



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Σύνθεση και ιδιότητες υβριδικών υλικών του γραφενίου

Γιασεμή Α. Παπαϊωάννου

Επιβλέπων :

Κωνσταντίνος Κορδάτος | Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.



Αθήνα, Ιούνιος 2017



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΕΩΝ
ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

Γιασεμή Α. Παπαϊωάννου

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή :

Κωνσταντίνος Κορδάτος

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Επιβλέπων)

Στυλιανός Χαμηλάκης

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Χρήστος Κυρανούδης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2017

Γιασεμή Α. Παπαϊωάννου (2017).

Σύνθεση και ιδιότητες νέων υβριδικών υλικών του γραφενίου

Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Yasmine A. Papaioannou. (2017).

Synthesis and properties of graphene's hybrid materials

Lab of Inorganic and Analytical Chemistry, National Technical University of Athens, Greece

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ	1
1.1 Εισαγωγή στον Ανθρακα.....	1
1.1.1 Αλλοτροπικές Μορφές του Ανθρακα	3
1.2 Το Γραφένιο	5
1.2.1 Δομή Γραφενίου	6
1.2.2 Σύνθεση του Γραφενίου	7
1.2.3 Ιδιότητες του Γραφενίου	10
1.2.3.1 Φυσικές Ιδιότητες.....	10
1.2.3.2 Οπτικές Ιδιότητες	10
1.2.3.3 Μηχανικές Ιδιότητες.....	11
1.2.3.4 Ηλεκτρικές Ιδιότητες.....	12
1.2.3.5 Χημικές Ιδιότητες.....	12
1.2.3.6 Θερμικές Ιδιότητες	13
1.2.4 Εφαρμογές του Γραφενίου	13
1.3 Το Κβαντικό Φαινόμενο Hall στο Γραφένιο.....	15
ΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	18
2.1 Εισαγωγή.....	18
2.2 Σύνθεση του Οξειδίου του Γραφενίου	18
2.3 Δομή του Οξειδίου του Γραφενίου.....	20
2.4 Ιδιότητες του Οξειδίου του Γραφενίου.....	23
2.5 Αναγωγή του Οξειδίου του Γραφενίου	24
2.6 Χημική Τροποποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου	25
2.7 Εφαρμογές του οξειδίου του Γραφενίου	26

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	28
3.1 Εισαγωγή	28
3.2 Υβριδικά Υλικά με Βάση το Γραφένιο	28
3.2.1 Ηλεκτροχημικοί Πυκνωτές GRP / PAni.....	28
3.2.2 Υποστυλωμένο Γραφένιο(PILG).....	34
3.2.3 Αισθητήρας Β-DMIHM / GR για τον προσδιορισμό της λαμοτριγίνης	38
3.2.4 Εφαρμογές στην Οπτοηλεκτρονική.....	44
3.2.5 Βιοαισθητήρας για την Επιλεκτική Ανίχνευση Ιόντων Υδραργύρου.....	46
3.2.6 Ανάπτυξη Νανοσυνθέτων Πολυμερικών Υλικών με την Χρήση του GRP	47
3.2.7 Δημιουργία Μεμβρανών PAA.....	48
3.2.8 Nafion-Υβριδικές Μεμβράνες.....	50
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	52
ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ	52
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	54

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1. S και p τροχιακά στη στοιβάδα σθένους του άνθρακα.	3
Σχήμα 1.2. Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα- Κρυσταλλική δομή [πηγή: Prof. Cao, Beijing University of Chemical Technology]	4
Σχήμα 1.3: Υπερδομές άνθρακα που σχηματίζονται από ένα φύλλο γραφενίου.	6
Σχήμα 1.4: Χημική εναπόθεση ατμών. Σύνθεση γραφενίου.	7
Σχήμα 1.5: Παραγωγή υψηλής ποιότητας γραφενίου. [πηγή: Gengler et al (2010)]	8
Σχήμα 1.6: Διάγραμμα ποιότητας- τιμής για κάποιες τεχνικές παραγωγής γραφενίου. Εφαρμογές.	9
Σχήμα 1.7: α) Απορρόφηση ενός φύλλου γραφενίου β) αύξηση της απορρόφησης ανάλογα με τον αριθμό των φύλλων.	10
Σχήμα 1.8: Μέτρηση μηχανικών ιδιοτήτων ενός φύλλου	11
γραφενίου με χρήση νανοσκληρόμετρου AFM.	11
Σχήμα 1.9: Ηλεκτρονική διασπορά ενέργειας σε κατεύθυνση υψηλής συμμετρίας	12
Σχήμα 1.10: Πιθανές Εφαρμογές του γραφενίου	14
Σχήμα 1.11: Το γραφένιο ως βιομοριακό «κόσκινο»	15
Σχήμα 1.12: Χειρόμορφα κβαντικά φαινόμενα Hall. (α) Το «σήμα κατατεθέν» των άμαζων φερμιονίων Dirac είναι το «πλατό» σε ημι - ακέραιο πολλαπλάσιο του $4e^2/h$, (β) Ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall για φερμιόνια Dirac χωρίς μάζα στο γραφένιο (γ) τρεις τύποι κβάντωσης Landau στο γραφένιο: μονοστρωματικό γραφένιο(επάνω), διστρωματικό γραφένιο (στη μέση) και δυο στρώματα γραφενίου στα οποία έχει εισαχθεί ενεργειακό χάσμα (κάτω).	16
Σχήμα 2.1: Μοντέλα για τη δομή του οξειδίου του γραφενίου.	20
Σχήμα 2.2: Διαφορετικές μορφές του μοντέλου δομής του οξειδίου του γραφενίου των Lerf και Klinowski [πηγή: Dreyer et al (2011)].	21
Σχήμα 2.3: Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου με υδραζίνη	25
Σχήμα 2.4: 3D εκτύπωση με πάστα από οξείδιο του γραφενίου.	26
Σχήμα 3.1: Χημικές δομές αντιπροσωπευτικών αγώγιμων πολυμερών.	29

Σχήμα 3.2 Παρασκευή του GRP / PAni [πηγή: Kim et al (2014)].....	31
Σχήμα 3.3: α) Καμπύλες CV των Re-PARG, Re-PAni και RGO ρυθμού σάρωσης 5 mV / s από 0 έως 0.8 V σε 1 M H ₂ SO ₄ , b) καμπύλες GCD των ηλεκτροδίων με πυκνότητα ρεύματος 0.45 A / g Σε 1 M H ₂ SO ₄ . c) Ειδική χωρητικότητα και d) εσωτερική αντίσταση της EC [πηγή: Kim et al (2014)].....	33
Σχήμα 3.4: Υποστρωμαμένο γραφενίο [πηγή: Dimitrakis et al (2008)].....	34
Σχήμα 3.5: Σύνθεση υποστρωμαμένου.....	35
γραφενίου με Li [πηγή: Deng et al (2004)].	35
Σχήμα 3.6: Δομή του υποστρωμαμένου γραφενίου που.....	36
επιτυγχάνεται σε δύο στάδια [πηγή: Matsuo et al (2012b)].	36
Σχήμα 3.7: Τροποποίηση του GO με διαμίνες [πηγή: Herrera-Alonso et al (2007)].	37
Σχήμα 3.8: (α) Παρασκευή του B-DMIHM / GR / CPE, (β) Μηχανισμός εκχύλισης - επανασύνδεσης [πηγή: Wang et al (2017)].	39
Σχήμα 3.9: Εικόνες που λήφθηκαν από το SEM και των φασμάτων EDS (α) GR/CPE, (β) B-DMIHM/CPE free-template (γ) B-DNIHM/GR/CPE και (δ) B-DMIHM/GR/CPEafterremovalofthetemplate [πηγή: Wang et al (2017)].....	40
Σχήμα 3.10: Σύνθεση του 6THIOP-NH-SPFGraphene.....	44
Σχήμα 3.11: Δομή του 6THIOP-NH-SPFGraphene και διαδικασία της φωτοχημικής αντίδρασης [πηγή: Liu et al (2009)]......	45
Σχήμα 3.12: Διαδικασία παρασκευής του βιοαισθητήρα για	46
την παγίδευση Hg ⁺² [πηγή: Zhang et al (2013)].	46
Σχήμα 3.13: Χημική τροποποίηση του GO με PEG [πηγή: Liu et al (2008), Yang et al].....	47
Σχήμα 3.14: (α)Δομή του GO, (β) του PAA, (γ)φωτογραφίες από τα διαλύματα του GO και του GO-PAA (δ) και εικόνα SEM του GO-PAA [πηγή: Park et al (2009)].....	48
Σχήμα 3.15: Εικόνες μεμβρανών νανοσύνθεσης Nafion παρασκευασμένες με GO σε α) διαλύτη DMF και β) αλκοολικό διάλυμα Nafion. γ) Εικόνες SEM μεμβρανών νανοσωματιδίων Nafion 3% κ.β. GO, GO-SULF και GO-VAL.....	51
Σχήμα 4.1: Δημοσιεύσεις που αφορούν στο γραφενίο για τη περίοδο (1992-2010)[πηγή:Singh et al (2011)].....	52

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.1: Βασικές πληροφορίες από τις έρευνες για πυκνωτές GRP/PAni.....	30
Πίνακας 3.2: Προσδιορισμός της λαμοτριγίνης(LMT) σε εμπορικά δισκία, κάψουλες , δείγματα πλάσματος, ορού και δείγματα ούρων (n = 6) [πηγή: Wangetal (2017)]......	43
Πίνακας 3.3: Μηχανικές ιδιότητες μη τροποποιημένων και τροποποιημένων του PAA.....	49

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Σύνθεση και ιδιότητες νέων υβριδικών υλικών του γραφενίου

Παπαϊωάννου Α. Γιασεμή

Επιβλέπων: Αναπληρωτής Καθηγητής Κορδάτος Κωνσταντίνος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το γραφένιο (Graphene) είναι ένα μονοατομικό φύλλο γραφίτη και έχει πάχος μικρότερο από ένα εκατομμυριοστό του χιλιοστού. Πρόκειται για ένα ενιαίο στρώμα ατόμων άνθρακα που εμφανίστηκε ως δελεαστικό υλικό του 21ου αιώνα και έλαβε την παγκόσμια προσοχή εξαιτίας της εξαιρετικής μεταφοράς φορτίου, των θερμικών, μηχανικών και οπτικών ιδιοτήτων του. Τόσο το γραφένιο όσο και τα παράγωγά του μελετώνται σε σχεδόν όλους τους τομείς της επιστήμης και της μηχανικής. Η εξέλιξη της επιστήμης του γραφενίου έχει αποδείξει ότι τα υλικά με βάση το γραφένιο έχουν τη δυνατότητα να επηρεάσουν σημαντικά τις ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές συσκευές, τους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες και την αποθήκευση ενέργειας, μέσω της δημιουργίας νέων υβριδικών και νανοσύνθετων υλικών. Η εργασία αυτή έχει ως απώτερο σκοπό να παρέχει μια ολοκληρωμένη πληροφόρηση για την επιστημονική πρόοδο του γραφενίου μέχρι σήμερα και να αξιολογήσει τη μελλοντική προοπτική του υλικού αυτού. Παρατίθενται διαφορετικές διεργασίες σύνθεσης μονοστρωματικού γραφενίου, χημικώς παραγόμενου γραφενίου, σύνθετων υβριδικών πολυμερών με βάση το γραφένιο και υβριδικά υλικά. Επιπρόσθετα, οι δομικές, θερμικές, οπτικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες παρουσιάζονται μαζί με τις πιθανές εφαρμογές τους. Η παρούσα διπλωματική εργασία ολοκληρώνεται με μια σύντομη συζήτηση που αφορά τον αντίκτυπο του γραφενίου και των σχετικών υλικών στο περιβάλλον, των τοξικολογικών του επιπτώσεων και των μελλοντικών προοπτικών του σε αυτόν τον ταχέως αναπτυσσόμενο τομέα.

Λέξεις κλειδιά: γραφένιο, οξειδίο του γραφενίου, υλικά του γραφενίου, υβριδικά υλικά, εφαρμογές

NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

A graphene hybrid material Synthesis and properties

Papaioannou A. Yasmine

Supervised by Kordatos Konstantinos

ABSTRACT

Graphene (GRP), is an allotrope of carbon in the form of two dimensional monoatomic thick building block and has emerged as an exotic material of the 21st century. It has received world -wide attention due to its exceptional charge transport, thermal, mechanical, and optical properties. Graphene and its derivatives are being studied in nearly every field of science and engineering. Recent progress has shown that the graphene - based materials can have a profound impact on electronic and optoelectronic devices, chemical sensors, hybrid material, nanocomposites and energy storage. The aim of this thesis is to provide a comprehensive scientific progress of graphene to date and evaluate its future perspective. Various synthesis processes of single layer graphene, graphene (GRP)-based polymer, chemically derived graphene and graphene-based polymer and hybrid composites are reviewed. Their structural, optical, thermal and electrical properties were also discussed along with their potential applications. The following thesis concludes with a brief discussion on the impact of graphene and related materials on the environment, its toxicological effects and its future prospects in this rapidly emerging field.

Keywords: graphene, graphene oxide, graphene-based materials, hybrid materials, applications

Ευχαριστίες

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία με τίτλο «Σύνθεση και ιδιότητες υβριδικών υλικών του γραφενίου» πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο των προπτυχιακών Σπουδών μου στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π). Επιθυμώ να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέπων μου Κωνσταντίνο Κορδάτο, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω τη παρούσα διπλωματική εργασία, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, καθώς επίσης, και για την επιστημονική καθοδήγηση και στήριξή του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής. Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους μου για την ενθάρρυνση και τη στήριξή τους και τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για την εμπιστοσύνη και την ανεκτίμητη συμπαράσταση που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Αθήνα, Ιούνιος 2017

Γιασεμή Α. Παπαϊωάννου

yasmine_oops@hotmail.com

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο άνθρακας είναι ένα από τα λίγα στοιχεία που είναι γνωστά από τα αρχαία χρόνια. Πρόκειται για ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο με σύμβολο C (προερχόμενο από την αγγλική λέξη ‘Carbon’) και έχει ατομικό αριθμό 6 ($Z=6$). Συναντάται πρώτο στα στοιχεία της 14^{ης} ομάδας του Περιοδικού Πίνακα και λειτουργεί, σχεδόν κάθε φορά, ως τετρασθενές στοιχείο. Σχηματίζει τέσσερις χημικούς δεσμούς και η κίνηση των ηλεκτρονίων στα άτομα περιγράφεται από τη μαθηματική εξίσωση Schrodinger, η οποία επιλύεται από τα ατομικά τροχιακά. Τα τροχιακά, τα οποία συμβολίζονται με τα γράμματα s, p, d και f, ανάλογα με την απόσταση r των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα τους, διαφέρουν μεταξύ τους και ξεχωρίζουν από τη γωνιακή κατανομή που έχουν στον χώρο σε σχέση με τον πυρήνα. Το τελευταίο είναι ιδιότητα ενός συγκεκριμένου τύπου τροχιακών και δε συνδέεται με το μέγεθος του κύριου κβαντικού αριθμού. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να παρομοιαστούν με ένα ‘σύννεφο’ που έχει διαφορετικές πυκνότητες και εξαρτάται από την κυματοσυνάρτηση. Τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια κατανέμονται στα τέσσερα διαφορετικά τροχιακά σύμφωνα με προκαθορισμένους κανόνες. Αρχικά, το s τροχιακό έχει σφαιρικό σχήμα και ακτίνα ίση με την ακτίνα τις τροχιάς του ηλεκτρονίου, ενώ δεν έχει κατευθυντικά χαρακτηριστικά. Επιπλέον, στα p,d,f τροχιακά η κατάσταση είναι ακόμα πιο σύνθετη και τα τροχιακά αυτά μπορούν να αποικιστούν με 6, 10 και 14 ηλεκτρόνια, αντίστοιχα, υπολογίζοντας και το spin. Ωστόσο, ο προσδιορισμός της κατεύθυνσης οποιουδήποτε τροχιακού σε ένα συγκεκριμένο σύνολο είναι ανέφικτος. Κατά συνέπεια, τα p τροχιακά με τον πυρήνα στο κέντρο, βρίσκονται σε τρεις αμοιβαία κάθετους καρτεσιανούς άξονες p_x , p_y , p_z , τονίζοντας τον κατευθυντικό τους χαρακτήρα, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.1**. Το σχήμα των p τροχιακών παρομοιάζεται με μακρόστενη «καμπάνα» και αποτελείται από δύο τμήματα, το καθένα εκ

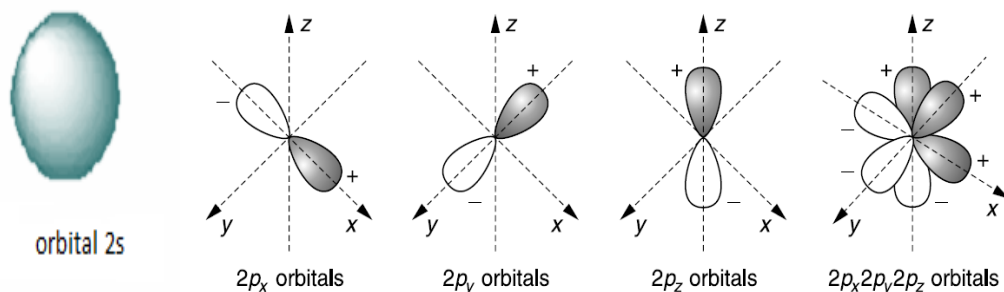
των οποίων βρίσκεται μεταξύ ενός κόμβου (node) στον οποίο η πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου είναι μηδαμινή. Λαμβάνοντας υπόψη, ότι κάθε μαθηματική συνάρτηση έχει ένα κόμβο όταν αλλάζει πρόσημο, οι δύο κόμβοι (αναφέρονται επίσης ως λοβοί σημειώνονται ως θετικός και ως αρνητικός, αντιπροσωπεύοντας τα πρόσημα της κυματοσυνάρτησης. Στη συνέχεια, οι κόμβοι καθορίζονται από την κυματική εξίσωση και δεδομένου ότι εξ ορισμού ένα ηλεκτρόνιο πρέπει να έχει αρνητικό φορτίο, δε διαφαίνεται το πρόσημο του.

Η κύρια κατάσταση του άνθρακα έχει την ακόλουθη ηλεκτρονιακή διάταξη: $1s^2 2s^2 2p^2$ (6 e). Το $1s^2$ τροχιακό αποτελείται από δύο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια, τα πυρηνικά ηλεκτρόνια. Τέσσερα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα $2s^2$ και $2p^2$ ατομικά τροχιακά, τα οποία δεν είναι συνδεδεμένα ισχυρά. Τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στιβάδων κατανέμονται στα $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ τροχιακά και επηρεάζουν το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα ανθρακικά υλικά. Η διαφορά μεταξύ της ενεργειακής στάθμης του $2p$ υψηλότερου ενεργειακού επιπέδου και του χαμηλότερου $2s$ ενεργειακού επιπέδου στον άνθρακα είναι αρκετά μικρή, συγκρίσιμη με την ενέργεια σύνδεσης των χημικών δεσμών. Άρα, οι ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των τεσσάρων αυτών ηλεκτρονίων μπορούν με άμεσο τρόπο να συνδυαστούν μεταξύ τους, μεταβάλλοντας, κατά αυτόν τον τρόπο, την κατάληψη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών. Η διαδικασία αυτή θα έχει ως σκοπό την αύξηση της ενέργειας σύνδεσης των ανθρακικών ατόμων με τα γειτονικά τους άτομα. Ο συνδυασμός των ατομικών τροχιακών καλείται υβριδισμός. Ο τελευταίος αφορά τις πιθανές ηλεκτρονιακές καταστάσεις που συναντώνται σε ένα άτομο άνθρακα [**Satto et al (2003)**].

Ο sp^n υβριδισμός, προκύπτει από την υπέρθεση ενός $2s$ ηλεκτρονίου με $n = 1, 2, 3$ $2p$ ηλεκτρόνια. Στον sp υβριδισμό, δύο σ δεσμοί, δημιουργούν μία μονοδιάστατη διαμόρφωση αλυσίδας, την ‘καρβύνη’ και, ακολούθως, ένα τρισδιάστατο υλικό σχηματίζεται ενώνοντας τις καρβυνικές αλυσίδες. Το 1968 οι καρβύνες βρέθηκαν για πρώτη φορά σε δείγματα στον κρατήρα του ηφαιστείου Ries στη Βαυαρία [**Goresy and Donnay (1968)**] και στη συνέχεια συντέθηκαν με αποϋδρογονοποίηση του ακετυλενίου [**Morgan (2005), Chung (2002)**]. Στην sp^2 υβριδοποίηση τα ενωμένα ανθρακικά άτομα σχηματίζουν μία επίπεδη δομή, ενώ στον sp^3 υβριδισμό, τέσσερις σ δεσμοί δημιουργούν ένα κανονικό τετράεδρο και είναι αρκετοί για το σχηματισμό μίας τρισδιάστατης δομής. Επιπλέον, εκατομμύρια γνωστές ενώσεις του άνθρακα μπορούν να θεωρηθούν ως παράγωγα υδρογονανθράκων, ενώσεων που

αποτελούνται από απλές ή πολύπλοκες αλυσίδες ατόμων άνθρακα συνδεδεμένων με άτομα υδρογόνου.

Ο άνθρακας έχει την ικανότητα να συνδέεται με άλλα άτομα άνθρακα, δημιουργώντας δακτυλίους και αλυσίδες και, επιπλέον, μπορεί να σχηματίσει δύο ισοδύναμους δεσμούς, καθώς έχει δύο μόνο ελεύθερα ηλεκτρόνια στο τελευταίο τροχιακό του. Ωστόσο, αν ληφθεί για παράδειγμα το απλό μόριο του μεθανίου, παρατηρείται πως υπάρχουν τέσσερα άτομα υδρογόνων γύρω από το κεντρικό άτομο του άνθρακα. Η ύπαρξη των τεσσάρων υδρογόνων σημαίνει ότι το άτομο του άνθρακα έχει τέσσερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια και τα τέσσερα τροχιακά σθένους που υπάρχουν σχηματίζουν τέσσερα νέα ισοδύναμα υβριδικά τροχιακά (θεωρία δεσμού σθένους). Ο συνδυασμός ενός s και τριών p τροχιακών δίνει τέσσερα ισοδύναμα υβριδικά τροχιακά sp^3 . Δύο sp υβριδικά τροχιακά αποτελούνται από ένα s και ένα p τροχιακό και τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά από ένα s και δύο p τροχιακά. Εκατομμύρια γνωστές ενώσεις του άνθρακα μπορούν να θεωρηθούν ως παράγωγα υδρογονανθράκων, ενώσεων που αποτελούνται από απλές ή πολύπλοκες αλυσίδες ατόμων άνθρακα συνδεδεμένων με άτομα υδρογόνου.

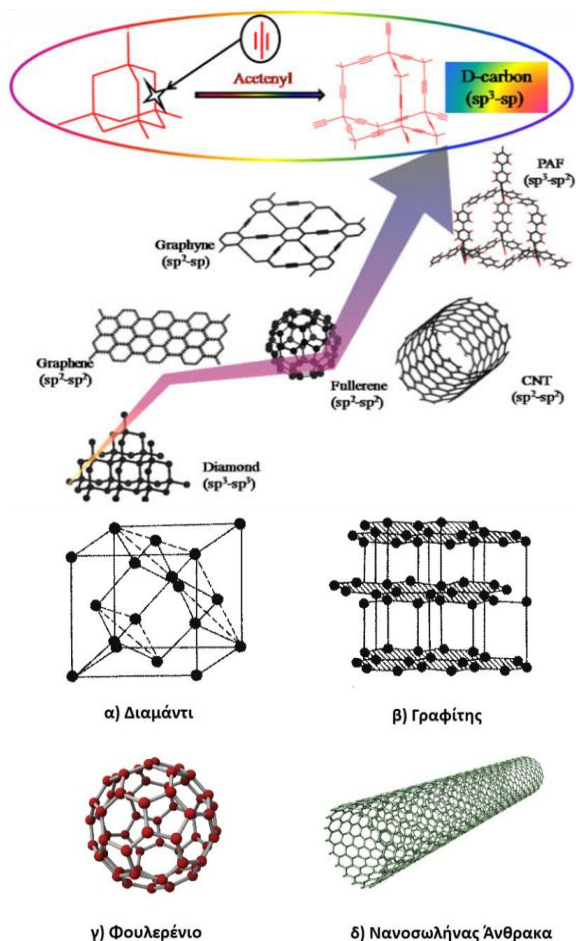


Σχήμα 1.1. S και p τροχιακά στη στοιβάδα σθένους του άνθρακα.

1.1.1 ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο άνθρακας σχηματίζει ένα μεγάλο αριθμό αλλοτροπικών μορφών, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι το διαμάντι, ο γραφίτης, τα φουλερένια και οι νανοσωληνές άνθρακα. Στο διαμάντι (**Σχήμα 1.2α**) κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται τετραεδρικά (sp^3 υβριδισμός) με

άλλα τέσσερα άτομα άνθρακα. Η μεταφορά ενός επιπέδου ατόμων σε σχέση με ένα άλλο επίπεδο μέσα στον κρύσταλλο του διαμαντιού απαιτεί τη διάσπαση πολλών ισχυρών (ομοιοπολικών) δεσμών άνθρακα-άνθρακα. Αυτό καθιστά το διαμάντι μια από τις σκληρότερες ουσίες και είναι μονωτής, διαφανές και καλός αγωγός θερμότητας. Από την άλλη πλευρά, ο γραφίτης (**Σχήμα 1.2β**) είναι μια αδιαφανής μαύρη ουσία που έχει πολυστρωματική δομή. Κάθε στρώμα αποτελείται από άτομα άνθρακα συνδεδεμένα με άλλα τρία άτομα άνθρακα δημιουργώντας, με αυτόν τον τρόπο, εξαγωνική δομή. Τα στρώματα άνθρακα στον γραφίτη συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω δυνάμεων Van der Waals. Όμως, οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι σχετικά ασθενείς και έτσι τα στρώματα στον γραφίτη ολισθαίνουν εύκολα μεταξύ τους. Ο γραφίτης σε αντίθεση με το διαμάντι, είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, μαλακός και αποτελεί ένα θερμομονωτικό υλικό.



Σχήμα 1.2. Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα- Κρυσταλλική δομή [πηγή: Prof. Cao, Beijing University of Chemical Technology]

Το φουλερένιο (**Σχήμα 1.2γ**) είναι μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα και ανακαλύφθηκε το 1985 από τους **Kroto** και την ομάδα του [**Kroto (1988), Kroto et al (1985)**] οι οποίοι το 1996 τιμήθηκαν με το Νόμπελ Χημείας για την ανακάλυψή τους αυτή. Το φουλερένιο αποτελείται από ένα «σφαιρικό» συγκρότημα εξήντα ανθράκων, που είναι κενό στο εσωτερικό του. Το μόριο συμβολίζεται ως C_{60} και αποτελείται από άτομα άνθρακα που είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους σχηματίζοντας εξάγωνα και πεντάγωνα. Τέλος, οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes ή εν συντομία CNTs), **Σχήμα 1.2δ** είναι μια άλλη αλλοτροπική νανοδομή του άνθρακα με κυλινδρική συμμετρία, όπου ο λόγος της διαμέτρου προς το μήκος τους μπορεί να είναι μεγαλύτερο του 1000. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν εξαιρετικές ιδιότητες (μηχανική αντοχή, αγωγοί ή ημιαγωγοί ανάλογα με την διαμόρφωση της κρυσταλλικής τους δομής και μοναδικές ηλεκτρικές ιδιότητες) που τα καθιστούν χρήσιμα σε πολλές εφαρμογές στον τομέα της νανοτεχνολογίας, της οπτικής, των ηλεκτρονικών και σε άλλους τομείς [**Kordatos (2006)**], **Γαλατά (2014)**].

1.2 ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

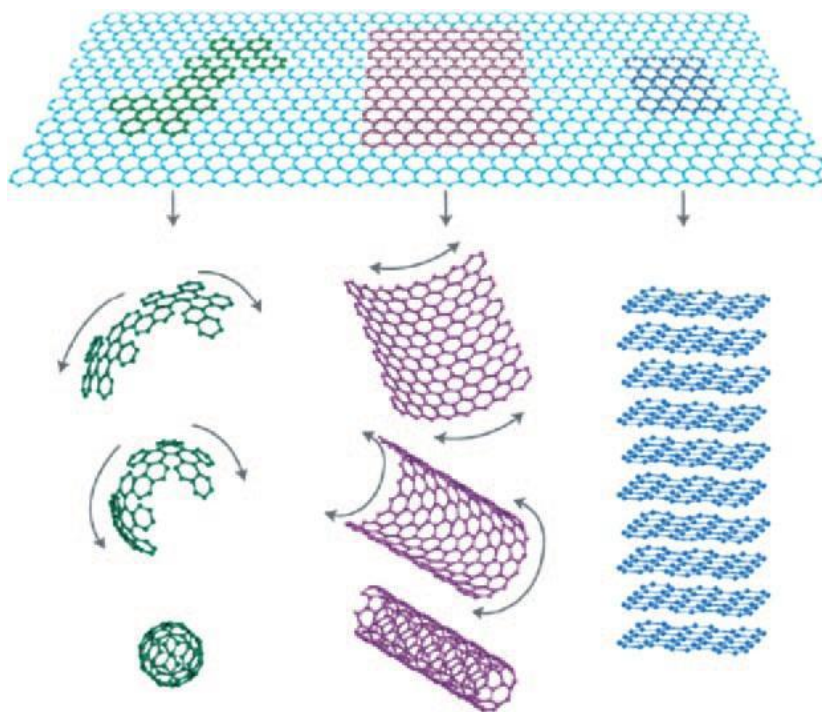
Το γραφένιο (Graphene) είναι ένα μονοατομικό φύλλο γραφίτη με πάχος μικρότερο από ένα εκατομμυριοστό του χιλιοστού. Πρόκειται για ένα ενιαίο στρώμα ατόμων άνθρακα που τακτοποιούνται σε ένα εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα και εμφανίστηκε ως δελεαστικό υλικό του 21ου αιώνα λαμβάνοντας την παγκόσμια προσοχή εξαιτίας της εξαιρετικής μεταφοράς φορτίου, των θερμικών, μηχανικών και οπτικών ιδιοτήτων του. Η δομή του δημιουργεί ένα πάρα πολύ ισχυρό δισδιάστατο υλικό, τόσο ισχυρό όσο διακόσιες φορές την αντοχή του χάλυβα καθιστώντας το γραφένιο το ανθεκτικότερο υλικό στη φύση.

Ο όρος γραφένιο (GRP) επινοήθηκε από τον **Hans- Peter Boehm (1962)**, σαν ένας συνδυασμός της ονομασίας του γραφίτη (graphite) με μία κατάληξη -ene, περιγράφοντας με αυτόν τον τρόπο μονοστρωματικά φύλλα άνθρακα [**Geim and Novoselov (2007)**]. Αν και το GRP είναι γνωστό εδώ και αρκετές δεκαετίες [**Boehm et al (1962), Boehm et al (1994), Wintternil and Bocquet (2009) Vanbommel et al (1975), Lu et al (1999), Lu et al (1999)**], η δυσκολία απομόνωσής του δεν άφηνε περιθώρια για την μελέτη των εξαιρετικών του

ιδιοτήτων καθώς και την χρήση του σε διάφορες εφαρμογές. Οι **Novoselov et al (2004)** κατάφεραν να απομονώσουν ένα φύλλο γραφενίου και μελέτησαν τις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Έκτοτε έγινε μια πραγματική επανάσταση στην επιστήμη για την μελέτη αυτού του υλικού. Το 2010 οι επιστήμονες αυτοί τιμήθηκαν με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής για τα πρωτοποριακά τους πειράματα σχετικά με το δισδιάστατο γραφένιο.

1.2.1 ΔΟΜΗ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το γραφένιο αποτελείται από ένα δισδιάστατο (2D) εξαγωνικό πλέγμα των sp^2 δεσμών των ατόμων άνθρακα με πάχος μόλις 0.34 nm [**Dong and Chen (2010)**], ενώ αποτελεί το βασικό δομικό στοιχείο του γραφίτη (3D), των νανοσωλήνων άνθρακα (1D) και των φουλερενίων (0D), **Σχήμα 1.3**.

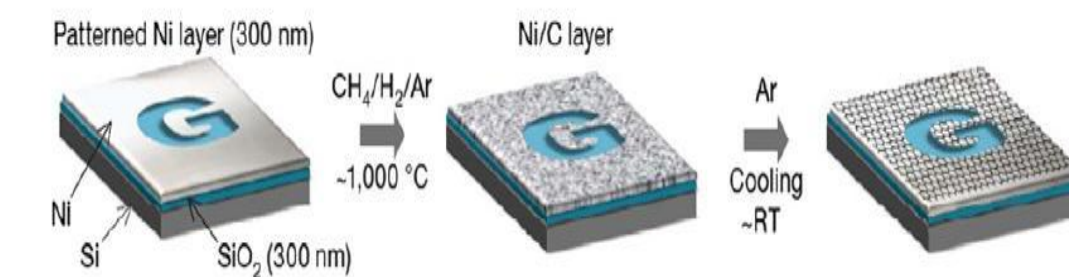


Σχήμα 1.3: Υπερδομές άνθρακα που σχηματίζονται από ένα φύλλο γραφενίου.

1.2.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Μεγάλη ποικιλία τεχνικών και μεθόδων σύνθεσης του γραφενίου έχει αναπτυχθεί τελευταία. Η μικρομηχανική αποφυλλοποίηση είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος για να παράγει κάποιος ένα ατομικό φύλλο γραφενίου. Στη μέθοδο αυτή, το αρχικό υλικό είναι ο υψηλού βαθμού διάταξης πυρολυτικός γραφίτης (highly ordered pyrolytic graphite, HOPG) από τον οποίο γίνεται αποκόλληση με χρήση κολλητικής ταινίας ένα φύλλο γραφίτη και ακολούθως μεταφέρεται σε ένα υπόστρωμα πυριτίου [Novoselov et al (2004)]. Όμως, με τη μέθοδο αυτή δεν παράγεται καλής ποιότητας και μεγάλου μεγέθους γραφένιο.

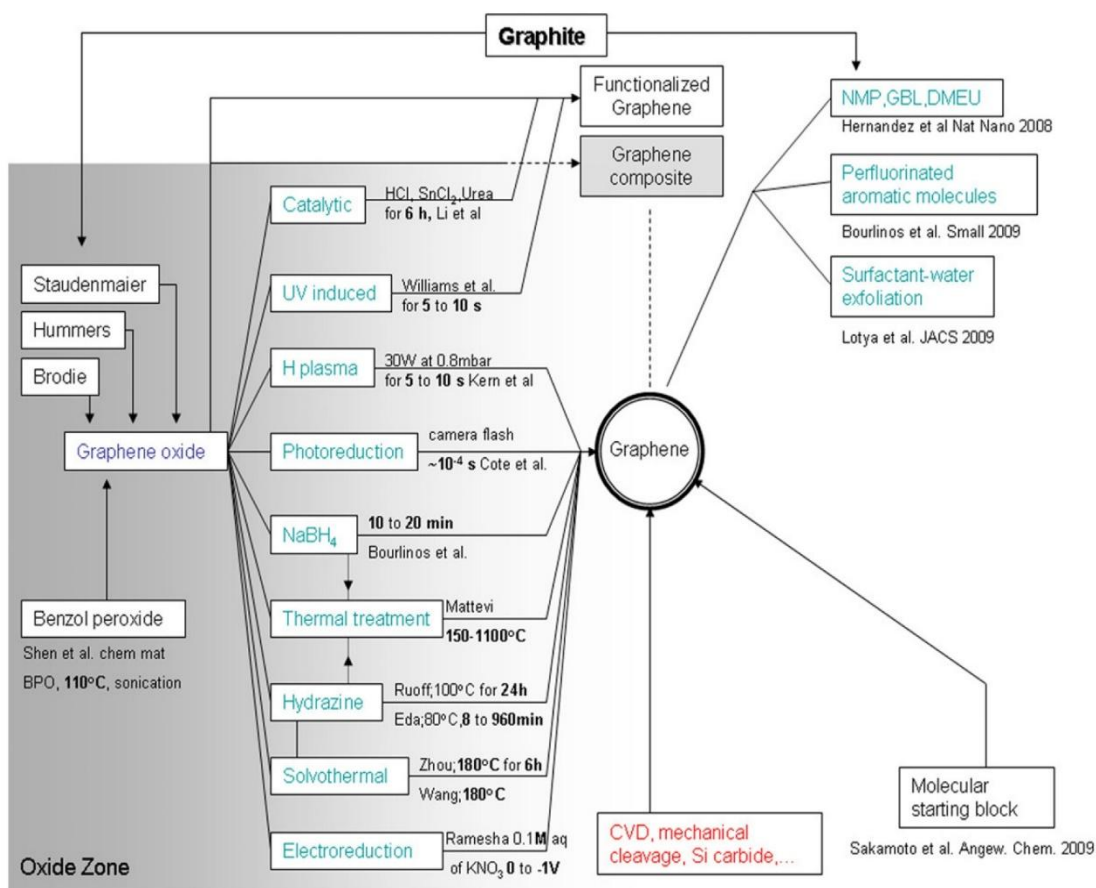
Αξιοσημείωτες έρευνες έχουν γίνει αναφορικά με την παραγωγή γραφενίου με τη μεθοδολογία χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) άλλοτε με διαφορετικά υποστρώματα μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co και Ru) και άλλοτε με διαφορετικούς υδρογονάνθρακες, **Σχήμα 1.4** [Reina et al (2009), Kim et al (2009)]. Μέσω αυτής της μεθόδου μπορεί να επιτευχθεί η λήψη ενός ή δύο φύλλων γραφενίου. Όμως, υπάρχει ένα σημαντικό μειονέκτημα, καθώς τα παραγόμενα φύλλα γραφενίου δεν μπορούν να απομονωθούν από το υπόστρωμα.



Σχήμα 1.4: Χημική εναπόθεση ατμών. Σύνθεση γραφενίου.

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται συχνότερα για την παραγωγή γραφενίου είναι η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου. Το οξείδιο του γραφενίου (Graphite Oxide) είναι ένα

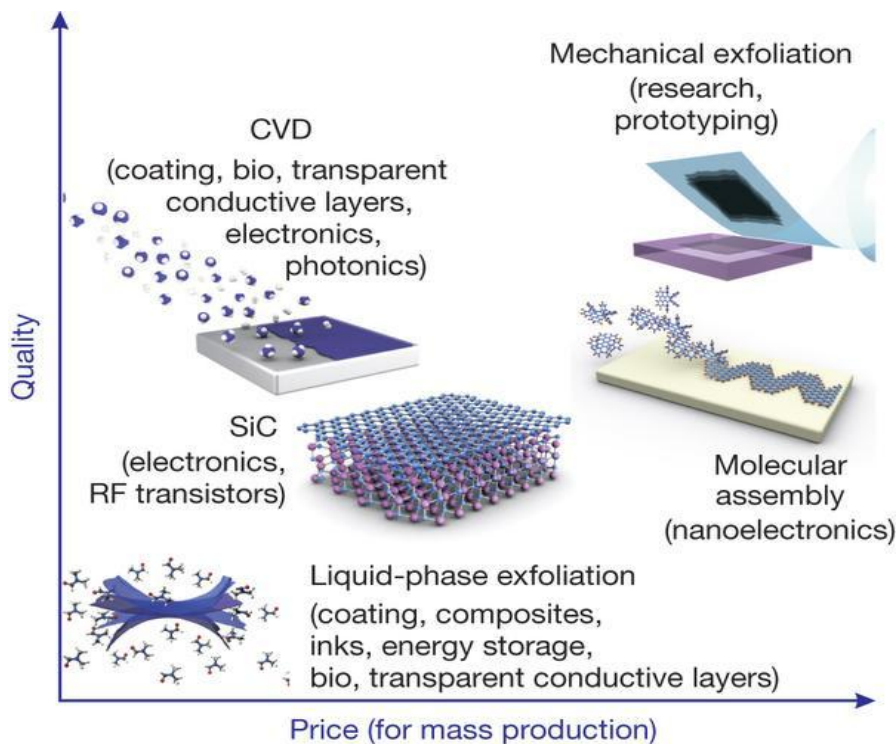
φυλλόμορφο υλικό που προκύπτει από την οξείδωση του γραφίτη και έχει μεγάλη ποσότητα οξυγόνου υπό τις ακόλουθες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια των φύλλων του: υδροξύ-, επόξυ- υδροξύ-, καρβοξύ- ομάδες. Η αναγωγή αποτελείται από χημικές ή και άλλες μεθόδους όπου τα φύλλα γραφενίου λαμβάνονται από την αποχώρηση των ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, όμως το GRP αυτό περιέχει αρκετές ατέλειες στο γραφιτικό πλέγμα και υβριδισμένα sp^3 άτομα άνθρακα. Για την αποκατάσταση του γραφιτικού πλέγματος ακολουθούνται συνήθως διαδικασίες ανοπτήσεως σε υψηλή θερμοκρασία υπό κενό ή υπό ροή αέριων υδρογονανθράκων.



Σχήμα 1.5: Παραγωγή υψηλής ποιότητας γραφενίου. [πηγή: Gengler et al (2010)]

Άλλες μέθοδοι παρασκευής ενός μέχρι δέκα φύλλων γραφενίου είναι με επιταξιακή ανάπτυξη σε SiC ή σε μεταλλικά υποστρώματα [Berger et al (2004), Rollings et al (2006),

Emtsev et al (2009), Sutter et al (2008), Land et al (1992)], με εκκένωση τόξου [Subrahmanyam et al (2009), Le et al (2010)], ύστερα από τον σχισμό (κατά μήκος) των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος με διάφορες τεχνικές [Kosynkin et al (2009), Jiao et al (2009), Cano-Marquez et al (2009)], με μετατροπή σκόνης νανοδιαμαντιού με θερμική κατεργασία [Andersson et al (1998), Subrahmanyam (2008)] και με υδροθερμική μέθοδο [Choucair et al (2009)]. Επιπρόσθετα, έχει πραγματοποιηθεί χημική σύνθεση γραφενίου με την μορφή κορδέλας ταινίας (ribbon) [Yang et al (2008)]. Μία πολύ καλή μέθοδος είναι η παραγωγή γραφενίου που προκύπτει από την διασπορά του γραφίτη σε διάφορους διαλύτες (σήμερα οι δύο πιο διαδεδομένοι διαλύτες είναι το διμεθυλοφορμαμίδιο και η πυριδίνη) [Bourlinos et al (2009), Liang (2009)]. Εν κατακλείδι, μονοατομικά υμένια γραφενίου έχουν αναπτυχθεί χρησιμοποιώντας την τεχνική Langmuir-Blodgett [Cote et al (2009), Gengler et al (2010)]. Στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζονται γραφικά σχεδόν όλες οι τεχνικές με τις οποίες έχει παραχθεί GRP [Gengler et al (2010)].



Σχήμα 1.6: Διάγραμμα ποιότητας- τιμής για κάποιες τεχνικές παραγωγής γραφενίου. Εφαρμογές.

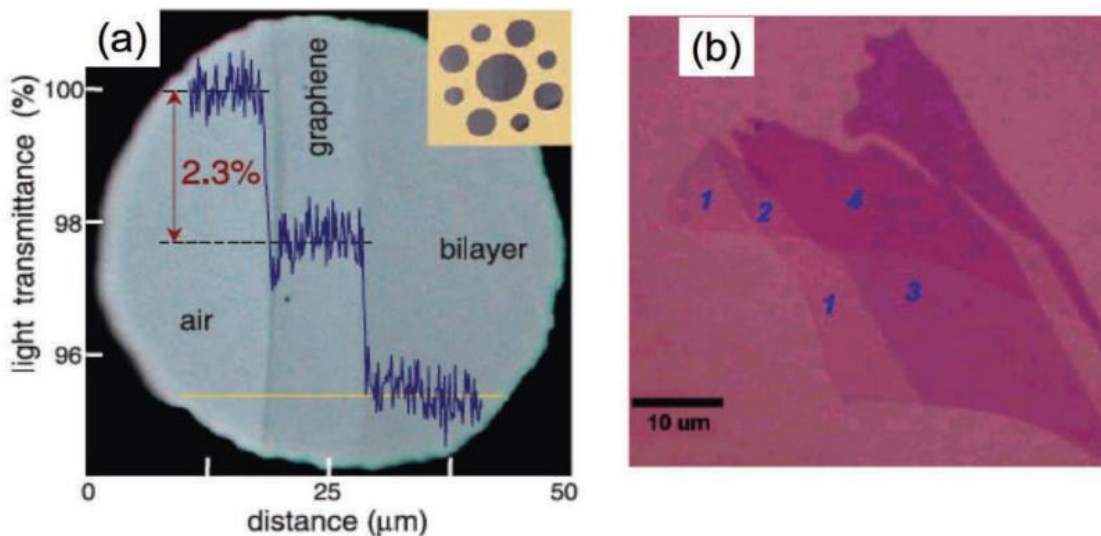
1.2.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το γραφένιο είναι ένα υλικό με εξαιρετικές ιδιότητες [Geim and Novoselov (2007)], και καθίσταται συναρπαστικό τόσο για βασικές μελέτες όσο και για μελλοντικές εφαρμογές. Οι κύριες ιδιότητές του παρουσιάζονται παρακάτω.

1.2.3.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η ειδική επιφάνεια του γραφενίου έχει βρεθεί θεωρητικά ότι είναι ($2.630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [Chae et al (2004)]. Η τιμή έχει μετρηθεί με τη μέθοδο Brunauer – Emmett – Teller (BET) σε δείγματα που έχουν παραχθεί με διάφορες τεχνικές και κυμαίνεται από 270 μέχρι $1550 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [Rao et al (2009)]. Η πυκνότητα είναι ίση με 0.77 mgm^{-2} εφόσον, κάθε εξαγωνική μονάδα του πλέγματος του γραφενίου περιλαμβάνει δύο άτομα άνθρακα και έχει εμβαδόν 0.052 nm^2 .

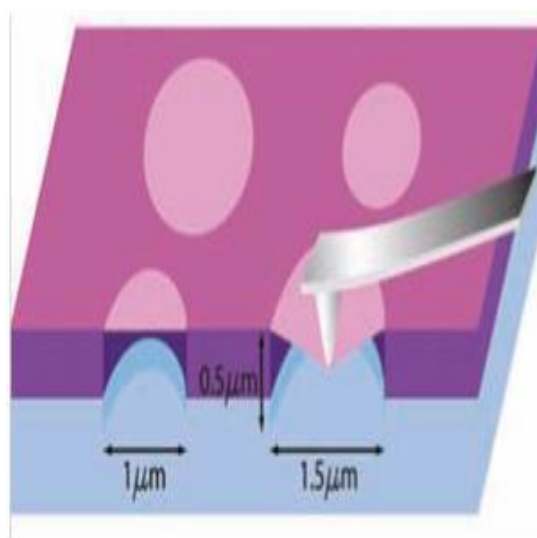
1.2.3.2 ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ



Σχήμα 1.7: α) Απορρόφηση φύλλου γραφενίου β) Αύξηση της απορρόφησης σύμφωνα με τον αριθμό των φύλλων.

Το GRP έχει καταπληκτική οπτική διαπερατότητα 97.7% (απορροφά μόνο 2.3 % της έντασης του προσπίπτοντος φωτός), ανεξάρτητα από το μήκος κύματος της οπτικής περιοχής και είναι σχεδόν διαφανές [Nair et al (2008)]. Η τιμή αυτή δίνεται από τον πολύ απλό τύπο πa , όπου το $a = e2/hc \approx 1/137$, όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός. Η απορρόφηση αυξάνεται γραμμικά με ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των φύλλων γραφενίου τα οποία ‘στοιβάζονται’ προσεγγίζοντας ένα τρισδιάστατο μοτίβο όπως βλέπουμε και στο **Σχήμα 1.7** [Potts and Ruoff (2010)]. Ιδιότητες όπως διαφάνεια, μεγάλη αγωγιμότητα, ευκαμψία και υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα, το καθιστούν υποψήφιο υλικό στην κατασκευή ηλιακών κυψελών και πολλών άλλων οπτοηλεκτρονικών [Andrei et al (2012)].

1.2.3.3 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ



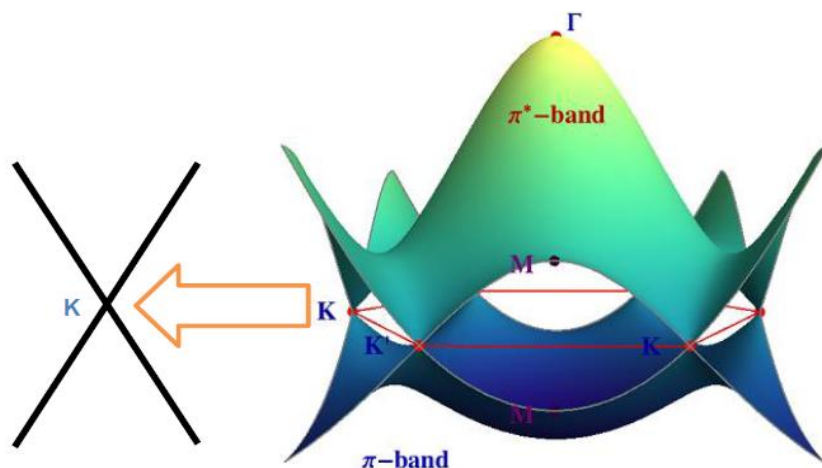
Σχήμα 1.8: Μέτρηση μηχανικών ιδιοτήτων φύλλου γραφενίου με χρήση νανοσκληρόμετρου AFM

Οι μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου προσδιορίζονται με ένα νανοσκληρόμετρο μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (**Σχήμα 1.8**). Το GRP έχει μέτρο Ελαστικότητας 1.0 TPa και αντοχή σε θραύση 42 Nm^{-2} . Οι Brunch et al (2008) διαπίστωσαν, φουσκώνοντας ένα μπαλόνι γραφενίου, ότι είναι αδιαπέραστο από αέρια, ακόμη και από το ήλιο. Η ιδιότητα αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αισθητήρες σε μορφή μεμβράνης, για μετρήσεις

μεταβολών πίεσης μικρών όγκων, ως ένα φυσικό φράγμα μεταξύ των δύο φάσεων της ύλης και ως φράγματα σε διήθηση αερίων [Andrei et al (2012)].

1.2.3.4 ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το GRP διαφέρει από τα περισσότερα συμβατικά τρισδιάστατα υλικά. Είναι ένα ημιμέταλλο ή μηδενικού χάσματος ημιαγωγός, έχει αμφιπολικό φαινόμενο επίδρασης πεδίου και οι φορείς μεταφοράς φορτίου μπορούν να εναλλάσσονται μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών [Novoselov et al (2004)], ενώ η κινητικότητα των φορέων αγωγιμότητας είναι $200000 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Bolotin et al (2008), Morozov et al (2008)].



Σχήμα 1.9: Ηλεκτρονική διασπορά ενέργειας σε κατεύθυνση υψηλής συμμετρίας

1.2.3.5 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η δισδιάστατη δομή του γραφενίου μαζί με το ασυνήθιστο άμαζο φάσμα Dirac των ηλεκτρονικών διεγέρσεων χαμηλής ενέργειας τού δίνει μια μοναδική χημική ευαισθησία. Η

αντίσταση Hall μιας νιφάδας γραφενίου μεγέθους μικρομέτρου μm , είναι ευαίσθητη στην απορρόφηση ή αποβολή ενός μόνο μόριου αερίου, παράγοντας βηματικές αλλαγές στην αντίσταση [Avouris (2010)]. Η μεγάλη ευαισθησία ακόμη και για ένα μόνο μόριο, που αποδίδεται στο εξαιρετικά χαμηλό ηλεκτρονικό θόρυβο του γραφενίου και στην γραμμική ηλεκτρονική της πυκνότητας καταστάσεων (DOS), το καθιστά ένα πολλά υποσχόμενο ανιχνευτή, ευαίσθητο σε εξωτερικά φορτία, μαγνητικό πεδίο ή μηχανική ένταση [Andrei et al (2012)].

1.2.3.6 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Κάθε αλλοτροπική μορφή του άνθρακα εξαιτίας του ισχυρού δεσμού C-C παρουσιάζει υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος παρουσίαζαν την υψηλότερη τιμή θερμικής αγωγιμότητας με $3500 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Όμως, τα τελευταία χρόνια, το GRP έχει την υψηλότερη τιμή που είναι περίπου $5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου [Balandin et al (2008)]. Η αγωγιμότητα αυτή είναι 2,5 φορές μεγαλύτερη από αυτή του διαμαντιού, που κατέχει το ρεκόρ μεταξύ των υλικών που υπάρχουν στη φύση.

1.2.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

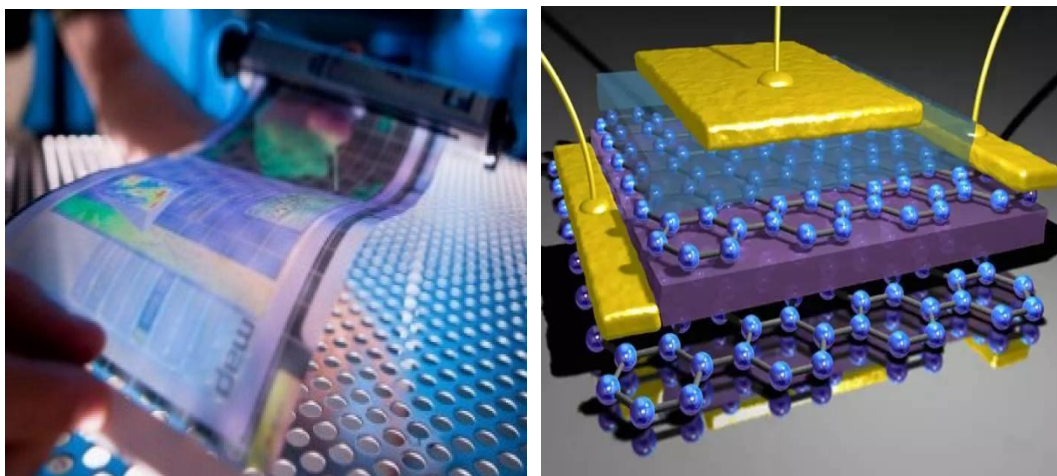
Το GRP αναμένεται να έχει ποικίλες εφαρμογές εξαιτίας των άριστων μηχανικών και ηλεκτρονικών του ιδιοτήτων. Μεταμορφώνεται με άπειρους τρόπους, που ακόμη ανακαλύπτουν οι επιστήμονες, έχοντας εφαρμογή σε κάθε πτυχή της ζωής, ενώ αποτελεί το τέλειο υλικό για την κατασκευή σύνθετων υλικών υψηλής αντοχής [Wang et al (2011), Terrones et al (2011)]. Εξαιτίας των εξαιρετικών του ιδιοτήτων είναι πολλά υποσχόμενα για πλήθος εφαρμογών, όπως:

Σε βιο- εφαρμογές για την κατασκευή βιο- διατάξεων για την ανίχνευση βακτηρίων και ως αισθητήρες DNA [Mohanty et al (2008)], καθώς και για την αντιβακτηριδιακή δράση [Hu et al (2010)] και για την χρήση του σε διάφορα βιοϋλικά.

Η Tata Steel, ανακάλυψε πως επικαλύπτοντας ασάλι με GRP, σταθεροποιείται ο μηχανισμός της διάβρωσης και ως εκ τούτου προστατεύονται οι ατσαλένιες κατασκευές.

Χρησιμοποιείται στο χώρο της νανοηλεκτρονικής για την κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων ταχύτερων και μικρότερων τρανζίστορς με λιγότερη κατανάλωση ενέργειας και απώλεια θερμότητας σε σχέση με τα τρανζίστορ πυριτίου [Schedin et al (2007), Mazdak et al (2009)].

Ο υψηλός λόγος επιφάνεια / μάζα το καθιστά κατάλληλο για την κατασκευή πυκνωτών με μεγάλη χωρητικότητα [Stoller et al (2008)] αλλά και για μπαταρίες [Li et al (2011)].

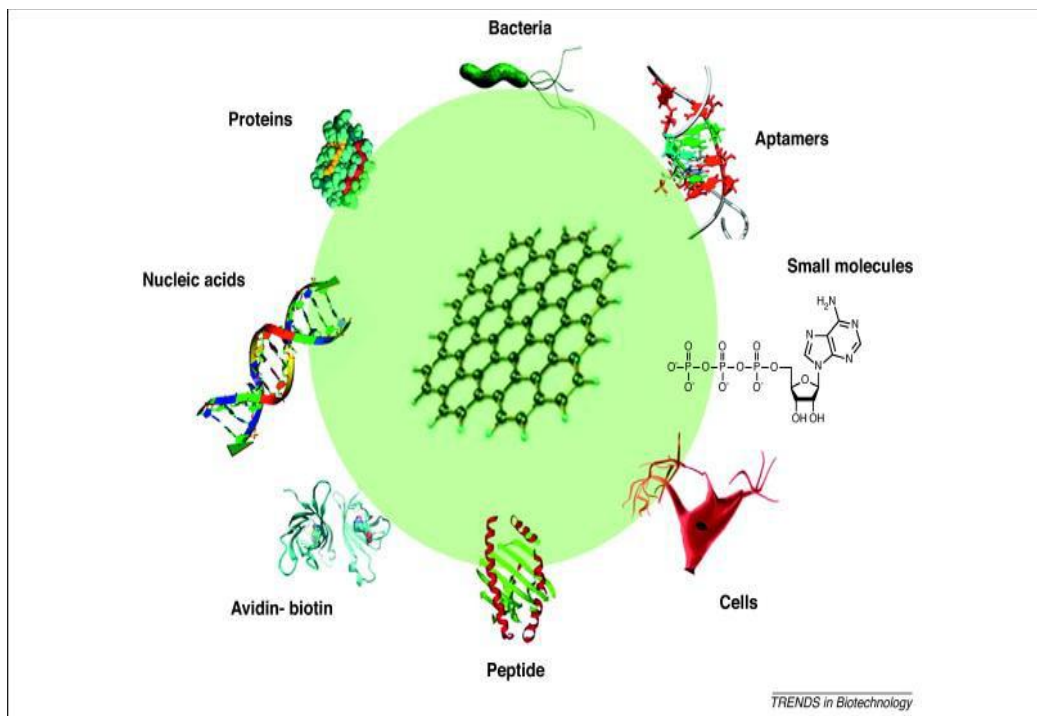


Σχήμα 1.10: Πιθανές Εφαρμογές του γραφενίου

Επιπλέον, σαν διαφανή αγώγιμα ηλεκτρόδια για φωτοβολταϊκά συστήματα και διατάξεις υγρών κρυστάλλων [Li et al (2009), Cai et al (2009)].

Ως χημικοί αισθητήρες για την ανίχνευση μεμονωμένων μορίων αερίων (NO_2 , NH_3) ή ατόμων [Elias et al (2009)].

Τέλος, το GRP θα φέρει την επανάσταση ως προς την κατασκευή φθηνότερων και ταχύτερων υπολογιστών, καλύτερων εργαλείων για απορρόφηση πετρελαιοκηλίδων, μεγαλύτερης διάρκειας λαμπτήρων, ανθεκτικότερων βιονικών μελών, ισχυρών αλεξίσφαιρων και πολλών ακόμα εφαρμογών.



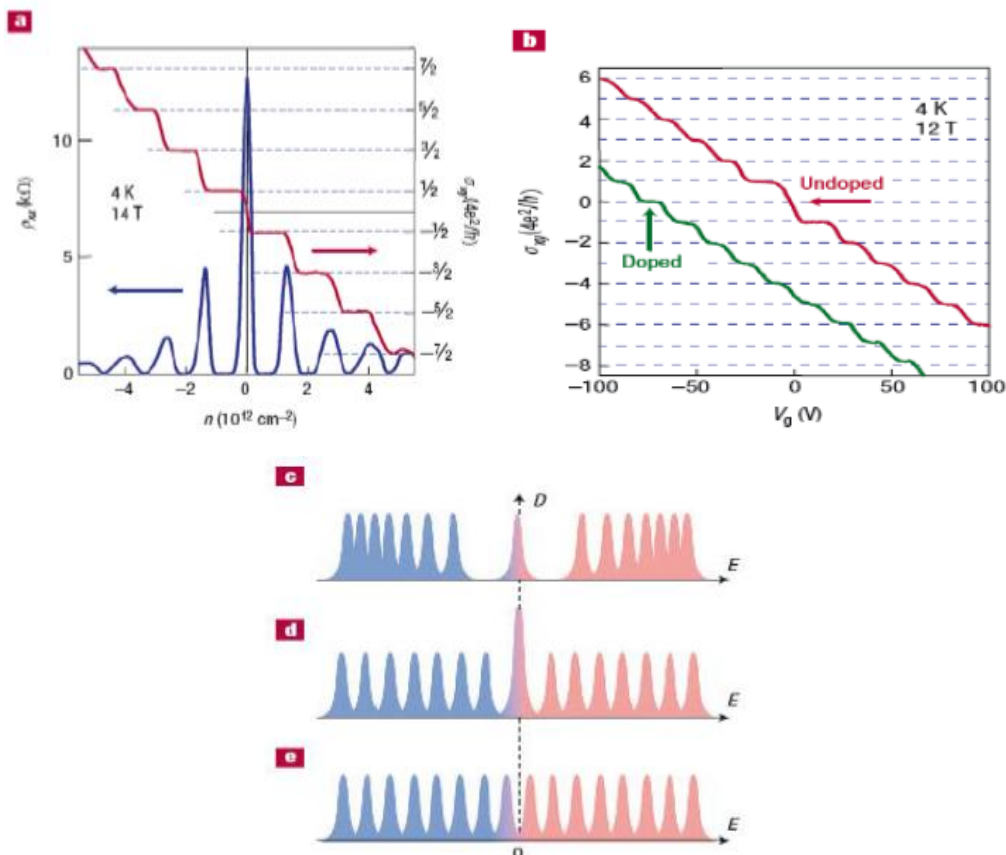
Σχήμα 1.11: Το γραφένιο ως βιομοριακό «κόσκινο»

1.3 ΤΟ ΚΒΑΝΤΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ HALL ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Σε πρώτη φάση, οι κύριες πειραματικές προσπάθειες ήταν εστιασμένες στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου, με σκοπό να κατανοήσουν τις συνέπειες της κβαντικής ηλεκτροδυναμικής. Ανάμεσα στα θεαματικά φαινόμενα που αναφέρθηκαν μέχρι σήμερα, υπάρχουν δύο νέα κβαντικά φαινόμενα Hall [Geim et al (2007), Sukang et al (2010), Novoselov (2011)]. Στο Σχήμα 1.12 παρατίθενται τρεις τύποι συμπεριφοράς κβαντικών φαινομένων Hall.

Το πρώτο φαινόμενο είναι ένα σχετικό ανάλογο του ακέραιου κβαντικού φαινομένου Hall και χαρακτηρίζει το γραφένιο ενός στρώματος (Σχήμα 1.12a). Είναι παρόμοιο με μια συνεχή σκάλα με ισαπέχοντα βήματα με την αγωγιμότητα Hall σ_{xy} να συνεχίζει να υπάρχει και στο Dirac σημείο ισορροπίας, στο οποίο οι φορείς φορτίου αλλάζουν από ηλεκτρόνια σε οπές. Η ακολουθία μετατοπίζεται σε σχέση με το πρότυπο κβαντικό φαινόμενο Hall κατά $\frac{1}{2}$

έτσι ώστε η αγωγιμότητα να είναι ίση με $\sigma_{xy} = \pm 4 e^2 / h (N + 1/2)$ όπου N είναι το επίπεδο Landau. Το κβαντικό αυτό φαινόμενο Hall ονομάζεται «ημιακέραιο» και αντανακλά τόσο την μετατόπιση όσο και το γεγονός ότι δεν είναι ένα νέο κλασματικό κβαντικό φαινόμενο Hall αλλά ούτε ένα πρότυπο ακέραιο.



Σχήμα 1.12: Χειρόμορφα κβαντικά φαινόμενα Hall. (α) Το «σχήμα κατατεθέν» των άμαζων φερμιονίων Dirac είναι το «πλατό» σε ημι- ακέραιο πολλαπλάσιο του $4e^2/h$, (β) Ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall για φερμιόνια Dirac χωρίς μάζα στο γραφένιο (γ) τρεις τύποι κβάντωσης Landau στο γραφένιο: μονοστρωματικό γραφένιο(επάνω), διστρωματικό γραφένιο (στη μέση) και δυο στρώματα γραφενίου στα οποία έχει εισαχθεί ενεργειακό χάσμα (κάτω).

Η ύπαρξη ενός κβαντικού επιπέδου ενέργειας $E=0$, το οποίο μοιράζεται από τα ηλεκτρόνια και τις οπές εξηγούν το «ανώμαλο» κβαντικό φαινόμενο Hall (Σχήμα 1.12c). Σε δύο στρώματα γραφενίου υπάρχει ένα εξίσου «ανώμαλο» κβαντικό φαινόμενο Hall (Σχήμα 1.12b). Η πρότυπη αγωγιμότητα ($\sigma_{xy} = \pm N4e^2/h$) έχει μετρηθεί αλλά το πρώτο

πλατό (στο σκαλοπάτι) δηλαδή με $N=0$ λείπει, προϋποθέτοντας ότι η διπλοστοιβάδα γραφενίου παραμένει μεταλλική στο σημείο ισορροπίας. Η ανωμαλία αυτή προέρχεται από την παράξενη φύση των κβαντισμένων σωματιδίων.

ΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το οξείδιο του γραφενίου (Graphite Oxide) είναι ένα φυλλόμορφο υλικό που προέρχεται από την οξείδωση του γραφίτη [**Brodie (1859)**, **Schathaeutl (1840)**, **Hummers και Offeman (1958)**], περιέχοντας σημαντική ποσότητα οξυγόνου υπό την μορφή λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των φύλλων του. Οι λειτουργικές αυτές ομάδες (HO, COOH και C-O-C) προσδίδουν στο οξείδιο του γραφενίου υδροφιλικότητα με αποτέλεσμα αυτό να διασπείρεται σε νερό, αλλά και σε μερικούς πολικούς οργανικούς διαλύτες.

2.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Ο **Schathaeutl (1840)** αντιλήφθηκε την οξείδωση του γραφίτη, καθώς μελετούσε την συμπεριφορά διαφόρων μετάλλων (όπως ο σίδηρος). Σε μελέτη του εξηγεί ότι ο γραφίτης σε επαφή με ισχυρό θειικό οξύ αλλάζει χρώμα και από γκριζόμαυρος γίνεται καφέ.

Ο **Brodie (1859)** συνέθεσε πρώτος το οξείδιο του γραφενίου, καθώς μελετούσε τη δομή του γραφίτη. Η σύνθεση αποτελούταν από την οξείδωση του γραφίτη με «ατμίζον» νιτρικό οξύ (fuming HNO₃) και χλωριούχο κάλιο (KClO₃), ενώ ο χρόνος της αντίδρασης ήταν 3 - 4 ημέρες σε θερμοκρασία 60 °C. Η διαδικασία αυτή είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της μάζας του αρχικού υλικού (γραφίτη). Ύστερα από τέσσερις διαδοχικές χημικές κατεργασίες η αναλογία C : H : O προέκυψε ίση με 61.04 : 1.85 : 37.11, επομένως, η ατομική αναλογία C: O είναι ~2.1. Το υλικό αυτό με μοριακό τύπο C_{2.19}H_{0.80}O_{1.00} μπορεί να διασπαρθεί σε νερό ή βασικό διάλυμα αλλά όχι σε όξινο μέσο. Ακολούθως, μετά

τη θερμική κατεργασία στους 220 °C, η αναλογία C : H : O μεταβάλλεται σε 80.13 : 0.58 : 19.29 και ο μοριακός τύπος σε C_{5.51}H_{0.48}O_{1.00}.

Ο **Staudermaier (1899)** βελτίωσε την μέθοδο του **Brodie (1859)**, καθώς χρησιμοποίησε μείγμα οξέων θεικού και νιτρικού (H₂SO₄/ HNO₃), σε αναλογία 2:1 v/v, πετυχαίνοντας την οξείδωση του γραφίτη σε ένα μόνο στάδιο διατηρώντας την ατομική αναλογία C: O ~ 2.1.

Μετά από 60 χρόνια οι **Hummers και Offeman (1958)** ανέπτυξαν έναν εναλλακτικό τρόπο οξείδωσης του γραφίτη με χρήση υπερμαγγανικού καλίου (KMnO₄), νιτρικού νατρίου (NaNO₃) και πυκνού θεικού οξέος (H₂SO₄), με στόχο παρόμοια επίπεδα οξείδωσης. Μέσω αυτής της διαδικασίας απαιτήθηκαν λιγότερο από 2 ώρες και χαμηλές θερμοκρασίες (> 45° C) για το πέρας της αντίδρασης.

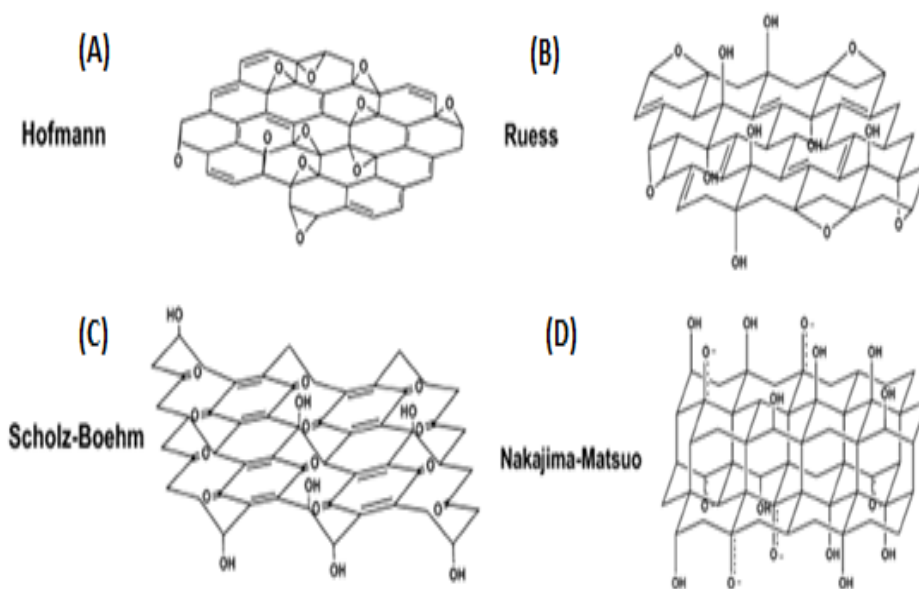
Η οξείδωση του γραφίτη εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες: τα οξειδωτικά, το είδος γραφίτη και από τις συνθήκες αντίδρασης. Για την κατανόηση των αντιδράσεων που διεξάγονται κατά την οξείδωση του γραφίτη, είναι ευκολότερο να μελετηθούν οι αντιδράσεις των οξειδωτικών μέσων που χρησιμοποιούνται κατά την αντίδραση οξείδωσης του γραφίτη. Οι **Brodie (1859)** και **Staudermaier (1899)** χρησιμοποίησαν το νιτρικό οξύ ως οξειδωτικό στην τροποποίηση επιφανειών με αρωματικούς δακτυλίους, όπως είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα.

Στον αντίποδα, κατά τη μέθοδο των **Hummers και Offeman (1958)** το υπερμαγγανικό κάλιο και το θεικό οξύ αντέδρασαν μεταξύ τους και επέφεραν την παραγωγή επτοξειδίου του μαγγανίου που είναι ιδιαίτερα ισχυρό οξειδωτικό μέσο όταν έρχεται σε επαφή με οργανικές ενώσεις. Ο γραφίτης συναντάται με διαφορετικές μορφολογίες, η πιο συνηθισμένη από τις οποίες είναι αυτή των «νιφάδων γραφίτη» (flake graphite), που αποτελεί ένα φυσικό ορυκτό που καθαρίζεται για να απομακρυνθεί η ετεροατομική παρεμβολή.

Όλες οι μέθοδοι που προαναφέρθηκαν, έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια για την σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου (GO) από φυσικό γραφίτη.

2.3 ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

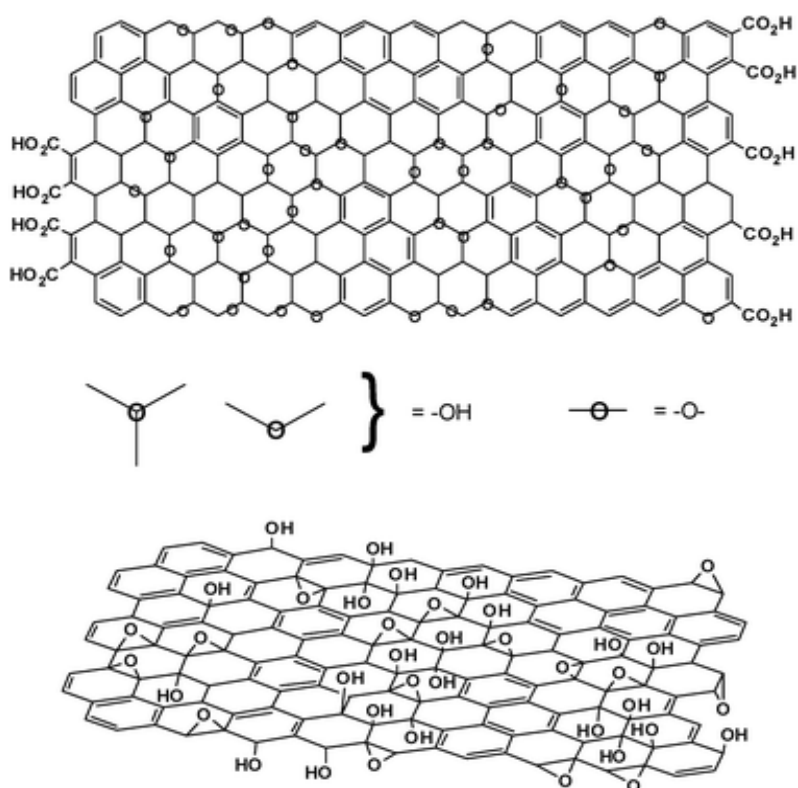
Η ακρίβεια στη χημική δομή του Οξειδίου του Γραφενίου (GO) υπήρξε το θέμα συζήτησης για αρκετά χρόνια. Μέχρι σήμερα δεν έχει υπάρξει ένα αδιαμφισβήτητο, συγκεκριμένο δομικό μοντέλο και αυτό οφείλεται στην πολυπλοκότητά του και στη μη στοιχειομετρική του σύσταση από δείγμα σε δείγμα, αλλά και εξαιτίας της έλλειψης επακριβών αναλυτικών τεχνικών για τον χαρακτηρισμό των υλικών αυτών. Ωστόσο, έχουν διεξαχθεί σημαντικές εργασίες, με μεγάλη επιτυχία, για την ανάλυση της δομής του.



Σχήμα 2.1: Μοντέλα για τη δομή του οξειδίου του γραφενίου.

Οι **Hofmann και Holst (1939)** ήταν οι πρώτοι που κατέθεσαν ένα δομικό μοντέλο του Οξειδίου του Γραφενίου, στο οποίο υπάρχουν επόξυ ομάδες (C_2O) επάνω στο φύλλο του γραφίτη (Σχήμα 2.1a). Ο **Ruess (1946)**, από την άλλη πλευρά, πρότεινε μια παραλλαγή του μοντέλου, η οποία συμπεριέλαβε και υδροξυλομάδες στα βασικά επίπεδα, προκειμένου να αιτιολογήσει την περιεκτικότητα σε υδρογόνο του GO. Μέσω αυτού του μοντέλου επιβεβαιώνεται επιτυχώς το ποσοστό του υδρογόνου σύμφωνα με την στοιχειομετρική

ανάλυση, καθώς επίσης συμπεριλαμβάνεται και η παρουσία υβριδισμένων ατόμων άνθρακα sp^3 σε σχέση με προηγούμενο μοντέλο που αποτελείται μόνο από sp^2 άτομα άνθρακα (Σχήμα 2.1b). Οι Scholz και Boehm (1969) πρότειναν ένα μοντέλο με κετονο- και υδροξυλο-ομάδες, καθώς επίσης επέφεραν αλλαγές στο γραφικό πλέγμα όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1c. Ακόμα ένα σημαντικό μοντέλο παρουσιάστηκε από τους Nakajima και Matsuo (1994) που στηρίχτηκε στην παραδοχή ενός πλαισίου πλέγματος συγγενούς με τα πολυδικαρβονικά μονοφθοριούχα $(C_2F)_n$, που σχηματίζει σύνθετο εμφωλιασμένου γραφίτη. (Σχήμα 2.1d).



Σχήμα 2.2: Διαφορετικές μορφές του μοντέλου δομής του οξειδίου του γραφενίου των Lerf και Klinowski [πηγή: Dreyer et al (2011)].

Οι Lerf και Klinowski έχουν δημοσιεύσει αρκετές μελέτες που αφορούν τη δομή του οξειδίου του γραφενίου [He et al (1996), Lerf et al (1997) Lerf et al (1998), He et al (1998)]. Χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά, φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού στερεάς κατάστασης (Solid State Nuclear Magnetic Resonance -SSNMR) και

απομόνωσαν συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά. Με τη μέθοδο CP/MAS (Cross Polarization /Magic Angle Spinning) και βασισμένοι στο μοντέλο του Mermoux, κατά το οποίο όλοι οι άνθρακες στο GO είναι τεταρτοταγείς, έδειξαν ότι οι άνθρακες των κυρίων επιπέδων είναι συνδεδεμένοι με χαρακτηριστικές ομάδες υδροξυλίων, και σχηματίζουν τριτογενείς αλκοόλες, εποξειδία (1,2-αιθερο), αλλά και πλήθος αλκενίων. Ταυτόχρονα, διαπιστώθηκε η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των χαρακτηριστικών ομάδων, συμβάλλοντας στη δομή στοίβαξης του GO. Όσον αφορά την κατανομή των χαρακτηριστικών ομάδων και τη διασπορά των αλκενίων, δεν ήταν εφικτή η επεξήγηση από τους παραπάνω μελετητές, παρά τα πειράματα που εκτέλεσαν με μαλαϊκό ανυδρίτη και οξείδιο του δευτερίου και το χαρακτηρισμό των αποτελεσμάτων με NMR. Ωστόσο, αποδείχθηκε η ύπαρξη εμφωλιασμένων μορίων νερού, που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τις ομάδες των πεταλίων του GO. Επιπρόσθετα, απέδειξαν ότι οι κυρίαρχες ομάδες είναι οι τριτοταγείς αλκοόλες και οι αιθέρες. Τα αποτελέσματα αυτού του μοντέλου αποτέλεσαν την αρχή για την περαιτέρω μελέτη της δομής του GO. Στο **Σχήμα 2.2** παρουσιάζεται το μοντέλο που πρότειναν, στο οποίο υπάρχουν υδροξύ - επόξυ και καρβοξυλ -ομάδες επάνω και στις άκρες του φύλλου, όπως επίσης, και άλλες ατέλειες που προέρχονται από το στάδιο της οξειδωσης.

Καταλήγοντας, εκτός από τα μοντέλα που αναφέρθηκαν, η ταχύτατη εξέλιξη του επιστημονικού ενδιαφέροντος για το γραφένιο και το οξείδιο γραφενίου είχε ως αποτέλεσμα την εκτεταμένη έρευνα των χαρακτηριστικών της δομής του GO. Συγκεντρωτικά, τα φύλλα GO είναι ένα παράγωγο του γραφίτη, περιέχει ομάδες οξυγόνου (υδροξύ-, επόξυ- και καρβοξυλ - ομάδες) οι οποίες είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένες πάνω στην επιφάνεια του. Τέλος, το υλικό αυτό συγκρατεί την φυλλόμορφη δομή του με μεγαλύτερο ενδοστρωματικό χώρο από τον αρχικό γραφίτη λόγω της ύπαρξης των μορίων του νερού ανάμεσα στα φύλλα του.

2.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Η δομή του οξειδίου του γραφίτη μοιάζει με αυτή των αργίλων [Gengler et al (2010)], οι οποίοι χαρακτηρίζονται από ιδιότητες όπως η διόγκωση (ενυδάτωση) και η ένθεση. Επιπλέον, λόγω της παρουσίας των πολικών ομάδων στην επιφάνεια του, καθίσταται ένα εξαιρετικό υλικό που μπορεί να φιλοξενήσει ένα πλήθος από μόρια στο ενδοστρωματικό χώρο του όπως είναι οι αλυσίδες υδρογονανθράκων [Bourlinos et al (2003)], τα ιόντα μετάλλων μετάπτωσης [Dekany et al (1998)], τα πολυμερή και άλλα υδρόφιλα μόρια. Αυτό οδηγεί στην παρασκευή υβριδικών υλικών, πολλών υποσχόμενων για διάφορες εφαρμογές και με εξαιρετικές ιδιότητες. Η διασπορά του οξειδίου του γραφενίου σε διάλυμα εξαρτάται από το είδος του διαλύτη και από την επιφανειακή τροποποίηση του, που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της οξείδωσης. Όσο πιο μεγάλη είναι η πολικότητα της επιφάνειας, τόσο πιο μεγάλη θα είναι και η διασπορά [Paredes et al (2008), Dreyer (2010)].

Στη συνέχεια, αναφορικά με τις ηλεκτρικές ιδιότητες, το γραφένιο έχει υψηλή αγωγιμότητα, η οποία σχετίζεται άμεσα με το μεγάλης έκτασης συζευγμένο δίκτυο του γραφίτικου πλέγματος. Στο GO, ωστόσο, η ενσωμάτωση των χαρακτηριστικών ομάδων σπάει τη δομή σύζευξης, περιορίζοντας χωρικά τα ηλεκτρόνια και μειώνοντας τόσο τη συγκέντρωση όσο και την κινητικότητα των φορέων. Η μεγάλης έκτασης (> μm) αγωγιμότητα εμποδίζεται από την έλλειψη οδών διαφυγής μεταξύ των sp^2 συμπλεγμάτων άνθρακα και τα φύλλα-ταινίες GO συμπεριφέρονται ως μονωτές, παρουσιάζοντας μια αντίσταση ανά φύλλο της τάξης των 10^{12} Ω/sq. Οι ομάδες που έχουν συνδεθεί αλλά και τα ελαττώματα του πλέγματος προκαλούν τη μεταβολή της ηλεκτρονιακής δομής του γραφενίου και λειτουργούν ως ισχυρά κέντρα σκέδασης που επηρεάζουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων [Songfeng and Cheng (2012)]. Ιδιαίτερα σε μελέτες πολύ λεπτών υμενίων επί εύκαμπτων υποστρωμάτων για εφαρμογές ως διαφανή και αγωγή φιλμ, έχουν εξαχθεί ικανοποιητικά αποτελέσματα, κυρίως δια μέσω ελέγχου του πάχους των υμενίων. Ειδικότερα, διαπιστώθηκε ηλεκτρική αντίσταση φύλλου GO 100-200 nm ίση με 276-2024 Ω/sq σε ποσοστό διαφάνειας 23 – 77 % [Kang et al (2013a)].

Οι μηχανικές ιδιότητες του GO, αν και χαμηλότερες του γραφενίου παραμένουν ικανοποιητικές. Το GO έχει υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό ελεύθερων φύλλων GO ίση με 42

GPa [Dikin et al (2007)], ενώ το μέτρο ελαστικότητάς του είναι ίσο με 695 - 697 GPa [Kang et al (2013a)]. Τέλος, στην παραπάνω εργασία αγωγιμότητας [Kang et al (2013b)] το μέτρο ελαστικότητας των αντίστοιχων φιλμ βρέθηκε ίσο με 324 - 529 GPa.

2.5 ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

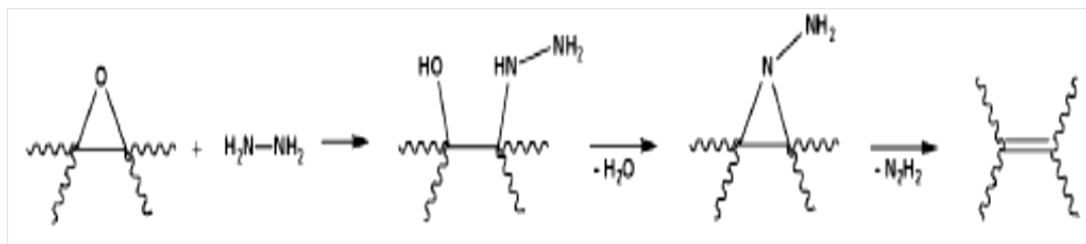
Η αναγωγή του GO είναι μία από τις σπουδαιότερες αντιδράσεις του GO, καθώς αποτελεί μια υποσχόμενη συνθετική οδό υλικών «τύπου» γραφενίου σε μεγάλες ποσότητες με πολλές εφαρμογές, και επιπρόσθετα, επειδή υπάρχουν πολλές ομοιότητες μεταξύ του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (reduced graphene oxide- rGO) και του καθαρού γραφενίου (pristine graphene). Στόχος κάθε αναγωγής είναι η παραγωγή υλικών που μοιάζουν με το καθαρό (pristine) γραφένιο. Για την επίτευξη αυτού, οι βασικοί στόχοι μιας αναγωγικής διαδικασίας είναι η απομάκρυνση των χαρακτηριστικών οξυγονούχων ομάδων και η αποκατάσταση των πλεγματικών ελαττωμάτων. Απαραίτητη είναι η εξέταση του κατά πόσο μετά την απομάκρυνση, αποκαθίσταται το μεγάλο εύρους συζευγμένο δίκτυο, ώστε να προκύπτει η δημιουργία απαραίτητων «οδών» για τη μεταφορά των φορέων. Οι στόχοι επιτυγχάνονται, επίσης, είτε με γραφίτοποίηση σε υψηλή θερμοκρασία είτε με επιταξιακή ανάπτυξη ή CVD με παροχή πηγής άνθρακα.

Μερικές από τις μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί για την αναγωγή του Οξειδίου του γραφενίου παρατίθενται ακολούθως:

Η θερμική αναγωγή αποτελεί μία μέθοδο με μεγάλη οικονομία και καλή απόδοση για την παραγωγή γραφενίου με υψηλή ειδική επιφάνεια [Mcallister (2007), Scniepp (2006)]. Με θέρμανση του οξειδίου του γραφενίου στους 1050 °C απελευθερώνεται αέριο CO₂ και αυξάνεται η πίεση είτε κατά 40 MPa όταν η θερμοκρασία είναι στους 300 °C, είτε αγγίζει τα 130 MPa στους 1000°C. Λαμβάνοντας υπόψη, ότι η αύξηση της πίεσης κατά μόνο 2.5 MPa είναι ικανή για να διαχωριστούν δύο φύλλα οξειδίου του γραφενίου γίνεται αντιληπτό ότι το υλικό υφίσταται πλήρη αποφυλλοποίηση. Το παραγόμενο υλικό «TEGO» έχει βρεθεί μέσω της μεθόδου BET ότι έχει ειδική επιφάνεια 600-900 m²g⁻¹.

Μέσω της χημικής αναγωγής το οξείδιο του γραφενίου εκτίθεται σε διάφορες χημικές ουσίες, όπως υδραζίνη (hydrazinemonohydrate [Stankovich (2007), Gomez- Navaro et al (2007)], dimethylhydrazine [Stankovich et al (2006), Eda et al (2008)], an hydroushydrazine [Tung et al (2009)], υδρίδια - sodiumborohydride [Bourlinos et al (2003), SiandSamulski (2008)], sodiumhydride [Mohanty et al (2010)], υδροκινόνη [Bourlinos et al (2003), Wang (2008)] και π-φαινυλενοδιαμίνη [Chen et al (2009)], υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία και χρόνος). Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η αναγωγή στις εποξειδικές ομάδες του οξειδίου του γραφενίου με το μόριο της υδραζίνης.

Κάποιες άλλες μέθοδοι που έχουν εφαρμοστεί για την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου είναι η ηλεκτροχημική αναγωγή [Zhou et al (2009)] και η φωτοθερμική αναγωγή [Cote et al (2009)].



Σχήμα 2.3: Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου με υδραζίνη

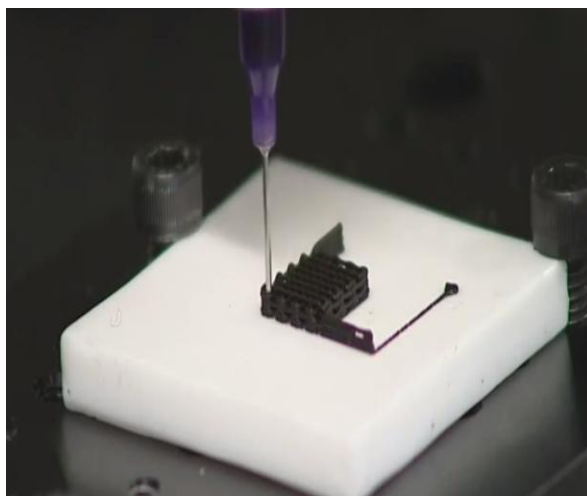
2.6 ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Αντίθετα από την αναγωγή, η χημική τροποποίηση ή αλλιώς ενεργοποίηση του οξειδίου του γραφενίου συνίσταται στην προσθήκη άλλων ομάδων μέσω διαφόρων χημικών αντιδράσεων με ομοιοπολική και μη πρόσδεση στο τελικό προϊόν, το οποίο ονομάζεται χημικά τροποποιημένο γραφένιο. Παρόμοιες προσεγγίσεις παρέχουν επιπρόσθετη λειτουργικότητα στις ήδη υπάρχουσες χαρακτηριστικές ομάδες και διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο τόσο στην αξιοποίηση των τελικών προϊόντων σε πλήθος εφαρμογών, όπως

υπερπυκνωτές, βιοαισθητήρες, πλατφόρμες μεταφοράς φαρμάκων, ευέλικτα ηλεκτρόδια, και πολυμερικά νανοσύνθετα, όσο και στη συμπεριφορά του GO κατά την απολέπιση [Dreyer et al (2010)]. Αυτό προκύπτει εξαιτίας της συχνής απαίτησης της επιφανειακής ενεργοποίησης του GO, πριν την αναγωγή του, με σκοπό την εξασφάλιση σταθερής διασποράς σε οργανικούς διαλύτες. Η χημική ενεργοποίηση του γραφενίου επιτυγχάνεται με δύο προσεγγίσεις, πρώτον την ομοιοπολική και δεύτερον τη μη ομοιοπολική [Kuila et al (2012)].

2.7 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το GO χρησιμοποιείται για την παραγωγή γραφενίου σε μεγάλη κλίμακα και είναι εφικτό να αναχθεί προς γραφένιο. Στο πλέγμα του υπάρχουν αρκετές ατέλειες (σε σχέση με το γραφένιο που προκύπτει από την μικρομηχανική αποφυλλοποίηση) με επιπτώσεις στις ιδιότητές του, όμως, η καλή απόδοσή του δίνει τη δυνατότητα για την παρασκευή νέων υβριδικών υλικών με εκπληκτικές ιδιότητες.



Σχήμα 2.4: 3D εκτύπωση με πάστα από οξείδιο του γραφενίου.

Ποικίλες εφαρμογές των νανοσύνθετων υλικών ερευνώνται για την παρασκευή πολυμερικής μήτρας και οξειδίου του γραφενίου ως ενισχυτικό. Νανοσύνθετα από πολυμερή

όπως είναι η πολύ (βινυλική αλκοόλη) [Hirata et al (2004)], το πολύ (στυρένιο) [Stankovich et al (2006)], το πολύ (αιθυλενοξείδιο) [Matsuo et al (1996)], η πολύ (ουρεθάνη) [Kim et al (2010)], ο πολύ (μεθακρυλικόμεθυλεστέρα) [Das et al (2009)] μελετώνται με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής (διαλυμάτων, in-situ πολυμερισμό) και έχουν αυξήσει σε σπουδαίο βαθμό το μέτρο ελαστικότητας και την αντοχή σε εφελκυσμό.

Το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να εναποτεθεί υπό την μορφή λεπτού υμενίου πάνω σε ένα οποιοδήποτε υπόστρωμα και στην συνέχεια να μετατραπεί σε γραφένιο [Novoselov et al (2005)]. Μέσω αυτού, παράγονται διαφανή αγωγίμα υμένα. Τέλος, το οξείδιο του γραφενίου χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη βιοαισθητήρων [Wang et al (2011)] και για τη σύνθεση νέων αντικαρκινικών φαρμάκων [Liu et al (2008)].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το γραφένιο (GRP) αποτελεί ένα καινούργιο, επαναστατικό υλικό στη ζωή μας, με εξαιρετικές ιδιότητες. Εξαιτίας της αέναης ανάγκης για τεχνολογική εξέλιξη και δημιουργία νέων εφαρμογών με βάση το γραφένιο, γεννιούνται καθημερινά καινούργιες πειραματικές ιδέες με στόχο την δημιουργία νέων καινοτόμων υλικών. Στη συνέχεια, ακολουθεί μια παρουσίαση των βασικών στοιχείων, αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων κάποιων από τις πρόσφατες μελέτες και έρευνες, που αφορούν στην δημιουργία υβριδικών υλικών (μελέτη και σύνθεση) με βάση το γραφένιο.

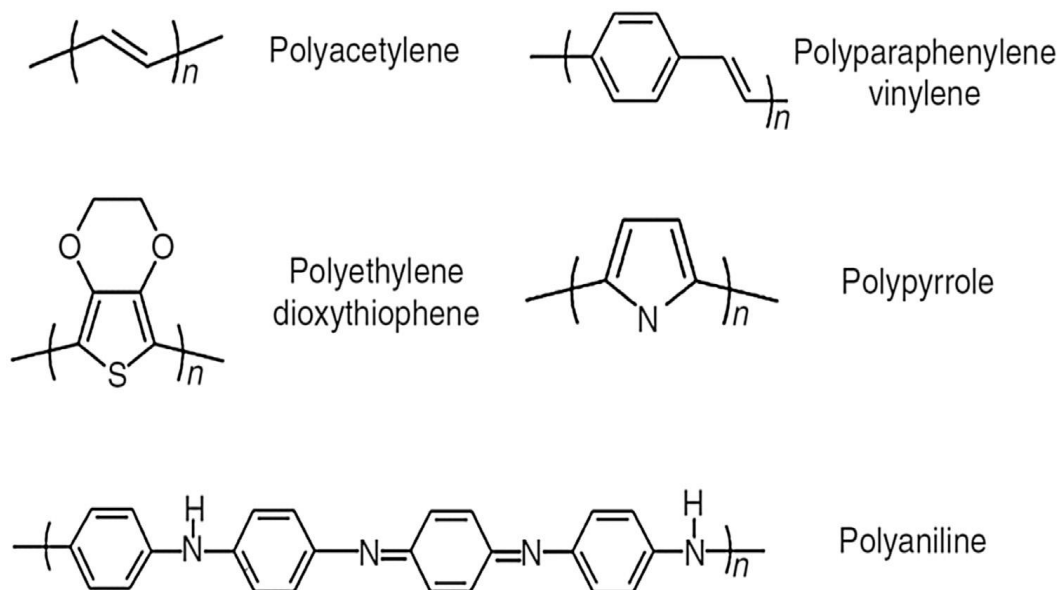
3.2 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

3.2.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΙ ΠΥΚΝΩΤΕΣ GRP / PANI

Πληθώρα ερευνών έχουν διεξαχθεί τις τελευταίες δεκαετίες για τη μελέτη και το συνδυασμό γραφενίου και αγωγίμων υβριδικών πολυμερών υλικών (CPs), όπως είναι η πολυπυρρόλη (PPy), η πολυανιλίνη (PANI), το πολυθειοφαίνιο (PTh) και το πολυβινυλοφαινόλη (PVPh) (Σχήμα 3.1), αφού επιτρέπουν τη μεταφορά διαμοριακού φορτίου, καθώς περιέχουν υβριδοποιημένους άνθρακες sp^2 . Τα νανοσύνθετα που περιέχουν CPs μπορούν να έχουν πολύ καλά αποτελέσματα.

Σύμφωνα με τις θετικές πτυχές του GRP και των CPs, μπορούν συνδυάζοντας την προσθήκη νανοκρυστάλλων και βιομόριων να παρασκευαστούν υβριδικά υλικά με

ελεγχόμενη δομή και βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες [Zheng et al (2012), Deci et al (2013)].



Σχήμα 3.1: Χημικές δομές αντιπροσωπευτικών αγώγιμων πολυμερών.

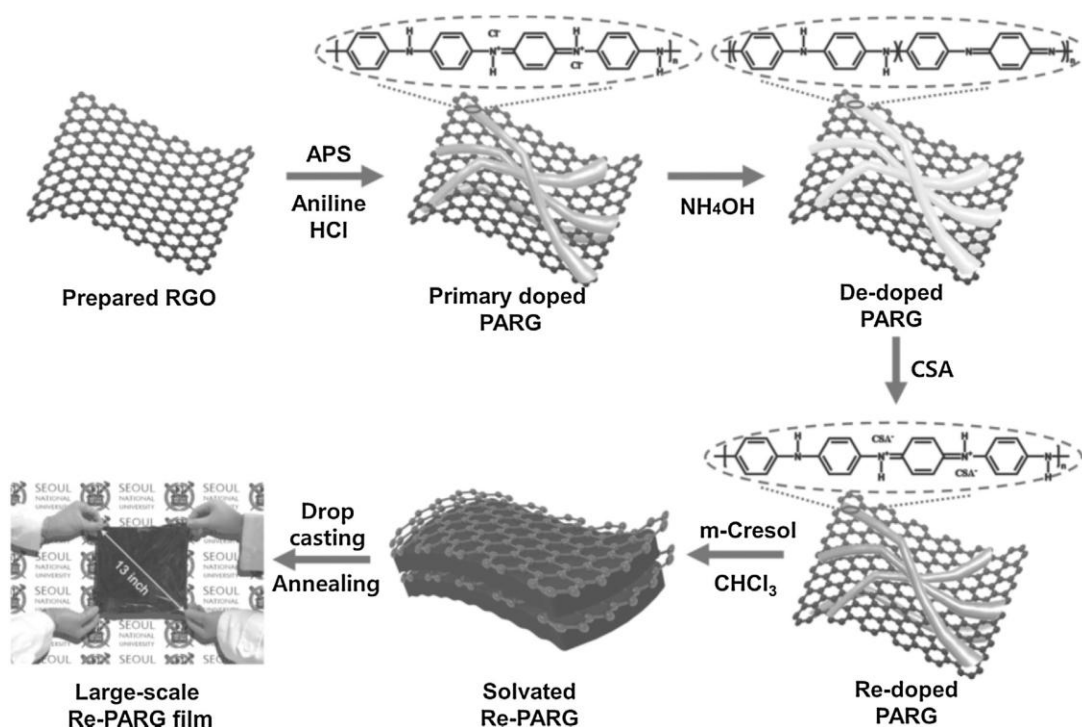
Ο συνδυασμός των υλικών αυτών είναι πολύ χρήσιμος αναφορικά με τις πρακτικές εφαρμογές του σε συστήματα αποθήκευσης / μετατροπής ενέργειας, συστήματα περιβαλλοντικού ελέγχου και αισθητήρες [Hangarter et al (2013), Matindoust et al (2017), Zheng et al (2012), Devi et al (2013)]. Τα GRP / CPs είναι από τα πιο ανταγωνιστικά υλικά για αποθήκευση και μετατροπή ενέργειας. Μεταξύ των διαφόρων αυτών συστημάτων είναι οι ενεργειακά αποδοτικοί ηλεκτροχημικοί πυκνωτές (ECs) που έχουν γίνει πολύ γνωστοί και ανταγωνιστικοί εξαιτίας της πρόσφατης ανάγκης για μικρές φορητές συσκευές [Kwon et al (2013), An et al (2013), Kwon et al (2015) Park et al (2015)].

Η πολυανιλίνη χρησιμοποιείται κυρίως ως CP για ECs. Αυτό φέρει ως αποτέλεσμα, πολυάριθμες έρευνες να έχουν δημοσιεύσει από το 2010 για το GRP / PANi [Wang et al (2014), Kumar et al (2014)] που είχαν σαν στόχο την βελτίωση της απόδοσης των πυκνωτών, Πίνακας 3.1.

Πίνακας 3.1: Βασικές πληροφορίες από τις έρευνες για πυκνωτές GRP/PAni

	Ερευνητική δραστηριότητα	Έτος	Υλικά	Μεθοδολογία	Ιδιότητες
Graphene/polyaniline hybrids	Salunkhe et al	2014	GRP/PAni	Chemical Polymerization	286 F/g & 94% @ 2000 cycle
	Zhao et al	2015	GRP/PAni	Chemical Polymerization	403 F/g @ 0.5 A/g
	Yu et al	2015	GRP/PAni Nanocone	Electrodeposition	750 F/g in 1 M HClO ₄ 93.2% retention @ 1000 cycle
	Moniruzzaman et al	2014	GRP/PAni Nanotube	Chemical oxidative Polymerization	74.27 Wh/kg @ 0.5 mA 91.4% retention @ 500 cycle
	Lu et al	2015	GRP/PAni/GRP Sandwich	Chemical oxidative Polymerization	682.75 F/g @ 0.5 A/g 87.6% retention @ 10000 cycle
Graphene/polyaniline/3rd party hybrids	Shayeh et al	2015	PAni/RGO/Au	Deposition	300 F/g
	Jayakumar et al	2015	PAni/GRP/MnO ₂	Hydrothermal reaction	69 retention @ 5000 cycle
	Xiong et al	2014	PAni/GRP/ferrite	Two step path	454.8 F/g @ 0.2 A/g
	Huang et al	2015	PAni/GRP/TiO ₂	Chemical polymerization	933 F/g @ 0.75 A/g 91% retention @ 1000 cycle
	Wang et al	2015	GRP/PAni nanowire	Chemical polymerization	740 F/g @ 0.5 A/g 87% retention @ 1000 cycle

Μια από τις πιο εύκολες μεθόδους για την παρασκευή υβριδικού GRP / PANi είναι ο πολυμερισμός με χημική οξείδωση του Ani παρουσία GRP. [Salunkhe et al (2014), Zhao et al (2015)]. Το nanoscone GRP/ PANi παρασκευάστηκε με ηλεκτροαπόθεση [Yu et al (2015)]. Είναι αξιοσημείωτο ότι στην περίπτωση του νανοσωλήνα GRP / PANi, το σύνθετο προϊόν παρασκευάστηκε με χημικό πολυμερισμό οξείδωσης χρησιμοποιώντας βιταμίνη C [Moniruzzaman et al (2014)]. Το graphene @ polyaniline @ graphene αποτελείται από κοίλες σφαίρες PANi σαν στρώμα ‘σάντουιτς’ και γραφενίου [Lu et al (2015)].



Σχήμα 3.2 Παρασκευή του GRP / PANi [πηγή: Kim et al (2014)]

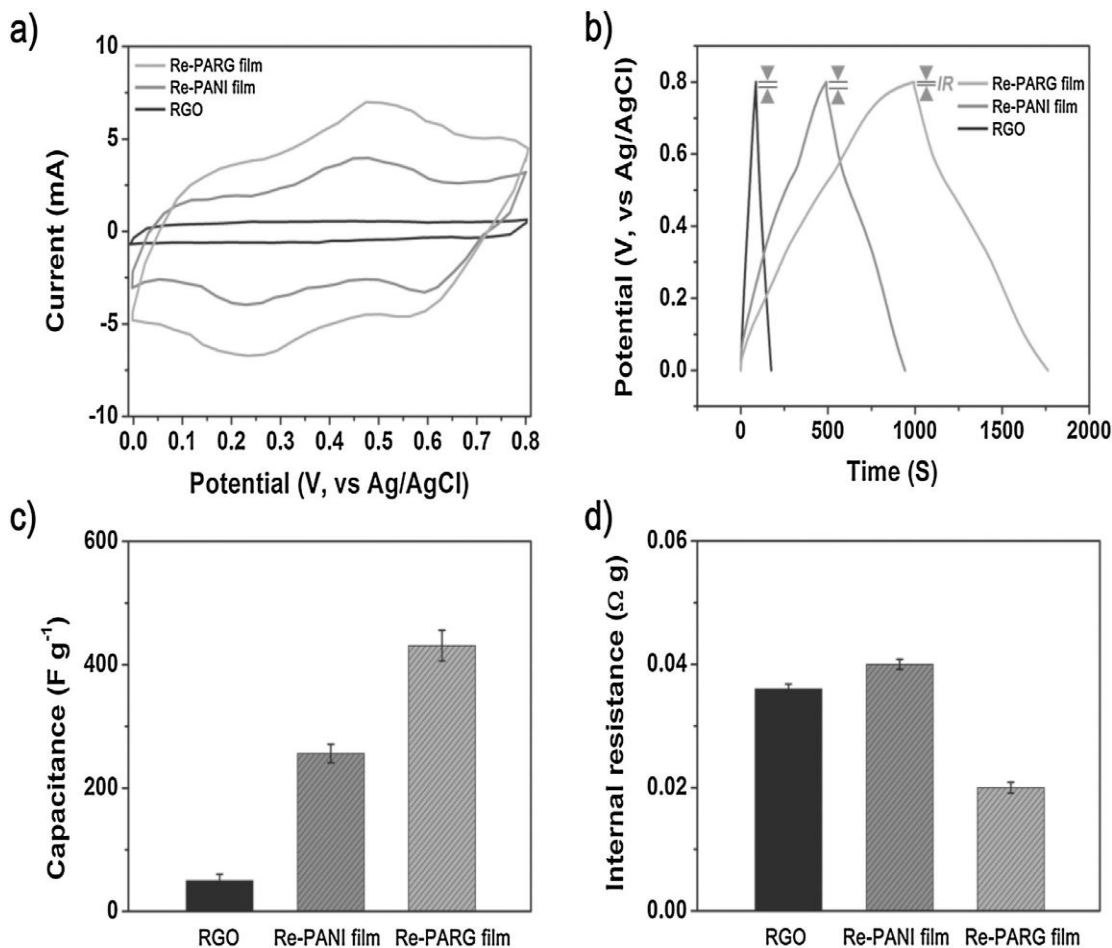
Μια σπουδαία μελέτη από τους [Kim et al (2014)], επέτρεψε την κατανόηση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του υβριδίου GRP / PANi. Στο **Σχήμα 3.2** παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα παρασκευής του GRP / PANi σε μεγάλη κλίμακα. Το μονομερές ανιλίνης και το υδροχλωρικό Οξύ προστίθενται σε ένα αρχικό διάλυμα, το υδρόφοβο τμήμα

του υδροχλωρίδιου ανιλίνης προσροφημένο στην επιφάνεια του RGO από π-π αλληλεπίδραση. Μέσω της προσθήκης υπερθειικού αμμωνίου (APS) ξεκίνησε ο πολυμερισμός του Ani στην επιφάνεια του RGO, με αποτέλεσμα την παραγωγή του PARG. Ύστερα από το πλύσιμο και την ξήρανση, το μέσο προσρόφησης του PAni στο PARG απομακρύνθηκε με NH₃, δημιουργώντας το PARG (De-PARG). Στη συνέχεια, ο De-PARG επανεμφανίστηκε ως καμφοροσουλφονικό οξύ (CSA) (Re-PARG) και, τέλος, διαλυμένο σε m-cresol / γλωροφορμίου. Αυτή η ιδιαίτερη διαδικασία είναι πολύ χρήσιμη για τη διαμόρφωση του PAni, σε Re-PARG.

Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του υβριδικού PARG καθορίστηκε μέσω κυκλικής βολταμετρίας (CV) και γαλβανοστατική μέθοδο φόρτισης / εκφόρτωσης (GCD) σε 1M H₂SO₄ ηλεκτρολύτη με διαμόρφωση τριών ηλεκτροδίων. Για σύγκριση, επανεισάγονται οι PAni και pristine RGO που χρησιμοποιήθηκαν, επιπλέον, για τις ECs. Το **Σχήμα 3.3a** παρουσιάζει αυτά τα ηλεκτρόδια που λαμβάνονται με ταχύτητα σάρωσης ίση με 0.5 mV / s από 0 έως 0.8 V. Το RGO δείχνει την τυπική συμπεριφορά σε EDLCs. Στον αντίποδα, οι Re-PARG και Re-PAni έδειξαν δύο ανοιγμένες οξειδοαναγωγικές κορυφές, αποκαλύπτοντας το πρότυπο του ψευδο-πυκνωτή. Επιπρόσθετα, το Re-PARG παρουσίασε μεγάλη περιοχή βρόχου CV με μεγαλύτερη χωρητικότητα σε σύγκριση με αυτή της RGO. Η δοκιμή GCD πραγματοποιήθηκε σε πυκνότητα ρεύματος 0.45 A / g από 0 έως 0.8 V σε 1 MH₂SO₄ ηλεκτρολύτη. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.3b**, η καμπύλη του RGO παρουσίασε ένα συμμετρικό σχήμα, το οποίο παρατηρήθηκε για non-faradaic πυκνωτές. Από την άλλη πλευρά, η καμπύλη του Re-PARG έδειξε δύο διαφορετικά βήματα τάσης και αυτό αποδίδεται στο συνδυασμό non-faradaic και faradaic χωρητικότητας της PAni.

Οι τιμές της ειδικής χωρητικότητας (specific capacitances) για τα RGO, Re-PAni και Re-PARG φαίνονται στο **Σχήμα 3.3c** και συγκεκριμένα, οι τιμές που έλαβαν ήταν 50, 256 και 431 F/g αντίστοιχα. Αναφορικά με τις εσωτερικές αντιστάσεις (internal resistance), **Σχήμα 3.3d**- ήταν 0.036Vg για το RGO, 0.04Vg το Re-PAni και 0.02Vg το Re-PARG. Είναι πολύ σημαντικό το γεγονός ότι το Re-PARG έδειξε να έχει πολύ μεγαλύτερη χωρητικότητα από αυτές των Re-Rani και RGO. Η ψευδοεπιφάνεια (pseudocapacitance) είναι μεγαλύτερη από αυτή των EDLC, λόγω της γρήγορης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Επομένως, η ενσωμάτωση του PAni προκάλεσε αύξηση της χωρητικότητας υποστηρίζοντας, με αυτόν τον τρόπο, την καλή συνάφεια μεταξύ PAni και GRP. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα ECs

που περιέχουν PANi παρατηρείται να έχουν μεγάλη εσωτερική αντίσταση (internal resistance). Όμως, με την προσθήκη RGO η εσωτερική αντίσταση είναι ακόμα μεγαλύτερη, η οποία θα μπορούσε να συμβάλει στη δημιουργία ενός καλού αγώγιμου δικτύου.



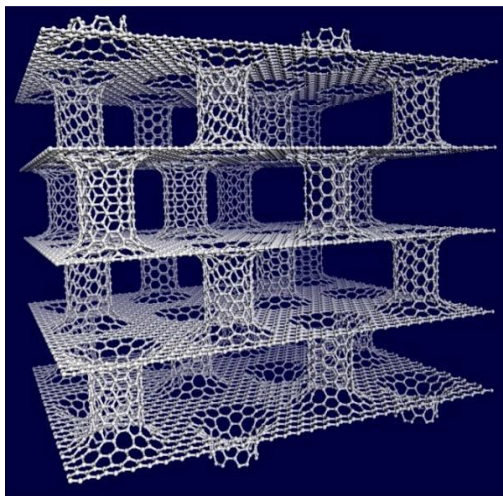
Σχήμα 3.3: α) Καμπύλες CV των Re-PARG, Re-PANi και RGO ρυθμού σάρωσης 5 mV / s από 0 έως 0.8 V σε 1 M H_2SO_4 , b) καμπύλες GCD των ηλεκτροδίων με πυκνότητα ρεύματος 0.45 A / g Σε 1 M H_2SO_4 . c) Ειδική χωρητικότητα και d) εσωτερική αντίσταση της EC [πηγή: **Kim et al (2014)**]

Πολλές έρευνες διεξήχθησαν προκειμένου να επιτευχθεί η βελτίωση της απόδοσης των υβριδικών ECs GRP / PANi με τη χρήση ανόργανων νανοκρυστάλλων [**Shayeh et al (2015)**, **Jayakumar et al (2015)**, **Xiong et al (2014)**, **Huang et al (2015)**]. Μέταλλα που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν είναι ο χρυσός και το ασήμι [**Shayeh et al (2015)**]. Η

προσθήκη φερρίτη ως τρίτο συστατικό βρέθηκε να έχει πολύ καλά αποτελέσματα [Xiong et al (2014)]. Σημαντική είναι η επίδραση του TiO_2 στις ιδιότητες του νανοσύνθετου GRP / TiO_2 / PAni [Huang et al (2015)], Πίνακα 3.1.

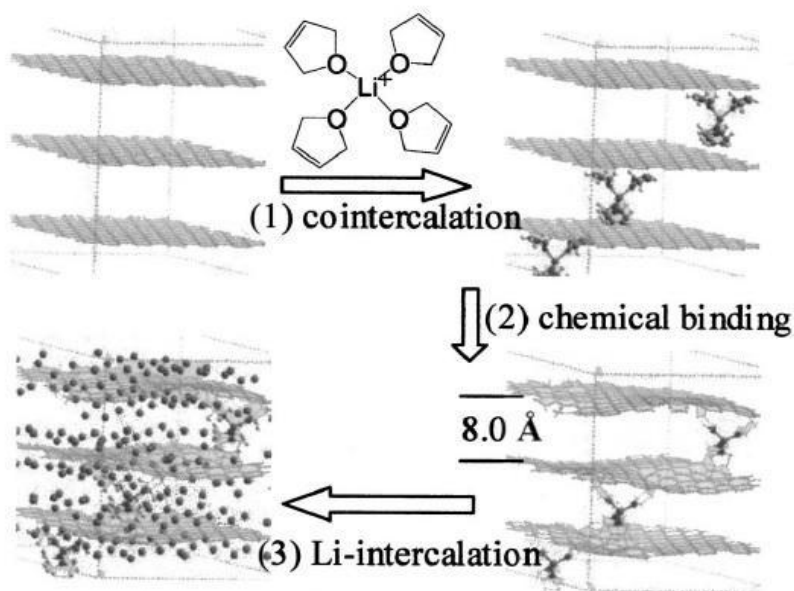
3.2.2 ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ (PILG)

Οι Dimitrakis et al (2008), ασχολήθηκαν με μια θεωρητική προσέγγιση με πολλές πτυχές για τη σύνθεση ενός τρισδιάστατου υλικού που απαρτίζεται μόνο από sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα και εμφανίζει ιδιαίτερα μεγάλη δομική σταθερότητα. Η δομή του υποστυλωμένου γραφενίου, φαίνεται στο Σχήμα 3.4. Αποτελείται από φύλλα γραφενίου που είναι τοποθετημένα σε παράλληλη διεύθυνση υποστυλωμένα με νανοσωλήνες άνθρακα. Το PILG αξιολογήθηκε ως προς την ικανότητα του να αποθηκεύει μοριακό υδρογόνο, ενώ αν στη δομή του εισαχθούν κατιόντα λιθίου το ποσοστό αποθήκευσής του φτάνει τα $41\text{g H}_2 / \text{L}$ υπό συνθήκες περιβάλλοντος.



Σχήμα 3.4: Υποστυλωμένο γραφένιο [πηγή: Dimitrakis et al (2008)]

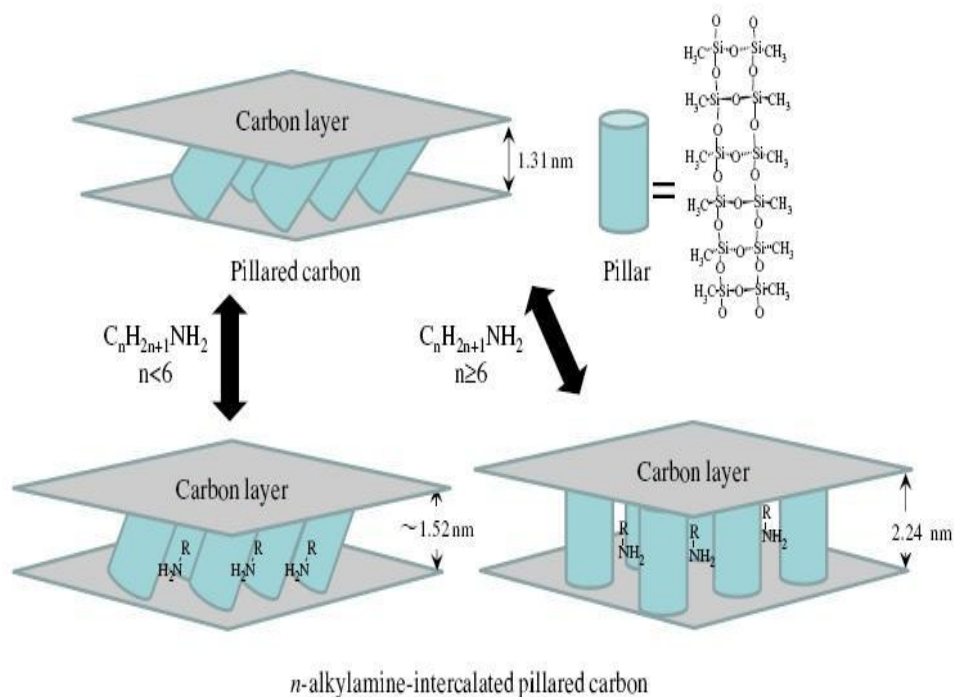
Ελάχιστες αναφορές στην βιβλιογραφία υπάρχουν για την υποστύλωση γραφιτικών φυλλόμορφων νανοδομών. Οι **Wang et al (2003)**, δημοσίευσαν μια μελέτη για την ανάπτυξη νανοπορώδων συνθέτων υλικών όσον αφορά τη δημιουργία ενός γέφυρο / υποστυλωμένου δικτύου (bridged / pillared network). Η σύνθεση αυτή αναφέρεται στην υδρόλυση του TEOS εντός του ενδοστρωματικού χώρου ενός οργανοτροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου και, ακολούθως, στη θέρμανση του υλικού σε ποικίλες θερμοκρασίες, με σκοπό τη δημιουργία υποστυλωμένων γραφιτικών νανοδομών που να διακρίνονται για την υψηλή ειδική τους επιφάνεια. Την επόμενη χρονιά, οι **Deng et al (2004)** παρουσίασαν μια εργασία για την υποστύλωση γραφιτικών υλικών με λίθιο, ώστε να αποθηκευτεί υψηλό ποσοστό μοριακού υδρογόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε πίεση έως 20bar και με πιθανότητα μεγάλης απόδοσης. Η δομή που προτάθηκε από τους συγγραφείς φαίνεται στο **Σχήμα 3.5**.



Σχήμα 3.5: Σύνθεση υποστυλωμένου γραφενίου με Li [πηγή: **Deng et al (2004)**].

Στη βιβλιογραφία χρησιμοποιείται ελάχιστα ο όρος ‘υποστυλωμένο γραφένιο (pillared Graphene), ενώ οι συνήθεις χρησιμοποιούμενοι όροι για την περιγραφή της δημιουργίας υλικών του γραφενίου είναι το υβριδικό υλικό, το τροποποιημένο γραφένιο ή το παράγωγο του γραφενίου.

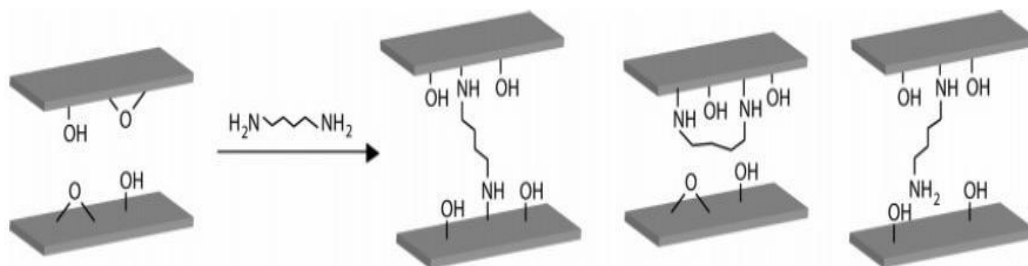
Τα τελευταία δέκα χρόνια έχουν δημοσιευθεί ποικίλες μελέτες από τον **Matsuo** και τους συνεργάτες του, οι οποίες περιγράφουν την δημιουργία υποστρωμένων γραφικών δομών [**Matsuo et al (2004)**, **Matsuo et al (2005)**, **Matsuo et al (2007a)**, **Matsuo et al (2007b)**, **Matsuo et al (2008)**, **Matsuo et al (2009a)**, **Matsuo et al (2009b)**, **Matsuo et al (2012a)**, **Matsuo et al (2012b)**].



Σχήμα 3.6: Δομή του υποστρωμένου γραφενίου που επιτυγχάνεται σε δύο στάδια [πηγή: **Matsuo et al (2012b)**].

Στις μελέτες αυτές χρησιμοποιείται το οξείδιο του γραφενίου σαν φυλλόμορφο υποστηρικτικό υλικό και οι πρόδρομες ενώσεις του υποστρωτή είναι οι αλκυλαμίνες, τα χλωροσιλάνια και τα αλκυλοσιλάνια που έχουν διάφορα μήκη υδρογον-ανθρακικής αλυσίδας. Αν μεταβληθεί η πρόδρομη ένωση του υποστρωτή, καθώς και οι πειραματικές συνθήκες (ποσοστό φόρτωσης, θερμοκρασία, χρόνος αντίδρασης) μελετώνται τα είδη του δεσμού που

προκύπτουν μετά την ένθεση, αλλά και ο ρόλος που έχουν στην μεταβολή του ενδοστρωματικού χώρου του οξειδίου του γραφενίου. Αρκετά από τα παραγόμενα υλικά δέχονται πυρόλυση υπό κενό και ελέγχονται τα πορώδη χαρακτηριστικά τους και η ειδική επιφάνειά τους με χρήση ποροσιμετρίας N₂ και με την μέθοδο BET. Αν η πυρόλυση διαδραματιστεί σε υψηλές θερμοκρασίες, τότε τα υλικά θα διαθέτουν υψηλή ειδική επιφάνεια (έως και 756 m²/g). Κάποιες φορές ο ενδοστρωματικός χώρος αυξάνεται σε δύο στάδια. Πρώτο στάδιο είναι η σύνθεση ενός υποστυλωμένου GO με χρήση χλωροσιλάνιων και στο δεύτερο στάδιο είναι η δημιουργία είτε αλκυσιλάνιων είτε αλκυλαμίνων με μήκος αλυσίδας που μεταβάλλεται. Και στα δύο στάδια ο ενδοστρωματικός χώρος αυξάνει πιο πολύ (**Σχήμα 3.6**). Μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου, που κυρίως επιλέγεται για τον χαρακτηρισμό των υλικών, προκύπτει δίκτυο Si- O- Si που μοιάζει με «σκάλα» που κρατάει τα γραφίτικα φύλλα σε απόσταση μεταξύ τους. Το δίκτυο αυτό αποτελεί τον τελικό υποστυλωτή (pillar) [**Διαμαντή (2014)**].



Σχήμα 3.7: Τροποποίηση του GO με διαμίνες [πηγή: **Herrera-Alonso et al (2007)**].

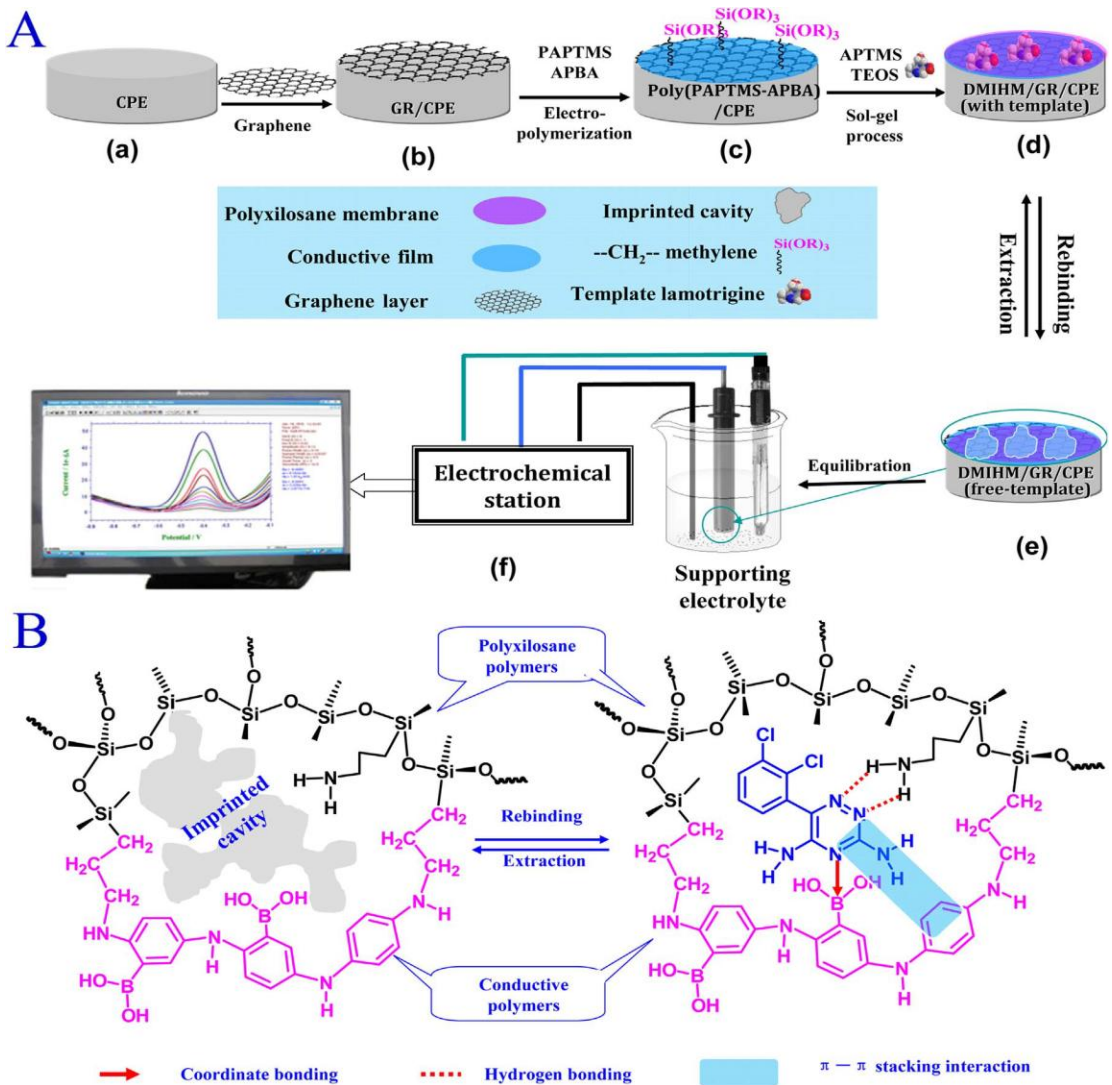
Από την ένθεση οργανικών μορίων στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου προκύπτει μια σημαντική κατηγορία υλικών του γραφενίου. Ο **Bourlinos et al (2003)** δημοσίευσαν μια μελέτη στην οποία αναλύεται η αποτελεσματική χημική αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου, όπως και η χημική του τροποποίηση με αλειφαντικές αμίνες και αμινοξέα, με στόχο τη δημιουργία υβριδικών υλικών του γραφενίου που διασπείρονται σε διάφορους οργανικούς διαλύτες. Οι **Herrera-Alonso et al (2007)**, διερεύνησαν την

αντίδραση των διαμινοαλκάνιων, που είχαν διαφορετικά μήκη αλυσίδας σε σχέση με τις λειτουργικές ομάδες που διαθέτει το GO. Δημιούργησαν με αυτόν τον τρόπο υποστυλωμένες γραφитικές δομές με ελεγχόμενη απόσταση μεταξύ των φύλλων τους (**Σχήμα 3.7**).

3.2.3 ΑΙΣΘΗΤΗΡΑΣ B-DMIHМ / GR ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΛΑΜΟΤΡΙΓΙΝΗΣ

Οι **Wang et al (2017)**, ασχολήθηκαν με τη μελέτη ενός καινοτόμου ηλεκτροχημικού βιοαισθητήρα για τον προσδιορισμό της λαμοτριγίνης (LMT), βασισμένος σε ηλεκτρόδιο πάστα άνθρακα, τροποποιημένο με γραφένιο (GR) και μια μοριακή μεμβράνη, B-DMIHМ (boron-embedded duplex molecularly imprinted hybrid membrane). Η θεωρία λειτουργικής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT), χρησιμοποιήθηκε για να μελετήσει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του προτύπου και των κατάλληλων λειτουργικών μονομερών για την εξέταση και τον ορθολογικό σχεδιασμό του B-DMIHМ.

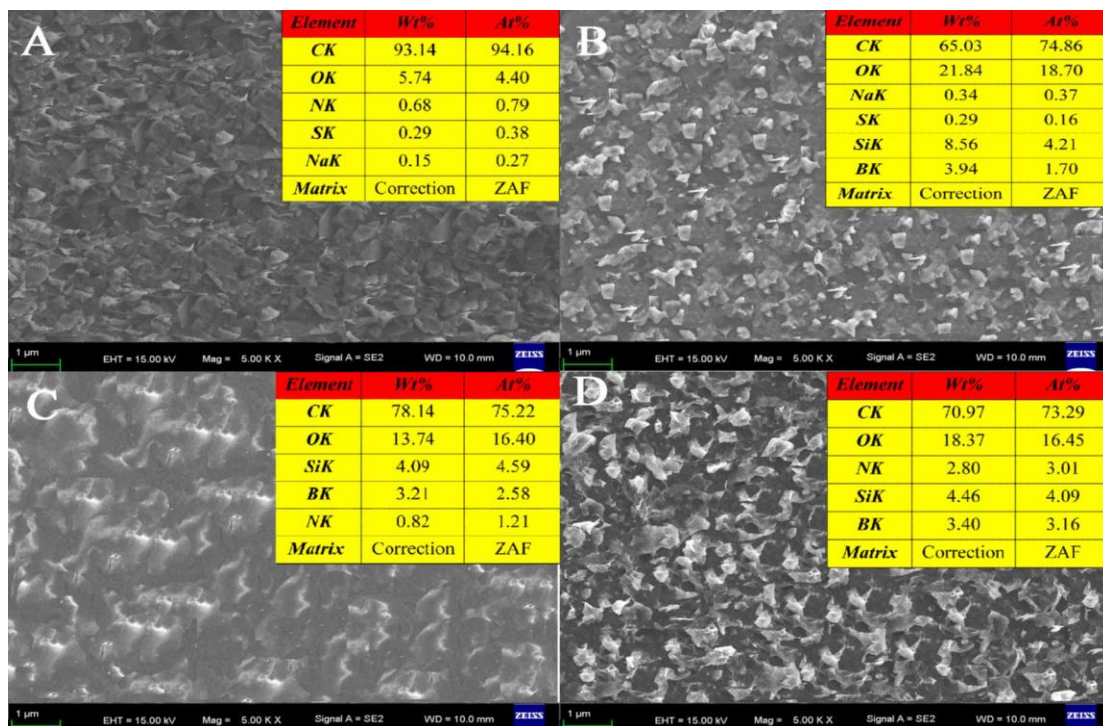
Η λαμοτριγίνη LMT, **Σχήμα 3.8**, χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο στη διαχείριση μερικών και δευτερογενώς γενικευμένων τονικό – κλινικών διαταραχών στον άνθρωπο, όπως επιληπτικές κρίσεις κ.α. [**Wechsler et al (2014)**]. Επιπρόσθετα, η LMT έχει αποτελεσματική δράση κατά της παιδικής επιληψίας [**Li et al (2016)**] και έχει συνταγογραφηθεί για τη θεραπεία διπολικών διαταραχών σε ενήλικες [**Born et al (2009)**, **Chan ge tal (2010)**]. Από τη μία πλευρά, η συγκέντρωση πλάσματος του LMT έχει εκτιμηθεί ότι κυμαίνεται από 4×10^{-6} έως 2×10^{-5} mol L⁻¹ [**Yamamoto et al.(2015)**] και η υπερδοσολογία της LMT στο πλάσμα προκαλεί σοβαρά δερματικά εξανθήματα [**Wang et al (2015)**]. Άρα, ο φαρμακευτικός ποιοτικός έλεγχος και η θεραπευτική παρακολούθηση του LMT είναι κρίσιμη για την επιβεβαίωση των αλληλεπιδράσεων των φαρμάκων, τον προσδιορισμό της τοξικότητας και την απόσυρση άλλων αντιεπιληπτικών φαρμάκων. Επομένως, υπάρχει επιτακτική ανάγκη ανάπτυξης μιας αποτελεσματικής και ευαίσθητης μεθόδου προσδιορισμού της LMT σε φαρμακευτικά και βιολογικά δείγματα.



Σχήμα 3.8: (α) Παρασκευή του B-DMIHM / GR / CPE, (β) Μηχανισμός εκχύλισης - επανασύνδεσης [πηγή: Wang et al (2017)].

Τα βήματα που θα ακολουθηθούν για την παρασκευή του B-DMIHM / GR / CPE παρουσιάζονται στο **Σχήμα 3.8**. Αρχικά, τα APBA και PAPTMS5 συν-ηλεκτροπολυμερήθηκαν (co-electropolymerized) σε τροποποιημένο γραφένιο CPE για τον σχηματισμό ενός αγώγιμου φιλμ (PAPTMS-co-APBA / GR / CPE). Ακολούθως, ομάδες τριμεθοξυσιλυλίου ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) συνδεδεμένες με τη μεμβράνη, υδρολύθηκαν με APTMS, TEOS και πρότυπο LMT για να σχηματίσουν μοριακά αποτυπωμένα πολυσιλοξάνια (MIPs)

πάνω από το αγωγίμο στρώμα συμπολυμερούς. Τέλος, το πρότυπο απομακρύνθηκε από το δομημένο B-DMIHM / GR / CPE. Για τον έλεγχο, ενσωματώθηκε βόριο διπλό μοριακά αποτυπωμένο υβρίδιο (B-DMIHM) τροποποιημένο CPE (B-DMIHM / CPE).



Σχήμα 3.9: Εικόνες που λήφθηκαν από το SEM και των φασμάτων EDS (α) GR/CPE, (β) B-DMIHM/CPE free-template (γ) B-DNIHM/GR/CPE και (δ) B-DMIHM/GR/CPE after removal of the template [πηγή: Wang et al (2017)].

Χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) για την εξέταση της μορφολογίας των B-DMIHM/GR/CPE, B-DNIHMS/GR/CPE, BDMIHM / CPE και GR/CPE. Όπως αναμενόταν, το πρότυπο BDMIHM / GR / CPE (Σχήμα 3.9δ) παρουσιάζει μια πιο τραχεία επιφάνεια από την GR / CP (Σχήμα3.9α), υποδεικνύοντας τον σχηματισμό μοριακά ενσωματωμένου βορίου στην επιφάνεια του GR / CPE. Όπως φαίνεται στο Σχήμα. 3.9γ. Η επιφάνεια του B-DNIHMS / GR / CPE φαίνεται να είναι πιο συμπαγής από αυτή της BDMIHM /GR / CPE αφού δεν σχηματίστηκαν κοιλότητες. Επιπλέον, το B-DMIHM / GR / CPE έχει μεγαλύτερο εμβαδόν από το BDMIHM / CPE (Σχήμα 3.9β) εξαιτίας της προσθήκης γραφενίου.

Έγινε περαιτέρω ανάλυση με το φασματοόμετρο ακτινών X διασπειρόμενης ενέργειας (EDS). Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η περιεκτικότητες σε βόριο ήταν 3,16%, 2,58% και 4,21% στο B-DMIHM / GR / CPE (πίνακας του **σχήματος 3.8δ**), BDNHMS GR / CPE (πίνακας του **σχήματος 3.8γ**) και B-DMIHM / CPE (πίνακας του **σχήματος 3.8β**). Γεγονός που καταδεικνύει ότι το βόριο έχει ενσωματωθεί με επιτυχία στο DMIHM και DNIHMS. Κάνοντας σύγκριση του B-DMIHM / CPE, παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας άνθρακα του B-DMIHM / GR / CPE.

Η σκοπιμότητα και η δυνατότητα εφαρμογής του αισθητήρα B-DMIHM / GR αξιολογήθηκε με δοκιμή LMT σε εμπορικά φαρμακευτικά προϊόντα. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά δισκία λαμοτριγίνης (Actavishf, 50 mg, 25 mg) και κάψουλες (25 mg) που ελήφθησαν από τοπικό νοσοκομείο. Έγινε εφαρμογή σε ανθρώπους, δείγματα συνεισέφεραν δύο υγιείς εθελοντές, οι οποίοι δε λάμβαναν οποιοδήποτε φάρμακο. Δείγματα ορού και ούρων συλλέχθηκαν από ασθενή μετά από 4 ώρες χορήγησης 50 mg LMT. Η ακρίβεια αυτής της μεθόδου στα δείγματα πραγματοποιήθηκε με μελέτες ανάκτησης. Κάθε δείγμα επικαλύφθηκε με LMT σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις και έγιναν τρεις μετρήσεις για κάθε δείγμα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3.2**. Οι ανακτήσεις κυμαίνονται από 92.40% έως 107.0% με RSD 1.04-4.41% για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν, αποδεικνύοντας την ακρίβεια της συγκεκριμένης μεθοδολογίας. Η στατιστική σύγκριση απέδειξε ότι τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν στο επίπεδο εμπιστοσύνης 95% και εντός ενός έτους, αποδεκτό φάσμα σφαλμάτων. Αυτό δείχνει ότι ο αισθητήρας B-DMIHM / GR είναι εφαρμόσιμος για τον προσδιορισμό της LMT.

Εν κατακλείδι, συνοψίζοντας τα ανωτέρω από την έρευνα των **Wang et al (2017)** προκύπτει πως με αναγωγή της LMT σε B-DMIHM / GR το τροποποιημένο CPE (B-DMIHM / GR / CPE) έχει θετική μετατόπιση του μέγιστου δυναμικού αναγωγής κατά περίπου 300 mV και 13 – πλαίσια ενίσχυσης του ρεύματος αιχμής, σε σύγκριση με το απλό ηλεκτρόδιο πολτού άνθρακα (CPE). Ο μηχανισμός ηλεκτροχημικής αναγωγής της λαμοτριγίνης ερευνήθηκε από διαφορετικές βολταμετρικές τεχνικές. Η τετραγωνική κυματομορφή (SWV) ήταν η πιο ευαίσθητη από την διαφορική παλμική βολταμετρία (DPV) για την ποσοτική ανάλυση της LMT. Επιπλέον, ένα πολύ ευαίσθητο μοντέλο ηλεκτροαναλυτική μέθοδος για LMT δημιουργήθηκε με SWV στο B-DMIHM / GR / CPE με καλή γραμμική σχέση από 5.0×10^{-8} έως 5.0×10^{-5} και 5.0×10^{-5} έως 3.0×10^{-4} mol L⁻¹ με χαμηλότερο όριο ανίχνευσης

($1.52 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$) με βάση την κατώτερη γραμμική περιοχή ($S / N = 3$). Η πρακτική εφαρμογή του αισθητήρα αποδεικνύεται με τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του LMT σε φαρμακευτικά και βιολογικά δείγματα με καλή ακρίβεια (RSD 1.04-4.41%) και αποδεκτές ανακτήσεις (92.40 - 107.0 %).

Πίνακας 3.2: Προσδιορισμός της LMT σε εμπορικά δισκία, κάψουλες, δείγματα πλάσματος, ορού και δείγματα ούρων (n = 6) [πηγή: **Wang et al (2017)**].

Sample	Declared or added	Detected by this method			Detected by HPLC method		
		Found	Recovery	RSD (%)	Found	Recovery	RSD (%)
Tablet ¹	50	48.96	-	2.61	50.04	-	1.3
Capsule ¹	25	24.13	-	2.44	26.16	-	1.51
Plasma ²	0	ND ³	-	-	ND ³	-	-
	20	20.94	100.45	2.92	20.85	104.25	2.38
	50	49.45	98.90	4.09	46.20	92.40	1.92
	150	151.08	100.72	4.41	146.12	97.41	3.10
	0	22.12	-	4.01	20.58	-	3.11
Serum	20	45.09	107.05	3.25	39.08	96.30	2.81
	50	76.52	106.10	3.23	69.09	97.90	1.59
	150	171.84	99.84	3.91	170.99	100.24	3.24
Urine	0	181.09	-	2.88	183.02	-	1.96
	20	211.74	105.30	2.04	193.29	95.21	1.04
	50	234.46	101.46	3.59	239.22	102.66	3.08
	150	328.51	99.22	2.01	335.08	100.62	2.15

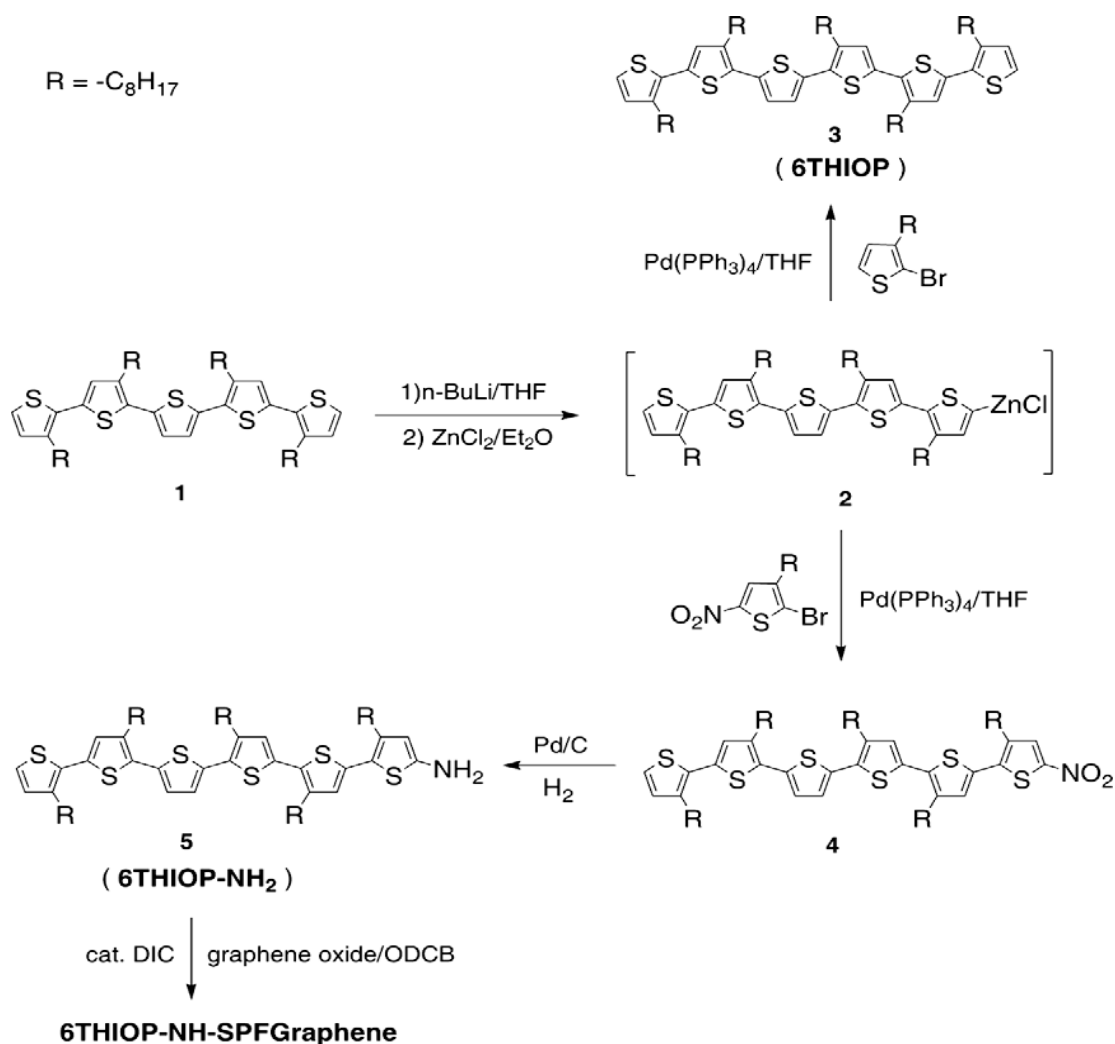
¹ The concentration is expressed in unit of mg per tablet or mg per capsule

² The concentration unit is $\mu\text{mol L}^{-1}$.

³ Not detected.

3.2.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ

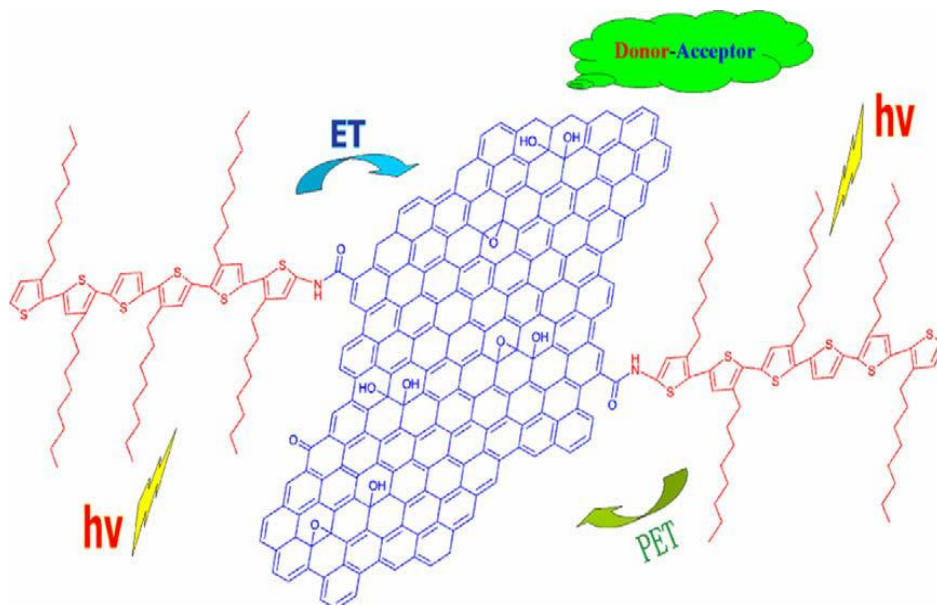
Για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων με εφαρμογές στην οπτοηλεκτρονική υπάρχουν σημαντικές ερευνητικές μελέτες που επικεντρώνονται στη χημική πρόσδεση χρωμοφώρων, για παράδειγμα ολιγοθειφενίων (oligothiophene) (6THIOP-NH-SPFGraphene) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.10 [Liu et al (2009)], πολύ(3-εξυλθειοφένιο) (poly(3-hexylthiophene)) [Yu et al (2010)], καθώς επίσης και με μόρια φουλερενίων [Zhanget (2009)].



Σχήμα 3.10: Σύνθεση του 6THIOP-NH-SPFGraphene.

Η σύνθεση του 6THIOP-NH-SPFGraphene όπως διαφαίνεται στα **Σχήματα 10-11**, πραγματοποιήθηκε με την χρήση ολιγοθειοφαινίου ενεργοποιημένου με αμίνη (6THIOP-NH₂) και οξείδιο του γραφενίου σε ODCB ακολουθώντας μια γενική συνθετική μεθοδολογία. Το ολιγοθειοφάνιο και το γραφένιο στο υβριδικό 6THIOP-NH-SPFGraphene δρουν ως δότης και δέκτης αντίστοιχα. Το υδατοδιαλυτό οξείδιο του γραφενίου παρασκευάστηκε με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers.

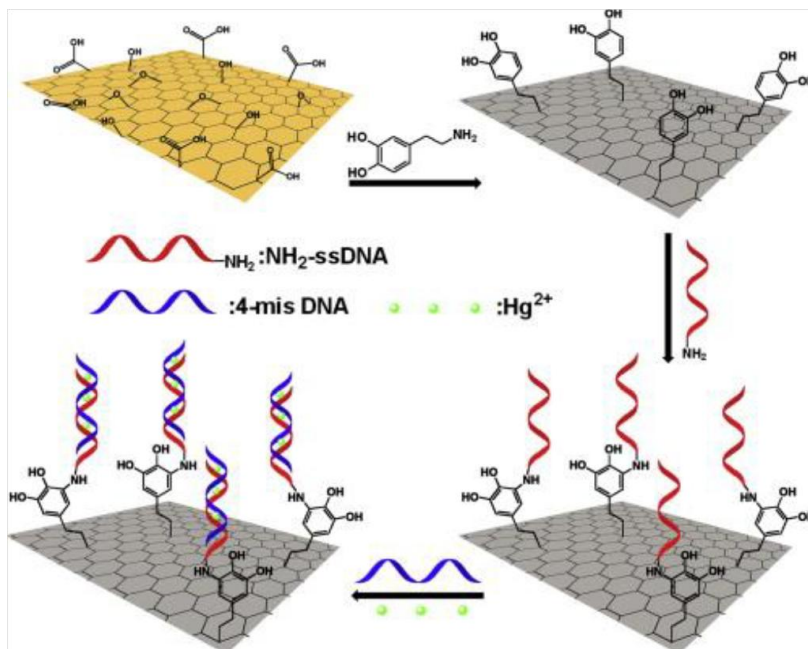
Τα δεδομένα ανάλυσης των **Liu et al (2009)** στη θερμοβαρυμετρία (thermogravimetry) δείχνουν ότι το υβρίδιο είναι πιο σταθερό από το αρχικό οξείδιο του γραφενίου, όπως διαπιστώθηκε μετά από αυξημένη θερμοκρασία έναρξης. Τα μόρια ολιγοθειοφαινίου έχουν πιο ικανοποιητική απορρόφηση από τη αρχική ένωση και μια αποτελεσματική απόσβεση της φωτοφωταύγειας. Οι περιοριστικές οπτικές ιδιότητες μελετήθηκαν με τη χρήση των μετρήσεων z - scan ανοιχτού ανοίγματος στα 532 nm, και τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το 6THIOP-NH-SPFGraphene επέδειξε καλύτερο οπτικό περιορισμό εν σχέσει με αυτήν του υλικού αναφοράς C60.



Σχήμα 3.11: Δομή του 6THIOP-NH-SPFGraphene και διαδικασία της φωτοχημικής αντίδρασης [πηγή: **Liu et al (2009)**].

3.2.5 ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙΛΕΚΤΙΚΗ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ

Έχουν δημοσιευτεί ποικίλες ερευνητικές μελέτες που σχετίζονται με την ανάπτυξη υβριδικών υλικών του γραφενίου στον τομέα της βιοϊατρικής ως βιοαισθητήρες [Gao et al (2013), Li et al (2013), Zeng et al (2013α), Sight et al (2013), Zhang et al (2013β)], στη μεταφορά φαρμάκων [Liu et al (2008), Yang et al (2009), Zhang et al (2010), Feng et al (2011)], όπως επίσης και στη θεραπεία κυρίως του καρκίνου αλλά και άλλων ασθενειών [Hong et al (2012, Yang et al (2013), Feng et al (2013)]. Χημηρή περίπτωση αποτελεί η δημιουργία ενός βιοαισθητήρα για την επιλεκτική ανίχνευση ιόντων υδραργύρου (Σχήμα 3.12), όταν οι Zhang et al (2013) χρησιμοποίησαν το GO ως φορέα ακινητοποίησης του τροποποιημένου μονόκλωνου DNA, και, ύστερα από μια σειρά χημικών αντιδράσεων επιτεύχθηκε η παγίδευση ιόντων Hg^{+2} .

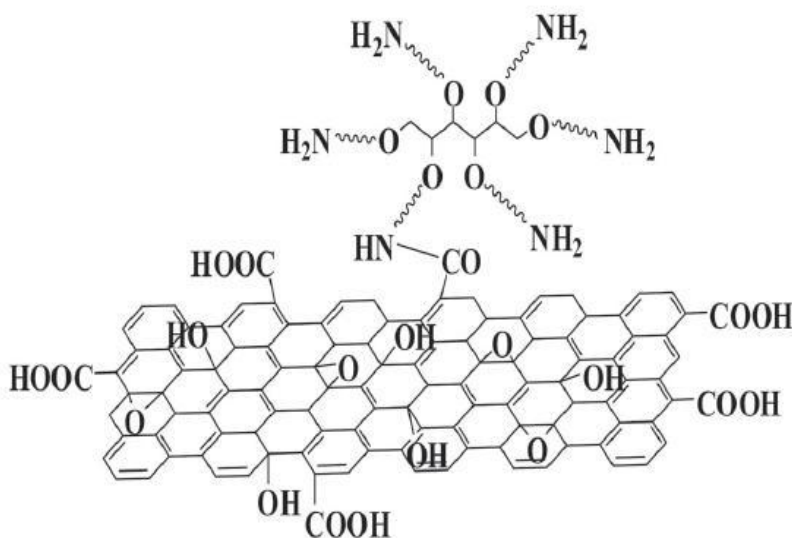


Σχήμα 3.12: Διαδικασία παρασκευής του βιοαισθητήρα για

την παγίδευση Hg^{+2} [πηγή: Zhang et al (2013)].

3.2.6 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ GRP

Αμείωτο είναι το ενδιαφέρον για τη δημιουργία νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών με χρήση του γραφενίου, του GO και άλλων παραγώγων του γραφενίου σαν ενισχυτικά. Τα υλικά αυτά συνδυάζουν τις ιδιότητες και των δύο συστατικών τους, το πολυμερές από τη μια πλευρά συμβάλει στην υψηλή διασπορά σε διάφορους διαλύτες, τα μορφολογικά χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες που έχει, όπως είναι η βιοσυμβατότητα και η αγωγιμότητα και το ενισχυτικό από την άλλη πλευρά στην αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της χημικής δραστηριότητας και στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων.

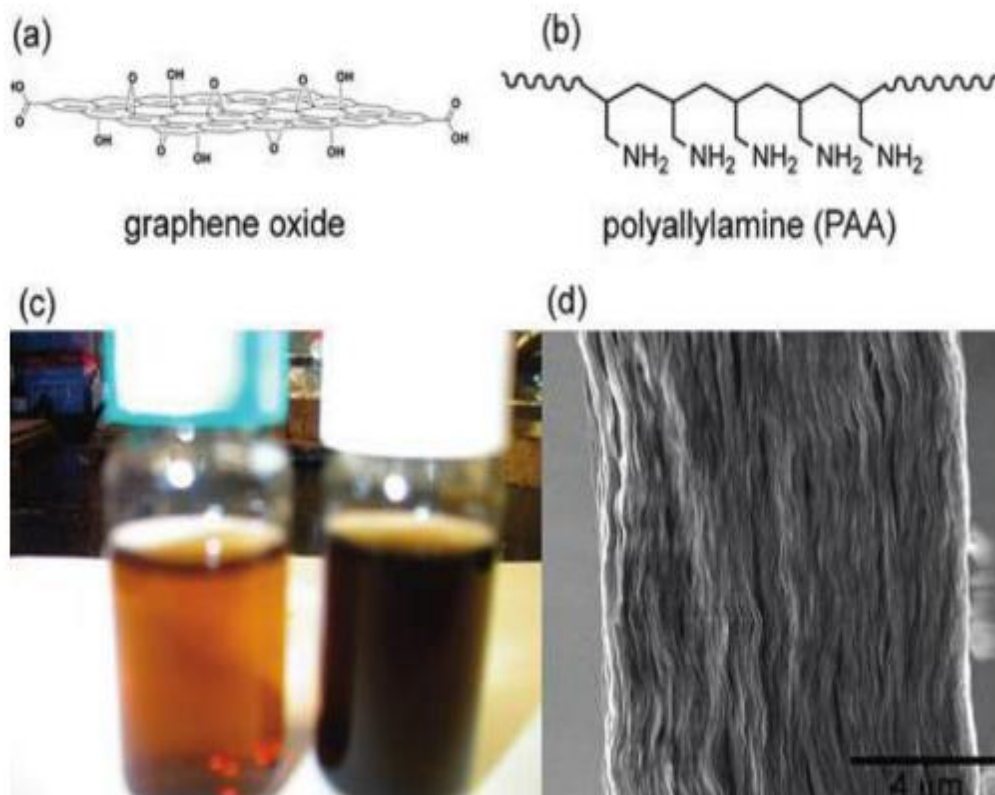


Σχήμα 3.13: Χημική τροποποίηση του GO με PEG [πηγή: Liu et al (2008), Yang et al (2013)].

Η πολύ (αιθυλενογλυκόλη) (PEG) [Liu et al (2008), Yang et al (2013)] είναι ένα βιοσυμβατό πολυμερές με πολλές αμινομάδες και αλληλεπιδρά εύκολα, ώστε να προσδεθεί με τις λειτουργικές ομάδες του GO όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.13**. Συνεπώς, δημιουργείται

ένα σύνθετο υλικό. Για τη δημιουργία νανοσύνθετων υλικών έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλα βιοσυμβατά πολυμερή όπως είναι τα πολύ (L-λυσίνη) [Shan et al (2009)], πολύ (L-λακτικό οξύ) [Wang et al (2012)] και διάφορα άλλα.

3.2.7 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ PAA



Σχήμα 3.14: (α)Δομή του GO, (β) του PAA, (γ)φωτογραφίες από τα διαλύματα του GO και του GO-PAA (δ) και εικόνα SEM του GO-PAA [πηγή: Park et al (2009)].

Αξιοσημείωτη είναι η κατηγορία νανοσυνθέτων για την ανάπτυξη μεμβρανών. Η πολυαλλυαμίνη (polyallylamine, PAA) συγκεκριμένα, λόγω των πολυάριθμων αμινομάδων που έχει, προσκολλάται στο GO. Στο τέλος, δημιουργείται μια δύσκαμπτη πορώδης

μεμβράνη με υψηλές μηχανικές ιδιότητες (Σχήμα 3.14) [Park et al (2009)]. Τα υλικά αυτά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή σύνθετων υλικών, λεπτών φιλμ. Ένας αριθμός ελεύθερων και αντιδραστικών ομάδων αμίνης των αλυσίδων πουαλυλαμίνης θα μπορούσαν να αποτελούσουν πρόδρομο για περαιτέρω ανάπτυξη της χημικής τροποποίησης.

Πίνακας 3.3: Μηχανικές ιδιότητες μη τροποποιημένων και τροποποιημένων του PAA⁴

	E_I (GPa)	E_S (GPa)	E_E (GPa)	σ (MPa)	ϵ (%)
graphene oxide	5.8 ± 1.4	16.6 ± 2.2	25.6 ± 1.1	81.9 ± 5.3	0.40 ± 0.03
PAA-modified graphene oxide	11.3 ± 3.2	25.5 ± 3.9	$33.3 (\pm 2.7)$	91.9 ± 22.4	0.32 ± 0.08

Όπως φαίνεται στον **Πίνακα 3.3**, ο μέγιστος συντελεστής στη γραμμική περιοχή που προκύπτει από τον μέσο όρο μεταξύ 5 μετρήσεων, η τροποποιημένη μεμβράνη οξειδίου του γραφενίου PAA λαμβάνει την τιμή 33.3 GPa, αυτή η τιμή είναι περίπου 30% υψηλότερη από αυτή της μη τροποποιημένης μεμβράνης οξειδίου γραφενίου. Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι η τροποποιημένη μεμβράνη οξειδίου του γραφενίου PAA είναι 19-55% πιο άκαμπτη στη γραμμική περιοχή από ότι για τα δισθενή ιόντα (Mg^{2+} και Ca^{2+}) - τροποποιημένες μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου [Park et al (2008)]. Η σταυροσύνδεση (cross-linking) που παρουσιάζεται στη μεμβράνη του οξειδίου του γραφενίου από PAA ενδέχεται να διαδραματίζει κάποιο ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες αυτού του δύσκαμπτου υλικού. Ενώ η μη τροποποιημένη μεμβράνη οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζει υψηλό συντελεστή στην γραμμική περιοχή, το E_I στην περιοχή χαμηλής καταπόνησης είναι πολύ μικρότερο από εκείνη της γραμμικής περιοχής. Η μη τροποποιημένη μεμβράνη οξειδίου γραφενίου λαμβάνει τιμές (E_I , 5.8, E_S , 16.6 GPa, αντιστοίχως) στην αρχική και τη γραμμική περιοχή και είναι μικρότερες από το E_E 25.6 GPa στη γραμμική περιοχή, που σημαίνει ότι τα δείγματα αυτά δεν είναι, άκαμπτα στην περιοχή μικρών φορτίσεων. Από την άλλη πλευρά, οι τροποποιημένες μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου PAA, είχαν σημαντικά υψηλότερη ακαμψία 11.3 GPa και E_S λαμβάνει τιμές από 25.5 GPa σε σχέση με τις μη τροποποιημένες

⁴ E_I) modulus in the initial region where loading is started. E_S) modulus at σ) 10 MPa in the straightening region. E_E) maximum modulus in the linear region.

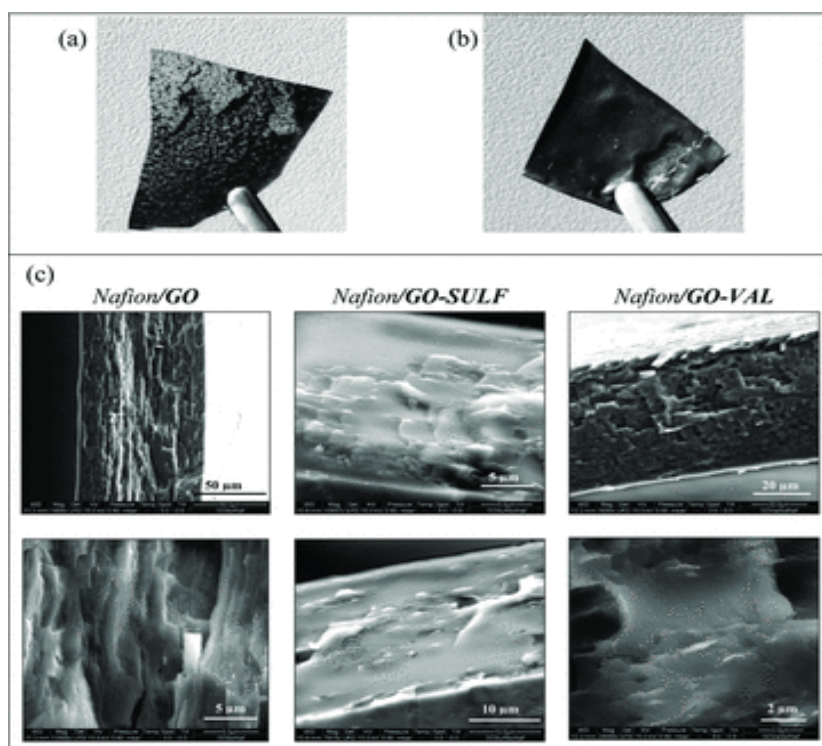
μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου. Η αντοχή σε εφελκυσμού των τροποποιημένων μεμβρανών οξειδίου του γραφενίου PAA είναι ~ 10% υψηλότερη από εκείνη των μη τροποποιημένου μεμβρανών οξειδίου γραφενίου.

3.2.8 NAFION-ΥΒΡΙΔΙΚΕΣ MEMBRANES

Το Nafion είναι ένα πολυμερές που έχει αποτελέσει την απαρχή για την ανάπτυξη πολλών νανოსύνθετων μεμβρανών, επειδή έχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, ιοντοανταλλακτική ικανότητα και πολύ σταθερή δομή. Τα στοιχεία αυτά το καθιστούν ιδανικό για πολλές εφαρμογές (κυψέλες καυσίμου, ηλεκτροχημικές συσκευές, αισθητήρες, κ.λπ.). Οι **Enotiadis et al (2013)** χρησιμοποίησαν τις εξαιρετικές του ιδιότητες και συνδυαστικά με τις ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου και των οργανο-τροποποιημένων παραγώγων του δημιούργησαν νανοσύνθετες μεμβράνες με υψηλό συντελεστή διάχυσης νερού σε ένα μεγάλο φάσμα θερμοκρασιών. Οι Nafion μεμβράνες είναι κατάλληλες για τη χρήση τους σε κυψέλες καυσίμου.

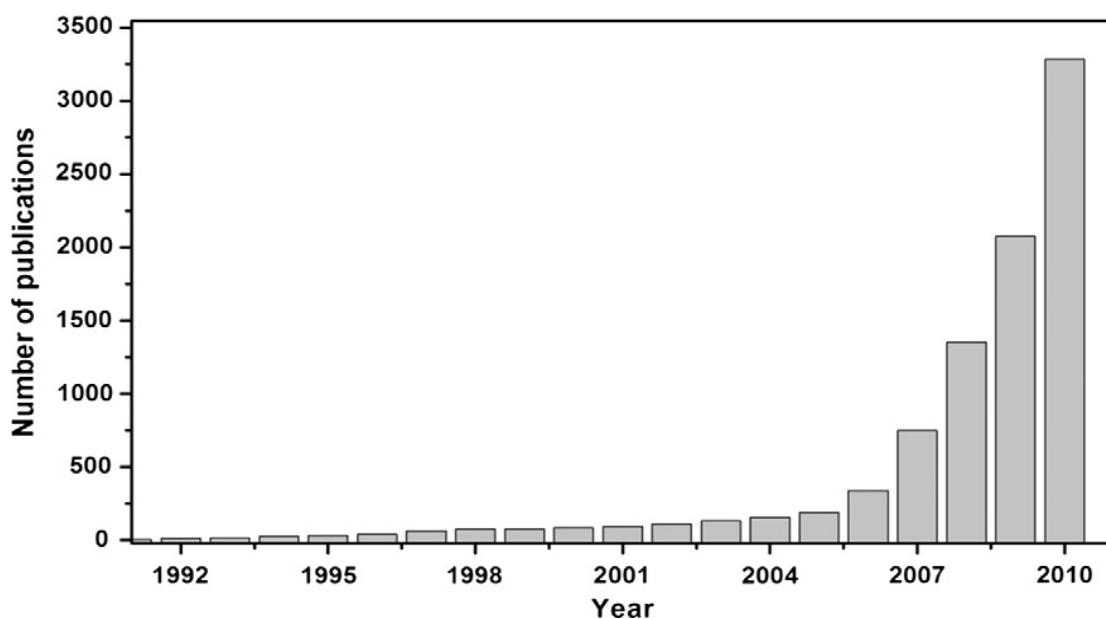
Το **Σχήμα 3.15α** και **3.15β** δείχνει χαρακτηριστικές φωτογραφίες δύο σύνθετων μεμβρανών GO που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας DMF και ένα αλκοολικό διάλυμα του Nafion, αντίστοιχα. Όπως είναι προφανές, το DMF είναι εντελώς ακατάλληλο για να επιτευχθεί ομοιογενής διασπορά στην πολυμερή μήτρα, παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν με τη χρήση πολλών άλλων διαλυτών όπως DMA, τετραϋδροφουράνιο (THF), διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO), ακετονιτρίλιο και επίσης νερό. Αντιθέτως, οι μεμβράνες που παρασκευάζονται χωρίς άλλο διαλύτη, αλλά απλά διαλύοντας το νανοφιλλέρ GO στο αλκοολικό διάλυμα (μίγμα 1-προπανόλης και αιθανόλης σε νερό, σε αναλογία βάρους περίπου 1: 1) του διαλύματος Nafion, είναι αρκετά ομοιογενείς με μια ομοιόμορφη διασπορά του νανοφιλτραριστή στη μεμβράνη. Πιθανότατα αυτό οφείλεται στη μερικώς υδρόφοβη φύση των αλκοολών που βρίσκει μεγαλύτερη χημική συγγένεια με τα στρώματα άνθρακα του GO. Ως εκ τούτου, όλες οι νανοσύνθετες μεμβράνες σε αυτή την εργασία παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της διασποράς νανοφιλλών απευθείας στο αλκοολικό διάλυμα Nafion. Η μορφολογία όλων των νανοσυνθετικών μεμβρανών

μελετήθηκε από το SEM. Το **Σχήμα 3.15γ** απεικονίζει εικόνες SEM με τρεις νανოსύνθετες μεμβράνες, Nafion / GO, Nafion / GO-SULF και Nafion / GO-VAL. Αυτό που είναι άμεσα εμφανές σε όλα τα δείγματα είναι μια δομή που είναι ιδιαίτερα τραχεία και σπογγώδης, πιο έντονη στα σύνθετα GO και GO-VAL, ενώ είναι πιο ομαλή στο Nafion / GO-SULF. Επομένως, η οργανο-τροποποίηση των σωματιδίων GO δεν παράγει καμία σημαντική μορφολογική μεταβολή στις νανოსύνθετες μεμβράνες. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι κανένα μεγάλο συσσωμάτωμα δεν είναι ορατό μέσα από το τμήμα ή στην επιφάνεια. Αυτό σημαίνει ότι αυτά τα σωματίδια μπορούν να διασκορπιστούν ομοιογενώς στην πολυμερή μήτρα, διατηρώντας έτσι υπομικρομετρικές διαστάσεις.



Σχήμα 3.15: Εικόνες μεμβρανών νανოსύνθεσης Nafion παρασκευασμένες με GO σε α) διαλύτη DMF και β) αλκοολικό διάλυμα Nafion. γ) Εικόνες SEM μεμβρανών νανοσωματιδίων Nafion 3% κ.β. GO, GO-SULF και GO-VAL.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ



Σχήμα 4.1: Δημοσιεύσεις που αφορούν στο γραφένιο για τη περίοδο (1992 – 2010)

[πηγή: Singh et al (2011)]

Έχει καταστεί εμφανές ότι οι εξαιρετικές ιδιότητες του GRP (συμπεριλαμβανομένων των ηλεκτρικών, θερμικών, μηχανικών, οπτικών και ηλεκτρονικών) το καθιστούν σημαντικό για πληθώρα εφαρμογών. Το γραφένιο θεωρείται ότι θα φέρει την επανάσταση σε όλα όσα έχει τριγύρω του ο άνθρωπος. Αυτοκίνητα, ρούχα, λαμπτήρες, ακόμα και το νερό θα αλλάξουν χάρη στο γραφένιο.

Το έντονο ενδιαφέρον που έχει συγκεντρώσει το GRP για χρήση σε πληθώρα εφαρμογών, το καθιστά ένα από τα πλέον σημαντικά υλικά προς έρευνα, όπως αυτό προκύπτει από τον αριθμό των δημοσιεύσεων που αφορούν στο γραφένιο από το 1992 έως και σήμερα, **Σχήμα 4.1**. Ειδικότερα, καταγράφηκαν περίπου 400 πατέντες και 3000 άρθρα για το GRP και η χρήση του σε εφαρμογές αυξήθηκε κατακόρυφα σε ποσοστά της τάξης των 4000 %. Ιδρύθηκαν πολλές εταιρίες σύνθεσης γραφενίου όπως οι Graphene Laboratories, Vorbeck, και Graphene Industries, οι οποίες συνεργάζονται με πολλά Πανεπιστήμια.

340 τόνοι ανθρακικών υλικών παράχθηκαν το 2008, ενώ η ποσότητα αυτή αναμένεται να ξεπεράσει τους 9300 τόνους παρουσιάζοντας έναν ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης της τάξης του 67 %. Η συμπεριφορά αυτή της αγοράς άνθρακα αποδίδεται στην ολοένα και συχνότερη χρήση τόσο των ανθρακικών υλικών γενικότερα όσο και του γραφενίου. Οι εξαιρετικές του ιδιότητες αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την συνεχιζόμενη ανάπτυξη των εφαρμογών του [**Λάριου (2013)**].

Η έρευνα στο GRP σπάει τον τεχνολογικό φραγμό, καθώς αποτελεί το μέλλον από τη μικρο- στη νανο- κλίμακα στις ηλεκτρονικές συσκευές, την εφαρμογή του σε τρανζίστορ, εφαρμογές του σε συστήματα αποθήκευσης / μετατροπής ενέργειας, συστήματα περιβαλλοντικού ελέγχου και αισθητήρες. Καταλήγοντας, το GRP συγκροτούν ένα νέο επαναστατικό υλικό και εξακολουθεί να αντιμετωπίζει πολλές προκλήσεις που κυμαίνονται από τη σύνθεση, τον χαρακτηρισμό μέχρι το τελικό αποτέλεσμα. Τα επόμενα χρόνια αναμένεται αλματώδη ανάπτυξη τόσο νέων υβριδικών υλικών ειδικότερα όσο και νέων εφαρμογών του γραφενίου γενικότερα.

- An JH, Park SJ, Kwon OS, Bae J, & Jang J. (2013). High-performance flexible graphene aptasensor for mercury detection in mussels. *ACS Nano*, 23, 10563-10571.
- Andersson OE, Prasad BLV, Sato H, Enoki T, & et al. (1998). Structure and electronic properties of graphite nanoparticles. *Physical Review B*, 58, 16387.
- Andrei EY, Li G, & Du X. (2012). Electronic properties of graphene: a perspective from scanning tunneling microscopy and magnetotransport. *Rep. Prog. Phys*, 75, 47.
- Avouris P. (2010). Graphene: Electronic and Photonic Properties and devices. *Nano Lett*, 10, 4285–4294.
- Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, & et al. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letter*, 9, 902-907.
- Berger C, Song Z, Li T, Li X, & et al. (2004). Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 19912-19916.
- Boehm HP, Clauss A, Fisher GO, & Hofmann U. (1962). Das adsorptionsverhalten sehr dünner kohlenstoff-folien. *Z. Anorg. Allg. Chem*, 316, 119-127.
- Boehm HP, Setton R, & Stumpp E. (1994). NOMENCLATURE AND TERMINOLOGY OF GRAPHITE-INTERCALATION COMPOUNDS ((IUPAC RECOMMENDATIONS). *Pure and Applied Chemistry*, 66, 1893-1901.
- Bolotin KI, Sikes KJ, Jiang Z, Klima M, & et al. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146, 351-355.
- Born C, Bernhard B, Dittmann S, Seemüller F, & Grunze H. (2009). Lamotrigine in bipolar disorder: Results of a mirror-image evaluation using the NIMH Lifechart-Methodology. *Journal of Affective Disorders*, 115, 241-245.
- Bourlinos AB, Georgakilas V, Zboril R, Steriotis TA, & et al. (2009). Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes. *Small*, 5, 1841-1845.
- Bourlinos AB, Gournis D, Petridis D, Szabo T, & et al. (2003). Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. *Langmuir*, 19, 6050-6055.
- Brondie BC. (1859). On the Atomic Weight of Graphite. *Proceedings of the Royal Society of London*, 10, 249.

- Bunch JS, Verbridge SS, Alden JS, Van der Zande AM, Parpia Craighead HG, & McEuen PL. (2008). Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano Lett*, 8, 2458.
- Cai WW, Zhu YW, Li XS, Piner RD, & et al. (2009). Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes. *Applied Physics Letters*, 95.
- Cano-Marquez AG, Rodriquez-Macias FJ, Campos-Deldado J, Espinosa-Gonzalez CG, & et al. (2009). Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 9, 1527-1533.
- Chae HK, Siberio-Perez DY, Kim J, Go Y, & et al. (2004). route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature*, 427, 523-527.
- Chen Y, Zhang X, Yu P, & Ma Y. (2009). Stable dispersions of graphene and highly conducting graphene films: A new approach to creating colloids of graphene monolayers. *Chemical Communications*, 30, 4527-4529.
- Chi K, Zhang Z, Xi J, Xiao F, Wang S, & Liu Y. (2014). Freestanding Graphene Paper Supported Three-Dimensional Porous Graphene–Polyaniline Nanocomposite Synthesized by Inkjet Printing and in Flexible All-Solid-State Supercapacitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 16312–16319.
- Choucair M, Thordarson P, & Stride JA. (2009). Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication. *Nature Nanotech*, 4, 30-33.
- Chung DDL. (2002). Review Graphite. *Journal of Materials Science*, 37, 1475-1489.
- Cote LJ, Cruz-Silva R, & Huang J. (2009). Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *and its polymer composite*, 131, 11027-11032.
- Cote LJ, Kim F, & Huang J. (2009). Langmuir-blodgett assembly of graphite oxide single Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 1043-1049.
- Das B, Eswar Prasad K, Ramamurty U, & Rao CNR. (2009). Nano-indentation studies on polymer matrix composites reinforced by few-layer graphene. *Nanotechnology*, 20.
- Dekany I, Kruger-Grasser R, & Weiss A. (1998). Selective liquid sorption properties of hydrophobized graphite oxide nanostructures. *Colloid and Polymer Science*, 276, 570-576.
- Deng WQ, Xu X, & Goddard WA. (2004). New alkali doped pillared carbon materials designed to achieve practical reversible hydrogen storage for transportation. *Physical Review Letters*, 92, 166103-1.

- Devi R, Relhan S, & Pundir CS. (2013). Construction of a chitosan/polyaniline/graphene oxide nanoparticles/polypyrrole/Au electrode for amperometric determination of urinary/plasma oxalate. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 186, 17-26.
- Dong LX, & Chen Q. (2010). Properties, synthesis, and characterization of graphene. *Frontiers of Materials Science in China*, 4, 45-51.
- Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, & Ruoff RS. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society reviews*, 39, 228-240.
- Eda G, Fanchini G, & Chhowalla M. (2008). Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnol*, 3, 270-274.
- Elias DC, Nair RR, Mohiuddin TM, Morozov SV, & et al. (2009). Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane. *Science*, 323, 610-613.
- Enotiadis A, Angjeli K, Baldino N, Nicotera I, & et al. (2013). Graphene-based nafion nanocomposite membranes: Enhanced proton transport and water retention by novel organo-functionalized graphene oxide nanosheets. *Small*, 8, 3338-3349.
- Feng L, Wu L, & Qu X. (2013). New horizons for diagnostics and therapeutic applications of graphene and graphene oxide. *Advanced Materials*, 25, 168-186.
- Feng L, Zhang S, & Liu Z. (2011). Graphene based gene transfection. *Nanoscale*, 3, 1252-1257.
- Gao F, Cai X, Wang X, Gao C, & et al. (2013). Highly sensitive and selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid at graphene oxide modified electrode. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 186, 380-387.
- Geim AK, & Novoselov KS. (2007). The rise of graphene. *Nature Mater*, 6, 183-191.
- Gengler RYN, Spyrou K, & Rudolf PA. (2010). A roadmap to high quality chemically prepared Graphene. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43, 37.
- Gengler RYN, Veligura A, Enotiadis A, Diamanti EK, & et al. (2010). Large-Yield Preparation of High-Electronic-Quantity Graphene by a Langmuir-Schaefer Approach. *Small*, 6, 35-39.
- Gomez-Navarro C, Weitz RT, Bittner AM, Scolari M, & et al. (2007). Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. *Nano Letters*, 7, 3499-3503.

- Goresy AE, & Donnay G. (1968). A New Allotropic Form of Carbon from the Ries Crater. *Science*, 5, 363.
- Hamilton CE, Lomeda JR, Sun Z, Tour JM, & et al. (2009). High-Yield Organic Dispersions of Unfunctionalized Graphene. *Nano Letters*, 9, 3460-3462.
- Hangarter CM, Chartuprayoon N, Hernández SC, Choa Y, & Myung NV. (2013). Hybridized conducting polymer chemiresistivenano-sensors. *Nano Today*, 8, 39-55.
- He H, Klinowski J, Forster M, & Lerf A. (1998). A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, 287, 53-56.
- He H, Riedl T, Lerf A, & Klinowski J. (1996). Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 19954-19958.
- Herrera-Alonso M, Abdala AA, McAllister MJ, Aksay IA, & et al. (2007). Intercalation and stitching of graphite oxide with diaminoalkanes. *Langmuir*, 23, 10644-10649.
- Hirata M, Gotou T, Horiuchi S, Fujiwara M, & et al. (2004). Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles. *Carbon*, 42, 2929-2937.
- Hofmann U, & Holst R. (1939). *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, 72, 754-771.
- Hong H, Zhang Y, Engle JW, Nayak TR, & et al. (2012). In vivo targeting and positron emission tomography imaging of tumor vasculature with ⁶⁶Ga-labeled nanographene. *Biomaterials*, 33, 4147-4156.
- Hu W, Peng C, Luo W, Lv M, & et al. (2010). Graphene-Based Antibacterial Paper. *ACS Nano*, 4, 4317-4323.
- Huang H, Gan M, Ma L, Yu L, Yu L, Hu H, . . . Ge C. (2015). Fabrication of polyaniline/graphene/titania nanotube arrays nanocomposite and their application in supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 630, 214-221.
- Hummers JWS, & Offeman RE. (1958). Preparation of graphitic oxide American Chemical Society. *Journal of the*, 80, 1339.
- Jayakumar A, Yoon YJ, Wang R, & Lee MJ. (2015). Novel graphene/polyaniline/MnOx 3D-hydrogels obtained by controlled morphology of MnOx in the graphene/polyaniline matrix for high performance binder-free supercapacitor electrodes. *RCS Advances*, 5, 94388-94396.
- Kang SH, Fang TH, & Hong ZH. (2013). Electrical and mechanical properties of graphene oxide on flexible substrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74, 1783-1793.

- Kang SH, Fang TH, Hong ZH, & Chuang CH. (2013). Mechanical properties of free-standing graphene oxide. *Diamond & Related Materials*, 38, 73-78.
- Kim H, Miura Y, & MacOsco CW. (2010). Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. *Chemistry of Materials*, 22, 3441-3450.
- Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, & et al. (2009). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457, 706-710.
- Kim M II, Park TJ, Heo NS, Woo MA, Cho D, Lee SY, & Park HY. (2014). Cell-Based Method Utilizing Fluorescent Escherichia coli Auxotrophs for Quantification of Multiple Amino Acids. *Anal. Chem*, 86, 2489–2496.
- Kosynkin DV, Higginbotham AL, Sinitskii A, Lomeda JR, & et al. (2009). Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458, 872-876.
- Kroto H. (1988). Space, stars, C60, and soot. *Science*, 242, 1139-1145.
- Kroto H, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, & et al. (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162-163.
- Kumar NA, & Baek JB. (2015). Doped graphene supercapacitors. *Nanotechnology*, 26, 492001.
- Kwon OS, Lee SH, Park SJ, An JH, Song HS, Kim T, . . . Jang J. (2013). Large-Scale Graphene Micropattern Nano-biohybrids: High-Performance Transducers for FET-Type Flexible Fluidic HIV Immunoassays. *Adv. Mater*, 25, 4177.
- Kwon OS, Lee SH, Park SJ, An JH, Song HS, Kim T, . . . Jang J. (2015). An Ultrasensitive, Selective, Multiplexed Superbioelectronic Nose That Mimics the Human Sense of Smell. *Nano Lett*, 14, 6559–6567.
- Land TA, Michely T, Behm RJ, Hemminger JC, & et al. (1992). STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition. *Surf. Sci*, 264, 261-271.
- Lerf A, He H, Forster M, & Klinowski J. (1998). Structure of graphite oxide revisited. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 4477-4482.
- Lerf A, He H, Riedl T, Forster M, & et al. (1997). ¹³C and ¹H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives. *Solid State Ionics*, 101-103 (PART 1), 857-862.
- Li F, Lin ZD, Hu Y, Li W, Xue CC, & Poonit ND. (2016). Lamotrigine monotherapy for paroxysmal kinesigenic dyskinesia in children. *Seizure*, 37, Seizure.

- Li N, Wang Z, Zhao K, Shi Z, & et al. (2010). Large scale synthesis of N-doped multimultilayered. *Carbon*, 48, 255-259.
- Li XS, Zhu YW, Cai WW, Borysiak M, & et al . (2009). Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. *Nano Letters*, 9, 4359-4363.
- Li Y, Wang J, Li X, Geng D, & et al. (2011). Superior energy capacity of graphene nanosheets for a nonaqueous lithium-oxygen battery. *Chemical Communications*, 47, 9438-9440.
- Li Z, Zhu W, Zhang J, Jiang J, & et al. (2013). A label-free amplified fluorescence DNA detection based on isothermal circular strand-displacement polymerization reaction and graphene oxide. *Analyst*, 138, 3616-3620.
- Liang Y, Wu D, Feng X, & MCOllen K. (2009). Dispersion of graphene sheets in organic solvent supported by ionic interactions. *Advanced Materials*, 21, 1679-1683.
- Liang YY, Wu DQ, Feng XL, & Mullen K. (2009). Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions. *Advanced Materials*, 5, 841-1845.
- Liu N, Luo F, Wu H, Liu Y, & et al. (2008). One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite. *Advanced Functional Materials*, 18, 1518-1525.
- Liu Y, Zhou J, Zhang X, Liu Z, & et al. (2009). Synthesis, characterization and optical limiting property of covalently oligothiophene-functionalized graphene material. *Carbon*, 47, 3113-3121.
- Liu Z, Robinson JT, Sun X, & Dai H. (2008). PEGylated nanographene oxide for delivery of PEGylated nanographene oxide for delivery of. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 10876-10877.
- Lu X, Huang H, Nemchuk N, & Ruoff RS. (1999). Patterning of highly oriented pyrolytic graphite by oxygen plasma etching. *Applied Physics Letters*, 75, 193-195.
- Lu X, Wen N, Wang X, & Zheng YA. (n.d.). *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 3, 475.
- Lu X, Yu M, Huang H, & Ruoff RS. (1999). Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. *Nanotechnology*, 10, 269-272.
- Matindoust S, Farzi A, Baghaei M, Abadi MHS, Zou Z, Zheng LR, . . . Mater S. (2017). *Electron*, 28.
- Matsuo Y, & Konishi K. (2012). Intercalation of various organic molecules into pillared carbon. *Carbon*, 50, 2280-2286.

- Matsuo Y, Fukunaga T, Fukutsuka T, & Sugie Y. (2004). Silylation of graphite oxide. *Carbon*, 42, 2117-2119.
- Matsuo Y, Komiya T, & Sugie Y. (2009). The effect of alkyl chain length on the structure of pillared carbons prepared by the silylation of graphite oxide with alkyltrichlorosilanes. *Carbon*, 47, 2782-2788.
- Matsuo Y, Miyabe T, Fukutsuka T, & Sugie Y. (2007). Preparation and characterization of alkylamine-intercalated graphite oxides. *Carbon*, 45, 1005-1012.
- Matsuo Y, Nishino Y, Fukutsuka T, & Sugie Y. (2007). Introduction of amino groups into the interlayer space of graphite oxide using 3-aminopropylethoxysilanes. *Carbon*, 45, 1384-1390.
- Matsuo Y, Nishino Y, Fukutsuka T, & Sugie Y. (2008). Removal of formaldehyde from gas phase by silylated graphite oxide containing amino groups. *Carbon*, 46, 1162-1163.
- Matsuo Y, Sakai Y, Fukutsuka T, & Sugie Y. (2009). Preparation and characterization of pillared carbons obtained by pyrolysis of silylated graphite oxides. *Carbon*, 47, 804-811.
- Matsuo Y, Tabata T, Fukunaga T, Fukutsuka T, & et al. (2005). Preparation and characterization of silylated graphite oxide. *Carbon*, 43, 2875-2882.
- Matsuo Y, Tahara K, & Sugie Y. (1996). Synthesis of poly(ethylene oxide)-intercalated graphite oxide. *Carbon*, 34, 672-674.
- Matsuo Y, Ueda S, Konishi K, Marco-Lozar JP, & et al. (2012). Pillared carbons consisting of silsesquioxane bridged graphene layers for hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 10702-10708.
- Mazdak T. (2009). Trends in graphene research. *Materials Today*, 12, 34-37.
- McAllister MJ. (2007). Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater*, 19, 4396-4404.
- Mei Yu, Yuxiao Ma, Jianhua Liu, & Songmei Li. (2015). Polyaniline nanocone arrays synthesized on three-dimensional graphene network by electrodeposition for supercapacitor electrodes. *Carbon*, 87, 98-105.
- Mohanty N, & Berry V. (2008). Graphene-based single-bacterium resolution biodevice and DNA transistor: Interfacing graphene derivatives with nanoscale and microscale biocomponents. *Nano Letters*, 8, 4469-4476.
- Mohanty N, Nagaraja A, Armesto J, & Berry V. (2010). High-throughput, ultrafast synthesis of solution-dispersed graphene via a facile hydride chemistry. *Small*, 6, 226-231.

- Moniruzzaman SM, Chee Yoon Yue, & Rajeeb Kumar Jena. (2014). Synthesis of graphene/vitamin C template-controlled polyaniline nanotubes composite for high performance supercapacitor electrode. *Polymer*, 55, 798-805.
- Morgan P. (2005). *Carbon Fibers and their composites*. Taylor & Francis Group, Published by CRC Press.
- Morozov SV, Novoselov KS, Katsnelson MI, Schedin F, & et al. (2008). Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters*, 100.
- Moussa M, El-Kady FM, Wang H, Michimore A, Zhou Q, Xu J, . . . Ma J. (2015). High-performance supercapacitors using graphene/polyaniline composites deposited on kitchen sponge. *Nanotechnology*, 26, 11.
- Nair EE, Blake P, Grigorenko AN, Novoselov KS, & et al. (2008). Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320, 1308.
- Niyogi S. (2006). Solution properties of graphite and graphene. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 7720-7721.
- Novoselov KS. (2011). Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Reviews of Modern Physics*, 7, 837.
- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, & et al. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666-669.
- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, & et al. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438, 197-200.
- Paredes JI, Villar-Rodil S, Martinez-Alonso A, & Tascon JMD. (2008). Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, 24, 10560-10564.
- Park S, Dikin DA, Nguyen ST, & Ruoff RS. (2009). Graphene oxide sheets chemically cross-linked by polyallylamine. *Journal of Physical Chemistry*, 113, 15801-15804.
- Park S, Lee KS, Bozoku G, Gai W, Nguyen ST, & Ruoff RS. (2008). Graphene oxide papers modified by divalent ions-enhancing mechanical properties via chemical cross-linking. *ACS Nano*, 2, 572-578.
- Park SJ, & Ahn YH. (2015). Terahertz metamaterials application in sensing bacteria and fungi. Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), 2015 40th International Conference on.
- Pinnavaia TJ. (1983). Intercalated Clay Catalysts. *Science*, 220, 365-371.

- Potts J, & Ruoff R. (2010). Graphene and Graphene oxide: Synthesis Properties and applications. *Advanced Materials*, 22, 3906-3924.
- Rao CNR, Sood AK, ubrahmanyam KS, & Govindaraj A. (2009). Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. *Angewandte Chemie-International Edition*, 48, 7752-7777.
- Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, & et al . (2009). Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 9, 30-35.
- Salunkhe RR, Hsu SH, Wu CWK, & Yamauchi Y. (2014). Large-Scale Synthesis of Reduced Graphene Oxides with Uniformly Coated Polyaniline for Supercapacitor Applications. *ChemSusChem*, 7, 1551-1556.
- Satto R, Dresselhaus G, & Dresselhaus MS. (2003). *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Nanotubes.
- Schafhaeutl C. (1840). On the combination of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable iron. *Phil. Mag*, 16, 570-590.
- Schedin F, Geim AK, Morozov SV, Hull EW, & et al. (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6, 652-655.
- Schniepp HC. (2006). Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J. Phys. Chem. B*, 110, 8535-8539.
- Shan C, Yang H, Han D, Zhang Q , & et al. (2009). Water-soluble graphene covalently functionalized by biocompatible poly-L-lysine. *Langmuir*, 25, 12030-12033.
- Si Y, & Samulski ET. (2008). Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett*, 8, 1679-1682.
- Singh A, Sinsinbar G, Choudhary M, Kumar V, & et al. (2013). Graphene oxide-chitosan nanocomposite based electrochemical DNA biosensor for detection of typhoid. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 185, 675-684.
- Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, & Seal S. (2011). Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, 56, 1178-1271.
- Stankovich S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45, 1558-1565.
- Stankovich S, Dikin DA, Dommett DHB, Kohlhaas KM , & et al. (2006). Graphenebased composite materials. *Nature*, 442, 282-286.

- Staudenmaier L. (1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Ber. Deut. Chem. Ges*, 31, 1481.
- Stoller MD, Park S, Yanwu Z, An J, & et al. (2008). Graphene-Based ultracapacitors. *Nano Letters*, 8, 3498-3502.
- Subrahmanyam KS, Panchakarla LS, Govindaraj A, & Rao CNR. (2009). Simple Method of Preparing Graphene Flakes by an Arc-Discharge Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 4257-4259.
- Subrahmanyam KS, Vivekchand SRC, Govindaraj , & Rao CNR. (2008). A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. *Journal of Materials Chemistry*, 18, 1517-1523.
- Sukang B, Hyeongkeun K, Youngbin L, Xiangfan X, Jae-Sung P, & et al. (2010). Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 5, 574–578.
- Terrones M, Martin O, Gonzalez M, Pozuleo J, & etl al. (2011). Interphases in graphene polymer-based nanocomposites: Achievements and challenges. *Advanced Materials*, 23, 5302-5310.
- Tsoufis T, Tuci G, Caporali S, Gournis D, & et al. (2013). P-Xylylenediamine intercalation of graphene oxide for the production of stitched nanostructures with a tailored interlayer spacing. *Carbon*, 59, 100-108.
- Tung VC, Allen MJ, Yang Y, & Kaner RB. (2009). High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nature Nanotechnology*, 4, 25-29.
- Vanbommel AJ, Crombeen JE, & Vantooren A. (1975). LEED AND AUGER-ELECTRON OBSERVATIONS OF SIC (0001) SURFACE. *Surface Science*, 48, 463-472.
- Wang G. (2008). Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *J. Phys. Chem. C*, 112, 8192-8195.
- Wang S, Ma L, Gan M, Fu S, Dai W, Zhou T, . . . Wang H. (2015). Free-standing 3D graphene/polyaniline composite film electrodes for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 299, 347-355.
- Wang X, Yang H, Song L , Hu Y, & et al . (2011). Morphology, mechanical and thermal properties of graphene-reinforced poly(butylene succinate) nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 72, 1-6.
- Wang XC, Yang WY, Deng XY, Zhang Q, Yong TW, Liu WG, . . . Shu-Ming M. (2014). Differences of Nitrogen Uptake and Utilization and Nitrogen Regulation Effects in

Maize between Maize/Soybean and Maize/Sweet Potato Relay Intercropping Systems. *Science Press*, 40, 519-530.

Wang Y, Li Z, Wang J, Li J, & et al. (2011). Graphene and graphene oxide: Biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends in Biotechnology*, 29, 205-212.

Wang ZM, Hoshinoo K, Shishibori K, Kanoh H, & et al. (2003). Surfactant-mediated synthesis of a novel nanoporous carbon-silica composite. *Chemistry of Materials*, 15, 2926-2935.

Wang H, Qian D, Xiao X, Gao S, Cheng J, He B, . . . Deng J. (2017). A highly sensitive and selective sensor based on a graphene-coated carbon paste electrode modified with a computationally designed boron-embedded duplex molecularly imprinted hybrid membrane for the sensing of lamotrigine. *Biosensors and Bioelectronics*, 94, 663-670.

Wechsler RT, Leroy R, Van Cott A, Hammer AE, Vuong A, Huffman R, . . . Messenheimer JA. (2014). Lamotrigine extended-release as adjunctive therapy with optional conversion to monotherapy in older adults with epilepsy. *Epilepsy Research*, 108(6), 1128-1136.

Wintterlin J, & Bocquet ML. (2009). Graphene on metal surfaces. *Surface Science*, 603, 18401-1852.

Xiong P, Hu C, Zhang W, Zhu J, & Wang X. (2014). Ternary manganese ferrite/graphene/polyaniline nanostructure with enhanced electrochemical capacitance performance. *Journal of Power Sources*, 266, 384-392.

Xu Y, Liu Z, Zhang X, Wang Y, & et al. (2009). A graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: Synthesis and optical limiting property. *Advanced Materials*, 21, 1275-1279.

Yamamoto Y, Takahashi Y, Imai K, Ikeda H, Tasahashi M, Nakai M, . . . Kagawa Y. (2015). Influence of uridine diphosphate glucuronosyltransferase inducers and inhibitors on the plasma lamotrigine concentration in pediatric patients with refractory epilepsy. *Drug Metabolism and Pharmacokinetics*, 30, 214-220.

Yang K, Feng L, Shi X, & Liu Z. (2013). Nano-graphene in biomedicine: Theranostic applications. *Chemical Society Reviews*, 42, 530-547.

Yang K, Liang S, Zou L, Huang L, & et al. (2012). Intercalating oleylamines in graphite oxide. *Langmuir*, 28, 2904-2908.

- Yang X, Zhang X, Ma Y, Huang Y, & et al. (2009). Superparamagnetic graphene oxide-Fe₃O₄ nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 2710-2714.
- Yang XY, Dou X, Rouhanipour A, Zhi LJ, & et al. (2008). Two-dimensional graphene nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 4216.
- Yu D, Yang Y, Durstock M, Baek JB, & et al. (2010). Soluble P3HT-grafted graphene for efficient bilayer-heterojunction photovoltaic devices. *ACS Nano*, 4, 5633-5640.
- Zeng Y, Zhou Y, Kong L, Zhou T, & et al. (2013). A novel composite of SiO₂-coated graphene oxide and molecularly imprinted polymers for electrochemical sensing dopamine. *Biosensors and Bioelectronics*, 45, 25-33.
- Zhang L, Xia J, Zhao Q, Liu L, & et al. (2010). Functional graphene oxide as a nanocarrier for controlled loading and targeted delivery of mixed anticancer drugs. *Small*, 6, 537-544.
- Zhang X, Huang Y, Wang Y, Ma Y, & et al. (2009). Synthesis and characterization of a graphene-C₆₀ hybrid material. *Carbon*, 47, 334-337.
- Zhang Y, Zhao H, Wu Z, Xue Y, & et al. (2013). A novel graphene-DNA biosensor for selective detection of mercury ions. *Biosensors and Bioelectronics*, 48, 180-187.
- Zhao Yi, Haobin Shi, Xuanwen Chen, Xuesi Li, & Cong Wang. (2015). An overview of object detection and tracking. *Information and Automation, 2015 IEEE International Conference on*. Lijiang, China: IEEE.
- Zheng Z, Du Y, Feng Q, Wang Z, & Wang C. (2012). Facile method to prepare Pd/graphene-polyaniline nanocomposite and used as new electrode material for electrochemical sensing. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 353-354, 80-86.
- Zhou M, Wang Y, Zhai Y, Zhai J, & et al. (2009). Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chemistry - A European Journal*, 15, 6116-6120.
- Γαλατά Σ. (2014, 7 6). *Νανοηλεκτρονική και Εφαρμογές*. Αθήνα: ΤΕΙ Αθήνας.
- Διαμαντή Ε. (2014). *Διδακτορική διατριβή. Νέα νανοπορώδη υλικά με βάση το γραφένιο: Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων*. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Κορδάτος Κ. (2006). *Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα, Φουλερένια - Νανοσωλήνες Άνθρακα*. Αθήνα: ΕΜΠ.
- Λάριου Ε. (2013). *Μεταπτυχιακή Εργασία. Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη του Γραφενίου ως υπόστρωμα Sers*. Αθήνα: ΕΜΠ.

Λευκαδίτης Δ. (2013, 11 29). *ΔΑΔ*. Ανάκτηση από http://dlefkad.blogspot.gr/2013/10/blog-post_29.html

