριμαγνητικό υλικό με παραμαγνητικές ιδιότητες για μεγέθη κάτω από 10 nm και συνεπώς εκτιμάται ότι η ύπαρξή του δεν επηρεάζει τις τελικές μαγνητικές ιδιότητες του υλικού [69]. Τέλος, σε πρώτη φάση η μεταβολή στη ποσότητα της πρόδρομης ουσίας σιδήρου δεν φαίνεται να επηρεάζει την κρυσταλλικότητα και τον σχηματισμό των NPs.

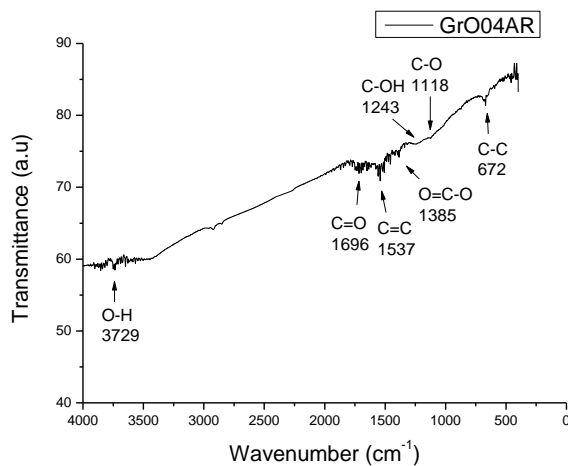
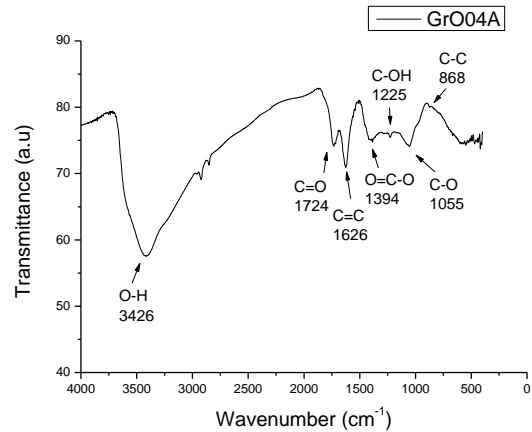
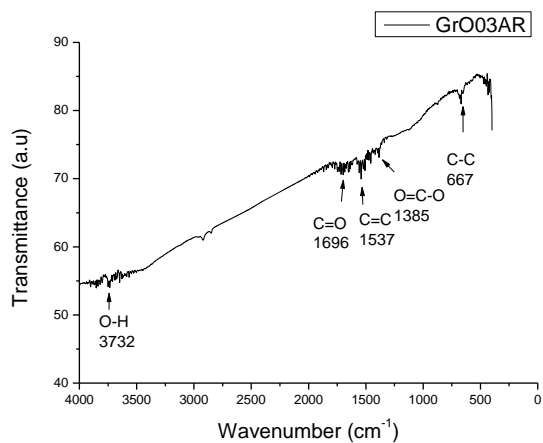
Όσον αφορά τις φάσεις του GO και του rGO στο νανοςύνθετο, ένα πρώτο συμπέρασμα είναι ότι η αναγωγή του GO δεν επηρεάζει το σχηματισμό του νανοςύνθετου και συνεπώς οι εναπομείνουσες χαρακτηριστικές ομάδες και ατέλειες πλέγματος του rGO επαρκούν για την ολοκλήρωση του μηχανισμού σχηματισμού των NPs. Επιπλέον, όσον αφορά τα σύνθετα με rGO, σε σχέση και με τα αρχικά διαγράμματα, παρατηρούμαι ότι εξαφανίζονται τελείως οι κορυφές του rGO, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ανάπτυξη των κρυστάλλων Fe_3O_4 μεταξύ των ενδιάμεσων στρωμάτων του rGO σε συνδυασμό με την κατεργασία με υπερήχους ανέστειλε την στοίβαξη τους σε τακτική δομή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης συγκαταβύθισης, με αποτέλεσμα την αποτροπή της συσσωμάτωσης των νανοφύλλων, την απολέπιση του GO και συναφώς την

εξαφάνιση των κορυφών περίθλασης [39, 71, 74]. Όσον αφορά τα σύνθετα με GO, παρατηρούμε ότι αφενός οι κορυφές περίθλασης στις 11° μειώνονται αισθητά σε ένταση, αφετέρου έχουμε την εμφάνιση νέας ασθενούς κορυφής πλησίον των 22° η οποία αποδίδεται στην (0 0 2) ανάκλαση του rGO. Από αυτά συμπεραίνουμε ότι πρώτον το GO κατά τη solvothermal διαδικασία-σχηματισμού του νανοσύνθετου μέσω αναγωγής από την EG, υπόκειται και αυτό ταυτόχρονα σε αναγωγή και ανάγεται μερικώς σε rGO. Δεύτερον, η διαδικασία σχηματισμού των NPs αποτρέπει σε μεγάλο βαθμό την συσσώματωση και στοίβαξη των γραφενικών φύλλων, με αποτέλεσμα το τελικό νανοσύνθετο να απαρτίζεται από περισσότερα ελεύθερα και λιγότερα συσσωματωμένα γραφενικά νανοφύλλα GO,rGO ασθενώς διατεταγμένα κατά μήκος της κατεύθυνσης στοίβαξης [24, 77, 80, 82, 85].

5.2 Φασματοσκοπία υπερέυθρου (FTIR)

5.2.1 FTIR φάσματα Οξειδίου-Αναγμένου Οξειδίου του Γραφενίου (GO-rGO)



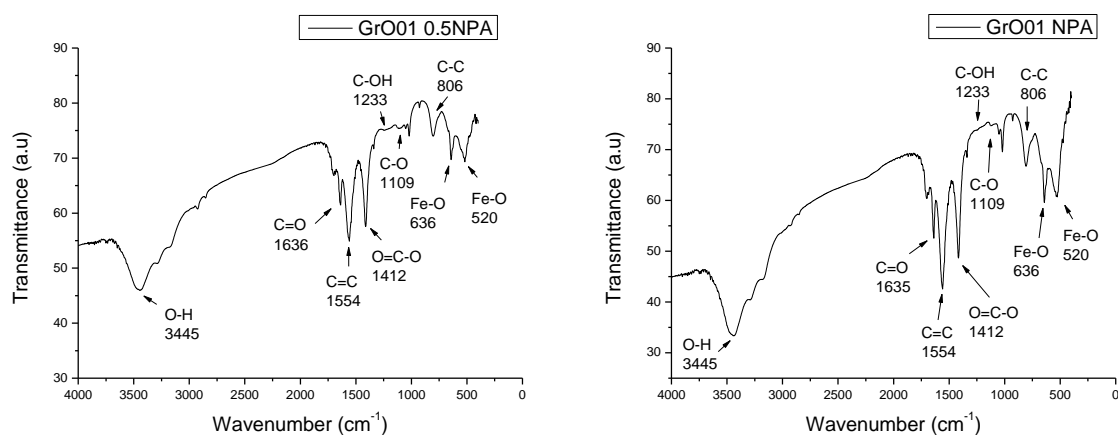


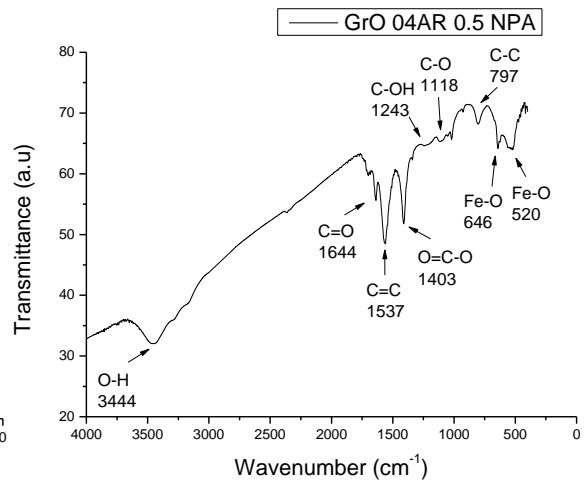
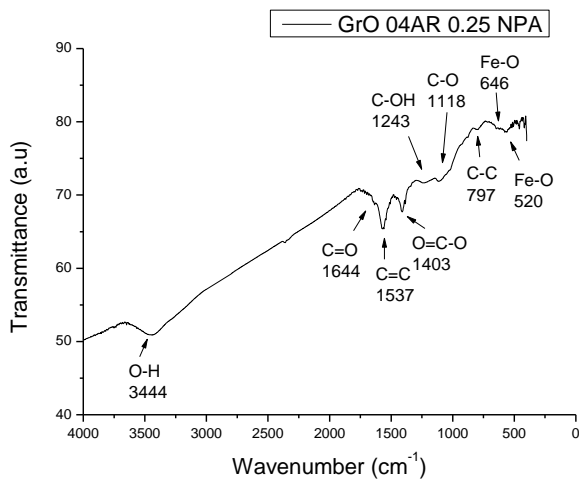
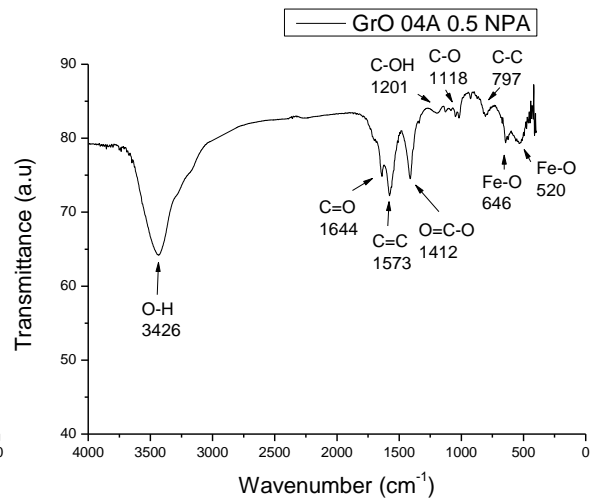
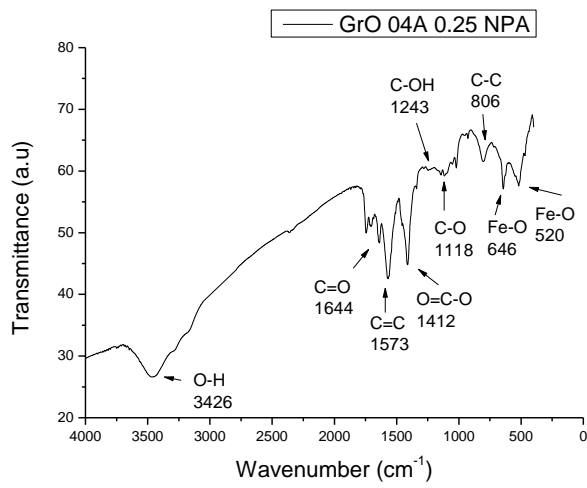
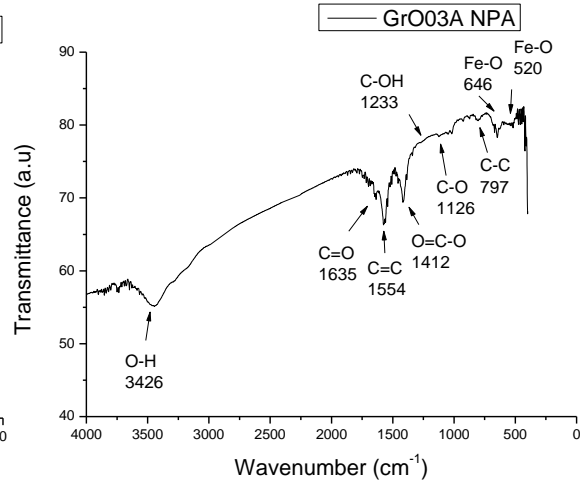
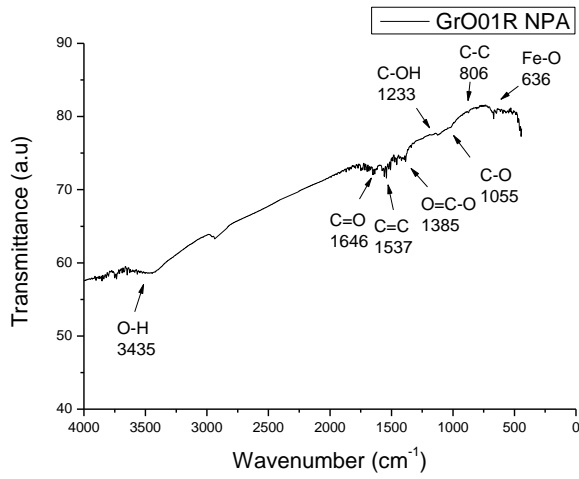
Ανωτέρω παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου δειγμάτων GO, rGO. Παρατίθενται μόνο τα «Α», δεδομένου ότι με τα αντίστοιχα «Β» υπήρχε πλήρης ταύτιση. Αναφορικά με τα φάσματα του GO, είναι εμφανείς οι κορυφές απορρόφησης των χαρακτηριστικών ομάδων που προστέθηκαν κατά την οξείδωση. Η έντονη κορυφή που εμφανίζεται στις 1646 cm^{-1} για τα 01,2A,3A και στις 1724 cm^{-1} για το 4A αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης (stretching) του δεσμού C=O των καρβοξυλικών οξέων ή καρβονυλίων. Οι χαρακτηριστικές έντονες κορυφές στα 3.426 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού O-H των προσροφημένων μορίων του νερού και των δομικών ομάδων OH του GO. Οι έντονες κορυφές στα $1537\text{-}1626\text{ cm}^{-1}$ είναι αποτέλεσμα των σκελετικών δονήσεων δομής των αρωματικών δεσμών C=C του sp^2 μη οξειδωμένου γραφιτικού δικτύου. Επιπλέον, οι ασθενείς κορυφές στα 1.225 cm^{-1} και οι κορυφές στα $1055\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών C-OH των καρβοξυλίων και στις δονήσεις τάσης των C-O των εποξυ ή αλκοξυ ομάδων αντίστοιχα. Η κορυφή στα $1394\text{-}1385$

cm^{-1} αντιστοιχεί στη συμμετρική απορρόφηση κάμψης του συμπλόκου $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ των καρβοξυλίων. Τέλος, οι ασθενείς κορυφές πλησίον των 800cm^{-1} οφείλονται στις σκελετικές δονήσεις δομής των δεσμών $\text{C}-\text{C}$. Από τα ανωτέρω, συμπεραίνουμε ότι το GO αποτελείται από οξειδωμένους και μη τομείς, με τους πρώτους να έχουν χαρακτηριστικές ομάδες καρβοξυλίων, υδροξυλίων και εποξυ /αιθερομάδες, σε ταύτιση με τα διατυπωμένα δομικά μοντέλα (Lerf-Klinowski).

Όσον αφορά το rGO, ένα πρώτο συμπέρασμα είναι ότι οι κορυφές που αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου είτε μειώνονται πολύ σε ένταση (03A,04A) είτε δεν εμφανίζονται καθόλου, όπως για παράδειγμα οι κορυφές $\text{C}-\text{OH}$ στα 1225cm^{-1} και $\text{C}-\text{O}$ στα 1100cm^{-1} του 03AR σε σχέση με το 03A. Επιπλέον, γίνονται εντονότερες οι κορυφές που σχετίζονται με τους δεσμούς $\text{C}=\text{C}$ και $\text{C}-\text{C}$ του sp^2 γραφίτικού δικτύου του rGO. Γίνεται αντιληπτό ότι στις περιπτώσεις αυτές η θερμική αναγωγή είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα, ήτοι την απομάκρυνση των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου και την μερική αποκατάσταση του συζευγμένου γραφενικού δικτύου. Αντίθετα, όσον αφορά το 01R, δε διαπιστώνεται υψηλή μείωση της έντασης των κορυφών των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου, ενώ παράλληλα η κορυφή των αρωματικών δεσμών $\text{C}=\text{C}$ παρουσιάζει πολύ μικρή αύξηση της έντασης. Η αναγωγή λοιπόν ήταν περιορισμένης έκτασης για το δείγμα αυτό, γεγονός που ενδεχόμενα αποδίδεται στο χρόνο θέρμανσης, δεδομένου ότι η πηγή θέρμανσης και η θερμοκρασία ήταν ίδιες. Τα ανωτέρω είχαν διαπιστωθεί και από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ.

5.2.2 FTIR φάσματα νανοσύνθετου υλικού (GO-rGO)/ Fe_3O_4 NPs



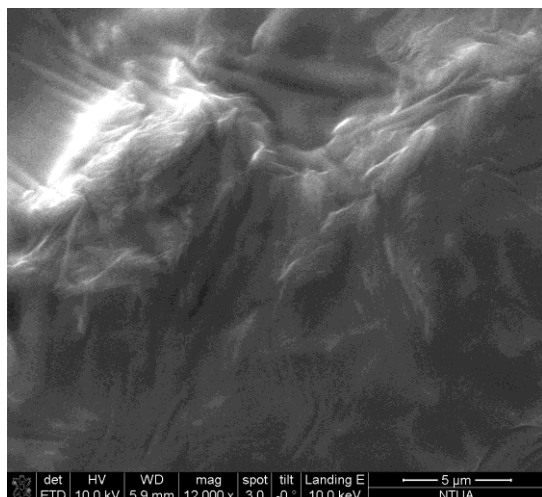


Από τα FTIR φάσματα των νανοσυνθέτων υλικών, παρατηρούμε για όλα τα δείγματα την εμφάνιση δύο νέων κορυφών στα $636\text{-}646\text{ cm}^{-1}$ και 520 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στη πλεγματική απορρόφηση του δεσμού Fe-O του μαγνητίτη. Η ύπαρξη δύο κορυφών αιτιολογείται από τις δύο διαφορετικές δονήσεις του δεσμού, ανάλογα με τις τετραεδρικές και τις οκταεδρικές θέσεις παρεμβολής των ιόντων σιδήρου στο πλέγμα σπινελίου του μαγνητίτη. Πιστοποιείται λοιπόν ο επιτυχής σχηματισμός των Fe_3O_4 NPs επί των νανοφύλλων του GO και του rGO. Επιπλέον, οι κορυφές μετατοπίζονται σε υψηλότερες τιμές, σε σχέση με τον καθαρό μαγνητίτη (590 και 450 cm^{-1}), λόγω της αλληλεπίδρασης με τις θέσεις πυρηνοποίησης (ατέλειες, χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου).

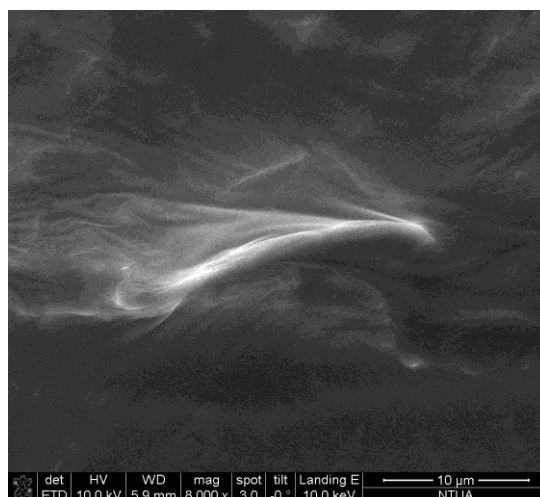
Οι αντίστοιχες κορυφές της φάσης GO/rGO παρουσιάζουν επίσης ορισμένες μεταβολές, κυρίως μετατοπίσεις, λόγω της αλληλεπίδρασης με τα σχηματιζόμενα νανοσωματίδια. Αρχικά σημειώνεται ότι είναι παρούσες οι χαρακτηριστικές κορυφές των ομάδων οξυγόνου με μικρή μείωση στην έντασή τους, με εμφανή τη διαφορά έντασης για το rGO και το GO. Επιπλέον, εμφανίζονται ενισχυμένες οι κορυφές που σχετίζονται με τους δεσμούς C=C και C-C του sp^2 γραφιτικού δικτύου του rGO/GO, γεγονός που υποδεικνύει την ταυτόχρονη αναγωγή μικρού μέρους των οξειδωμένων τμημάτων και αποκατάσταση του γραφενικού πλέγματος, λόγω της παρουσίας της EG. Εμφανής είναι η μετατόπιση της κορυφής C=O σε χαμηλότερους κυματάριθμους, για παράδειγμα από 1646 του 01 σε 1636 για τα νανοσύνθετα με τα NPs ή από 1724 του 04A σε 1644 cm^{-1} για τα νανοσύνθετα, και της κορυφής O=C-O σε υψηλότερους κυματάριθμους, όπως από 1394 του 04A σε 1412 cm^{-1} , λόγω της αλληλεπίδρασης των αντίστοιχων ομάδων με τα NPs, που προήλθε από την προσρόφηση των ιόντων σιδήρου, την πυρηνοποίηση και το σχηματισμό τους [25, 71, 74-76, 78, 80-82, 88, 89, 102].

5.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM)

5.3.1 Απεικονίσεις Οξειδίου-Αναγμένου Οξειδίου του Γραφενίου (GO-rGO)

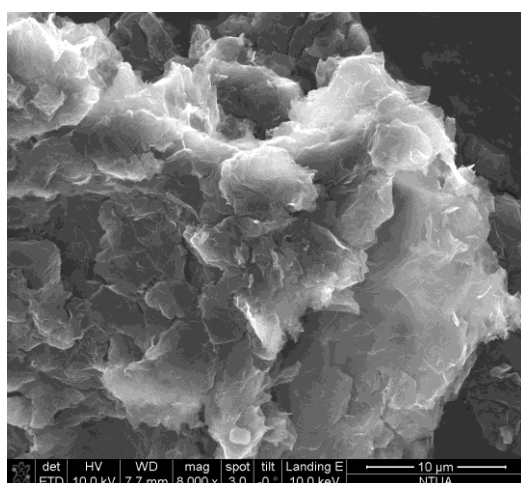


Εικόνα 1: GrO01

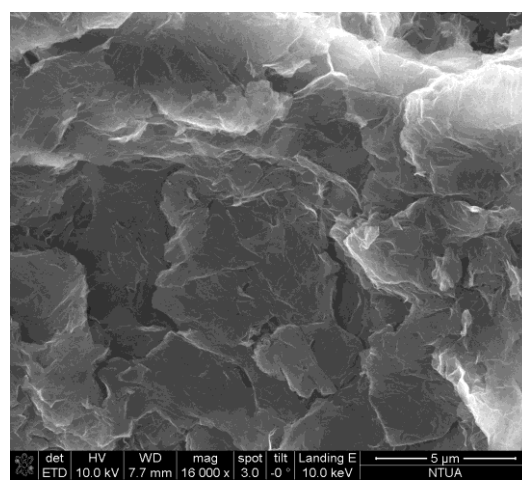


Εικόνα 2: GrO01

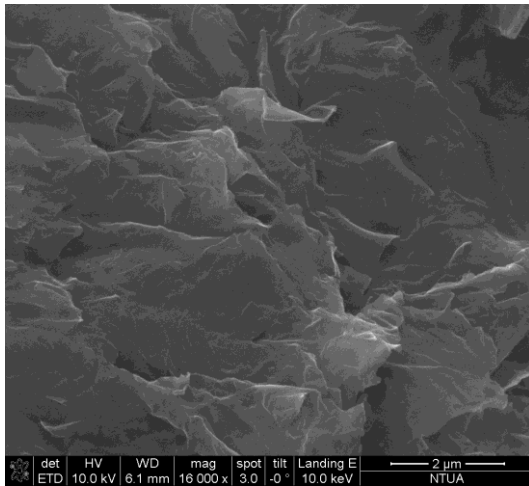
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM) χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων που συντέθηκαν. Οι εικόνες 1, 2 είναι χαρακτηριστικές του GO που λαμβάνεται από την τροποποιημένη μέθοδο του Hummers. Το δείγμα GrO01, όπως αναφέρθηκε και στην ανάλυση της περίθλασης ακτίνων Χ του δείγματος, παρουσιάζει τη δομή στοιβαξης του γραφίτη, λόγω δεσμών van der Waals και δεσμών υδρογόνου, συνεπώς δεν έχουμε αμιγώς μονοστρωματικό αλλά ολιγοστρωματικό GO. Πράγματι, παρατηρούμε ότι το GO παρουσιάζει δομή φύλλου με μεγάλο πάχος, λεία επιφάνεια και άκρες με ρυτίδες [72].



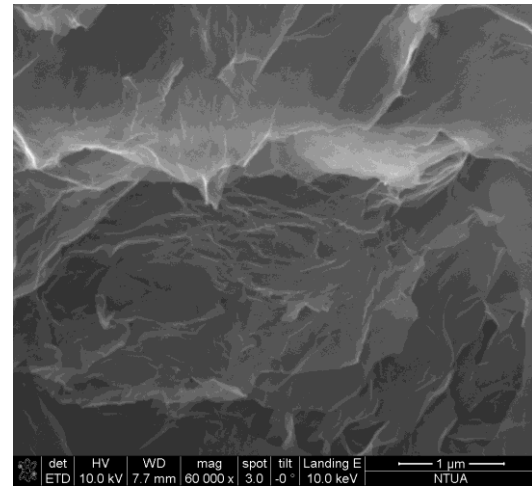
Εικόνα 3: GrO01R



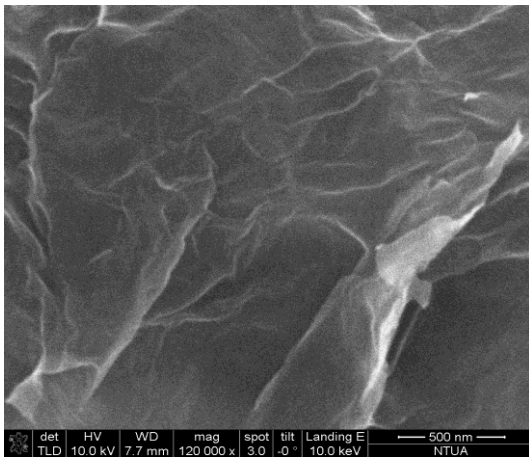
Εικόνα 4: GrO01R



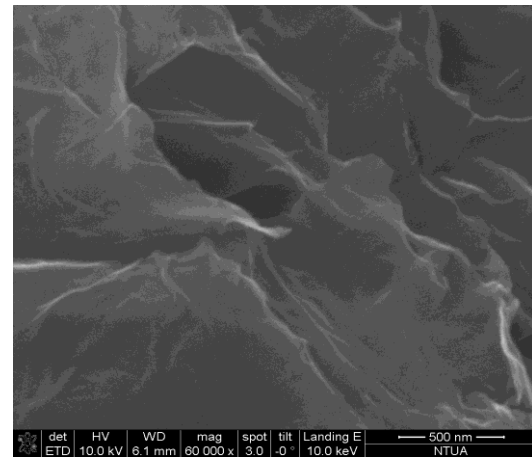
Εικόνα 5: GrO01R



Εικόνα 6: GrO01R



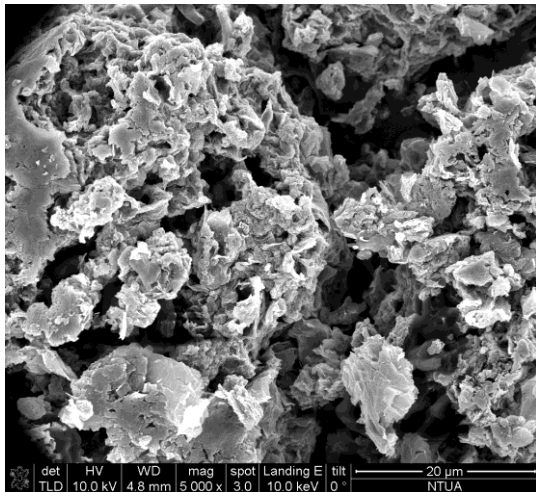
Εικόνα 7: GrO01R



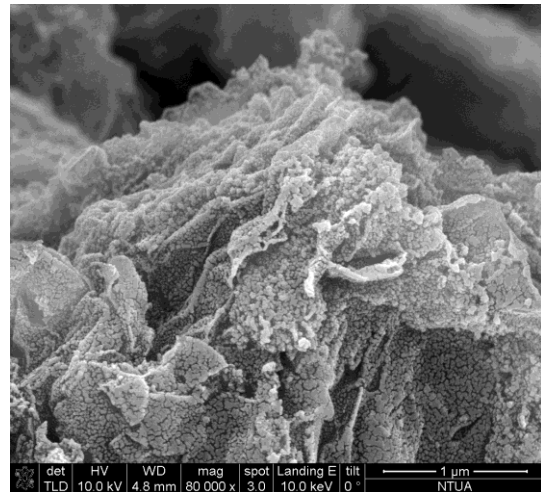
Εικόνα 8: GrO01R

Τα χαρακτηριστικά της δομής του ολιγοστρωματικού GO γίνονται ευδιάκριτα στο rGO, το οποίο κατά τη θερμική ανόπτηση διογκώνεται και αποφλοιώνεται. Από τις εικόνες 3-8, που απεικονίζεται το rGO με αυξανόμενη μεγέθυνση, παρατηρούμε ότι έχει λεπτή στρωματική δομή, πάχους ελάχιστων φύλλων και με σχετικά λεία επιφάνεια. Είναι ευδιάκριτη η δομή τύπου «τσαλακωμένων κυμάτων μεταξίου» των φύλλων άνθρακα, λόγω της λεπτότητας και των πτυχώσεων των στρωμάτων. Η δομή αυτή είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα του μονοστρωματικού γραφενικού φύλλου. Επιπλέον, η ύπαρξη πτυχώσεων συντελεί στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας του υλικού. Τέλος, δεν παρατηρούνται μεγάλης έκτασης συσσωματώσεις, συνεπώς τα γραφενικά νανοφύλλα έχουν αποφλοιωθεί λόγω της θερμικής ανόπτησης, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από την περίθλαση ακτίνων Χ [39, 73, 78, 82, 89].

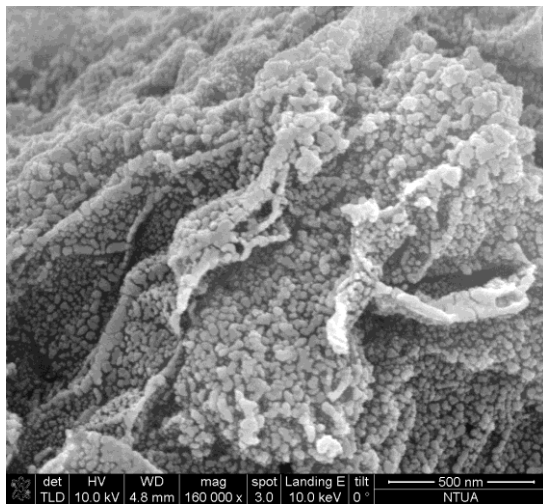
5.3.2 Απεικονίσεις νανοσύνθετου υλικού (GO-rGO)/Fe₃O₄ NPs



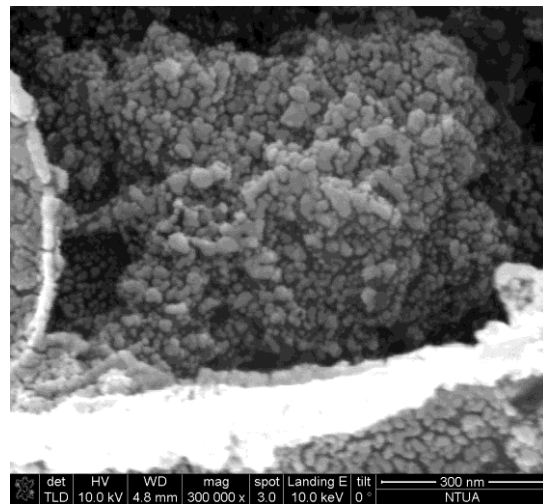
Εικόνα 9: GrO01R NPA



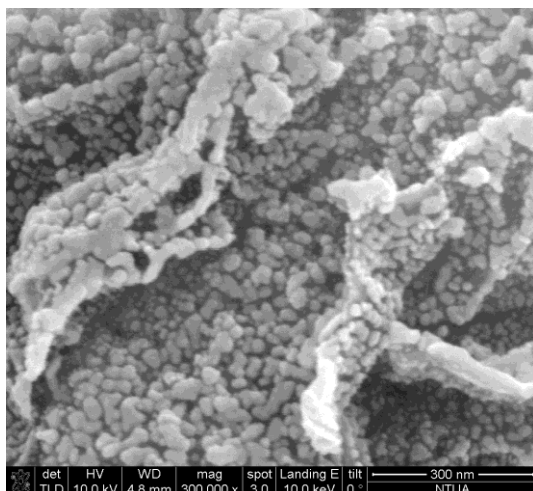
Εικόνα 10: GrO01R NPA



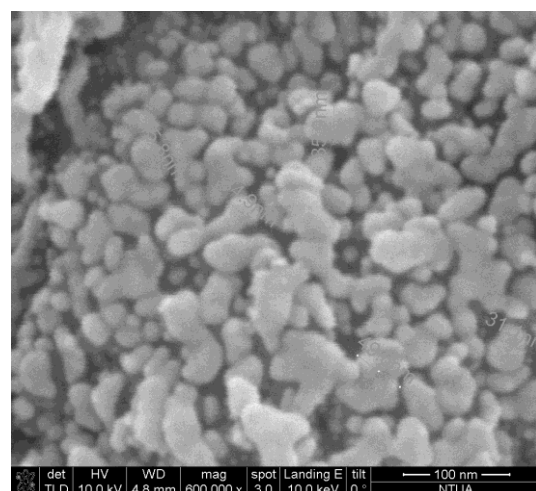
Εικόνα 11: GrO01R NPA



Εικόνα 12: GrO01R NPA



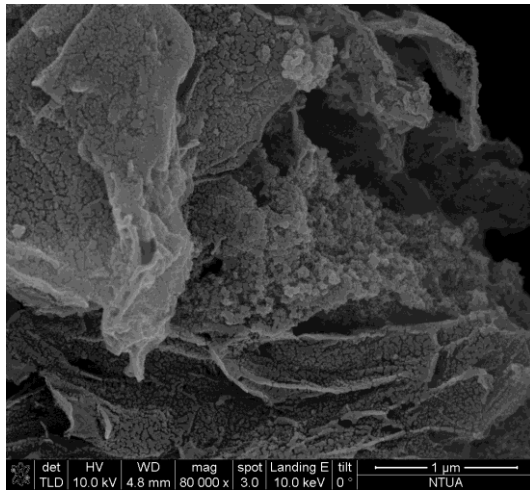
Εικόνα 13: GrO01R NPA



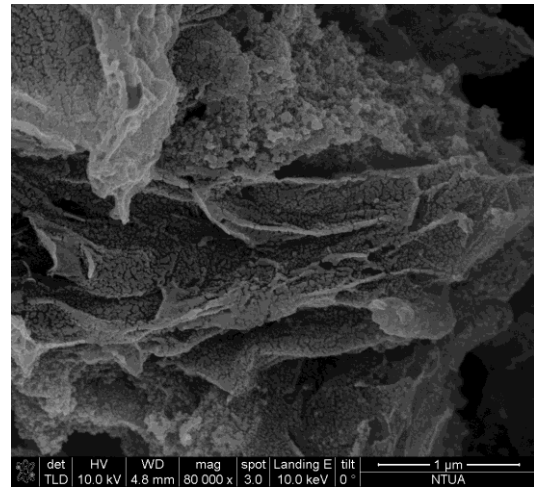
Εικόνα 14: GrO01R NPA

Από τις εικόνες 9-14, που απεικονίζουν με αύξουσα μεγέθυνση νανοσύνθετο rGO/Fe₃O₄ NPs με πλήρη ποσότητα πρόδρομης ουσίας σιδήρου, παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στην επιφάνεια μορφολογία και την τραχύτητα, σε σχέση και με τις εικόνες 3-8 του rGO, αποδεικνύοντας οπτικά την παρουσία μεγάλου αριθμού νανοσωματιδίων Fe₃O₄ επί των νανοφύλλων, διαμορφώνοντας έτσι ένα τρισδιάστατο νανοσύνθετο υλικό. Ένα πρώτο συμπέρασμα είναι ότι τα νανοσωματίδια είναι καλά διεσπαρμένα επί των λεπτών στρωματικών νανοφύλλων rGO, διατηρώντας τη κατανομή τους, το μέγεθος και τη μορφολογία τους, χαρακτηριστικά απαραίτητα για τη μετέπειτα αξιοποίηση του συνθέτου σε τεχνολογικές εφαρμογές. Το σχήμα τους σε γενικές γραμμές είναι κυλινδρικό-ελλειψοειδές, ενώ χαρακτηρίζονται από στενή κατανομή μεγέθους, σύμφωνα με τις μετρήσεις κατά την παρατήρησή τους, που κυμαίνεται από 35-45nm, τιμή που βρίσκεται κοντά στο υπολογισθέν μέσο μέγεθος με την εξίσωση του Scherrer (35nm) (Εικόνα 14). Το rGO παίζει το ρόλο της πλατφόρμας ανάπτυξης και «παγίδευσης» των νανοσωματιδίων, ενώ παράλληλα η επιφανειακή κάλυψη δεν είναι απότομη, αλλά εξαρτάται από την περιτύλιξη με τις επιφανειοδραστικές ουσίες, που με τη σειρά της σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με την ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου. Έτσι, οι θέσεις πυρηνοποίησης είναι συγκεκριμένες και επαρκείς, και για το λόγο αυτό η κατανομή των NPs είναι αρκετά ομοιόμορφη και στις δύο πλευρές των νανοφύλλων, χωρίς την ύπαρξη μεγάλων κενών και με λίγες περιπτώσεις συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων (Εικόνες 11-13). Αυτές εκτιμάται ότι οφείλονται στο ότι η επιφανειακή πυκνότητα κάλυψης είναι στο σημείο κορεσμού, λόγω και της υψηλής αρχικής ποσότητας ιόντων σιδήρου, με αποτέλεσμα την απορρόφηση των επιπλέον ιόντων Fe³⁺ στα ήδη σχηματισμένα νανοσωματίδια ώστε το σύστημα να περιέλθει σε πιο σταθερή κατάσταση. Το ανωτέρω φαινόμενο αναμένεται να εξαλειφθεί μειώνοντάς την πρόδρομη ουσία σιδήρου.

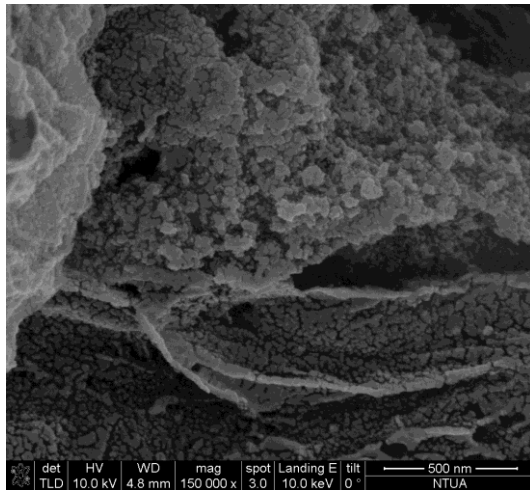
Επιπλέον, τα νανοσωματίδια συνεισφέρουν στην σταθεροποίηση και αποτροπή της συσσωμάτωσης των νανοφύλλων και ως εκ τούτου παραμένει ευδιάκριτη η λεπτή, μικρού πάχους, στρωματική δομή της φάσης του rGO. Παρατηρείται επίσης ότι τα νανοφύλλα κατανέμονται μεταξύ των χαλαρά στοιβαγμένων Fe₃O₄ NPs και πιθανότατα το τελικό σύνθετο είναι μικροπορώδες, με ένα μεγάλο αριθμό κενών χώρων (Εικόνες 9,10).



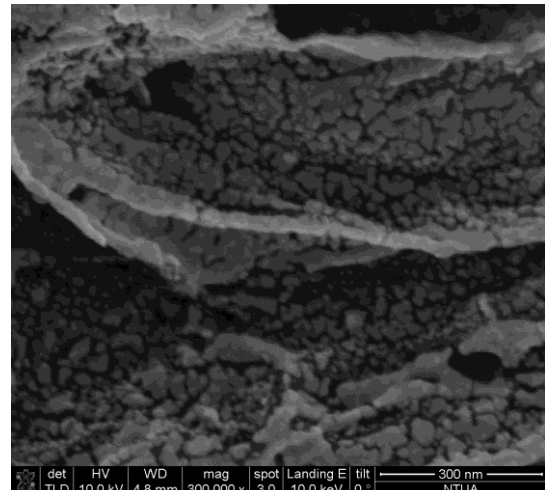
Εικόνα 15: GrO04AR 0.5NPA



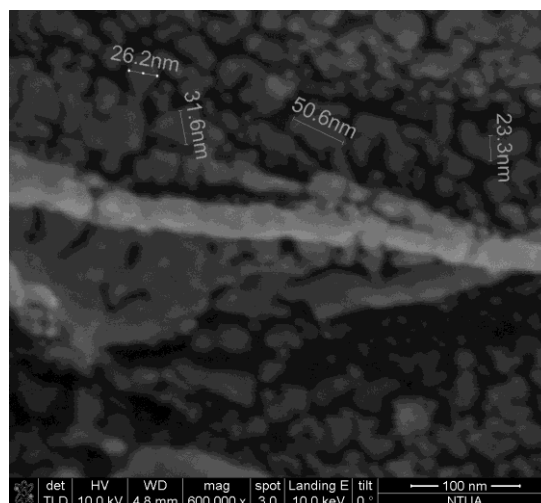
Εικόνα 16: GrO04AR 0.5NPA



Εικόνα 17: GrO04AR 0.5NPA

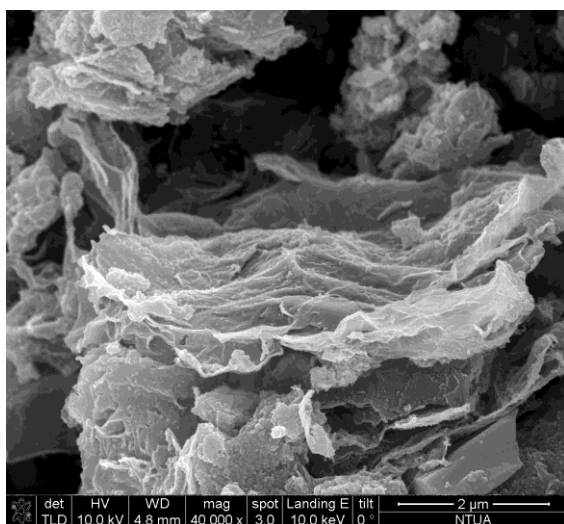


Εικόνα 18: GrO04AR 0.5NPA

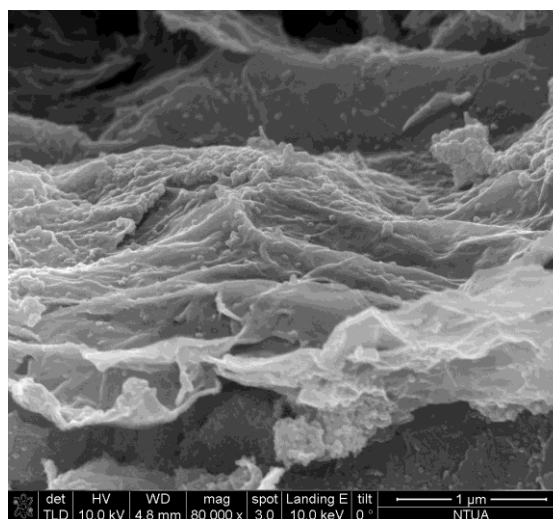


Εικόνα 19: GrO04AR 0.5NPA

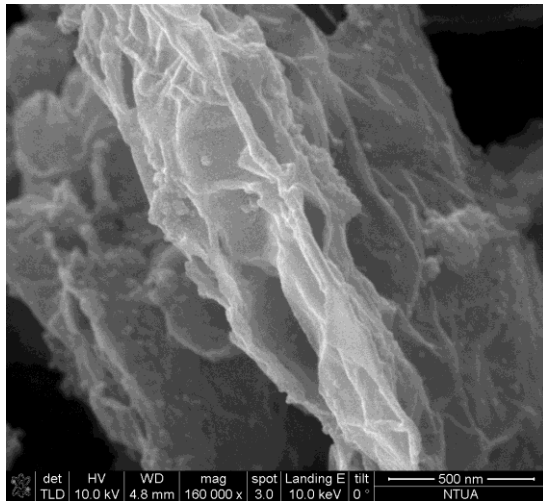
Στις εικόνες 15-19, απεικονίζεται με αύξουσα μεγέθυνση νανοσύνθετο rGO/Fe₃O₄ NPs με μισή ποσότητα πρόδρομης ουσίας σιδήρου. Παρατηρούνται σε γενικές γραμμές τα θετικά χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν ανωτέρω για το GrO01R NPA, ήτοι η παρουσία μεγάλου αριθμού νανοσωματιδίων Fe₃O₄ επί των νανοφύλλων σε τρισδιάστατο νανοσύνθετο υλικό, καλή διασπορά και κατανομή επί των λεπτών στρωματικών νανοφύλλων rGO, με ομοιόμορφο μέγεθος και μορφολογία. Το σχήμα τους είναι πάλι κυλινδρικό-ελλειψοειδές, ενώ η κατανομή μεγέθους κυμαίνεται από 23-56nm, τιμή που βρίσκεται κοντά στο υπολογισθέν μέσο μέγεθος με την εξίσωση του Scherrer (30,3nm) (Εικόνα 19). Η κατανομή είναι καλή και στις δύο πλευρές νανοφύλλων, με λίγους κενούς χώρους αλλά μεγαλύτερης έκτασης σε σχέση με το GrO01R NPA και λιγότερα συσσωματώματα, εντοπισμένα κυρίως σε μια συγκεκριμένη περιοχή (Εικόνα 17). Αυτό είναι απόρροια της χρήσης λιγότερης πρόδρομης ουσίας σιδήρου. Επιπλέον, εξαιτίας της τελευταίας, εντοπίζεται και η εμφάνιση σωματιδίων μικρότερου μεγέθους (~20nm). Τέλος, παραμένει και εδώ ευδιάκριτη η λεπτή, μικρού πάχους, στρωματική δομή της φάσης του rGO, με το τελικό σύνθετο να είναι πιθανότατα μικροπορώδες με μεγάλο αριθμό κενών χώρων.



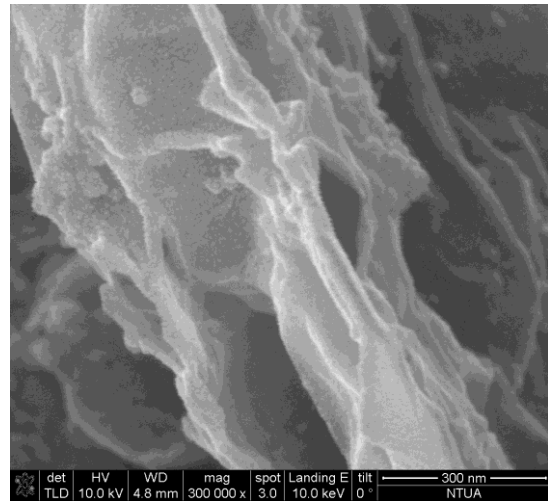
Εικόνα 20: GrO04AR 0.25NPA



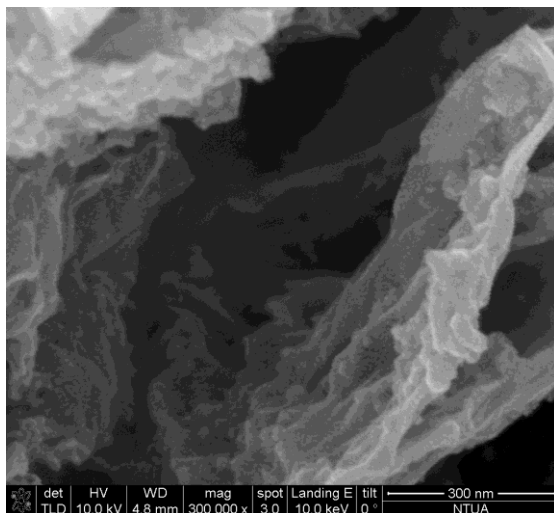
Εικόνα 21: GrO04AR 0.25NPA



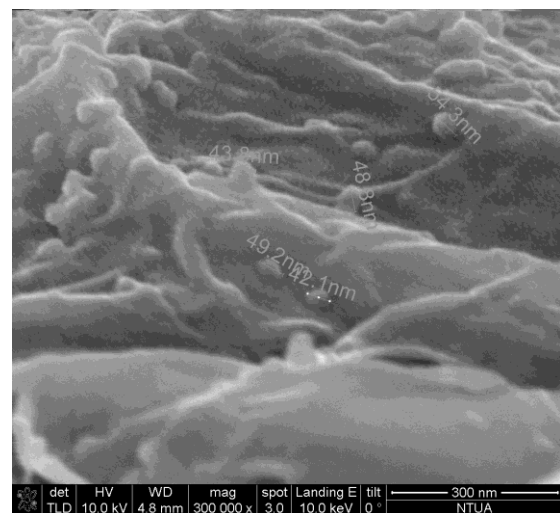
Εικόνα 22: GrO04AR 0.25NPA



Εικόνα 23: GrO04AR 0.25NPA



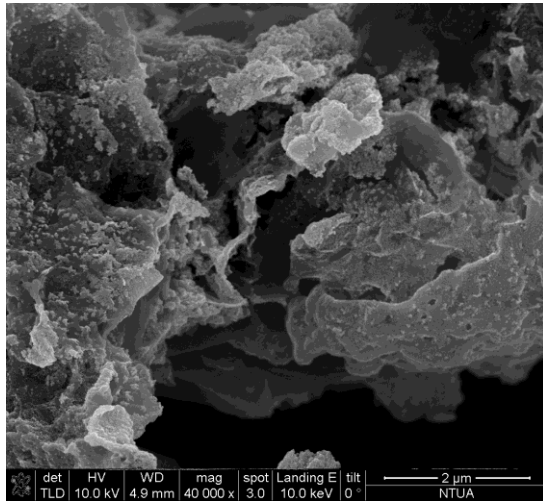
Εικόνα 24: GrO04AR 0.25NPA



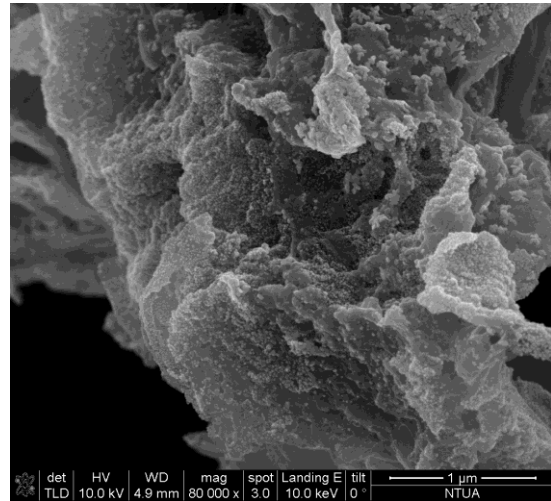
Εικόνα 25: GrO04AR 0.25NPA

Στις εικόνες 20-25, απεικονίζεται με αύξουσα μεγέθυνση νανοσύνθετο rGO/Fe₃O₄ NPs με 25% ποσότητα πρόδρομης ουσίας σιδήρου. Είναι ευδιάκριτα τόσο τα νανοσωματίδια όσο και η λεπτή στρωματική δομή της φάσης του rGO. Τα νανοσωματίδια στο δείγμα έχουν σταθερή μορφολογία, περισσότερο σφαιρικό σχήμα και στενή κατανομή μεγεθών 40-50nm. Είναι καλά διεσπαρμένα και στις δύο πλευρές των νανοφύλλων, με περισσότερους κενούς χώρους και καθόλου συσσωματώματα, λόγω της μειωμένης αρχικής ποσότητας σιδήρου, χωρίς να παρατηρείται μείωση των μεγεθών. Συνεπώς, τα NPs κατανέμονται καλά στα γραφενικά φύλλα, ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση σιδήρου. Το κύριο συμπέρασμα είναι ότι ο βαθμός φόρτωσης, η

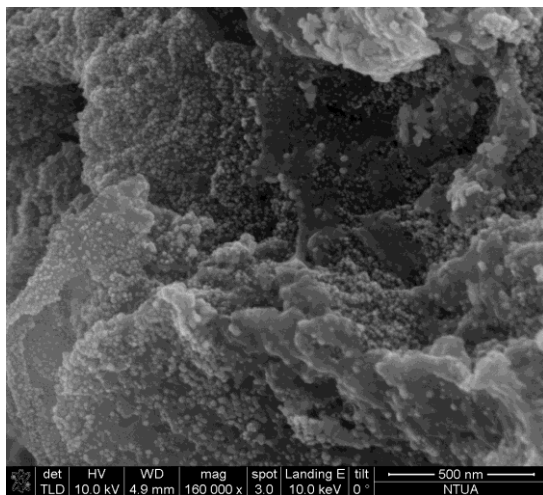
διασπορά των NPs και η τελική μορφολογία του νανοσύνθετου εξαρτώνται άμεσα από την ποσότητα της πρόδρομης ουσίας σιδήρου, η οποία αποτελεί συνεπώς μια παράμετρο ρύθμισης των τελικών ιδιοτήτων.



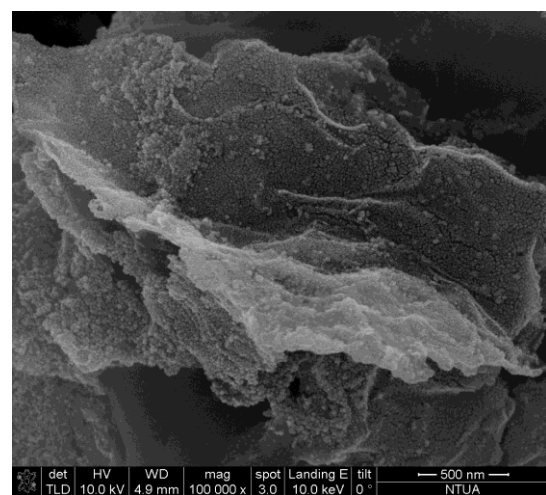
Εικόνα 26: GrO04A 0.5NPA



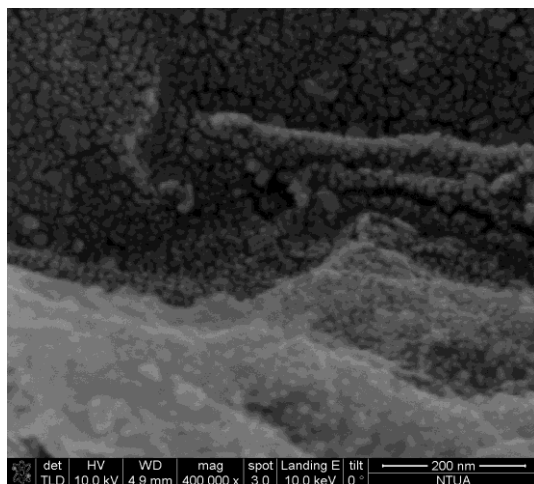
Εικόνα 27: GrO04A 0.5NPA



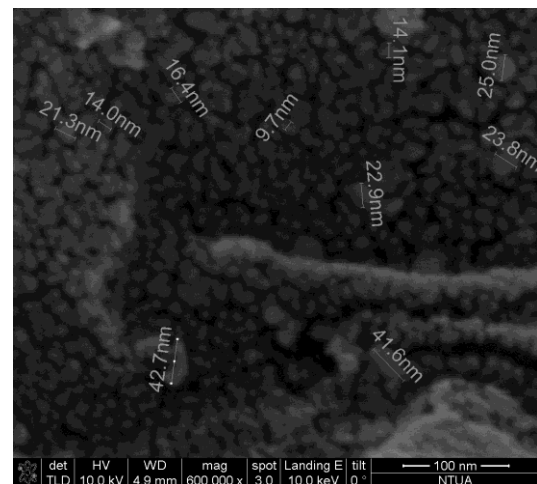
Εικόνα 28: GrO04A 0.5NPA



Εικόνα 29: GrO04A 0.5NPA



Εικόνα 30: GrO04A 0.5NPA

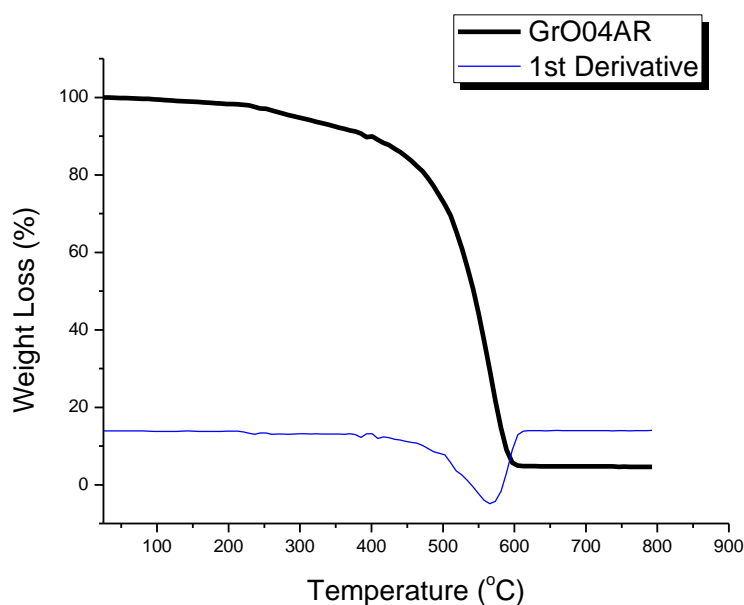
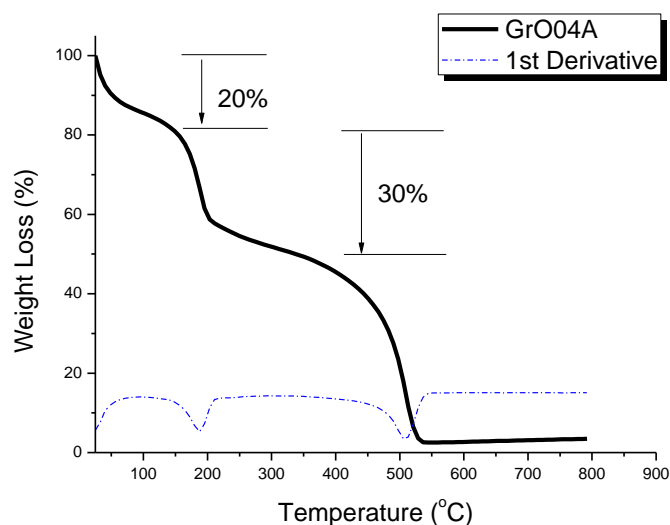


Εικόνα 31: GrO04A 0.5NPA

Στις εικόνες 26-31 παρατηρούμε το νανοσύνθετο υλικό από GO (GrO04A) και νανοσωματίδια μαγνητίτη, με μισή ποσότητα πρόδρομης ουσίας σιδήρου. Αρχικά παρατηρούμε πως ενώ για το GO χωρίς NPs (Εικόνες 1,2) διαπιστώθηκε δομή στοίβαξης και συνεπώς το οξείδιο του γραφενίου ήταν ολιγοστρωματικό, στην περίπτωση του νανοσύνθετου εντοπίζεται καθαρά η λεπτή, μικρού πάχους στρωματική δομή του GO με τα νανοσωματίδια ευδιάκριτα ενσωματωμένα και στις δύο επιφάνειες των νανοφύλλων. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι τα NPs λειτουργούν σταθεροποιητικά, αποτρέποντας τη συσσωμάτωση των νανοφύλλων του GO, όπως άλλωστε είχε φανεί και από το διάγραμμα περίθλασης του υλικού. Τα νανοσωματίδια έχουν κυλινδρικό ελλειψοειδές σχήμα με κατανομή μεγεθών 10-42nm (Εικόνα 31). Η κατανομή τους στα νανοφύλλα είναι ομοιόμορφη, με λίγους κενούς χώρους και καθόλου συσσωματώματα. Η ύπαρξη μικρότερου μεγέθους νανοσωματιδίων και η απουσία συσσωματώσεων, σε σύγκριση με το αντίστοιχο σύνθετο rGO με ίδια ποσότητα σιδήρου (Εικόνες 15-19), ερμηνεύεται από την ύπαρξη περισσότερων χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου. Αυτό διότι επιτυγχάνεται καλύτερη αλληλεπίδραση με τα επιφανειοδραστικά, με αποτέλεσμα τη δημιουργία περισσότερων πυρήνων ανάπτυξης για την ίδια ποσότητα ιόντων σιδήρου και τελικά την ανάπτυξη περισσότερων και μικρότερων νανοσωματιδίων χωρίς συσσωματώσεις. Συνεπώς, το GO αποτελεί μια πιο ευέλικτη πλατφόρμα φόρτωσης των νανοσωματιδίων, εξασφαλίζοντας σε καλύτερο βαθμό την καλή διασπορά τους, με μικρότερα μεγέθη χωρίς συσσωματώσεις, ανεξάρτητα από την αρχική ποσότητα του σιδήρου [68-90].

5.4 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

5.4.1 Διαγράμματα Οξειδίου-Αναγμένου Οξειδίου του Γραφενίου (GO-rGO)



Προκειμένου να διερευνηθεί η θερμική σταθερότητα των φάσεων GO-rGO εκτελέστηκε ανάλυση με τη μέθοδο TGA. Όσον αφορά το δείγμα GO GrO04AR εφαρμόστηκε πρόγραμμα θέρμανσης από 25-800°C με ρυθμό 1°C/min και ροή αέρα 50ml/min, προκειμένου να αποφευχθεί η απότομη διεύρυνση του υλικού, ενώ στο δείγμα rGO GrO04AR εφαρμόστηκε πρόγραμμα θέρμανσης από 25-800°C με ρυθμό 10°C/min και ροή αέρα 50ml/min. Στα ανωτέρω διαγράμματα απεικονίζεται η θερμική ανάλυση για τα δείγματα, ενώ στο κάτω μέρος αυτών παρατίθεται η πρώτη παράγωγος προκειμένου να

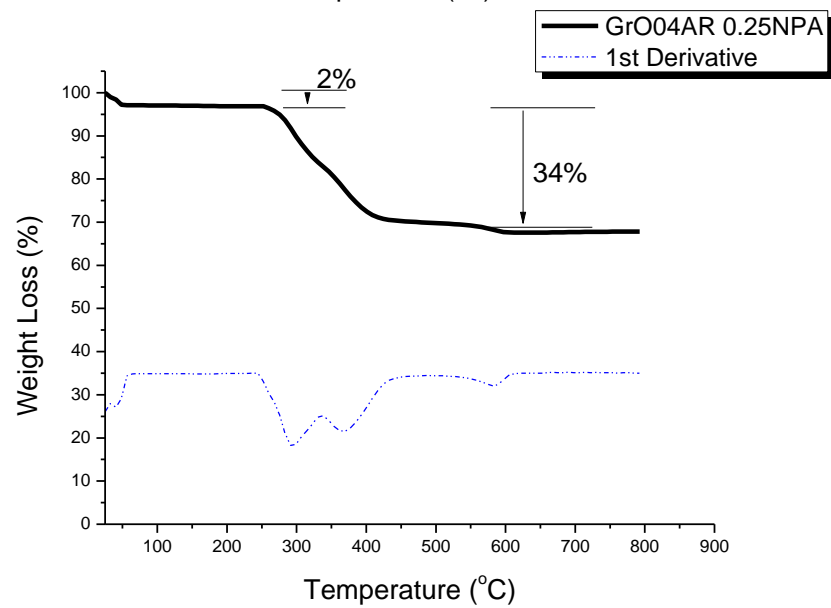
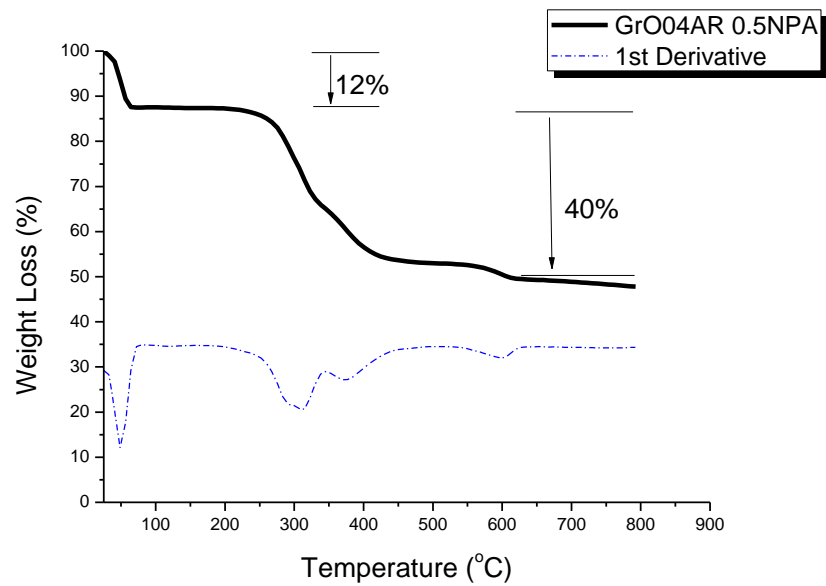
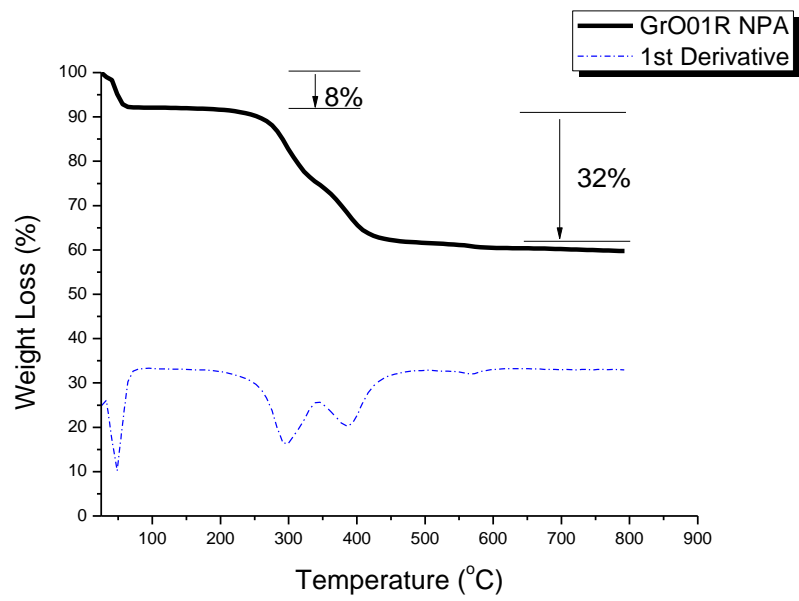
εντοπιστούν με ευκρίνεια οι αλλαγές κλίσης της καμπύλης και οι συντελούμενες απώλειες μάζας.

Όσον αφορά το δείγμα GO, παρατηρείται απώλεια μάζας 20% έως τους 150 °C οφειλόμενη στην απομάκρυνση τυχόν παραμένουτος διαλύτη και εμφωλιασμένων μορίων νερού. Αυξανόμενη της θερμοκρασίας παρατηρείται απώλεια μάζας 30% έως τους 340 °C που οφείλεται στην αποικοδόμηση των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου όπως -COOH, -OH, C=O και εποξειδικές ομάδες. Τέλος, μέχρι τους 540°C έχουμε σχεδόν ολική απώλεια μάζας, λόγω της θερμικής αποδόμησης της γραφενικής δομής λόγω οξειδωσης.

Όσον αφορά το δείγμα rGO, δεν διαπιστώνεται μεγάλη απώλεια μάζας μέχρι τους 400°C. Συγκεκριμένα παρατηρούμε απώλεια της τάξης του 1% μέχρι τους 150°C, λόγω απομάκρυνσης διαλύτη ή μορίων νερού, και εν συνεχεία απώλεια 9% μέχρι τους 400°C λόγω απομάκρυνσης των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου. Τέλος, μέχρι τους 600°C έχουμε σχεδόν ολική απώλεια μάζας, λόγω της θερμικής αποδόμησης της γραφενικής δομής.

Πιστοποιείται λοιπόν η επιτυχής οξειδωση του γραφίτη και η δημιουργία των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου πάνω στα νανοφύλλα του GO, και η επιτυχής αναγωγή του rGO, με δεδομένη την απώλεια πολύ μικρότερης μάζας λόγω ομάδων οξυγόνου και λόγω νερού ή διαλύτη, όπως άλλωστε είχε διαπιστωθεί και από τα διαγράμματα FTIR. Επιπλέον, συμπεραίνουμε ότι η θερμική ανόπτηση-κατεργασία του rGO προσδίδει στο υλικό αυξημένη θερμική σταθερότητα έως τους 350°C. Τέλος, στο rGO η θερμική αποικοδόμηση του γραφενικού δικτύου ξεκινά και ολοκληρώνεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, υποδεικνύοντας καλύτερη θερμική αντοχή του υλικού.

5.4.2 Διαγράμματα νανοσύνθετου υλικού (GO-rGO)/Fe₃O₄ NPs

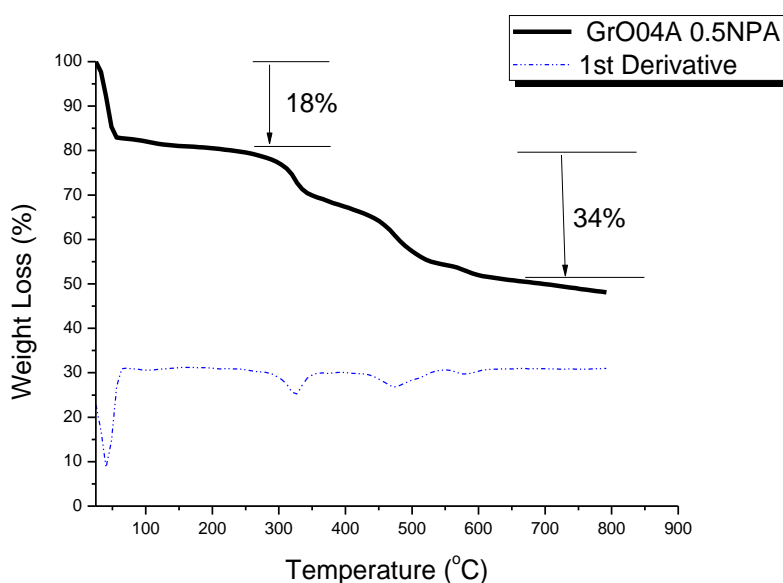


Προκειμένου να διερευνηθεί η θερμική σταθερότητα των τελικών νανοσύνθετων και να προσεγγιστεί το περιεχόμενο της κάθε φάσης εκτελέστηκε ανάλυση με τη μέθοδο TGA. Όσον αφορά τα νανοσύνθετα με rGO εφαρμόστηκε πρόγραμμα θέρμανσης από 25-800°C με ρυθμό 10°C/min και ροή αέρα 50ml/min. Στα ανωτέρω διαγράμματα απεικονίζεται η θερμική ανάλυση για δείγματα με μειούμενη ποσότητα σιδήρου, αρχικά 100%, μετά μισή ποσότητα και τέλος 25%, ενώ στο κάτω μέρος αυτών παρατίθεται η πρώτη παράγωγος.

Το μοτίβο που ακολουθείται και για τα τρία υλικά είναι το ίδιο και συνίσταται σε απώλεια μάζας (8,12 και 2%) έως τους 70 °C λόγω εξάτμισης και απομάκρυνσης εγκλωβισμένου διαλύτη, εν συνεχεία ελάχιστη απώλεια (1,0.5 και 0.2%) της μάζας έως τους 150°C που αντιστοιχεί στην απομάκρυνση τυχόν εμφωλιασμένων μορίων νερού και τέλος μια μεγάλη απώλεια μάζας (32,40 και 34%) που οφείλεται στην απομάκρυνση των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου που έχουν παραμείνει στο rGO και στην αποδόμηση της γραφενικής δομής. Πιο συγκεκριμένα, μέχρι τους 200°C περίπου βαθμούς δεν παρατηρείται μείωση μάζας, λαμβάνοντας υπόψη ότι το σύνολο των ασθενέστερα συνδεδεμένων ομάδων απομακρύνθηκε κατά τη διαδικασία της θερμικής ανόπτησης. Στη συνέχεια, η μεγαλύτερη σε μέγεθος απώλεια μάζας μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζεται σε δύο μέρη, όπως διακρίνεται και από την εξέλιξη της καμπύλης της πρώτης παραγώγου. Αρχικά, μέχρι τους 300°C αποδομούνται θερμικά όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου με απώλεια της τάξης του 9-10%. Ακολούθως αποσυντίθεται η γραφενική δομή μέχρι τους 450°C. Από τη θερμοκρασία αυτή και μετά δεν παρατηρείται αισθητή απώλεια μάζας, και το εναπομείναν υλικό αντιστοιχεί στα νανοσωματίδια Fe_3O_4 τα οποία καθ' όλη τη διάρκεια της θέρμανσης οξειδώθηκαν σε Fe_2O_3 . Τα τελικά ποσοστά της μάζας των νανοσωματιδίων αντιστοιχούν σε 58, 48 και 64% αντίστοιχα. Η τελευταία τιμή δεν συνάδει με τις δύο πρώτες, δεδομένου ότι μειώνεται η μάζα της πρόδρομης ουσίας σιδήρου. Παρά ταύτα, το δείγμα αυτό παρουσίασε τη μικρότερη απώλεια μάζας λόγω διαλυτών και υγρασίας, με αποτέλεσμα η τελική αναγωγή της μάζας των NPs προς τη μάζα του καθαρού νανοσύνθετου να πλησιάζει την αντίστοιχη του δεύτερου δείγματος (63% και 58% αντίστοιχα) και να ερμηνεύεται ως πιθανή συγκέντρωση περισσότερων νανοσωματιδίων

στο συγκεκριμένο δείγμα, αφού και στο FESEM πιστοποιήθηκε η ύπαρξη πολύ λιγότερων NPs για το υλικό αυτό.

Επιπλέον, στα δείγματα αυτά η θερμοκρασία εκκίνησης και πέρατος της αποδόμησης του γραφενικού δικτύου μειώνεται σε σχέση με το rGO. Επιπλέον, η θερμοκρασία εκκίνησης της κύριας απώλειας μάζας μειώνεται με την αύξηση σε μάζα των NPs (215, 230 και 250 °C αντίστοιχα). Τα ανωτέρω συμπεράσματα αποδίδονται στην αλληλεπίδραση της γραφενικής δομής με τα νανοσωματίδια.



Όσον αφορά τα νανοςύνθετα με GO εφαρμόστηκε πρόγραμμα θέρμανσης από 25-800°C με ρυθμό 5°C/min και ροή αέρα 50ml/min. Στο ανωτέρω διάγραμμα απεικονίζεται η θερμική ανάλυση για το δείγμα GrO04A με μισή ποσότητα σιδήρου, ενώ στο κάτω μέρος αυτού παρατίθεται η πρώτη παράγωγος προκειμένου να εντοπιστούν οι συντελούμενες απώλειες βάρους.

Η γενικότερη εξέλιξη του διαγράμματος ομοιάζει σε γενικές γραμμές με τα αντίστοιχα των rGO/NPs. Αρχικά παρατηρούμε μια απώλεια μάζας 18% έως τους 150°C εξαιτίας της απομάκρυνσης του διαλύτη και εμφωλιασμένων στα γραφενικά επίπεδα μορίων νερού. Η απώλεια μάζας λόγω του διαλύτη είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με τα νανοςύνθετα rGO, σε συμφωνία με τα διαγράμματα των φάσεων GO/rGO. Ακολούθως διακρίνεται μια μεγάλη απώλεια μάζας 34% που οφείλεται στην απομάκρυνση των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου του GO και στην αποδόμηση της γραφενικής δομής. Πιο

συγκεκριμένα, μέχρι τους 250°C περίπου βαθμούς παρατηρείται μικρή μείωση μάζας 2% λόγω απομάκρυνσης των ασθενέστερα συνδεδεμένων ομάδων. Στη συνέχεια, η μεγαλύτερη σε μέγεθος απώλεια μάζας μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζεται σε δύο μέρη, όπως διακρίνεται και από την εξέλιξη της καμπύλης της πρώτης παραγώγου. Αρχικά, μέχρι τους 330°C αποδομούνται θερμικά όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου ενώ ακολούθως αποσυντίθεται η γραφενική δομή μέχρι τους 540°C. Το τελικό ποσοστό της μάζας των νανοσωματιδίων αντιστοιχεί σε 48%, σε ταύτιση με το αντίστοιχο νανοσύνθετο rGO, γεγονός που αποδεικνύει ότι και το rGO, παρά τις λιγότερες χαρακτηριστικές ομάδες μπορεί να λειτουργήσει εξίσου αποτελεσματικά σαν πλατφόρμα φόρτωσης των NPs.

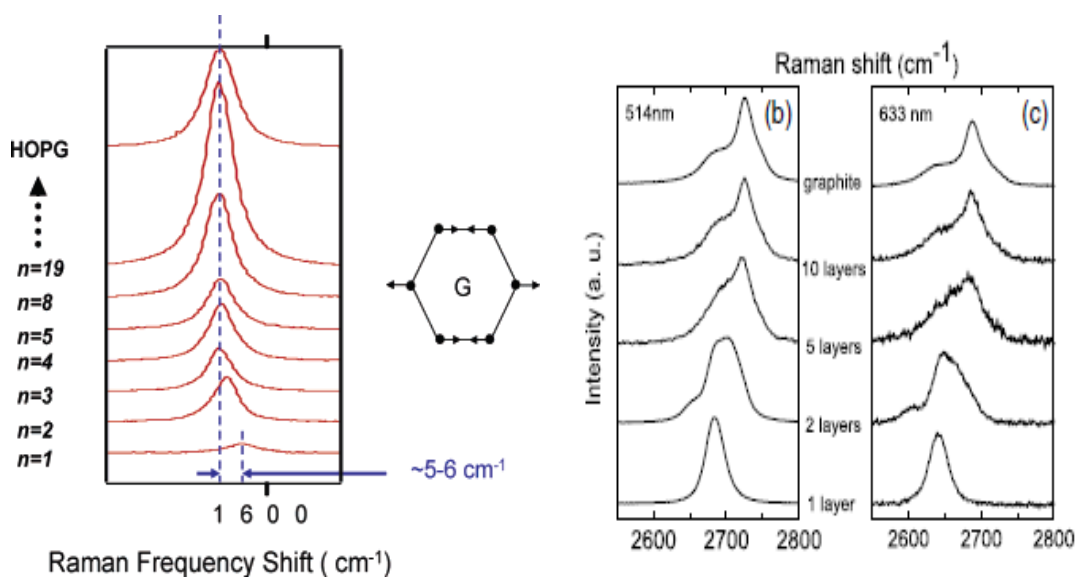
Παρατηρούμε εδώ ότι οι θερμοκρασίες εκκίνησης και πέρατος της αποδόμησης της γραφενικής δομής αφενός δεν επηρεάζονται σε σχέση με το GO, αφετέρου είναι αισθητά μεγαλύτερες από τα αντίστοιχα νανοσύνθετα με το rGO. Συνεπώς, σε αυτή τη περίπτωση τα NPs δεν επηρεάζουν αισθητά τη θερμική σταθερότητα του τελικού υλικού πάνω από τους 350°C, ενδεχομένως λόγω της ασθενούς μορφής στοίβαξης που διατηρεί το GO στο νανοσύνθετο, όπως πιστοποιήθηκε στο XRD, και της καλύτερης κατανομής και του μικρότερου μεγέθους των NPs, όπως δείχτηκε και από τις απεικονίσεις του FESEM. Επίσης, σε σχέση με τα νανοσύνθετα με το rGO είναι μεγαλύτερη η απώλεια μάζας λόγω απομάκρυνσης των οξυγονοομάδων (15% έναντι 10% κατά μ.ο) και συντελείται σε ελαφρώς μεγαλύτερη θερμοκρασία, αφού η φάση του GO δεν είχε υποστεί προηγουμένως θερμική ανόπτηση. Μπορούμε λοιπόν να συμπεράνουμε ότι η θερμική ανόπτηση-κατεργασία του GO προσδίδει στο τελικό νανοσύνθετο ελαφρώς αυξημένη θερμική σταθερότητα έως τους 350°C [39, 71, 79, 83-86, 89].

5.5 Φασματοσκοπία Raman

Αρχικά αναφέρεται ότι, βιβλιογραφικά, στο γραφένιο η μετατόπιση ενέργειας των φωνονίων Stokes, που προκαλείται από την διέγερση λέιζερ, δημιουργεί τρεις διακριτές κορυφές στο φάσμα Raman: την κορυφή D (~1.350 cm^{-1}), την κορυφή G (~ 1.580 cm^{-1}) και την κορυφή 2D (~2.680 cm^{-1}). Οι θέσεις των κορυφών D και 2D είναι διασποράς (εξαρτώνται από την ενέργεια διέγερσης της δέσμης laser). Οι θέσεις που αναφέρθηκαν είναι από διέγερση

laser με μήκος κύματος 532 nm. Η κορυφή G είναι μια πρωτεύουσα ενδοεπίπεδη δονητική λειτουργία (E_{2g}) και είναι ενδεικτική της sp^2 δομής των ατόμων άνθρακα, αφού οφείλεται στο τέντωμα των δεσμών αυτών των ατόμων. Η κορυφή D οφείλεται στη λειτουργία «breathing mode» των αρωματικών δακτυλίων, αντιστοιχεί στη δονητική λειτουργία (A_{1g}) των φωνονίων των sp^3 ατόμων άνθρακα λόγω ελαττωμάτων και λόγω ορίων του πλέγματος και είναι ενδεικτική της ύπαρξης ελαττωμάτων στο εξαγωνικό γραφενικό δίκτυο. Η κορυφή 2D αντιστοιχεί σε υψηλής ενέργειας διαδικασία δεύτερης τάξης και παρατηρείται πάντα, ακόμη και αν είναι απύσχα η κορυφή D. Προκειμένου να εμφανιστεί η κορυφή D, πρέπει ένας φορέας φορτίου να διεγερθεί και να σκεδαστεί ανελαστικά από ένα φωνόνιο, ενώ μετά πρέπει να συμβεί μια δεύτερη ελαστική σκέδαση από ένα ελάττωμα ή κρυσταλλικό όριο για να οδηγήσει σε ανασυνδυασμό. Η δεύτερης τάξης κορυφή 2D, είναι πάντα επιτρεπτή, διότι η δεύτερη σκέδαση (είτε για το αρχικά σκεδασμένο ηλεκτρόνιο/οπτή ή το συμπληρωματικό ηλεκτρόνιο/οπτή) κατά τη διαδικασία είναι επίσης μια ανελαστική σκέδαση από ένα δεύτερο φωνόνιο.

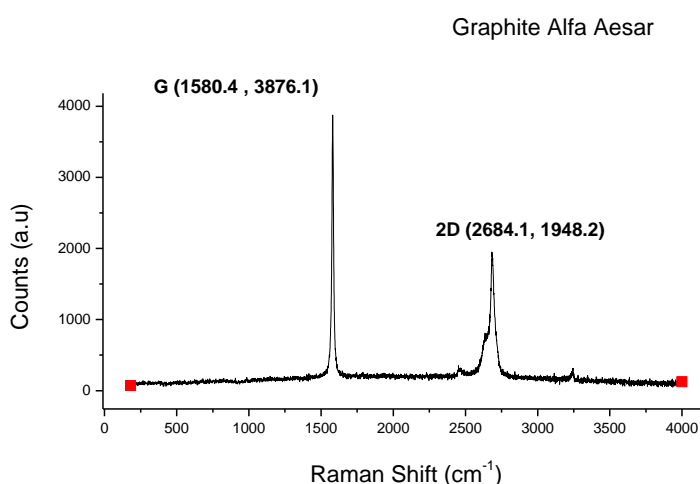
Συνεπώς η φασματοσκοπία Raman είναι μια ισχυρή τεχνική ανάλυσης προκειμένου να μελετηθούν οι μεταβολές της δομής τόσο κατά την αναγωγή του GO όσο και κατά την ενσωμάτωση των NPs. Λόγω των προστιθέμενων δυνάμεων από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στρωμάτων γραφενίου με δομή

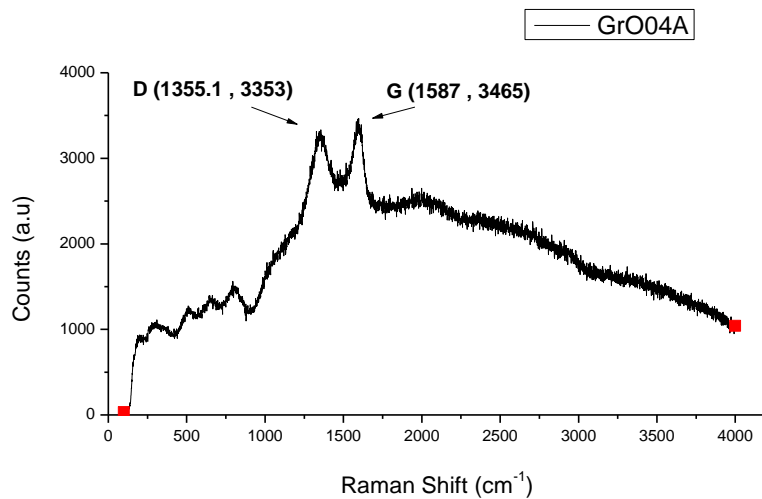
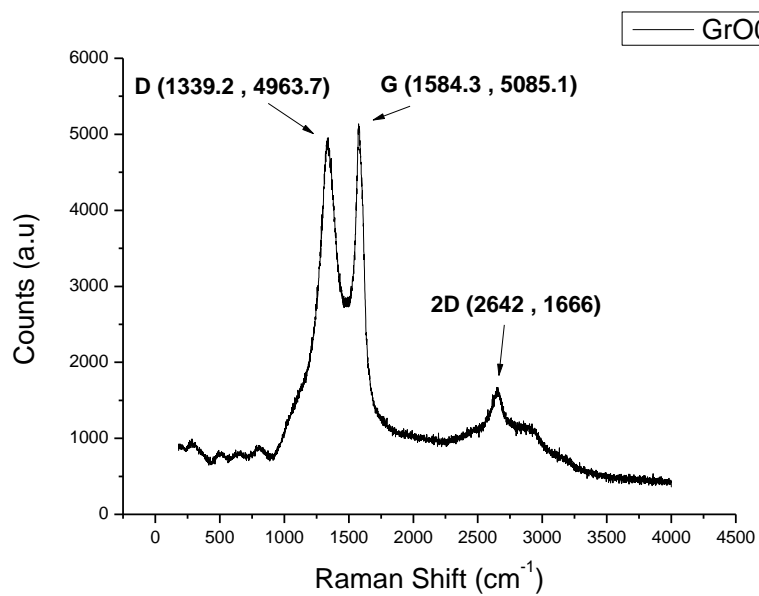
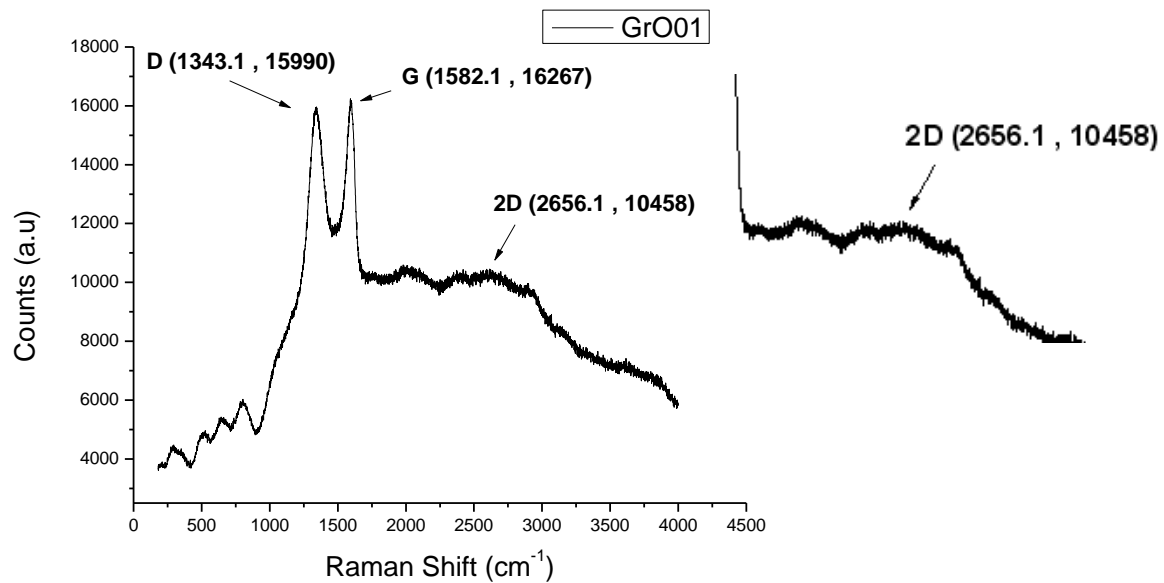


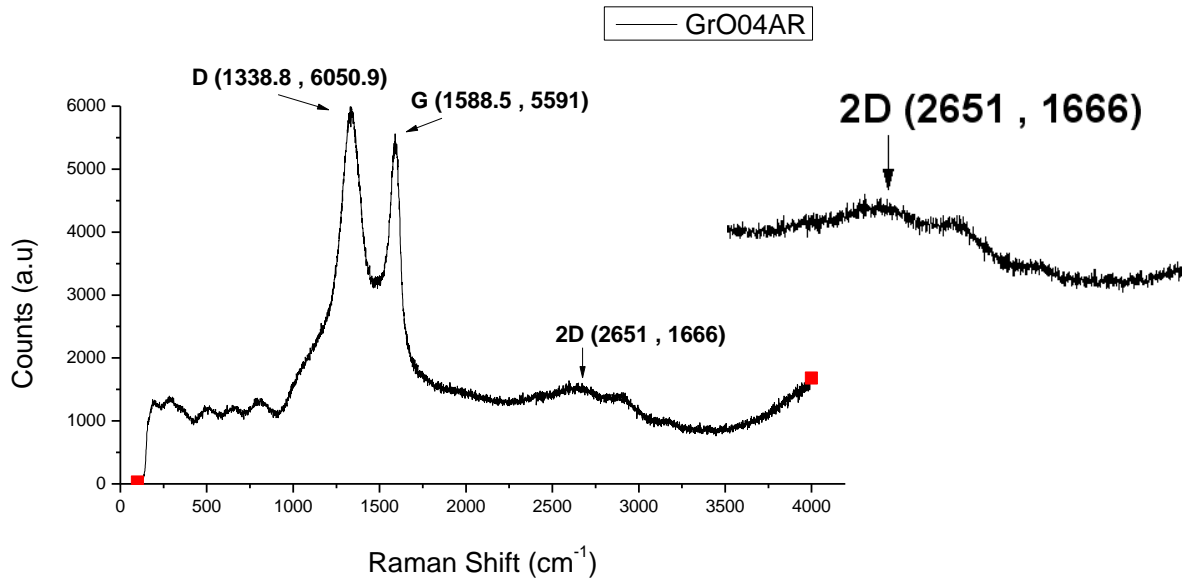
Σχήμα 4.7: Απεικόνιση (αριστερά) της αύξησης της έντασης και της μετατόπισης σε χαμηλότερες συχνότητες της κορυφής G με την αύξηση των φύλλων n έως το γραφίτη (HOPG) [104] και της μεταβολής της κορυφής 2D με αύξηση των φύλλων έως το γραφίτη για δύο διαφορετικά μήκη κύματος ακτινοβολίας laser [103].

στοίβαξης AB (γραφική), καθώς ο αριθμός των στρωμάτων αυξάνει, μεταβάλλεται το φάσμα σκέδασης Raman. Η κορυφή 2D μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες (red shift) και γίνεται πιο ευρεία, ενώ η κορυφή G υπόκειται σε μια μετατόπιση προς μικρότερες συχνότητες (blue shift) και σε αύξηση της έντασης με αύξηση του αριθμού των στρωμάτων (Σχήμα 4.7). Έτσι, για δομές στοίβαξης γραφενίου, ο αριθμός των στρωμάτων μπορεί να γίνει αντιληπτός από τον λόγο των εντάσεων των κορυφών, I_{2D}/I_G , καθώς και τη θέση και το σχήμα των κορυφών αυτών. Επίσης, ο λόγος των εντάσεων των κορυφών D και G (I_D/I_G) είναι ενδεικτικός του βαθμού αταξίας και της ύπαρξης ελαττωματικών sp^3 περιοχών στο γραφένιο. Τέλος, οι εντάσεις των κορυφών καθώς και η μεταβολή της θέσης τους στο φάσμα (blue/red shift) είναι ενδεικτικά στοιχεία της αλληλεπίδρασης με άλλο σύμπλοκο/φάση, όπως για παράδειγμα τα NPs και ως εκ τούτου, σε συνδυασμό με την εμφάνιση νέων κορυφών, μπορεί να πιστοποιηθεί για άλλη μια φορά η ενσωμάτωση των σωματιδίων στα νανοφύλλα GO [103-105].

5.5.1 Διαγράμματα γραφίτη, Οξειδίου-Αναγμένου Οξειδίου του Γραφενίου (GO-rGO)







Στα ανωτέρω διαγράμματα απεικονίζονται τα φάσματα Raman για τον πρόδρομο καθαρό γραφίτη και ορισμένα δείγματα GO και rGO. Ο καθαρός γραφίτης παρουσιάζει την κορυφή G στις 1580.4 cm^{-1} , την κορυφή 2D στις 2684.1 cm^{-1} ενώ όπως αναμένεται απουσιάζει η κορυφή D. Η κορυφή αυτή, που είναι ενδεικτική της ύπαρξης ελαττωματικών sp^3 περιοχών, κάνει την εμφάνισή της στα δείγματα GO, λόγω ατελειών που προκλήθηκαν κατά την οξείδωση του γραφίτη, τόσο εντός του εξαγωνικού δικτύου όσο και στα άκρα, και στα δείγματα rGO, σε χαμηλότερες συχνότητες όμως, λόγω μη πλήρους αποκατάστασης των ανωτέρω ατελειών κατά τη θερμική αναγωγή του GO. Οι χαρακτηριστικές συχνότητες εμφάνισής της απεικονίζονται επί των διαγραμμάτων.

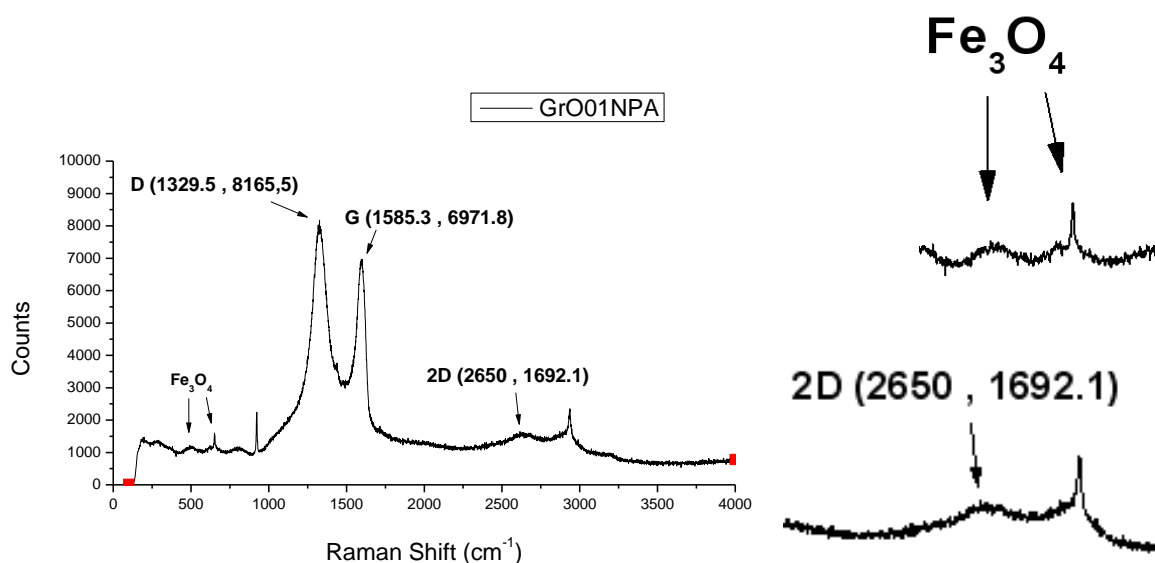
Η κορυφή G, ενδεικτική του sp^2 συζευγμένου δικτύου του GO, εμφανίζεται για όλα τα δείγματα σε υψηλότερες συχνότητες και με χαμηλότερη ένταση από το γραφίτη, ενδεικτικό της ύπαρξης λίγων στρωμάτων στα δείγματα (Σχήμα 4.7). Επίσης, συγκρίνοντας τα φάσματα για τα δείγματα GO και rGO παρατηρούμε ότι η κορυφή για τα GrO01R, GrO04AR μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα GO, πιστοποιώντας την ύπαρξη ακόμα λιγότερων στρωμάτων για τα δείγματα αυτά, αποτέλεσμα της αναγωγής και της αποφλοίωσης που υπέστησαν κατά τη θερμική αναγωγή. Η αποφλοίωση των νανοφύλλων είχε γίνει διακριτή και με το XRD και με το SEM.

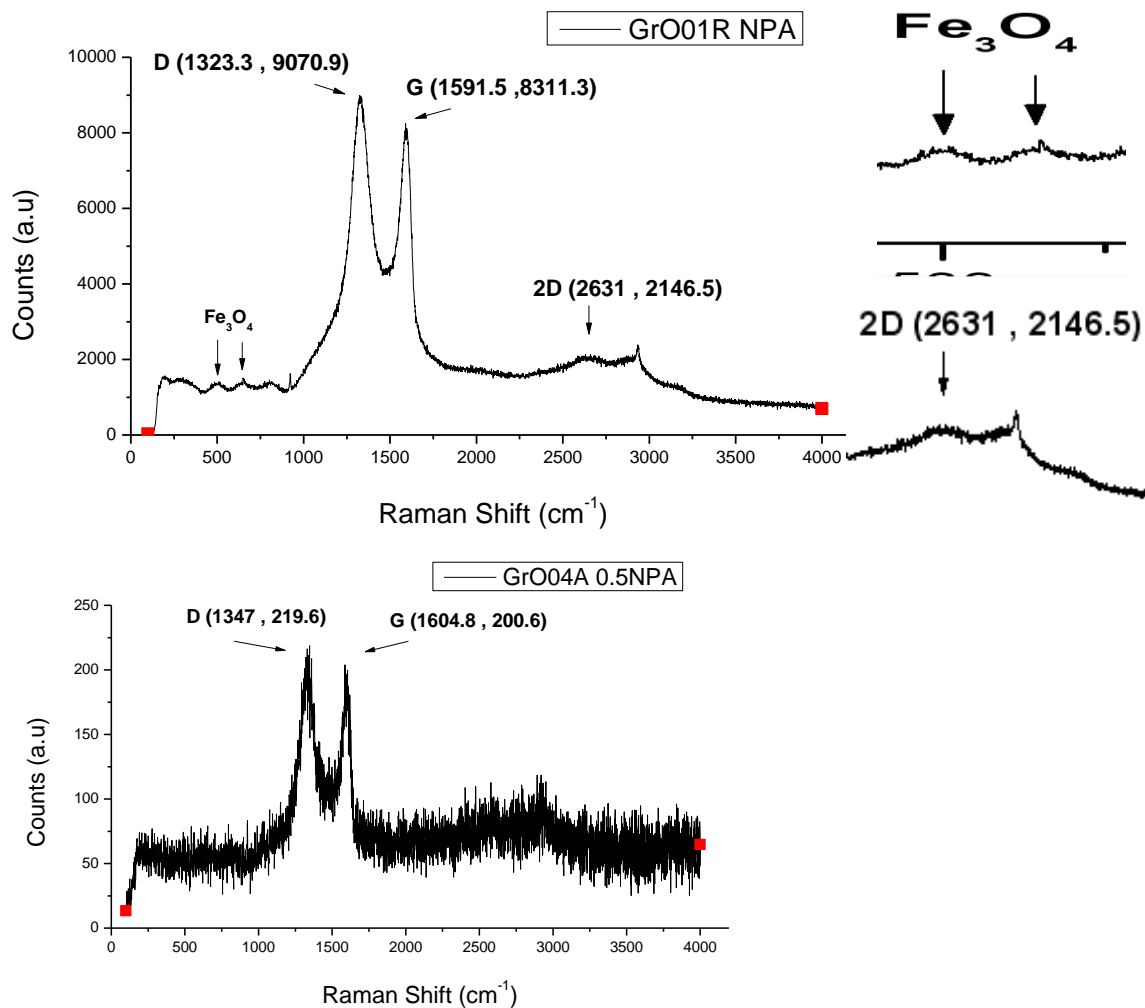
Η κορυφή 2D είναι εμφανής σε όλα τα δείγματα πλην του GrO04A. Η κορυφή αυτή, για λόγους ευκρίνειας απεικονίζεται σε μεγέθυνση δεξιά από τα

διαγράμματα όπου αυτό κρίθηκε απαραίτητο. Παρατηρούμε ότι εμφανίζεται για τα τρία δείγματα σε χαμηλότερες συχνότητες από το γραφίτη και είναι πολύ ευρεία εκτεινόμενη σε μεγάλο αριθμό συχνοτήτων, υποδηλώνοντας για άλλη μια φορά ότι τα δείγματα είναι ολιγοστρωματικά. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα GrO01R, στο οποίο η κορυφή είναι αρκετά μεγαλύτερης έντασης και μικρότερου εύρους πλησιάζοντας αρκετά στην αντίστοιχη του καθαρού γραφενίου. Το δείγμα αυτό λοιπόν πιθανότατα αποτελεί διστρωματικό ή τριστρωματικό rGO (Σχήμα 4.7). Το GrO01 παρουσιάζει την πιο ευρεία κορυφή, ενώ το GrO04AR έχει σχετικά λιγότερο πλατιά κορυφή. Το δείγμα GrO04A απαρτίζεται πιθανόν από αρκετά στρώματα, ομοιάζοντας στο οξείδιο του γραφίτη, το οποίο λόγω του μεγάλου βαθμού οξειδωσης δεν εμφανίζει την κορυφή 2D.

Τέλος, ο λόγος I_D/I_G για τα δείγματα GO έχει τις τιμές 0.97 και 0.96 για τα GrO01 και GrO04A αντίστοιχα, ενώ για τα δείγματα rGO έχει τις τιμές 0.98 και 1.08 για τα GrO01R και GrO04AR αντίστοιχα. Ο λόγος αυτός είναι ενδεικτικός της ύπαρξης διαταραχών στο sp^2 δίκτυο και ελαττωματικών sp^3 περιοχών. Συμπεραίνουμε λοιπόν πως κατά την αναγωγή προκλήθηκαν περισσότερα ελαττώματα και διαταραχές στο rGO, τα οποία αιτιολογούνται, αφενός μεν για τα πρώτα επειδή η απομάκρυνση των ομάδων οξυγόνου κατά την αναγωγή έχει μια επίδραση κοπής στα γραφενικά νανοφύλλα, αφετέρου για τις δεύτερες έχει εξηγηθεί από τους Stankovich et al. [48] ότι η αναγωγή συμβάλλει στην αύξηση του αριθμού αρωματικών τομέων μικρότερου μεγέθους.

5.5.2 Διαγράμματα νανοςύνθετου υλικού (GO-rGO)/ Fe_3O_4 NPs





Στα ανωτέρω διαγράμματα απεικονίζονται τα φάσματα Raman για τα νανოსύνθετα με φάση GrO01, GrO01R και GrO04A με μισή ποσότητα σιδήρου. Αρχικά σημειώνεται ότι η κορυφές στις 920 και 2934 cm^{-1} αντιστοιχούν στο δειγματοφορέα γυαλιού, όπως πιστοποιήθηκε κατόπιν εξέτασης του αντίστοιχου φάσματος. Η κυριότερη διαφορά σε σχέση με τα προηγούμενα διαγράμματα είναι η εμφάνιση δύο κορυφών στις 504 και 650 cm^{-1} που αντιστοιχούν στην δονητική λειτουργία (A_{1g}) και (E_{2g}) αντίστοιχα του πλέγματος του μαγνητίτη και απεικονίζονται πλευρικά σε μεγέθυνση. Πιστοποιείται λοιπόν η παρουσία των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των νανοφύλλων. Οι κορυφές αυτές δεν εμφανίζονται στο GrO04A, πιθανόν λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο, αφού η παρουσία των NPs είχε φανεί στο FESEM.

Όσον αφορά τις κορυφές της φάσης του GO/rGO, παρατηρείται αρχικά η μετάβαση της D για όλα τα δείγματα σε χαμηλότερες συχνότητες (Blue Shift) σε εύρος της τάξης του 5-15 cm^{-1} και η αύξηση της έντασης σε σχέση με την

αντίστοιχη κορυφή G. Η μετάβαση αυτή οφείλεται στην αναγωγή του GO/rGO κατά τη solvothermal μέθοδο παραγωγής του νανοσύνθετου και στην αλληλεπίδραση των νανοφύλλων με τα NPs, ενώ η αύξηση της έντασης οφείλεται στην αύξηση των ελαττωμάτων και των διαταραχών.

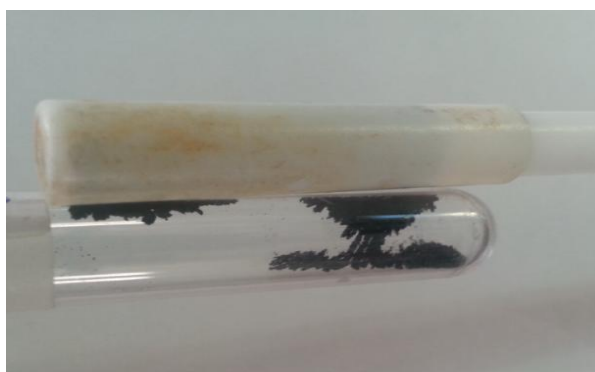
Για την κορυφή G παρατηρείται μετάβαση σε υψηλότερες συχνότητες (Red Shift) σε εύρος της τάξης του 5-15 cm^{-1} , λόγω της μεταφοράς φορτίου μεταξύ NPs και νανοφύλλων, υποδηλώνοντας αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο φάσεων. Επιπλέον, η κορυφή παραμένει σε υψηλότερες συχνότητες από το γραφίτη, το οποίο πιστοποιεί ότι τα δείγματα είναι ολιγοστρωματικά, γεγονός στο οποίο συνετέλεσε και η επιβολή υπερήχων στη διαδικασία σύνθεσης.

Η κορυφή 2D, που δείχνεται πλευρικά για λόγους ευκρίνειας, είναι ξανά εμφανής στα δείγματα GrO01NPA και GrO01RNPA και όχι στο GrO04A 0.5NPA. Όσον αφορά το GrO01 NPA η κορυφή γίνεται λιγότερο ευρεία και απομακρύνεται από την αντίστοιχη του γραφίτη σε σχέση με τη φάση GrO01, υποδηλώνοντας λιγότερα στρώματα στο δείγμα, προφανώς και πάλι λόγω της αποφλοιώσης κατά τη διαδικασία σύνθεσης. Όσον αφορά το GrO01R η κορυφή αυξάνεται σε εύρος αλλά μεταβαίνει πάλι σε χαμηλότερες συχνότητες, συνεπώς το δείγμα έχει πιθανώς 1-2 στρώματα παραπάνω, σε σχέση με τη φάση GrO01R, παραμένει όμως το δείγμα με τα λιγότερα στρώματα. Η απουσία της κορυφής για το GrO04A 0.5NPA, λαμβάνοντας υπόψη ότι η στρωματική δομή είχε διαπιστωθεί στο FESEM, πιθανώς οφείλεται στην πυκνή κάλυψη από τα NPs, που δεν επιτρέπει την απορρόφηση στη συγκεκριμένη φασματοσκοπία.

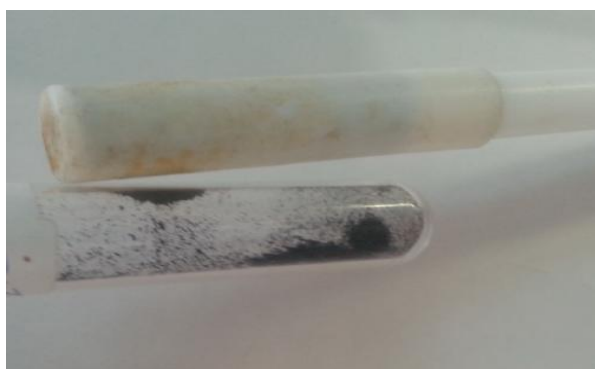
Τέλος, ο λόγος I_D/I_G για τα δείγματα έχει τις τιμές 1.17 για το GrO01NPA και 1.09 για τα GrO01RNPA και GrO04A 0.5NPA. Οι τιμές αυτές είναι υψηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες φάσεις GO/rGO. Η αύξηση αυτή είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με τις υπάρχουσες δημοσιεύσεις, συνεπώς η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων επηρεάζει ασθενώς το sp^2 , sp^3 γραφενικό δίκτυο. Παρά ταύτα, υποδηλώνει την ύπαρξη περισσότερων αρωματικών τομέων μικρότερου μεγέθους λόγω της ταυτόχρονης χημικής αναγωγής, Επιπλέον, με μείωση της ποσότητας σιδήρου μειώνεται η ένταση των κορυφών, το οποίο δεικνύει την αύξηση της «αταξίας» στο τελικό νανοσύνθετο, λόγω της παρεμβολής των NPs μεταξύ των νανοφύλλων. Συνολικά τα ανωτέρω συμπεράσματα βρίσκονται εν γένει σε συμφωνία με τις προηγούμενες τεχνικές ανάλυσης [25, 38, 39, 74, 79, 83, 85, 89, 103-105].

5.6 Μαγνήτιση νανοσύνθετων υλικών (GO-rGO)/Fe₃O₄ NPs

Ένας απλός τρόπος για να πιστοποιηθούν οι μαγνητικές ιδιότητες και η μαγνητική συμπεριφορά των τελικών νανοσύνθετων υλικών είναι η επιβολή μαγνητικού πεδίου με τη βοήθεια εξωτερικού μαγνήτη στα φιαλίδια στα οποία είναι αποθηκευμένα τα δείγματα. Στις εικόνες 32-37 που ακολουθούν απεικονίζεται φωτογραφικά η συμπεριφορά των υλικών αρχικά με φάση GO και εν συνεχεία με rGO, με φθίνουσα περιεκτικότητα σε σίδηρο, κατά την επιβολή ασθενούς εξωτερικού μαγνητικού πεδίου επάνω από το εκάστοτε φιαλίδιο.



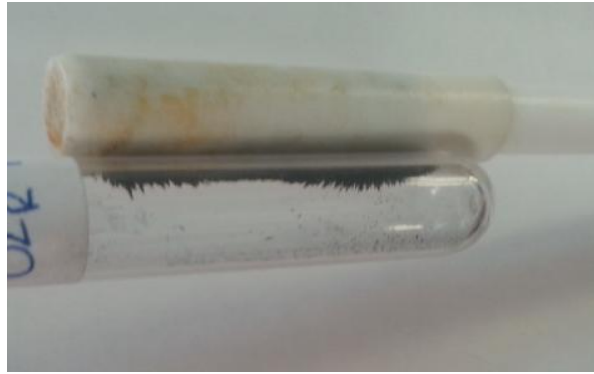
Εικόνα 32: GrO01 NPA



Εικόνα 33: GrO04A 0.5NPA



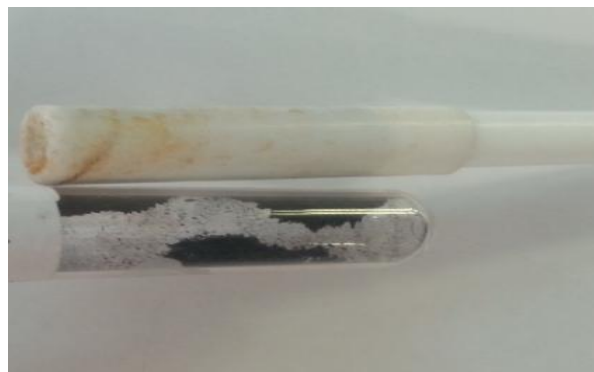
Εικόνα 34: GrO04A 0.25NPA



Εικόνα 35: GrO01R NPA



Εικόνα 36: GrO04AR 0.5NPA



Εικόνα 37: GrO04AR 0.25NPA

Σε γενικές γραμμές παρατηρούμε για όλα τα δείγματα ότι υπό την επίδραση του ασθενούς εξωτερικού μαγνήτη έλκονται σε ελάχιστο χρονικό διάστημα και τείνουν για συσσώρευση στην πάνω πλευρά του φιαλιδίου, επιδεικνύοντας έτσι υψηλή μαγνητική ευαισθησία και καλή μαγνητική συμπεριφορά. Ως εκ τούτου, η έλξη, ο μαγνητικός διαχωρισμός καθώς και η επαναδιασπορά του υλικού αποτελούν διεργασίες που μπορούν να ελεγχθούν εύκολα με την μεταβολή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Πιστοποιείται λοιπόν η ενσωμάτωση των μαγνητικών ιδιοτήτων στο τελικό νανοσύνητο, προσθέτοντας έτσι στις ήδη υπάρχουσες εξαιρετικές ιδιότητες του GO και την

ικανότητα μαγνητικού διαχωρισμού. Επιπρόσθετα, παρατηρούμε τη μείωση τη συσσώρευσης-μαγνήτισης του υλικού με τη μείωση της πρόδρομης ουσίας σιδήρου, γεγονός που οφείλεται στην αντίστοιχη μείωση του αριθμού των νανοσωματιδίων στις επιφάνειες των νανοφύλλων, όπως πιστοποιήθηκε και στο FESEM, αφού το μέγεθος της μαγνητικής ροπής εξαρτάται γραμμικά από το περιεχόμενο σε NPs. Τέλος, παρατηρούμε ότι, ειδικότερα για τις περιπτώσεις μειωμένης ποσότητας σιδήρου, η έλξη και η μαγνήτιση διαφαίνεται ισχυρότερη για τα υλικά με φάση rGO. Αυτό οφείλεται πιθανόν στη μειωμένη μάζα, λόγω της αναγωγής, και στην καλύτερη αποφλοίωση, που μειώνει την επίδραση των μη μαγνητικών περιοχών των γραφενικών νανοφύλλων [24, 25, 38, 72, 74, 79, 86].

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Με βάση τα όσα έχουν αναφερθεί στις προηγούμενες ενότητες, οι οποίες περιγράφουν την πειραματική διαδικασία παραγωγής νανοσύνθετων υλικών από οξειδίο του γραφενίου και μαγνητίτη και την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων, προκύπτουν τα κάτωθι συμπεράσματα:

- Το οξειδίο του γραφενίου που παράγεται με τη τροποποιημένη μέθοδο Hummers είναι ολιγοστρωματικό και όχι μονού στρώματος, όπως αποδεικνύουν τα φάσματα Raman και η απεικόνιση από το FESEM. Οι κορυφές περίθλασης αποδεικνύουν χαλαρή στοίβαξη με μεγαλύτερες ενδοεπίπεδες αποστάσεις σε σχέση με το γραφίτη, λόγω των ομάδων οξυγόνου και των ελαττωμάτων που προκαλούνται από την οξείδωση. Η χημική του δομή είναι σε συμφωνία με τα προτεινόμενα μοντέλα, αφού από τα φάσματα απορρόφησης IR ανιχνεύθηκαν χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου, όπως καρβοξύλια, υδροξύλια και αιθεροομάδες.
- Η θερμική ανόπτηση του GO συνέβαλλε στην αναγωγή του μέσω απομάκρυνσης ποσοστού των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου, αφού μειώνονται αισθητά οι αντίστοιχες απορροφήσεις στα φάσματα IR. Επιπλέον, είχε ως αποτέλεσμα την περαιτέρω αποφλοίωση μέσω διόγκωσης και την παρουσία ακόμα λιγότερων στρωμάτων με δομή στοίβαξης, όπως φάνηκε από τη μετατόπιση των κορυφών περίθλασης σε υψηλότερες γωνίες και με μεγαλύτερο εύρος και την σχετικά οξεία κορυφή 2D των φασμάτων Raman. Οι απεικονίσεις από το FESEM έδειξαν τη λεπτή στρωματική δομή, με σχετικά λεία και με πτυχώσεις επιφάνεια.
- Η θερμική ανόπτηση-κατεργασία του rGO προσδίδει στο υλικό αυξημένη θερμική σταθερότητα έως τους 350°C σε σχέση με το GO, το οποίο στο συγκεκριμένο εύρος παρουσιάζει μεγάλες απώλειες μάζας στα διαγράμματα TG, λόγω αποικοδόμησης των ομάδων οξυγόνου και απώλειας εμφωλιασμένων μορίων νερού. Τέλος, στο rGO η θερμική αποικοδόμηση του γραφενικού δικτύου ξεκινά και ολοκληρώνεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, υποδεικνύοντας καλύτερη θερμική αντοχή.
- Η δομή του GO χαρακτηρίζεται από τη συνύπαρξη του sp^2 δικτύου ατόμων άνθρακα και ελαττωματικών sp^3 περιοχών, αποτέλεσμα της έντονης

οξειδωτικής διαδικασίας, όπως διαπιστώθηκε από την εμφάνιση της D κορυφής στα διαγράμματα Raman αλλά και της φασματοσκοπίας FTIR. Οι ελαττωματικές περιοχές αυξάνονται στο rGO με ταυτόχρονη ενίσχυση της έντασης της D και μείωση της G κορυφής, αφού η αναγωγή έχει μια επίδραση κοπής στα νανοφύλλα και συμβάλλει στην αύξηση του αριθμού αρωματικών τομέων μικρότερου μεγέθους. Η αποκατάσταση λοιπόν του γραφιτικού δικτύου των νανοφύλλων μέσω της θερμικής αναγωγής είναι μερική.

➤ Η μέθοδος της ηλεκτροστατικής αυτό-συναρμολόγησης, που περιλαμβάνει την ενεργοποίηση του GO με επιφανειοδραστικές ουσίες και τον *in situ* σχηματισμό των νανοσωματιδίων μαγνητίτη στην επιφάνεια αυτού μέσω αναγωγικής διαλυτοθερμικής (solvothermal) μεθόδου, είχε επιτυχή αποτελέσματα. Η ενσωμάτωση των NPs πιστοποιήθηκε από όλες τις μεθόδους ανάλυσης για όλα τα δείγματα, ανεξάρτητα από την ποσότητα του πρόδρομου αντιδραστήριου σιδήρου και από την εναλλακτική χρήση της φάσης του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου rGO. Το rGO, παρά τη θερμική αναγωγή την οποία υπέστη, διαθέτει επαρκή αριθμό ομάδων οξυγόνου και ελαττωματικών θέσεων για την ενεργοποίηση του και την πυρηνοποίηση των NPs.

➤ Η μέθοδος παρασκευής του τελικού νανოსύνθετου έχει ως αποτέλεσμα την ταυτόχρονη μερική χημική αναγωγή της φάσης rGO/GO, υπό την επίδραση των αναγωγικών μέσων EG και NaAc. Αυτό καθίσταται σαφές από την μετατόπιση των κορυφών περίθλασης του GO και την εμφάνιση της αντίστοιχης κορυφής του rGO, καθώς και από την μικρή μείωση της έντασης των κορυφών στα φάσματα FTIR των ομάδων οξυγόνου και αύξηση της έντασης των απορροφήσεων του sp^2 δικτύου, τόσο για το GO όσο και για το rGO.

➤ Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα την αποτροπή της συσσωμάτωσης των νανοφύλλων τόσο του GO όσο και του rGO, ειδικότερα στο πρώτο. Στις απεικονίσεις του FESEM παρατηρείται στα νανοςύνθετα με GO η λεπτή, στρωματική δομή των νανοφύλλων, χωρίς εκτενείς περιοχές στοίβαξης, όπως είχε παρατηρηθεί στο GO. Επιπλέον, οι κορυφές περίθλασης μετατοπίζονται για το GO και εξαφανίζονται για το rGO.

➤ Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται στην αποφυγή οξειδωσης των νανοσωματιδίων προς μαγκεμίτη λόγω έκθεσης στις περιβαλλοντικές

συνθήκες. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες λειτουργούν ως φράγμα απέναντι στην οξειδωση, το οποίο όμως δεν είναι πάντα επαρκές. Παρά ταύτα, και ο μαγκεμίτης είναι σιδηριμαγνητικό υλικό και συνεπώς οι τελικές μαγνητικές ιδιότητες του υλικού δεν επηρεάζονται ιδιαίτερα.

➤ Από τις εικόνες που ελήφθησαν μέσω FESEM διαπιστώθηκε γενικά ότι τα νανοσωματίδια είναι καλά διεσπαρμένα και στις δύο πλευρές των λεπτών στρωματικών νανοφύλλων με ελάχιστους κενούς χώρους, διατηρώντας τη κατανομή τους, το μέγεθος και τη μορφολογία τους. Το σχήμα τους σε γενικές γραμμές είναι κυλινδρικό-ελλειψοειδές, ενώ χαρακτηρίζονται από στενή κατανομή μεγέθους με μέγιστο τα 56 nm. Μια ακόμα γενική παρατήρηση είναι ότι το τελικό σύνθετο είναι πιθανότατα μικροπορώδες με μεγάλο αριθμό κενών χώρων.

➤ Μειώνοντας την ποσότητα της πρόδρομης ουσίας σιδήρου παρατηρείται αύξηση των κενών χώρων και μείωση των συσσωματωμάτων των νανοσωματιδίων, για τα δείγματα με rGO στα οποία εκτελέστηκε η ανάλυση. Παρά το γεγονός ότι η φάση rGO αποτρέπει τη συσσωμάτωση των NPs, περισσότερο για την πλήρη ποσότητα και λιγότερο για την μισή, διαπιστώθηκαν συσσωματώσεις που οφείλονται στο ότι η επιφανειακή πυκνότητα κάλυψης είναι στο σημείο κορεσμού. Αντίθετα, για 25% ποσότητας σιδήρου οι κενοί χώροι είναι πολύ περισσότεροι και δεν υπάρχουν συσσωματώσεις.

➤ Η μείωση της ποσότητας σιδήρου δεν επηρεάζει το μέγεθος των νανοσωματιδίων, που παραμένει σε σταθερό εύρος για όλες τις ποσότητες. Αιτία αυτού είναι ότι η ενσωμάτωση των NPs δεν είναι απότομη, αλλά εξαρτάται από την παρουσία ομάδων οξυγόνου και ελαττωματικών θέσεων και συνεπώς οι θέσεις πυρηνοποίησης είναι συγκεκριμένες.

➤ Η χρήση της φάσης GO στα νανοςύνθετα έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μικρότερου μεγέθους νανοσωματιδίων και την απουσία συσσωματωμάτων, σε σύγκριση με το αντίστοιχο σύνθετο με rGO με ίδια ποσότητα σιδήρου. Η ύπαρξη περισσότερων χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου συντελεί στη δημιουργία περισσότερων πυρήνων ανάπτυξης για την ίδια ποσότητα ιόντων σιδήρου και τελικά στην ανάπτυξη περισσότερων και

μικρότερων νανοσωματιδίων χωρίς συσσωματώσεις. Συνεπώς, το GO αποτελεί μια πιο ευέλικτη πλατφόρμα φόρτωσης των νανοσωματιδίων.

➤ Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων μειώνει τη θερμική σταθερότητα για τα νανوسύνθετα με rGO, ενώ αντίθετα δεν επηρεάζονται σύνθετα με GO. Μεταξύ των δύο, μέχρι τους 350°C τα σύνθετα με rGO είναι πιο σταθερά, λόγω της προηγούμενης θερμικής κατεργασίας, ενώ μετά τη θερμοκρασία αυτή, τα σύνθετα με GO παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμική αντοχή.

➤ Από τα φάσματα Raman διαπιστώνεται ότι η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων αυξάνει ελαφρά τις περιοχές sp^3 έναντι των sp^2 περιοχών του γραφενικού δικτύου. Η αύξηση αυτή υποδηλώνει την ύπαρξη περισσότερων αρωματικών τομέων μικρότερου μεγέθους λόγω της ταυτόχρονης χημικής αναγωγής. Επιπλέον, με μείωση της ποσότητας σιδήρου μειώνεται γενικά η ένταση των κορυφών, το οποίο δεικνύει την αύξηση της «αταξίας» στο τελικό νανοσύνθετο, λόγω της παρεμβολής των NPs μεταξύ των νανοφύλλων.

➤ Τα τελικά νανοσύνθετα επιδεικνύουν υψηλή μαγνητική ευαισθησία και καλή μαγνητική συμπεριφορά. Ως εκ τούτου, πιστοποιείται η ενσωμάτωση των μαγνητικών ιδιοτήτων καθιστώντας την διεργασία του μαγνητικού διαχωρισμού ελεγχόμενη με τη μεταβολή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

➤ Παρατηρείται η μείωση της μαγνήτισης του υλικού με τη μείωση της πρόδρομης ουσίας σιδήρου λόγω της αντίστοιχης μείωσης του αριθμού των νανοσωματιδίων στις επιφάνειες των νανοφύλλων. Επιπλέον, ειδικότερα για τις περιπτώσεις μειωμένης ποσότητας σιδήρου, η έλξη και η μαγνήτιση διαφαίνεται ισχυρότερη για τα υλικά με φάση rGO. Αυτό οφείλεται πιθανόν στη μειωμένη μάζα τους, λόγω της αναγωγής, και στην καλύτερη αποφλοίωση, που μειώνει την επίδραση των μη μαγνητικών περιοχών των γραφενικών νανοφύλλων.

Βιβλιογραφία

- [1] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Phaedon Avouris, "Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications", Springer, (2001)
- [2] Brian McEnaney, "Carbon Materials for Advanced Technologies", (1999), 1-33
- [3] D.D.L Chung, Journal of Materials Science 37, (2002), 1475 – 1489
- [4] Κ. Κορδάτος, "Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα", ΕΜΠ, 2006
- [5] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F. and Smalley, R.E., Nature 318, (1985), 162
- [6] M.S. Dresselhaus, P.C. Eklund, G. Dresselhaus, "Carbon Materials for Advanced Technologies", (1999), 35-94
- [7] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Phaedon Avouris, "Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications", Springer, (2001)
- [8] Iijima S, Nature 56, (1991), 354
- [9] A. K. Geim, K. S. Novoselov, Nat. Mater. 6, (2007), 183.
- [10] H.-S. Philip Wong, Deji Akinwande, "Carbon Nanotube and Graphene Device Physics", Cambridge, 2011
- [11] Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R. Potts, Rodney S. Ruoff, Adv. Mater. 22, (2010), 3906–3924
- [12] Novoselov, K. S. et al., Proc. Nat. Acad. Sci. 102, (2005), 10451–10453
- [13] A. K. Geim, P. Kim, Sci. Am. 298, (2008), 90
- [14] Ph.Avouris , Ch. Dimitrakopoulos, Materials Today 15, (2012), 86–97
- [15] U. Kosidlo, M.A. Ruiz de Larramendi, F. Tonner, H.J. Park, C. Glanz, V. Skakalova, S. Roth, I. Kolaric, Production methods of graphene and resulting material properties, Fraunhofer Institut, 2009
- [16] Sungjin Park and Rodney S. Ruoff, Nature Nanotechnology 4, (2009), 217 - 224
- [17] Brodie B. C., Ann. Chim. Phys. 59, (1860), 466
- [18] Staudenmaier L., Chem. Ges. 31, (1898), 1481
- [19] Hummers, W. S. & Offeman, R. E., J. Am. Chem. Soc. 80, (1958), 1339
- [20] S. Park, J. An, I. Jung, R. D. Piner, S. Jin An, X. Li, A. Velamakanni and R. S. Ruoff, Nano Lett., 9, (2009), 1593-1597
- [21] Liu, N. et al. , Adv. Funct. Mater. 18, (2008), 1518–1525

- [22] Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., Tour, J. M., *Nature* 458, (2009), 872–877
- [23] D. B. Shinde, J. Debgupta, A. Kushwaha, M. Aslam and V. K. Pillai, *J. Am. Chem. Soc.* 133, (2011), 4168–4171
- [24] Lunhong Ai, Chunying Zhang, Zhonglan Chen, *Journal of Hazardous Materials* 192, (2011), 1515– 1524
- [25] Juan Guo, Ruiyu Wang, Weng Weei Tjiu , Jisheng Pan, Tianxi Liu, *Journal of Hazardous Materials*, 225–226, (2012), 63–73
- [26] P.R. Wallace, *Phys. Rev.* 71, (1947), 622
- [27] K. S. Novoselov, Nobel Lecture: «Graphene: Materials in the Flatland», 2011
- [28] A. K. Geim, *Science* 324, (2009), 1530-1534
- [29] R. R. Nair , P. Blake , A. N. Grigorenko , K. S. Novoselov , T. J. Booth , T. Stauber , N. M. R. Peres , A. K. Geim , *Science* 320, (2008), 1308
- [30] Michael S. Fuhrer, Chun Ning Lau and Allan H. MacDonald, *MRS Bulletin* 35, (2010), 289-295
- [31] I.W. Frank, D.M Tanenbaum, A.M Van der Zande, P.L McEuen, *J. Vac. Sci. Technol. B* 25, (2007), 2558
- [32] C. Wei, X. Kysar, J. W and Hone, J. , *Science* 321, (2008), 385-388.
- [33] Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng, *Carbon* 50, (2012), 3210–3228
- [34] Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski and Rodney S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* 39, (2010), 228-240
- [35] M. Trömel, M. Russ, *Angew.Chem.* 26, (1987), 1007–1009
- [36] T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis and I. Dekany, *Chem. Mater.* 18, (2006), 2740-2749
- [37] Daniel R. Dreyer, Hong-Peng Ji, Alexander D. Todd, Jianxin Geng and Christopher W. Bielawski, *Org. Biomol. Chem.* 9, (2011), 7292-7295
- [38] Ying Li, Jia Chu, Jingyao Qi, Xin Li, *Applied Surface Science* 257, (2011), 6059–6062
- [39] Yixuan Zhang, Yuxiao Cheng, Ningning Chen, Yuyan Zhou, Bingyu Li, Wei Gu, Xinhao Shi, Yuezhong Xian, *Journal of Colloid and Interface Science*, 421 , (2014), 85–92
- [40] D.A Dikin, S. Stankovich, E.J Zimney, R.D Piner, G.H.B Dommett, G.Evmenenko, S.T Nguyen, R.S Ruoff, *Nature* 448, (2007), 457-460

- [41] A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper, *J. Phys. Chem. B.* 110 (45), (2006), 22328–22338
- [42] S.H Kang, T.H Fang, Z.H Hong, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74, (2013), 1783–1793
- [43] S.H Kang, T.H Fang, Z.H Hong, C.H. Chuang, *Diamond and Related Materials* 38, (2013), 73–78
- [44] H. C. Schniepp et al, *J. Phys. Chem. B* 110 (17), (2006), 8535–8539
- [45] X. Wang , L. Zhi, K. Müllen, *Nano Lett.* 8 (1), (2008), 323–327
- [46] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, *ACS Nano.* 2 (3), (2008), 463–470
- [47] V. López, R. S. Sundaram, C. Gómez-Navarro, D. Olea, M. Burghard, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, K. Kern, *Adv. Mater.* 21(46), (2009), 4683–4686
- [48] S. Stankovich et al. / *Carbon* 45, (2007), 1558–1565
- [49] Williams G., Seger B., Kamat P.V., *ACS Nano.* 2(7), (2008), 1487-91
- [50] Zhou Y., Bao Q, Tang L.A.L, Zhong Y., Loh K.P., *Chem Mater.* 21(13), (2009), 2950-6
- [51] T. Kuila et al. / *Progress in Materials Science* 57, (2012), 1061–1105
- [52] S. Stankovich, R. Piner, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Carbon* 44, (2006), 3342–3347
- [53] H. Yang, F. Li, C. Shan, D. Han, Q. Zhang, L. Niu and A. Ivaska, *J. Mater. Chem.* 19, (2009), 4632–4638
- [54] X. Huang, X. Qi, F. Boey and H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* 41, (2012), 666-686
- [55] P. Marques, G. Gonçalves, S. Cruz, N. Almeida, M. Singh, J. Grácio and A. Sousa, *Nanotechnology and Nanomaterials, Advances in Nanocomposite Technology*, July 2011
- [56] V. Singh et al. / *Progress in Materials Science* 56, (2011), 1178–1271
- [57] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.* 16, (2006), 155–158
- [58] Chunder A., Pal T., Khondaker S.I., Zhai L., *J. Phys. Chem. C.* 114, (2010), 15129.
- [59] C.H. Lu, H.H. Yang, C.L. Zhu, X. Chen and G.N. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.* 48, (2009), 4785–4787.

- [60] J. Yan, T. Wei, B. Shao, Z. J. Fan, W. Z. Qian, M. L. Zhang and F. Wei, *Carbon* 48, (2010), 487–493.
- [61] D. Y. Cai, K. Yusoh and M. Song, *Nanotechnology* 20, (2009), 085712
- [62] J.R. Potts et al. / *Polymer* 52, (2011), 5-25
- [63] Compton O.C., Kim S., Pierre C., Torkelson J.M., Nguyen S.B.T, *Adv. Mater.* 22, (2010), 4759-63.
- [64] S. Yang, X. Feng, S. Ivanovici and K. Mullen, *Angew. Chem., Int.Ed.* 49, (2010), 8408–8411
- [65] R. Muszynski, B. Seger and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C.* 112, (2008), 5263–5266.
- [66] A. Cao, Z. Liu, S. Chu, M. Wu, Z. Ye, Z. Cai, Y. Chang, S. Wang, Q. Gong and Y. Liu, *Adv. Mater.* 22, (2010), 103–106.
- [67] Stoller M.D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R.S., *Nano Lett.* 8, (2008), 3498
- [68] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, second ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [69] A.S. Teja, P.Y. Koh / *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 55, (2009), 22-45
- [70] T.K. Indira and P.K. Lakshmi, *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Nanotechnology* 3, Issue 3, (2010), 1035-1042
- [71] Yunjin Yao, Shiding Miao, Shizhen Liu, Li Ping Ma, Hongqi Sun, Shaobin Wang, *Chemical Engineering Journal* 184, (2012), 326– 332
- [72] Lunhong Ai, Chunying Zhang, Zhonglan Chen, *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 1515– 1524
- [73] Chun Wang, Cheng Feng, Yongjun Gao, Xiaoxing Ma, Qiuhua Wu, Zhi Wang, *Chemical Engineering Journal* 173, (2011), 92– 97
- [74] Guangshuo Wang, Guangyi Chen, Zhiyong Wei, Xufeng Dong, Min Qi, *Materials Chemistry and Physics* 141, (2013), 997-1004
- [75] Yixuan Zhang, Yuxiao Cheng, Yuyan Zhou, Bingyu Li, Wei Gu, Xinhao Shi, Yuezhong Xian, *Talanta* 107, (2013), 211–218
- [76] Yu Li, Guodong Sheng, Jiang Sheng, *Journal of Molecular Liquids* 199, (2014), 474-480
- [77] Hazhir Teymourian, Abdollah Salimi, Somayeh Khezrian, *Biosensors and Bioelectronics* 49, (2013), 1–8

- [78] Yan-Ping Chang, Cui-Ling Rena, Ji-Chun Qu, Xing-Guo Chen, *Applied Surface Science* 261, (2012), 504– 509
- [79] Ding Zhou, Tian-Long Zhang, Bao-Hang Han, *Microporous and Mesoporous Materials* 165, (2013), 234–239
- [80] Yulin Tang, Hongguang Guo, Lan Xiao, Shuili Yu, Naiyun Gao, Yilong Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 424, (2013), 74–80
- [81] Xiaoping Shen, Jili Wu, Song Bai, Hu Zhou, *Journal of Alloys and Compounds* 506, (2010), 136–140
- [82] Shan Yan, Ting-Ting Qi, De-Wen Chen, Zhao Li, Xiu-Juan Li, Si-Yi Pan *Journal of Chromatography A*. 1347, (2014), 30–38
- [83] Xiaodan Huang, Xufeng Zhou, Kun Qian, Dongyuan Zhao, Zhaoping Liu, Chengzhong Yu, *Journal of Alloys and Compounds* 514, (2012), 76–80
- [84] Qinghong Wang, Lifang Jiao, Hongmei Du, Yijing Wang, Huatang Yuan, *Journal of Power Sources* 245, (2014), 101-106
- [85] Marappan Sathish, Takaaki Tomai, Itaru Honma, *Journal of Power Sources* 217, (2012), 85-91
- [86] Jung Hee Yang, B. Ramaraj, Kuk Ro Yoon, *Journal of Alloys and Compounds* 583, (2014), 128–133
- [87] Fuan He, Jintu Fan, Dong Ma, Liming Zhang, Chiwah Leung, Helen Laiwa Chan, *Carbon* 48, (2010), 3139 –3144
- [88] M.P. Deosarkar, S.M. Pawara, B.A. Bhanvase, *Chemical Engineering and Processing* 83, (2014), 49–55
- [89] Shenmin Zhu, Jingjing Guo, Junping Dong, Zhaowen Cui, Tao Lu, Chenglin Zhu, Di Zhang, Jun Ma, *Ultrasonics Sonochemistry* 20, (2013), 872–880
- [90] Önder Metin, Sakir Aydogan, Kadem Meral, *Journal of Alloys and Compounds* 585, (2014), 681–688
- [91] Minas M. Stylianakis, George D. Spyropoulos, Emmanuel Stratakis, Emmanuel Kymakis, *Carbon* 50, (2012), 5554–5561
- [92] Yong Liu, Wei Jiang, Song Li, Fengsheng Li, *Applied Surface Science* 255, (2009), 7999–8002
- [93] H. Deng, X.L. Li, Q. Peng, X. Wang, J.P. Chen, Y.D. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, (2005), 2782.

- [94] Guilin Shao, Yonggen Lu, Fangfang Wu, Changling Yang, Fanlong Zeng, Qilin Wu, *J. Mater. Sci.* 47, (2012), 4400–4409
- [95] Malick Jean, Virginie Nachbaur, Jean-Marie Le Breton, *Journal of Alloys and Compounds* 513, (2012), 425– 429
- [96] Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών – ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», 2009
- [97] <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro>
- [98] www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/fasm_org/Chapter_3_4
- [99] <http://www.vcbio.science.ru.nl>
- [100] www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/fasm_org/Chapter_13_14
- [101] http://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric_analysis
- [102] Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology, Prof. Theophanides Theophile, Chapter 21, Perla E. Garcia Casillas, Claudia A. Rodriguez Gonzalez and Carlos A. Martinez Perez, April 2012
- [103] Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Geim A. K., *Phys. Rev. Lett.* 97, (2006),187401.
- [104] Gupta A., Chen G., Joshi P., Tadigadapa S., Eklund P. C., *Nano. Lett.* 6, (2006), 2667-2673.
- [105] Raman spectroscopy of graphene and related materials, Isaac Childres, Luis A. Jauregui, Wonjun Park, Helin Cao and Yong P. Chen, physics.purdue.edu

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Καραμπάτσος Α. Δημήτριος
Μηχανικός Αεροσκαφών
Σχολή Ικάρων/Τμήμα Μηχανικών

Αθήνα, Νοέμβριος 2014

I. ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

ΕΠΩΝΥΜΟ: ΚΑΡΑΜΠΑΤΣΟΣ
ΟΝΟΜΑ: ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ
ΟΝΟΜΑ ΠΑΤΕΡΑ: ΑΓΓΕΛΟΣ
ΟΝΟΜΑ ΜΗΤΕΡΑΣ: ΓΕΩΡΓΙΑ
ΗΜ/ΝΙΑ ΓΕΝΝΗΣΗΣ: 16/01/1984

II. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

Σχολείο: 5^ο Λύκειο Βόλου, Βαθμός Απολυτηρίου: 19,4

III. ΤΡΙΤΟΒΑΘΜΙΑ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

7/7/2005 Πτυχίο Μηχανικού Αεροσκαφών, Τμήμα Μηχανικών της Σχολής Ικάρων με βαθμό 8.45 (Λίαν Καλώς)

Εκπόνηση Διπλωματικής Εργασίας στο αντικείμενο της Ρευστομηχανικής με θέμα: «Αριθμητική Επίλυση του Ροϊκού Πεδίου σε 2-D Σκαλοπάτι – Έλεγχος της Αποκόλλησης της Ροής με Αναρρόφηση και Έγχυση» (βαθμός 9.8, η εργασία κρατήθηκε στη βιβλιοθήκη της Σ.Ι.).

IV. ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

Αγγλικά:

Άριστη γνώση του γραπτού και προφορικού λόγου της Αγγλικής γλώσσας.

Κάτοχος των διπλωμάτων "Certificate of Proficiency in English", Cambridge University (June 1997) "Certificate of Proficiency in English", Michigan University (March 1998)

Άριστη γνώση της ορολογίας του αντικειμένου του Μηχανικού Αεροσκαφών.

Γερμανικά:

Καλή γνώση της Γερμανικής Γλώσσας.

Κάτοχος του διπλώματος: Zertifikat Deutsch als Fremdsprache, Goethe Institut (Oktober 1999)

V. ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

Μάρτιος 2013 – Σήμερα

Επιτελής στην Διοίκηση Αεροπορικής Υποστήριξης , Γραφείο Διασφάλισης Ποιότητας Σωστικών Μέσων.

Ιανουάριος 2011 – Μάρτιος 2013

Επιτελής Γραφείου Ποιοτικού Ελέγχου, Μοίρα Συντήρησης Βάσης, 114 Π.Μ., Τανάγρα.

Καθήκοντα:

Υπεύθυνος ενημέρωσης- τήρησης των ποιοτικών προτύπων (βιβλιογραφία, πρόσθετες διαδικασίες συντήρησης) κατά την εκτέλεση εργασιών 2^{ου} βαθμού συντήρησης.

Αξιολόγηση – προγραμματισμός - βελτιστοποίηση ροής περιοδικών επιθεωρήσεων αεροσκαφών 2^{ου} βαθμού συντήρησης.

Διερεύνηση σύνθετων βλαβών και ατυχημάτων.

Σεπτέμβριος 2008 – Ιανουάριος 2011

Επιτελής Γραφείου Ποιοτικού Ελέγχου, 332 Μοίρα, 114 Π.Μ., Τανάγρα
Καθήκοντα:

Υπεύθυνος ποιοτικού ελέγχου αεροσκαφών ΛΟΛ-ΛΟΖ (Λήξη ορίου λειτουργίας
- Λήξη ορίου ζωής).

Υπεύθυνος ποιοτικού ελέγχου καυσίμων-ελαιολιπαντικών.

Υπεύθυνος ποιοτικού ελέγχου εργασιών 1^{ου} βαθμού συντήρησης.

Αύγουστος 2007- Σεπτέμβριος 2008

Διοικητής 2^{ου} Σμήνους Τεχνικής Υποστήριξης, 332 Μοίρα, 114 Π.Μ., Τανάγρα
Καθήκοντα:

Διαχείριση ανθρώπινου δυναμικού και επιγείων μέσων με σκοπό την
αποκατάσταση βλαβών όλων των ειδικοτήτων.

Προγραμματισμός συντήρησης για βελτιστοποίηση διαθεσιμότητας
αεροσκαφών και μέσων.

Υλοποίηση περιοδικών επιθεωρήσεων αεροσκαφών 1^{ου} βαθμού συντήρησης.

Απρίλιος 2006- Αύγουστος 2007

Αξιωματικός γραμμής πτήσεων, 332 Μοίρα, 114 Π.Μ., Τανάγρα
Καθήκοντα:

Διαχείριση ανθρώπινου δυναμικού και επιγείων μέσων με σκοπό την
επανεξυπηρέτηση αεροσκαφών για την υλοποίηση του πτητικού έργου.

VI. ΣΥΜΜΕΤΟΧΕΣ ΣΕ ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

1. Σεμινάριο διασφάλισης ποιότητας, Σχολή Πολέμου Αεροπορίας, 12-16/10/2009
2. Σεμινάριο Στελεχών Ποιότητας, Σχολή Πολέμου Αεροπορίας, 29-31/10/2008
3. Παρακολούθηση πρακτικής εκπαίδευσης, Κρατικό εργοστάσιο Αεροσκαφών, 17/11/2005- 23/12/2005
4. Σεμινάριο σε θέματα συντήρησης αεροσκαφών και κινητήρων, Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία, 5/10/2005-15/11/2005
5. Σεμινάριο της Διεύθυνσης Αεροπορικών Εφαρμογών στα εξής αντικείμενα: Δομική Ακεραιότητα Αεροσκαφών και Αεροκινητήρων- Προδιαγραφές Υλικών- Διερευνήσεις αστοχιών αεροπορικών εξαρτημάτων- Πιστοποίηση φορτίων αεροσκαφών- Αρχές Ηλεκτρονικού Πολέμου, Διεύθυνση Αεροπορικών Εφαρμογών, 22-29/08/2005 και 26/09-3/10/2005

VII. ΓΝΩΣΕΙΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

Άριστη γνώση:

1. Λειτουργικών Συστημάτων Windows 98/2K/NT/XP.
2. Πακέτων Λογισμικού MS Office (Excel, Word, PowerPoint, Access).
3. Γλώσσα Προγραμματισμού Fortran.
4. Προγραμμάτων Πλοήγησης και Διαχείρισης INTERNET.

VIII. ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΑ

1. Καλαθοσφαίριση
2. Μουσική
3. Κινηματογράφος